

平成 26 年度 物理化学 II 試験問題

・ノート・教科書等 持込不可
・関数電卓使用可 (なくても解答可能・貸出はしない)
・スマホ、タブレット、PC 等は使用不可
・試験時間 90 分 (10:30–12:00)
・解答用紙は 2 枚とも, 白紙でも 提出すること.

問題 A

以下の問 A1–A4 に答えよ.

A1. 気体 CF_3I の波長 300 nm における吸光断面積は 8.9×10^{-20} cm^2 である. この気体のみを光路長 10.0 cm のセルに充填して, 波長 300 nm における透過率を測定したところ 80.0% であった. セルの中の CF_3I の濃度はいくらか.

A2. $^{12}C^{16}O$ の赤外振動遷移 ($v = 1 \leftrightarrow 0$) は波長 4.666 μm に観測される. $^{12}C^{18}O$ の赤外振動遷移 ($v = 1 \leftrightarrow 0$) の波長を有効数字 4 桁で推定せよ.

A3. 以下の (*a*)–(*d*) の分子の純回転遷移と回転ラマン散乱の活性について, 回答例にならい活性を○・不活性を×で答えよ.

[解答例] (*n*) 純回転○ 回転ラマン×

(*a*) 塩素 (Cl_2)
(*b*) 二酸化硫黄 (SO_2)
(*c*) 四塩化炭素 (CCl_4)
(*d*) テトラクロロエチレン ($Cl_2C=CCl_2$)

A4. 図 1 に 6 種類の気体のモル定圧熱容量の温度変化を示す. 図中の A~F はそれぞれ He, N_2, HF, H_2S, HCN, CO_2, BH_3, C_2H_2, CH_4, C_2H_4, SF_6, C_2H_6 のどの気体か. ただし N_2 と HF の振動の波数は順に 2330, 3961 cm^{-1} である. 分子振動の熱容量への寄与の温度依存性は $x = h\nu / k_BT$ の関数であることに注意せよ.

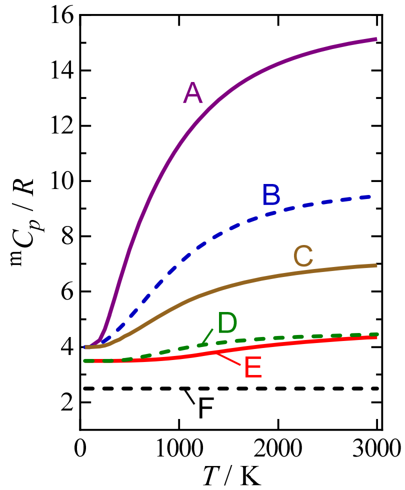

図 1

問題 B

以下の 6 問 (B1–B6) から **4 問を選択** して答えよ. 解答順は任意であるが, それぞれの解答の先頭に **問題番号を明記** すること. 5 問以上解答した場合は得点の高いものから 4 問が採用される.

B1. 以下の (*a*)–(*e*) の遷移の波長として適切なものを, それぞれ [1]–[7] の中から選び, その番号で答えよ.
[1] 121.6 nm, [2] 3.47 μm, [3] 4.78 μm, [4] 260 μm, [5] 650 μm, [6] 19.7 m, [7] 24.9 m

(*a*) $^1H^{35}Cl$ の振動遷移 ($v = 1 \leftrightarrow 0$)
(*b*) $^2H^{35}Cl$ の振動遷移 ($v = 1 \leftrightarrow 0$)
(*c*) $^{12}C^{16}O$ の純回転遷移 ($J = 4 \leftrightarrow 3$)
(*d*) $^{12}C^{16}O$ の純回転遷移 ($J = 10 \leftrightarrow 9$)
(*e*) 水素原子のライマン-α (^2P–^2S) 遷移 ($1s^0 2p^1 \leftrightarrow 1s^1$)

B2. 以下の (*a*)–(*d*) の分子振動の赤外活性・ラマン活性を 解答例にならい活性を○・不活性を×で答えよ.

[解答例] (*n*) 赤外○ ラマン×

(*a*) 三フッ化ホウ素 (BF_3, 平面正三角形構造) の ν_2 (傘反転変角振動)
(*b*) ホルムアルデヒドの ν_2 (C=O 伸縮振動)
(*c*) アセチレンの ν_2 (C≡C 伸縮振動)
(*d*) アセトン (CH_3COCH_3) の ν_2 (全対称 C–H 伸縮振動)

B3. HI 分子の結合距離は 1.61 Å である. これから $^1H^{127}I$ の純回転遷移 ($J = 1 \leftrightarrow 0$) の波長を推定せよ.

