

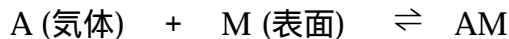
[物理化学 (専門)] (全 2 題)

[問題 1]

次の文章の空欄 (1) から (10) にあてはまる数式を記せ。

温度 T 、体積 V の理想気体分子が固体表面に接触し、吸着する現象を考える。固体表面には N_s 個の等価な吸着サイトがあるとし、そのうち N_a 個に分子が吸着した場合、被覆率 θ は N_a/N_s で表せる。気体分子の吸着は多くても単分子層が形成されるまでとし、また吸着分子間の相互作用は考えないことにする。

吸着分子と気体分子は次の平衡状態にあるとして、被覆率 θ の圧力依存性を求めてみよう。



吸着と脱離の速度定数をそれぞれ k_a 、 k_d とする。吸着速度は、気体の圧力 P と占有されていない吸着サイトの数に比例するので、

$$\text{吸着速度} = \boxed{\hspace{10em}} \quad (1)$$

と書ける。また、脱離速度は吸着分子の数に比例するため、

$$\text{脱離速度} = \boxed{\hspace{10em}} \quad (2)$$

となる。両方の速度が等しい平衡状態では、平衡定数 $K = k_a/k_d$ を用いると、被覆率の圧力依存性が

$$\theta = \boxed{\hspace{10em}} \quad (3)$$

のように得られる。この式はラングミュアの吸着等温式と呼ばれる。

平衡定数 K は温度に依存する。平衡状態での気相と吸着相のそれぞれの化学ポテンシャルを求めることによって、 K の温度依存性を求めてみよう。

まず吸着相を考えると、 N_a 個の吸着分子が N_s 個の吸着サイトに配置する場合の数：

$$\boxed{\hspace{10em}} \quad (4)$$

から、そのエントロピーは

$$S = \boxed{\hspace{10em}} \quad (5)$$

と書ける。ここでは、大きな数 X に対する近似式 $\ln X! = X \ln X - X$ を適用した。

一方、吸着した分子は気相中よりもエネルギー $-\varepsilon$ ($\varepsilon > 0$) だけ安定であるとすれば、吸着相の内部エネルギー U は $U = -\varepsilon N_a$ と書けるので、自由エネルギーは

$$F = \boxed{\hspace{10em}} \quad (6)$$

となる。したがって、吸着相の化学ポテンシャル μ は被覆率 θ を用いて

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N_a} \right)_T = \boxed{\hspace{10em}} \quad (7)$$

で与えられる。

次に気相を考える。理想気体分子の内部自由度を考えなければ、その分配関数は

$$Z = \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2\pi m k_B T)^{3N/2}$$

で与えられる。ここで、 m , N は気体分子の質量と分子数、また h , k_B はプランク定数、ボルツマン定数である。温度 T が一定のもとでは、気相の化学ポテンシャル μ_g は

$$\mu_g = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \boxed{\hspace{10em}} \quad (8)$$

となる。平衡状態では $\mu = \mu_g$ となるので、(3) 式に対応する被覆率 θ の圧力依存性は

$$\theta = \boxed{\hspace{10em}} \quad (9)$$

と書けることがわかる。これより、平衡定数 K の温度依存性は

$$K = \boxed{\hspace{10em}} \quad (10)$$

と求められる。

[問題 2]

電子親和力は原子・分子を特徴づける基本的な物理量である。ここでは酸素分子 O_2 の電子親和力を負イオン O_2^- の光電子分光により求めることを考えてみよう。

問 A 次の文章の空欄 [ア] から [ク] に、最も適切な語句または物理量の記号を記せ。なお、異なる空欄に同じものが入ることもある。

電子親和力は、真空中で中性の原子や分子が 1 個の電子と結合して負イオンを生成するとき放出されるエネルギーである。光電子分光法では、真空中の試料にエネルギー $h\nu$ の光を照射して試料から放出される電子の運動エネルギーのしきい値 E_k^{th} が測定できる。そのため、負イオンを試料とすれば、次の式から電子親和力 E_a を決めることができる。

$$E_a = \text{[ア]} - \text{[イ]}$$

分子の光電子分光では、光電子放出にともなって [ウ] 準位や [エ] 準位も励起される可能性がある。光電子分光法のエネルギー分解能は 0.01–0.1 eV 程度であり、一方、分子の [オ] エネルギーは 0.05–0.5 eV 程度、[カ] エネルギーは 0.01 eV 以下である。したがって、光電子スペクトルには [キ] 準位がピークとして観測されることがある。また、光の照射前の負イオンも [ウ]・[エ] 準位が励起状態にあるものをわずかに含むため、[ク] 準位が光電子スペクトルのサイドバンドとして観測されることもある。実際の光電子スペクトルから電子親和力を決める際には、これらの効果について考慮する必要がある。なお、 $1 \text{ eV} \cong 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ である。

問 B 酸素分子 O_2 とその負イオン O_2^- について、軌道電子配置の違いを説明し、それぞれの結合次数を求めて比較せよ。

問 C 波長 488 nm のアルゴンイオンレーザーを用いて測定した O_2^- の光電子スペクトルを図 1 に示す。 O_2 の電子親和力、 O_2 と O_2^- の振動エネルギーの三つのうちで、図 1 のスペクトルから読み取って計算できるものを求め、eV 単位で小数点以下一桁まで示せ。[次頁に続く]

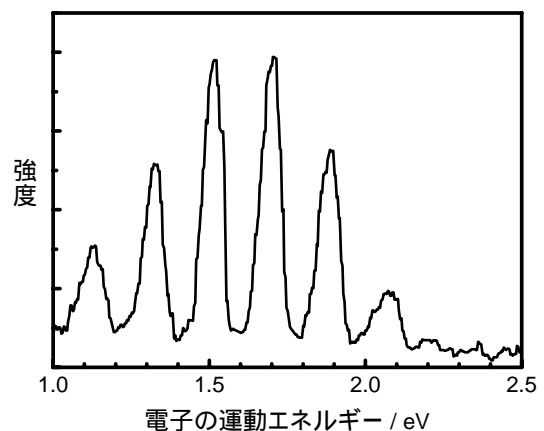


図 1. O_2 負イオンの光電子スペクトル

答えだけでなく、計算の過程も必ず記すこと。求められないものがある場合には、その理由を簡単に述べよ。必要に応じて、光速 $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 、プランク定数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、電気素量 $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ を用いよ。

- 問 D 図 1 のスペクトルを説明するのに適切な O_2 と O_2^- のポテンシャルエネルギー面の概略を、酸素原子の核間距離を横軸にとって、両者の関係がよくわかるように描け (O_2 と O_2^- のポテンシャルエネルギー面がそれぞれどちらであるか明示すること)。縦軸には eV 単位で目盛を示し、電子親和力に關与する準位を両ポテンシャルエネルギー図中に記すとともに、それに相当するエネルギーを矢印で書き込め。また、このスペクトルから読み取れる O_2 と O_2^- の準位をすべて図示せよ (その他の準位は示さないこと)。
- 問 E 気相の原子・分子の電子親和力を求める実験方法として、他にどんな方法が考えられるか。一つを示してその原理を説明せよ。