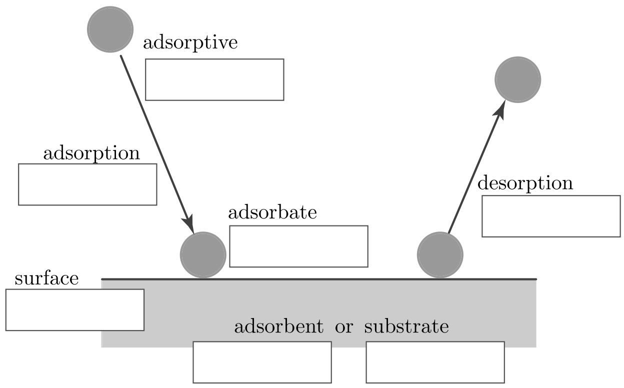
科　目　名	学年	番号	学　籍　番　号	氏　　　　名
界面化学　第2回	2			

全問解答し，答え合わせ（自己採点）をして提出せよ。

[1] 「界面とコロイドの化学 $\sqrt[\alpha]{\beta}$」の 2.1 節と 2.2 節[1]（7 頁〜18 頁），2.8 節（31 頁）と付録 A（165 頁〜176 頁）を読みなさい。

[2] 図中の空欄に，表面，吸着質（気相），吸着質，吸着媒，基板，吸着，脱着のいずれか適当なもの（英語に対応するもの）を記入せよ。



[1]統計力学を学んでないものは，2.2.2 項は読み飛ばしてよい。

[3] (1) 式は固体表面に気体の原子（もしくは分子）が衝突(しょうとつ)する頻度(ひんど)（単位時間，単位面積あたりの衝突回数）を表す。

$$Z_{\mathrm{w}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_{\mathrm{B}} T}} \tag{1}$$

ただし，p，m，k_{B}，T はそれぞれ気相の圧力，気相の原子 (もしくは分子)1ヶの質量，**Boltzmann**(ボルツマン)定数(じょうすう)，絶対温度を表す。

(i) 25 ℃，101325 Pa で空気は 1 秒間あたり単位面積（1 m^2）へ何回衝突するか。

(ii) Z_{w} が単位時間当たり，単位面積当たりの衝突回数の次元（$\mathrm{m}^{-2}\mathrm{s}^{-1}$）を有することを示せ。

[4] $N_{\mathrm{A}} = \dfrac{ap}{1+ap} N_{\mathrm{S}}$ から $\dfrac{p}{N_{\mathrm{A}}} = \dfrac{1}{N_{\mathrm{S}}} \times p + \dfrac{1}{aN_{\mathrm{S}}}$ への変形を示しなさい。

[5] Langmuir の吸着等温式：$N_{\mathrm{A}} = \dfrac{ap}{1+ap} N_{\mathrm{S}}$ には，以下の性質があることを示しなさい。

(i) 飽和蒸気圧付近で吸着量は N_{S} に近づく。

(ii) 圧力がゼロ付近では Henry の法則が成り立つ。

[6] 表 1 に 273 K における木炭への一酸化炭素 CO 吸着のデータを示した。

(i) 吸着等温線（横軸は平衡圧力 p，縦軸は吸着量 N_{A}）をプロットしなさい。

(ii) Langmuir プロットにより単分子層容量 N_{S}〔mmol/g〕を求めなさい。

なお，グラフ用紙にプロットしてもよいし，エクセルなどを用いてプロットしてもよい。プロット結果は，このレポート末尾に綴じて提出せよ。

表 1: 273 K における木炭への CO 吸着

p〔Torr〕	0	100	200	300	400	500	600	700
N_{A}〔$\mathrm{mmol \cdot g^{-1}}$〕	0	0.456	0.831	1.14	1.41	1.65	1.86	2.06

解答

[1]　なし

[2]　adsorption（吸着），desorption（脱着），adsorptive（吸着質（気相）），adsorbate（吸着質），adsorbent（吸着媒），substrate（基板），surface（表面）。