B4. 熱平衡状態において, フッ素原子の励起状態 ($^2P_{1/2}$, 多重度 2, 励起エネルギー 404 cm^{-1}) の基底状態 ($^2P_{3/2}$, 多重度 4) に対する存在比が 0.06767 であった. この時の温度を求めよ.

B5. 気体 $^1H^{35}Cl$ (回転定数 10.4 cm^{-1}, 回転対称数 1) の 298 K, 1.00 bar における標準エントロピーを求めよ. 振動の寄与は無視してよい.

B6. 液体のトルエン (密度 0.8658 g cm^{-3}) の波長 589.3 nm の光の屈折率は 1.498 である. トルエンのこの光の周波数における分極率体積を求めよ.

別紙資料 (必要に応じて参照せよ)

[1. 指数関数・自然対数・平方根]

x	$\exp(x)$
$\ln(y)$	y
–8	0.0003355
–3	0.04979
–2	0.13534
–0.364	0.695
–0.2231	0.8

x	$\exp(x)$
$\ln(y)$	y
0.693	2
2.303	10
2.342	10.4
2.991	19.9
3.584	36

x	$\exp(x)$
$\ln(y)$	y
5	148.4
5.298	200
5.697	298
6.908	1000
8	2981

x	$\sqrt{x}$
0.504	0.7099
0.952	0.9757
1.050	1.0247
1.373	1.1718
2.287	1.5123

x	$\sqrt{x}$
3.623	1.903
8.33	2.886
10.8	3.286
28.9	5.376
71.2	8.438

[2. 物理定数・単位の換算など]

$\pi = 3.1416$ (円周率)

$c_0 = 2.9979 \times 10^8$ m s^{-1} (真空中の光速)

$h = 6.6261 \times 10^{-34}$ J s (プランク定数)

$e = 1.6022 \times 10^{-19}$ C (電気素量)

$\varepsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12}$ F m^{-1} (電気定数/真空の誘電率)

$m_\mathrm{e} = 9.1094 \times 10^{-31}$ kg (電子の質量)

$N_\mathrm{A} = 6.0221 \times 10^{23}$ mol^{-1} (アボガドロ定数)

$R = 8.3145$ J K^{-1} mol^{-1} (モル気体定数)

$k_\mathrm{B} = R / N_\mathrm{A} = 1.3807 \times 10^{-23}$ J K^{-1} (ボルツマン定数)

$k_\mathrm{B} = 0.69503$ cm^{-1} K^{-1}

(〃 ; cm^{-1} をエネルギーの単位として用いた場合)

1 Å ≡ 10^{-10} m,　1 bar ≡ 10^5 Pa

1 D (デバイ単位) = 3.3356×10^{-30} C m

原子質量 [amu]　(1 amu = $1{\times}10^{-3} / N_\mathrm{A}$ [kg])

^{1}H:	1.0078	^{2}H(D):	2.0141	^{4}He:	4.0026
^{12}C:	12.0000	^{14}N:	14.0031	^{16}O:	15.9949
^{18}O:	17.9992	^{19}F:	18.9984	^{20}Ne:	19.9924
^{23}Na:	22.9898	^{28}Si:	27.9769	^{32}S:	31.9721
^{35}Cl:	34.9689	^{37}Cl:	36.9659	^{40}Ar:	39.9624
^{79}Br:	78.9183	^{127}I:	126.9045	^{132}Xe:	131.9042

標準原子量 (天然同位体存在比における平均値)

H:	1.008	C:	12.011	N:	14.007
O:	15.999	Cl:	35.453	I:	126.904

[3. 重要な式]

