

(物理化学 I I ・ 3 枚中の 1 枚目)

## [物理化学 I I] (全 2 題)

### [問題 1]

粒子数  $N$ 、体積  $V$ 、温度  $T$  で状態が規定される気体に関する以下の問に答えよ。

(問 1) この気体の内部エネルギー  $U$  がその温度のみに依存するとき、圧力  $P$  と温度  $T$  との間に、以下の関係式が成り立っている。

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{P}{T}$$

このとき気体のエントロピー  $S$  は、同温、同体積、同粒子数の理想気体のエントロピーを  $S^{\text{id}}$  とすると、

$$S = S^{\text{id}} - \int_V^{\infty} \left(\frac{P}{T} - \frac{Nk}{V}\right) dV$$

のように表されることを示せ。ここで  $k$  はボルツマン定数である。

(問 2) いま問 1 の条件をみたす気体の状態方程式として次のものを考えよう。

$$PV = NkT \frac{1+y}{1-3y}$$

ただし  $y = (\pi\sigma^3 N)/(6V)$ 。ここで  $\sigma$  は正の定数である。このとき、温度  $T$ 、体積  $V$  におけるこの気体のエントロピーをもとめよ。またこの気体のヘルムホルツ自由エネルギー ( $A$ ) はどのように表現されるか。ただし同温、同体積、同粒子数の理想気体の自由エネルギーを  $A^{\text{id}}$  とする。

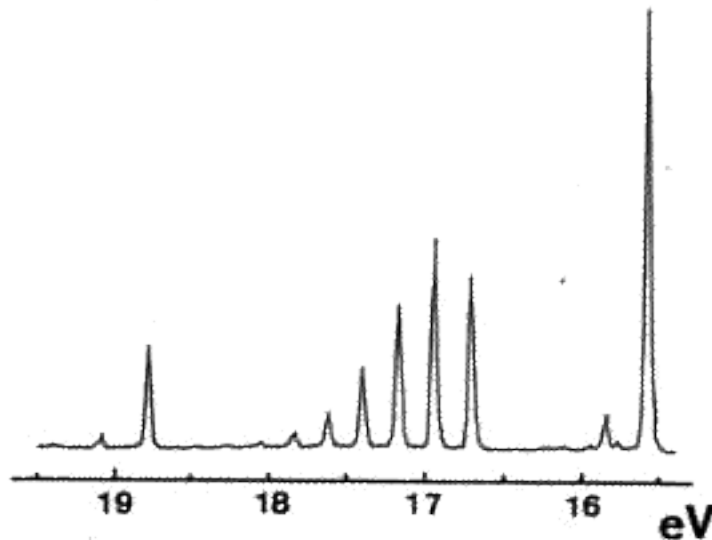
(物理化学 I I ・ 3 枚中の 2 枚目)

[問題 2]

窒素ガス  $M$  にヘリウム放電管からの波長  $58.4\text{nm}$  ( $h\nu = 21.22\text{eV}$ ) の光をあててイオン化を起こす実験をおこなった。



$h\nu$  のエネルギーの一部はイオン化に使われて、残りのエネルギーは放出される光電子の運動エネルギーとなる。電子エネルギー分析器により光電子の強度を各運動エネルギー ( $E$ ) について測定し、( $h\nu - E$ ) を横軸にとって以下のスペクトルを得た。以下の問に答えよ。



(物理化学 I I ・ 3 枚中の 3 枚目)

(問 1) 窒素分子の第一イオン化ポテンシャルをスペクトルより概算せよ。

(問 2) 原子やイオンの位置エネルギー曲線  $V(r)$  が Morse 曲線

$$V(r) = D_e [1 - \exp\{-a(r - r_e)\}]^2$$

で近似出来るとする。ここで、 $r_e$  は平衡核間距離、 $D_e$  はポテンシャルの高さ、 $a$  は分子により定まる定数である。 $V(r)$  を  $r_e$  の近傍で展開して調和振動子近似を行い、このポテンシャルの中の調和振動子の振動数  $\nu$  と  $D_e$  の関係式を導きなさい。

(問 3) 15.5~16.0eV に観測された吸収帯の分裂幅は 0.276 eV ( $2230\text{cm}^{-1}$ ) であった。また、この窒素の解離エネルギー ( $D_0$ ) は 9.76 eV で、 $2360\text{cm}^{-1}$  にラマン散乱を示すことが分かっている。窒素イオンの解離エネルギー (eV) を零点振動が無視できる ( $D_e \approx D_0$ ) として計算せよ。ただし、 $a$  の値は窒素と窒素イオンでは同じであると仮定する。

(問 4) 問 3 で求められるように、窒素分子では中性分子の解離エネルギーの方がイオンの解離エネルギーより小さい。ところが、酸素分子ではイオンの解離エネルギーの方が大きいことが知られている。窒素と酸素にみられる中性分子とイオンの解離エネルギーの相違について、その理由を説明せよ。ただし、酸素原子の電子配置は  $1s^2 2s^2 2p^4$ 、窒素の電子配置は  $1s^2 2s^2 2p^3$  である。