

物理化学I

【全2ページ】

I - a

(1) 次の文章の空欄 **a** から **g** にあてはまる数式および数値を答えよ。

回転スペクトルは気相分子の化学分析に広く用いられている。回転エネルギーは分子の慣性モーメント I によって決まり、 I は分子に含まれる各々の原子 i の質量 m_i 、分子の重心を通る回転軸からその原子までの距離 r_i を用いて、**a** と定義される。直線回転子である水素 (H_2) 分子の結合長は 74 pm で、水素原子の質量は $1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ である。したがって、その I は **b** となる。

次に、量子力学的な回転エネルギー準位を図1に示すように、 xy 平面内で半径 r の円に沿って速度 v で運動する質量 m の粒子で考える。ポテンシャルエネルギーは0であるとする、系の全エネルギー E は運動エネルギーに等しく、運動量を p とすれば **c** と表せる。古典力学的には、 z 軸まわりの角運動量 J_z は **d** であり、 E は J_z 、 m 、 r を用いて、**e** と表せる。したがって、上記の I の定義を用いると E は **f** と表せる。ここで、 $J_z^2 \rightarrow m_l^2 \hbar^2$ ($m_l = 0, 1, 2, \dots$) と置き換えると、量子力学的な回転エネルギー **g** が得られる。ここで、 \hbar は換算プランク定数である。

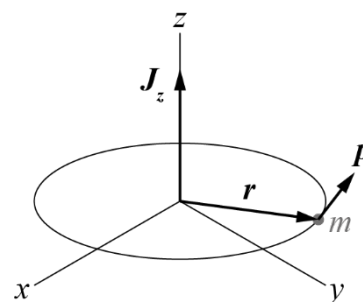


図1

(2) 量子力学的な角運動量と回転エネルギーが離散的な値になる理由を、粒子と波の二重性を表すド・ブロイの関係式に基づいて説明せよ。

(3) 赤外分光における回転遷移の選択律は、分子が永久的な電気双極子モーメントを持っていることを要請する。 H_2 、 H_2O 、 NH_3 の分子の中で、どれが赤外分光によって回転遷移が観測できるかを分子構造に基づいて説明せよ。

(4) H_2 には2つのプロトンが含まれ、それぞれ核スピン $1/2$ をもつフェルミ粒子である。したがって、 H_2 分子は核スピンの平行なオルト水素 ($\uparrow\uparrow$) と、反平行なパラ水素 ($\uparrow\downarrow$) とが存在する。オルト水素では最低エネルギーの回転状態に存在することが許されない理由を、フェルミ粒子は同一の量子状態を占めることができないというパウリの排他原理の要請に基づいて説明せよ。

I -b

気相中の二原子分子について、以下の問いに答えよ。ただし、プランク定数 h 、ボルツマン定数 k_B 、アボガドロ数 N_A 、振動数 ν 、量子数 n 、温度 T 、体積 V 、気体定数 R とする。

(1) 以下の①から⑤に入る式を記入しなさい。

分子の分配関数 q は、並進、回転、振動、電子の各自由度に対応する分配関数 $q^{\text{trans}}, q^{\text{rot}}, q^{\text{vib}}, q^{\text{ele}}$ を用いて、 $q = \text{①}$ と表せる。

ここで、振動の分配関数を計算しよう。調和振動子近似のもとでエネルギー準位は、 $E_n^{\text{vib}} = \text{②}$ と表せるので、 $q^{\text{vib}} = \text{③}$ となる。

N 個の分子からなる系の分配関数 Q は、分子がお互い区別できないとして q を用いて表すと、 $Q = \text{④}$ となる。また、別種の分子 X と Y がそれぞれ N_X, N_Y 個ある系の分配関数 Q_{XY} を分子の分配関数 q_X, q_Y を用いて表すと、 $Q_{XY} = \text{⑤}$ となる。

(2) 振動の平均エネルギー $\langle E^{\text{vib}} \rangle$ を、 $\langle E^{\text{vib}} \rangle = k_B T^2 \frac{\partial \ln q^{\text{vib}}}{\partial T}$ を用いて分配関数から計算せよ。

(3) 振動による 1 モルあたりの定容熱容量 C_V^{vib} を、 $C_V^{\text{vib}} = N_A \frac{\partial \langle E^{\text{vib}} \rangle}{\partial T}$ を用いて計算せよ。

(4) 室温では、定容熱容量への振動の寄与が並進・回転よりも非常に小さいことが知られている。上の結果に基づいて、その理由を述べよ。