

[物理化学 II (専門)] (全 3 題)

[問題 1]

図 1 は CO 分子の光電子スペクトルである．CO 分子に He の共鳴線 (20.62 eV , 1 eV = 96.5 kJ mol⁻¹) を照射した際に，次式



に従って放出される電子の運動エネルギーを横軸にプロットしてあり，この大きさは，分子内の種々の電子軌道に属する電子がイオン化されたときの余剰エネルギーにあたる．

図 2 は異核 2 原子分子の分子軌道のエネルギー準位を模式的に描いたものであって，分子軸に対して円筒対称の電子分布を持つ軌道を σ ，それ以外のものを π と記してある．

問 A 光電子スペクトルに現れたピーク I - III が，どの分子軌道に属する電子に由来するかを， 5σ ， 1π などの記号で答えよ．

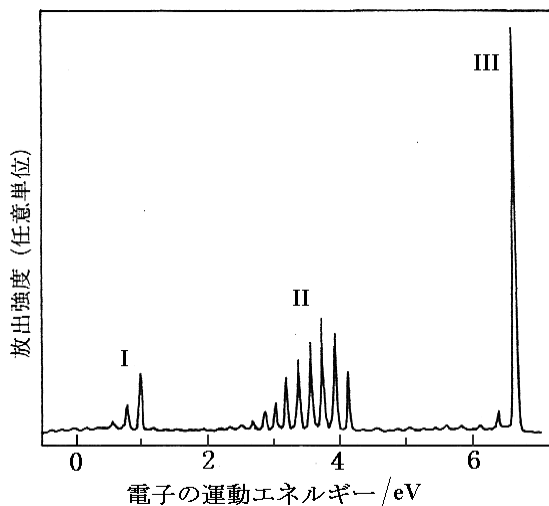


図 1 CO の光電子スペクトル

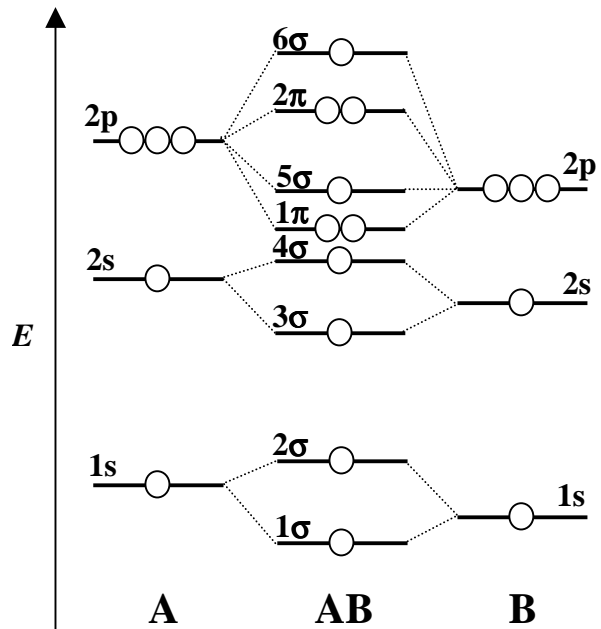


図 2 異核二原子分子の分子軌道の構成とその軌道エネルギー (模式図)

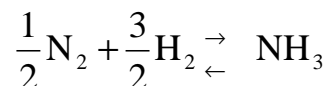
問 B 各電子のスペクトルが、幾つかのピーク群からなっているのはなぜか。

問 C CO の基底状態，第一励起状態，第二励起状態（いずれも一重項）の電子配置を， $(1\sigma)^2(2\sigma)^2\dots$ のような表記法で示せ。

問 D 基底状態から第一励起状態への光吸収のエネルギーが 8.1 eV であるとするとき，基底状態から第二励起状態への光吸収のエネルギーは幾らになるか，概算せよ。但し，一電子エネルギー近似で電子遷移が議論できるものと仮定する。

[問題 2]

