

平成 27 年度 物理化学 II 試験問題

特に指定のない場合, 温度は 298 K, 気体は完全気体とする.

・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 105 分 (8:30–10:15)
・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–A5 に答えよ.

A1. $^{1}H^{127}I$ を波長 267 nm の光で光分解したとき, 分解直後の H 原子と I 原子の相対並進速度 υ_{rel} はいくらか. 相対並進エネルギーは $\frac{1}{2}\mu\upsilon_{rel}^2$ (μ は換算質量), H–I 結合の解離エネルギーは 298 kJ mol^{-1} である.

A2. $^{11}B^{14}N$ ラジカルの赤外振動遷移 ($\upsilon = 1 \leftrightarrow 0$) は波数 1490 cm^{-1} に観測される. $^{10}B^{14}N$ ラジカルの赤外振動遷移 ($\upsilon = 1 \leftrightarrow 0$) の波数を有効数字 3 桁で推定せよ.

A3. $^{35}Cl_2$ の回転ラマン散乱 ($J = 12 \leftrightarrow 10$) は 11.2 cm^{-1} に観測される. Cl_2 の結合距離 r を推定せよ.

A4. ^{84}Kr 完全気体の温度 298 K における標準モルエントロピーを求めよ. 標準圧力は 1 bar とする.

A5. 液体のエタノール ($^{12}C_2{}^{1}H_6{}^{16}O$, 密度 0.789 g cm^{-3}) の波長 589.3 nm の光の屈折率は 1.362 である. この光の周波数におけるエタノールの分極率体積を求めよ.

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)–(d) 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, 番号で答えよ.

[1] 121.6 nm, [2] 256 nm, [3] 589 nm, [4] 2.44 μm, [5] 3.47 μm, [6] 3.38 mm, [7] 2.21 km

(a) $H^{35}Cl$ ($^{1}H^{35}Cl$) の振動遷移 ($\upsilon = 1 \leftrightarrow 0$)
(b) $D^{35}Cl$ ($^{2}H^{35}Cl$) の振動倍音遷移 ($\upsilon = 2 \leftrightarrow 0$)
(c) オゾンの Hartley 帯
(d) $^{1}H^{12}C^{14}N$ 純回転遷移 ($J = 1 \leftrightarrow 0$)

B2. 298 K において全圧 p の空気 (酸素 20.7%) を充填した気体セル (光路長 10.0 cm) の波長 180 nm における透過率を測定したところ 87.0% であった. 全圧 p はいくらか. 酸素の波長 180 nm の吸光断面積は 8.00×10^{-21} cm^2 であり, この波長では酸素以外の物質の光吸収はないとする.

B3. 以下の (a)–(d) の分子振動の赤外活性とラマン活性を, 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)–(d) は縦に並べて解答すること

(a) メタン (正四面体構造) の ν_1 [全対称 C–H 伸縮振動]
(b) アセチレン の ν_5 [CH 反対称変角(シス構造への変角)]
(c) シクロブタジエン (長方形構造) ν_3 [対称 C–C 単結合伸縮振動]
(d) シス-1,2-ジフルオロエチレンの ν_4 [対称 C–F 伸縮振動]

B4. 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を, 解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)–(d) は縦に並べること

(a) フッ化水素 [HF]
(b) 二酸化炭素 [CO_2]
(c) ジクロロメタン [CH_2Cl_2]
(d) トリメチルアミン [$N(CH_3)_3$, 正三角錐構造]

B5. 酸素原子には $^3P_2$ ($g_{elec} = 5$, エネルギー0), $^3P_1$ ($g_{elec} = 3$, エネルギー 158 cm^{-1}), $^3P_0$ ($g_{elec} = 1$, エネルギー227 cm^{-1}) の 3 つの電子状態がある. 温度 325 K の熱平衡状態における, 基底 $^3P_2$ 状態に対する $^3P_1$ と $^3P_0$ の存在比 $n(^3P_1)/n(^3P_2)$ と $n(^3P_0)/n(^3P_2)$ をそれぞれ求めよ.

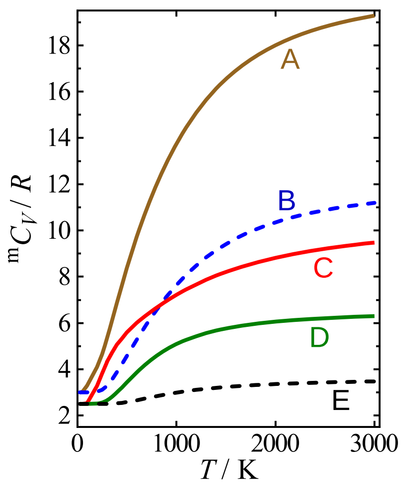

図 1

B6. 図 1 は 5 種類の気体の定容モル熱容量 ${}^{m}C_V$ の温度変化を示したものである. 図の A~E はそれぞれ He, CO, H_2S, BeH_2, NH_3, C_2H_2, CH_4, C_2H_4, C_4H_2, SF_6, C_2H_6 のうちのどの気体か. ただし BeH_2 は直線 HBeH 構造であり, C_4H_2 は直線 HCCCCH 構造のジアセチレン (1,3-ブタジイン) である.

