

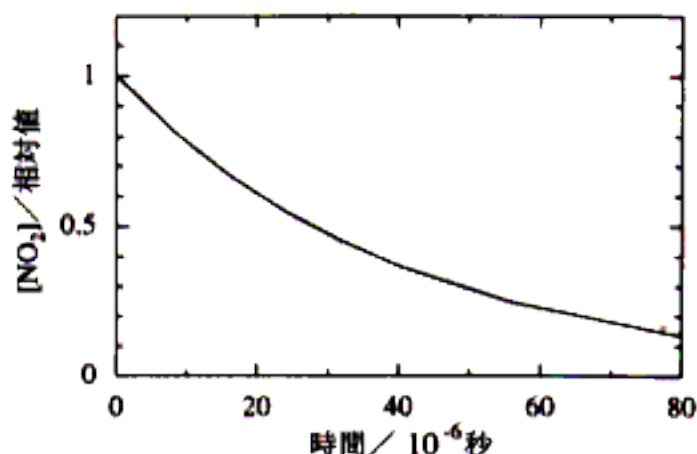
[物理化学 II] (全2題)

[問題 1]

問A 1500K、1気圧の Ar に希釈された NO₂ の熱分解反応は次の速度式に従って進行する。

$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{NO}_2][\text{Ar}]$$

右図はこのときの NO₂ の減少の様子を示したものである。NO₂ は指数関数的に減少し、30 マイクロ秒後に半分となる。このときの NO₂ の分解の



2次反応速度定数 ($\text{R mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) を計算せよ。ただし、1500K、1気圧の Ar 濃度は $0.0081 \text{ mol R}^{-1}$ に相当し、 $[\text{Ar}] \gg [\text{NO}_2]$ の条件を満たしているものとする。 ($\text{R} = \text{dm}^3$)

問B 分子のもつ全振動エネルギーが、切断される結合の結合エネルギー D よりも大きいときに、分子は分解すると考えられる。従って、熱分解反応は、結合エネルギー D よりも大きな全振動エネルギーをもつ分子の割合が大きいほど速く起こるのであろう。このような分子の割合と分子の振動自由度との関係を考えてみよう。

いま、分子が温度 T でボルツマン分布をしているものとする。全振動エネルギー $E \sim E+dE$ をもつ分子の全分子に占める割合 $N(E)$ は

$$N(E)dE = \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{E}{RT}\right)^{s-1} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{dE}{RT}$$

と表される。 s は分子の振動の自由度の数である。

1) $s=1$ および 2 の時、分布の形はどのようなになるか。 E を横軸にとって $N(E)$ の概略を図示せよ。

2) D 以上のエネルギーを持つ分子だけが反応するとしたとき、分解可能な分子の全分子に対する割合を数式で表せ。ただし、 $s=1$ とする。また、 s が大きくなると、 D 以上のエネルギーを持つ分子の割合はどのようなになるか。

(物理化学 II · 2 枚中の2枚目)

[問題 2]

平衡核配置で正三角錐構造をとる四原子分子 AH_3 について核の変位運動を考える。三つの H 原子がつくる面からの A 原子の距離を x としたとき、ポテンシャルエネルギー関数は $V(x)=ax^4-bx^2$ ($a, b>0$) で近似できるとする。また、分子は等価な二つのポテンシャルエネルギー極小配置の一方にあって、平衡核配置付近で微小変位運動をしているとする。次の問 A から C に答えよ。

問 A 二つのポテンシャルエネルギー極小配置間のポテンシャル障壁の高さ (V_0) を a, b を用いて表わせ。

問 B 平衡核配置の近傍では調和振動子近似が成り立つとしたとき、その基本振動数を求めよ。振動子の実効的な換算質量は μ とする。

問 C 上の近似がほぼ成り立つ分子の振動エネルギー準位は下から順に $540, 1594, 2598, 3546\text{cm}^{-1}$ であったとする。このエネルギーの値について説明せよ。