ハーバー法によるアンモニア合成は次式であらわされる。



これを簡単に次のように表現する。

$$\sum_{i=1}^3 \nu_i X_i = 0$$

ここで， ν_i は化学量論係数， X_i は分子種を表す。平衡状態における分子 X_i の化学ポテンシャルを μ_i とすれば化学平衡の条件は

$$\boxed{(1)} = 0$$

である。いま平衡定数 $K(T)$ ，圧平衡定数 K_p をそれぞれ次式で定義する。

$$-RT \ln K(T) = \sum_{i=1}^3 \nu_i \mu_i^0$$

$$K_p = \prod_{i=1}^3 \left(\frac{x_i P}{P^0} \right)^{\nu_i}$$

ここで， R は気体定数， P は圧力， x_i は成分 i のモル分率で， μ_i^0 は成分 i の標準状態(温度 T ，圧力 P^0)における化学ポテンシャルを表す。 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。

問 A (1) に当てはまる式をかけ。

問 B いま，実在混合気体の状態方程式が純気体成分の第二ビリアル係数 B_i をもちいて次のように表現されたとする。

$$PV = \sum_{i=1}^3 n_i RT + \sum_{i=1}^3 n_i B_i P$$

$P \rightarrow 0$ でこの状態方程式が理想気体の状態方程式になることを利用して、各気体の化学ポテンシャルが

$$\mu_i = \mu_i^{id} + B_i P$$

のように表現されることを証明せよ。ここで μ_i^{id} は同じ温度、圧力、モル分率における混合理想気体の成分 i の化学ポテンシャルで、標準状態(温度 T 、圧力 P^0)での化学ポテンシャルを μ_i^0 として次のように表現される。

$$\mu_i^{id} = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{P x_i}{P^0} \right)$$

問 C 673K における各分子の第二ビリアル係数が 15.6(H_2), 24.2(N_2), - 38.2(NH_3) (単位 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) で与えられるとき、673 K, 20.0 MPa での $K_p/K(T)$ の値を計算せよ。

問 D おなじ温度における第二ビリアル係数が、アンモニアと窒素、水素で符号の異なることを、分子間相互作用の立場から説明せよ。

[問題 3]

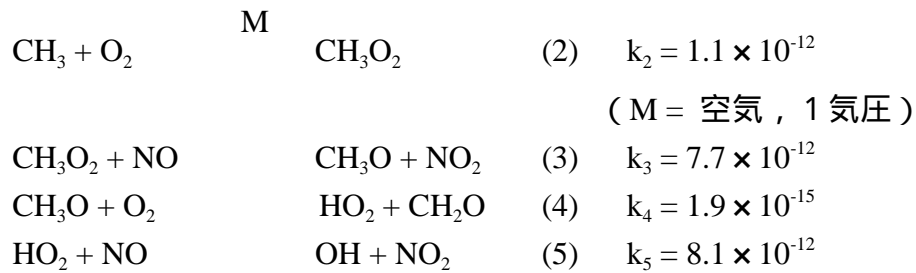
メタンは大気中の微量成分の中では炭酸ガスに次ぐ濃度 (1.7 ppm) を占め、地球温暖化に関係する温室効果気体としてなど、対流圏大気化学において重要な役割を持つ微量気体である。大気中でのメタンは主に大気中の OH ラジカルとの反応により消滅する。



問 A 常温で反応(1)の反応速度が $7.0 \times 10^{-15} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ であるとして、メタンの対流圏平均寿命は何年か。但し、OH ラジカルの対流圏平均濃度を $5.0 \times 10^5 \text{molecule cm}^{-3}$ とする。またもし OH ラジカルがメタンによってのみ消滅するとしたら OH ラジカルの対流圏平均寿命は何秒か。(なお参考までに云え

ば, OH ラジカルはメタン以外の多くの気体と反応するので現実の寿命はここで求めた値の 1/10 程度になる.)

問 B 反応(1)の後続反応としては以下の反応が考えられる.



ただし, 反応速度 ($k_2 - k_5$) の単位は全て $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 上記の (1) - (5) 式から成り立つ反応が連鎖反応であることを説明せよ.

問 C 反応 (1) - (5) に出てくるラジカルは全て大気中ではほぼ定常状態濃度にある. CH_3O_2 ラジカルの定常状態濃度を見積もってみよ. (参考までに云えば, CH_3O_2 ラジカルは OH ラジカルよりはるかに濃度が高く, NO を NO_2 に酸化する役割を持つ点で, 大気化学において重要なラジカルである.)

なお, アボガドロ数は $6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, ppm = 10^{-6} , ppb = 10^{-9} , ppt = 10^{-12} である. また大気中で O_2 は 21%, NO は平均濃度で 7 ppt とする. また大気平均温度を 295 K とする.