

1. 以下の問いに答えよ.

問1 下記の文章の [ア] ~ [カ] にあてはまる最も適切な語句を、以下の選択肢の中から選べ. また, [i] にあてはまる最も適切な文字式を記せ.

選択肢: 『正』, 『負』, 『大き』, 『小さ』, 『発熱』, 『吸熱』, 『増大』, 『減少』

絶対温度 T で気体分子が自発的に固体表面に吸着するならば, 吸着によるギブズエネルギー変化 ΔG_a は [ア] の値をとる. このときの吸着に伴うエンタルピー変化を ΔH_a , 吸着に伴うエントロピー変化を ΔS_a とすると, ΔG_a は [i] と表すことができる. また, 吸着では気体分子が表面に束縛されるので ΔS_a は [イ] の値をとる. したがって, ΔG_a が [ア] の値をとるには, ΔH_a は [ウ] の値をとり, なおかつ, エンタルピー変化よりエントロピー変化の方が ΔG_a への影響が [エ] い必要がある. したがって, 吸着は [オ] 現象であり, 温度が上がると吸着量は [カ] する.

問2 下記の文章の [ii] ~ [iv] にあてはまる最も適切な文字式を記せ.

吸着は表面の吸着サイト数によって制限され, 吸着サイトが吸着分子によって占有されている割合を被覆率とよぶ. 被覆率を θ ($0 < \theta < 1$), 吸着点の総数を N とすると, このとき, 吸着分子に占有されている吸着サイトの数は [ii], 占有されていない吸着サイトの数は [iii] となる. ある一定温度で気体の吸着と脱着が平衡状態にあるとき, 被覆率 θ の気体圧力 (もしくは濃度) 依存性を表した式を吸着等温式といい, 以下の仮定①~③の下で理論的に導き出されたものにラングミュア吸着等温式がある.

仮定①: すべての吸着サイトは均質である

仮定②: 吸着サイトには1つの吸着質のみが吸着できる

仮定③: 吸着サイトどうしの相互作用はない

ここで, 単原子分子気体 A が, 仮定①~③の下で吸着もしくは脱着する速度を考える. 気体 A の分圧が p であるとき, 吸着速度 v_a は吸着の速度定数 k_a と [iii] と [iv] の積で表すことができる. 一方, 気体 A の脱着速度 v_d は, 脱着の速度定数 k_d と [ii] の積で表すことができる. さらに, 吸着平衡の状態における v_a と v_d の関係を考えて, 気体 A のラングミュア吸着等温式を導き出すことができる.

問3 問2の文章を参考にして, 単原子分子気体 A のラングミュア吸着等温式を, 吸着平衡定数 K を用いて表せ. ただし, $K = k_a/k_d$ とし, 答案用紙には計算過程も記すこと.

2. 以下の問いに答えよ.

問1 下記の文章の [ア] ~ [ケ] にあてはまる最も適切な語句を記せ.

波長が 200~700 nm 程度の波長をもつ [ア] 光や [イ] 光を分子に照射すると、分子に吸収された光のエネルギーによって、[ウ] 状態から励起状態への [エ] 遷移が起こる。これと逆の過程に、励起状態の分子が光を放出して [ウ] 状態に戻る発光がある。この発光過程のうち、励起状態の分子が直接 [ウ] 状態に戻るときに放出される光を [オ] 光といい、励起状態よりエネルギーが少し低い三重項励起状態を経由して [ウ] 状態に戻るときに放出される光を [カ] 光という。一般的に、[オ] 光は [カ] 光よりも寿命は [キ] く、波長は [ク] い。また、励起状態の分子が他の分子と相互作用することによってエネルギーが失われ、発光寿命が短くなることもある。この現象のことを [ケ] という。

問2 下記の文章の [i] ~ [iv] にあてはまる最も適切な文字式を記せ.

蛍光分子溶液（溶媒は無色）が入った蛍光光度計用セル（光路長 d ）に、強度 I_0 の特定波長の光を照射したところ、強度 I_t の透過光と強度 I_f の蛍光が観測された。このときの透過率 T ($0 < T < 1$) は [i] であり、吸光度 A は T を用いて [ii] と表すことができる。また、この波長にける蛍光分子の吸光係数を ϵ とすると、蛍光分子の濃度は吸光度 A を用いて [iii] と表すことができる。また、発光の波長が入射光の波長と同じであったとすると、この発光の量子収率（分子に吸収された光子数に対して放出された光子数の比）は [iv] となる。

問3 一般的に、発光の波長が入射光の波長よりも長くなるのはなぜか。その理由を記せ.