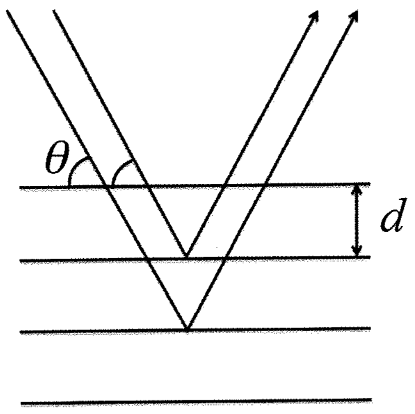
物理化学I

原子にX線を照射すると、電子の結合エネルギーがX線のエネルギーより小さい場合は、電子はその軌道から光電子としてはじき出され、空孔ができる。この空孔が内殻に生じた場合、より外殻の電子が遷移して空孔を埋める。その時、軌道のエネルギー差に相当するエネルギーがX線として放出される。この過程で放出されたX線の波長は、元素に固有であるため、元素の同定に用いることができる。

放出されたX線の分光には、分光結晶を用いる。分光結晶中の隣接する２つの格子面（面間隔 d）による同じ波長のX線の反射を考える（図）。２本のX線の行路差が波長 λ の整数倍 n となる条件を満たした入射角 θ で、反射した波の位相が合い、反射波ピークが出現してX線の波長を決定できる。

次の設問について答えなさい。数値は、有効数字２桁で答えなさい。計算過程も示しなさい。なお、光速 c (3.0×10^{8} m s^{-1})、プランク定数 h (6.6×10^{-34} J s)、1 eV = 1.6×10^{-19} J、sin 35° = 0.57、sin 70° = 0.94、sin 55° = 0.82、sin 110° = 0.94 の値や関係を用いてもよい。



I－a

放出されるX線の名称を答えなさい。

I－b

Cr 原子の Kα_1 線について考える。Cr Kα_1 線は、L 殻($2p_{3/2}$)の電子が K 殻(1s)に遷移した時に発生する。それぞれの軌道の束縛エネルギーは、575 eV と 5989 eV である。Cr Kα_1 線のエネルギーを、keV 単位で求めなさい。

I－c

Cr Kα_1 線の波長を、nm 単位で求めなさい。

Ⅰ－d

行路差$n\lambda$を、図の面間隔dと入射角θを使って式で示しなさい。

Ⅰ－e

Ⅰ－d の式で表される関係の名称を答えなさい。

Ⅰ－f

面間隔dが 0.20 nm の LiF(200)分光結晶を用いて、Cr Kα_1線を分光すると、$2\theta = 70°$に 1 次($n = 1$)のピークを示す。Cr Kα_1線の波長λを nm 単位で求めなさい。

Ⅰ－g

Si 原子においては、面間隔dが 0.44 nm のポリエチレンテレフタレート(102)分光結晶が用いられ、Si Kα線を分光すると、$2\theta = 110°$に 1 次($n = 1$)のピークを示す。Si Kα線の波長λを nm 単位で、エネルギーEを keV 単位で求めなさい。

Ⅰ－h

LiF(200)分光結晶は、K 原子以上の原子番号の元素の測定に用いられる。Si 原子において、ポリエチレンテレフタレート(102)分光結晶が用いられる理由を述べなさい。

物　理　化　学 II

II-a

以下の文章の $\boxed{①}$ ～ $\boxed{⑥}$ に当てはまる適当な語句・式を答えなさい。

理想気体 A について先ず熱力学に基づいて考える。物質量（モル数）n_A の A について、温度 T_A 一定で体積を可逆的に変化させる。A の体積を無限小 dV だけ変化させた時に A になされる微小仕事 dW は、dV と A の圧力 P_A を用いて $\boxed{①}$ と与えられる。従って、A の体積を V_{A1} から V_{A2} に可逆的に変化させた時に A になされる仕事 W_{12} は気体定数 R 及び n_A, T_A, V_{A1}, V_{A2} を用いて $\boxed{②}$ と与えられる。

この仕事 W_{12} の分だけ A の自由エネルギーが変化する。ヘルムホルツ自由エネルギー F は内部エネルギー U, エントロピー S, 温度 T を用いて $F = U - TS$ と与えられる。A の物質量を固定すれば、その内部エネルギーは温度のみの関数となる。従って、上述の V_{A1} から V_{A2} への体積変化による A のエントロピー変化 ΔS_{12} は $\boxed{③}$ となる。

上記の熱力学的過程を次に統計力学に基づいて考えてみる。エントロピー S は状態の数（重み）Ω を用いて $S = k\log_e \Omega$ と与えられる。ここで k は $\boxed{④}$ 定数であり、e は自然対数の底である。k は気体定数 R とアボガドロ数 N_A を用いて $k=$ $\boxed{⑤}$ と書き換えられる。

理想気体 A の状態数 Ω_A を求めるに際して、A の粒子同士は区別されない。ここで比較の為に、粒子同士が区別される仮想的な理想気体 A' を考える。A と A' の粒子の数はいずれも N 個とする。A' の状態数を $\Omega_{A'}$ と定義すると、Ω_A は N を用いて $\Omega_A = \boxed{⑥} \cdot \Omega_{A'}$ と与えられる。従って、A の分配関数 Q_A は

$$Q_A = \boxed{⑥} \cdot \left(\sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT_A}} \right)^N = \boxed{⑥} \cdot q_A^N \qquad \text{(i)}$$

と書く事が出来る。(i)式の ε_j はエネルギー準位であり、$q_A = V_A(2\pi h^{-2} mkT_A)^{3/2}$ は単一粒子の分配関数である。ここで、h はプランク定数、m は A の粒子の質量、V_A は A の体積である。

II-b

A のエントロピー S_A は Q_A を用いて

$$S_A = \left(\frac{\partial kT_A \log_e Q_A}{\partial T_A} \right)_{V_A} \qquad \text{(ii)}$$

と与えられる。(i), (ii)式を用いて以下の式を導きなさい。

$$S_A = k\log_e \left[\frac{1}{N!} q_A^N \right] + \frac{3}{2} Nk \qquad \text{(iii)}$$

II-c

(iii)式を用いて、$q_A = 6.0\times10^{30}$, $N = 6.0\times10^{23}$ での S_A の値(単位: J K^{-1})を求めなさい。但し、$R = 8.3$ J K^{-1} mol^{-1}, $N_A = 6.0\times10^{23}$ mol^{-1}, $\log_e 10 = 2.3$ とする。また、N について $N! \sim (N/\mathrm{e})^N$ と近似できるものとする。

II-d

(iii)式を用いて、温度 T_A 一定で A の体積を V_{A1} から V_{A2} へと変化させた時の A のエントロピー変化ΔS_{12} を求めなさい。そして、A の物質量が n_A の時に、求めたΔS_{12} が II-a の $\boxed{③}$ と等しい事を確認しなさい。