$\boxed{\text{補足}}$　吸着質は気相にあって未だ表面に吸着していないものと，表面上にあって既に吸着済みのものがある。日本語ではこれらを両方とも吸着質と表現するが，英語では気相にあって未だ表面に吸着していない吸着質を adsorptive といい，すでに吸着しているものを adsorbate とよんで区別する。

[3]　(i) 空気を窒素と酸素の混合気体とし，その体積比を 4:1 と仮定すれば，仮想的な空気分子のモル質量 M_w と質量 m は次式のように計算できる。

$$\begin{aligned} M_\mathrm{w} &= \left(28 \times \frac{4}{5} + 32 \times \frac{1}{5}\right) \times 10^{-3} = 28._8 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}} \\ m &= \frac{28._8 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} = 4.8 \times 10^{-26} \quad \mathrm{kg} \end{aligned}$$

以上で，(1) 式に代入するべき値は全て揃った。念のために列挙すると，$p = 1\ \mathrm{atm} = 101325\ \mathrm{Pa}$，$m = 4.8 \times 10^{-26}\ \mathrm{kg}$，$k_\mathrm{B} = 1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$，$T = 25\ ℃ = 298\ \mathrm{K}$ となる。(1) 式に代入すると以下を得る。

$$Z_\mathrm{w} = \frac{101325}{(2\pi \times 4.8 \times 10^{-26} \times\ 1.38 \times 10^{-23} \times\ 298)^{1/2}} = 2.9 \times 10^{27}\ \mathrm{m^{-2} \cdot s^{-1}}$$

(ii)　それぞれの単位は以下のとおりであるから，これらを (1) 式に代入すればよい。

p：圧力　$\mathrm{Pa} = \dfrac{\mathrm{N}}{\mathrm{m^2}} = \dfrac{\mathrm{kg \cdot (m/s^2)}}{\mathrm{m^2}}$

m：質量　kg

k_B：Boltzmann 定数　$\dfrac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}} = \dfrac{\mathrm{N \cdot m}}{\mathrm{K}} = \dfrac{\mathrm{kg \cdot (m^2/s^2)}}{\mathrm{K}}$

T：温度　K

$$Z_w = \frac{\dfrac{\mathrm{kg} \cdot (\cancel{\mathrm{m}}/\mathrm{s}^2)}{\mathrm{m}^{\cancel{2}}}}{\sqrt{\mathrm{kg}\dfrac{\mathrm{kg} \cdot (\mathrm{m}^2/\mathrm{s}^2)}{\cancel{\mathrm{K}}} \cdot \cancel{\mathrm{K}}}} = \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{ms}^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{\mathrm{kg}^2(\mathrm{m}^2/\mathrm{s}^2)}} = \frac{\cancel{\mathrm{kg}}}{\mathrm{ms}^{\cancel{2}}} \cdot \frac{1}{\cancel{\mathrm{kg}} \cdot \dfrac{\mathrm{m}}{\cancel{\mathrm{s}}}} = \frac{1}{\mathrm{m}^2} \cdot \frac{1}{\mathrm{s}}$$

[4]　$N_\mathrm{A} = \dfrac{apN_\mathrm{S}}{1+ap} \xrightarrow{\text{両辺の逆数をとる}} \dfrac{1}{N_\mathrm{A}} = \dfrac{1+ap}{apN_\mathrm{S}} = \dfrac{1}{apN_\mathrm{S}} + \dfrac{1}{N_\mathrm{S}} \xrightarrow{\text{両辺に } p \text{ をかける}} \dfrac{p}{N_\mathrm{A}} = \dfrac{1}{aN_\mathrm{S}} + \dfrac{1}{N_\mathrm{S}} \times p$

[5]　(i) 吸着等温式に含まれる圧力 p を無限大にした極限で吸着量 N_A が全吸着サイト数 N_S に等しくなることで示すことができる。

$$\lim_{p\to\infty} N_\mathrm{A} = \lim_{p\to\infty}\left(\frac{ap}{1+ap}\right)N_\mathrm{S} = \lim_{p\to\infty}\left(\frac{a}{1/p+a}\right)N_\mathrm{S} = \left(\frac{a}{0+a}\right)N_\mathrm{S} = N_\mathrm{S}$$