- ランベルト-ベール則 (底 e):　$I = I_0 \mathrm{e}^{-\sigma c l}$
- 光子エネルギー:　$\varepsilon = h\nu$
- 波長/周波数/波数:　$\nu\lambda = c_0\,,\ \ \nu = c_0 \tilde{\nu}$
- 2 粒子の換算質量:　$\mu = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$
- 調和振動子の周波数:　$\nu = \dfrac{1}{2\pi}\left(\dfrac{k_\mathrm{f}}{\mu}\right)^{1/2}$
- 調和振動子のエネルギー準位, 多重度:
  $G(v) = \left(v + \tfrac{1}{2}\right) h\nu\,,\ \ g_v = 1\ \ [v = 0, 1, 2, \ldots]$
- 振動子数:　$n_\mathrm{v} = 3n_\mathrm{atom} - 5$ (直線分子)
  $n_\mathrm{v} = 3n_\mathrm{atom} - 6$ (非直線分子)
- 慣性モーメント:　$I = \sum_i m_i r_i^2$　(二原子分子: μr^2)
- 二次元剛体回転子のエネルギー準位, 多重度:
  $F(J) = BJ(J+1)\,,\ \ g_J = 2J + 1\ \ [J = 0, 1, 2, \ldots]$
- 回転定数:　$B = \dfrac{\hbar}{4\pi c_0 I}$　(波数単位)
  $\dfrac{B}{\mathrm{cm}^{-1}} \dfrac{I}{\mathrm{amu\ \AA^2}} = 16.858$
- ボルツマン分布:　$n_i \propto g_i \exp\left(-\dfrac{\varepsilon_i}{k_\mathrm{B}T}\right)$
- 調和振動子　[$x = h\nu / k_\mathrm{B}T$]
  $q_\mathrm{vib} = \dfrac{1}{1 - \mathrm{e}^{-x}}\,,\ \ \dfrac{{}^\mathrm{m}U_\mathrm{vib}}{RT} = \dfrac{x}{\mathrm{e}^{x} - 1}\,,$
  $\dfrac{{}^\mathrm{m}C_{V,\mathrm{vib}}}{R} = \dfrac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$　[$\to 0$ ($x \to \infty$), $\to 1$ ($x \to 0$)],
  $\dfrac{{}^\mathrm{m}S_\mathrm{vib}}{R} = \dfrac{x}{\mathrm{e}^x - 1} - \ln(1 - \mathrm{e}^{-x})$
- 剛体回転子　[n_r: 回転自由度, σ: 回転対称数]
  $n_\mathrm{r} = 2$ (直線分子), 3 (非直線分子),
  $q_\mathrm{rot}^\mathrm{2D} = \dfrac{k_\mathrm{B}T}{\sigma B}\,,\ \ q_\mathrm{rot}^\mathrm{3D} = \dfrac{n_\mathrm{isom}\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\dfrac{k_\mathrm{B}T}{A}\dfrac{k_\mathrm{B}T}{B}\dfrac{k_\mathrm{B}T}{C}\right)^{1/2},$
  $\dfrac{{}^\mathrm{m}U_\mathrm{rot}}{RT} = \dfrac{n_\mathrm{r}}{2}\,,\ \ \dfrac{{}^\mathrm{m}S_\mathrm{rot}}{R} = \dfrac{n_\mathrm{r}}{2} + \ln q_\mathrm{rot}$
- 三次元並進　[相対並進では $m \to \mu$]
  $q_\mathrm{trans}^\circ = \left(\dfrac{2\pi m k_\mathrm{B}T}{h^2}\right)^{3/2},\ \ \dfrac{{}^\mathrm{m}U_\mathrm{trans}}{RT} = \dfrac{3}{2},$
  $\dfrac{{}^\mathrm{m}S_\mathrm{trans}}{R} = \dfrac{3}{2}\ln\dfrac{m}{\mathrm{amu}} + \dfrac{5}{2}\ln\dfrac{T}{\mathrm{K}} - \ln\dfrac{p}{\mathrm{bar}} - 1.1517$
- 電子状態　[g_elec: 多重度]
  $q_\mathrm{elec} = g_\mathrm{elec}\,,\ \ \dfrac{{}^\mathrm{m}S_\mathrm{elec}}{R} = \ln g_\mathrm{elec}$
- 反応 A ⇄ B の平衡定数:
  $K_\mathrm{c} = \dfrac{q_\mathrm{B}}{q_\mathrm{A}}\exp\left(-\dfrac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(\dfrac{\Delta S}{R}\right)\exp\left(-\dfrac{\Delta H}{RT}\right)$
- 永久/誘起双極子モーメント:　$\boldsymbol{\mu} = q\mathbf{r}\,,\ \ \boldsymbol{\mu}^* = \alpha\mathbf{E}$
- 分極率体積:　$\alpha' = \dfrac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}$
- 比誘電率/屈折率:　$\varepsilon_\mathrm{r} = \dfrac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \dfrac{C}{C_0}\,,\ \ n_\mathrm{r} = \dfrac{c_0}{c} = \varepsilon_\mathrm{r}^{1/2}$
- Debye の式:　$\dfrac{\varepsilon_\mathrm{r} - 1}{\varepsilon_\mathrm{r} + 2} = \dfrac{\rho P_\mathrm{m}}{M}\,,\ \ P_\mathrm{m} = \dfrac{N_\mathrm{A}}{3\varepsilon_0}\left(\alpha + \dfrac{\mu^2}{3k_\mathrm{B}T}\right)$
- Clausius-Mossotti の式:　$\dfrac{\varepsilon_\mathrm{r} - 1}{\varepsilon_\mathrm{r} + 2} = \dfrac{\rho N_\mathrm{A}\alpha}{3M\varepsilon_0} = \dfrac{4\pi\rho N_\mathrm{A}\alpha'}{3M}$
- L-J ポテンシャル:　$V = 4\varepsilon\left\{\left(\dfrac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\dfrac{r_0}{r}\right)^{6}\right\}$