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 / $\ln(y)$	$\exp(x)$ / y	x / $\ln(y)$	$\exp(x)$ / y	x / $\ln(y)$	$\exp(x)$ / y	x	$\sqrt{x}$	x	$\sqrt{x}$
–8	0.0003355	0.693	2	4.430	83.9	0.504	0.7099	3.00	1.732
–3	0.04979	2.303	10	5.298	200	0.947	0.9731	3.96	1.990
–1.005	0.366	2.342	10.4	5.697	298	1.056	1.0276	8.33	2.886
–0.699	0.497	2.991	19.9	6.908	1000	1.373	1.1718	28.9	5.376
–0.1393	0.87	3.584	36	8	2981	2.287	1.5123	71.2	8.438

[2. 物理定数・単位の換算など]

$\pi = 3.1416$ (円周率)
$c_0 = 2.9979 \times 10^8\ \mathrm{m\ s^{-1}}$ (真空中の光速)
$h = 6.6261 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$ (プランク定数)
$e = 1.6022 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$ (電気素量)
$\varepsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12}\ \mathrm{F\ m^{-1}}$ (電気定数/真空の誘電率)
$m_e = 9.1094 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$ (電子の質量)
$N_A = 6.0221 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$ (アボガドロ定数)
$R = 8.3145\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ (モル気体定数)
$k_B = R / N_A = 1.3807 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$ (ボルツマン定数)
$k_B = 0.69503\ \mathrm{cm^{-1}\ K^{-1}}$
(〃; $\mathrm{cm^{-1}}$ 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 atm ≡ 101325 Pa
$\hbar = h/2\pi$, 1 D (デバイ) = 3.3356×10^{-30} C m
原子質量 [amu] (1 amu = $1\times10^{-3} / N_A$ [kg])

^{1}H:	1.0078	^{2}H(D):	2.0141	^{4}He:	4.0026
^{7}Li:	7.0160	^{10}B:	10.0129	^{11}B:	11.0093
^{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	^{81}Br:	80.9163	^{84}Kr:	83.9115
^{127}I:	126.9045	^{132}Xe:	131.9042		

[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: $\nu = \dfrac{1}{2\pi}\left(\dfrac{k_f}{\mu}\right)^{1/2}$
- 調和振動子のエネルギー準位, 多重度:
  $G(\upsilon) = \left(\upsilon + \tfrac{1}{2}\right)h\nu$, $g_\upsilon = 1$ [$\upsilon = 0,1,2,\ldots$]
- 振動子数: $n_v = 3n_{atom} - 5$ (直線分子)
  $n_v = 3n_{atom} - 6$ (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)
  $$\frac{B}{\mathrm{cm^{-1}}}\frac{I}{\mathrm{amu\ Å^2}} = 16.858$$
- ボルツマン分布: $n_i \propto g_i \exp\left(-\dfrac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)$
- 調和振動子 [$x = h\nu / k_B T$]
  $$q_{vib} = \frac{1}{1 - \mathrm{e}^{-x}},\quad \frac{{}^{m}U_{vib}}{RT} = \frac{x}{\mathrm{e}^{x} - 1},$$
  $$\frac{{}^{m}C_{V,vib}}{R} = \frac{x^2\,\mathrm{e}^{x}}{(\mathrm{e}^{x} - 1)^2}\quad [\to 0\ (x\to\infty), \to 1\ (x\to 0)\ ],$$
  $$\frac{{}^{m}S_{vib}}{R} = \frac{x}{\mathrm{e}^{x} - 1} - \ln(1 - \mathrm{e}^{-x})$$
- 剛体回転子 [n_r: 回転自由度, σ: 回転対称数]
  $n_r = 2$ (直線分子), 3 (非直線分子),
  $$q_{rot}^{2D} = \frac{k_B T}{\sigma B},\quad q_{rot}^{3D} = \frac{n_{isom}\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{k_B T}{A}\frac{k_B T}{B}\frac{k_B T}{C}\right)^{1/2},$$
  $$\frac{{}^{m}U_{rot}}{RT} = \frac{n_r}{2},\quad \frac{{}^{m}S_{rot}}{R} = \frac{n_r}{2} + \ln q_{rot}$$
- 三次元並進 [相対並進では $m \to \mu$]
  $$q^{\circ}_{trans} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2},\quad \frac{{}^{m}U_{trans}}{RT} = \frac{3}{2},$$
  $$\frac{{}^{m}S_{trans}}{R} = \frac{3}{2}\ln\frac{m}{\mathrm{amu}} + \frac{5}{2}\ln\frac{T}{\mathrm{K}} - \ln\frac{p}{\mathrm{bar}} - 1.1517$$
- 電子状態 [g_{elec}: 多重度]
  $$q_{elec} = g_{elec},\quad \frac{{}^{m}S_{elec}}{R} = \ln g_{elec}$$
- 反応 A ⇄ B の平衡定数:
  $$K_c = \frac{q_B}{q_A}\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$
- 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: $\varepsilon_r = \dfrac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \dfrac{C}{C_0}$, $n_r = \dfrac{c_0}{c} = \varepsilon_r^{1/2}$
- Debye の式: $\dfrac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \dfrac{\rho P_m}{M}$, $P_m = \dfrac{N_A}{3\varepsilon_0}\left(\alpha + \dfrac{\mu^2}{3k_B T}\right)$
- Clausius-Mossotti の式: $\dfrac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \dfrac{\rho N_A \alpha}{3M\varepsilon_0} = \dfrac{4\pi\rho N_A \alpha'}{3M}$
- L-J ポテンシャル: $V = 4\varepsilon\left\{\left(\dfrac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\dfrac{r_0}{r}\right)^{6}\right\}$