

物 理 化 学 I

二原子分子の回転エネルギー準位は、

$$\varepsilon_J = BJ(J+1)$$

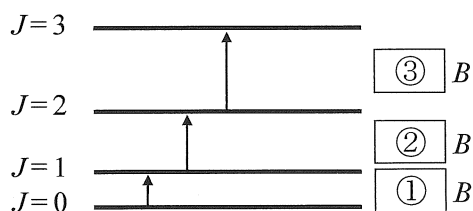
で与えられる。ここで、 J は回転量子数、 B は回転定数である。この回転エネルギー準位について、以下の問いに答えなさい。

I - a

回転エネルギー準位 J と J' とのエネルギー差 $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{J'} - \varepsilon_J$ は、回転遷移に対する選択則 $\Delta J = J' - J = \pm 1$ を考慮すると、 J' に依存しない形で表すことができる。それを導きなさい。ただし、 $J' > J$ とする。

I - b

右図は、回転エネルギー準位とその吸収スペクトルにおける許容遷移（上矢印線： $\Delta J = +1$ ）を示したものである。遷移エネルギーを表す ① ~ ③ に入る値を求めなさい。



I - c

プランク定数 h および光速 c を用いると、回転吸収スペクトルの吸収波数 $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) は、 $\tilde{\nu} = \Delta\varepsilon / (hc)$ と表される。スペクトルの吸収波数 $\tilde{\nu}$ の間隔について議論しなさい。

I - d

二原子分子 BH の分光計測で、回転準位 $J=0$ から $J=1$ への遷移が $\tilde{\nu} = 24 \text{ cm}^{-1}$ で表れた。回転定数 B の値（単位：J）を求めなさい。ただし、 $\tilde{B} = B / (hc)$ の単位が cm^{-1} であることを利用する。また、プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$ および光速 $c = 3.0 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$ を用いる。

I - e

二原子分子 BH の回転エネルギーが、温度 T に対応するエネルギー kT におよそ等しいとき、280 K での量子数 J のおよその整数値を求めなさい。ただし、ボルツマン定数 $k = 1.4 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ である。また、 $J(J+1) \approx J^2$ と近似できるものとする。

I - f

二原子分子の慣性モーメント I を用いると、回転定数 B は、

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

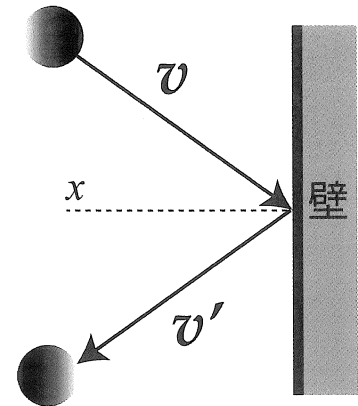
と表される。核間距離を R_e 、また換算質量を μ とすると、慣性モーメント I は、 $I = \mu R_e^2$ と表される。

二原子分子 BH の換算質量の逆数が $1/\mu_{\text{BH}} = 6.5 \times 10^{26} \text{ kg}^{-1}$ で与えられることを用いて、二原子分子 BH の核間距離 R_e の値 (単位: m) を求めなさい。ただし、ジュールの単位変換は $\text{J} = \text{kgm}^2\text{s}^{-2}$ で与えられる。また、 $8\pi^2 = 79$ を用いよ。必要とあれば、 $\sqrt{2} = 1.4$, $\sqrt{3} = 1.7$, $\sqrt{5} = 2.2$, $\sqrt{7} = 2.6$, $\sqrt{11} = 3.3$, $\sqrt{13} = 3.6$ を用いよ。

物 理 化 学 II

II-a

絶対温度 T で一辺 L の立方体中に存在する単原子分子理想気体の分子と壁との衝突を考える。気体分子は十分小さく、分子同士および分子と壁は相互作用せず、衝突の前後でエネルギーの総和は変化しない。ある特定の1分子が特定の壁と衝突することを考える。その壁と垂直方向を x 軸、分子1個の質量を m とし、その分子が壁と衝突する前後の速度をそれぞれ v , v' とする。衝突の前後で、速度の x 成分のみが v_x から $-v_x$ に変化し、 y 成分(v_y)や z 成分(v_z)は不変である。分子の運動量変化は $-2mv_x$ であり、壁が受ける力積は $2mv_x$ である。



- (1) この壁に戻ってくるまでの飛行距離が $2L$ であることに注意して、同じ壁に戻るまでの時間間隔と、時間 t の間の衝突回数を求めなさい。
- (2) 時間 t の間に壁がこの分子から受ける力積、また平均の力 f を求めなさい。

II-b

アボガドロ数 N_0 個の分子を考えよう。 N_0 個の分子の速度の二乗平均を $\langle v^2 \rangle$ とすると $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle$ である。

- (1) N_0 個の分子から壁が受ける力 F ($N_0 \langle f \rangle$) を $m, L, \langle v^2 \rangle$ で表しなさい。
- (2) 気体の及ぼす圧力 p は壁が受ける単位面積あたりの力 (F/L^2) に等しいこと、立方体の体積 V が L^3 であることに注意して、 p を $N_0, m, V, \langle v^2 \rangle$ で表しなさい。
- (3) 1 mol の理想気体の状態方程式 $pV = RT$ と II-b (2) の結果を比較し、1 mol の理想気体の内部エネルギー U を R, T で表しなさい。ただし R は気体定数である。

II-c

物質 1 mol の温度を 1 度 (1 K) 高めるのに必要な熱量をモル比熱 C という。つまり、 n mol の物質を ΔT 度高めるのに要する熱量 Q は $Q = nC\Delta T$ である。

- (1) 体積一定の場合には外部に仕事をしないので Q は内部エネルギー変化 ΔU に等しい。上で求めた II-b (3) の結果を用いて理想気体の定積モル比熱 C_V を求めなさい。
- (2) 圧力一定の場合には、 n mol あたり $p\Delta V = nR\Delta T$ の熱量が余分に加わる。理想気体の定圧モル比熱 C_p を求めなさい。