(ii) 吸着等温式を**Maclaurin**(マクローリン)**展開**(てんかい)することにより示すことができる。関数 $N_\mathrm{A}(p)$ の Maclaurin 展開には，$N_\mathrm{A}(p)$ の一回微分，二回微分が必要だからあらかじめ計算すると，

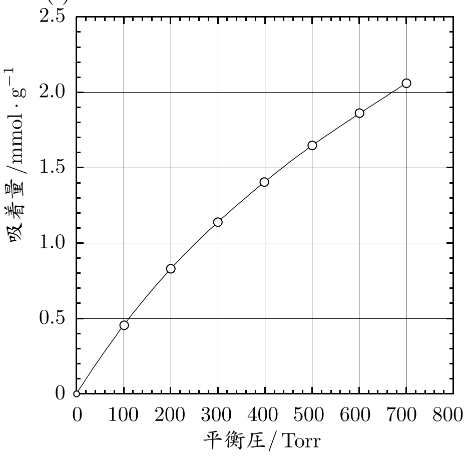
$$\begin{aligned} N'_\mathrm{A}(p) &= \frac{(1+ap)(ap)' - ap(1+ap)'}{(1+ap)^2}N_\mathrm{S} = \frac{a}{(1+ap)^2}N_\mathrm{S} \\ N''_\mathrm{A}(p) &= \left(a\,(1+ap)^{-2}\,N_\mathrm{S}\right)' = -2a(1+ap)^{-3}\ aN_\mathrm{S} = -\frac{2a^2}{(1+ap)^3}N_\mathrm{S} \end{aligned}$$

を得る。以上より， Langmuir 型吸着等温線の圧力がゼロ近傍での振る舞いは，

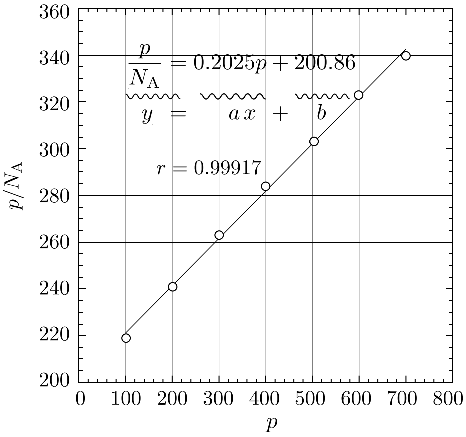
$$\begin{aligned} N_\mathrm{A}(p) &= N_\mathrm{A}(0) + N'_\mathrm{A}(0)p + \frac{N''_\mathrm{A}(0)p^2}{2} + \cdots = 0 + \frac{a}{(1+a\times 0)^2}N_\mathrm{S}p - \frac{2a^2}{(1+a\times 0)^3}N_\mathrm{S}\frac{p^2}{2} + \ldots \\ &= (aN_\mathrm{S})p - a^2N_\mathrm{S}p^2 + \ldots \end{aligned}$$

で与えられる。すなわち，Maclaurin 展開を第 2 項までで近似すると，$N_{\mathrm{A}}(p) = (aN_{\mathrm{S}})p$ となる。これは吸着量は圧力に比例するという Henry の法則に他ならない。

[6] (i)



(ii)



$N_{\mathrm{S}} = 4.94$ mmol/g　Langmuir プロットの傾きは 0.2025 であるから，単分子層容量は $N_{\mathrm{S}} = 1/0.2025 = 4.94$ mmol/g と求まる（グラフ中の r は相関係数を表し，r が 1 に近いほど直線性が良いことを意味する）。

今日の講義でわからないことがあれば，お伝えください。また，講義に対する要望があればお書きください。感想などでも結構です。もちろん，成績等には一切関係ありません。

✎ 記述欄