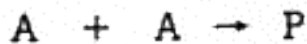


[物理化学I] (全2題)

[問題1]

次の文章を読んで、それぞれの間へ答えよ。

同一原子による気相の二原子反応、



を考えよう。この反応が二次反応であるとすれば、速度定数を k として、速度式は次のようになる。

$$\frac{d[A]}{dt} = \underline{\quad (1) \quad}$$

反応速度に関する衝突理論は、反応物原子が衝突する結果としてのみ反応が起こるといふ考えに基づいている。いま、原子を直径 d の剛体球とすれば、二つの原子の間の衝突断面積 (σ) は次のように表される。

$$\sigma = \underline{\quad (2) \quad}$$

単位体積当たり N 個の原子が含まれ、平均の相対的速さを \bar{c}_r とすると、一つの原子についての単位時間当たりの衝突数 (Z_A) は次式になる。

$$Z_A = \underline{\quad (3) \quad}$$

したがって、単位時間に、単位体積当たりに起こる全衝突数 (Z_{AA}) は次式になる。

$$Z_{AA} = \underline{\quad (4) \quad}$$

一方、分子の速さが c と $c+dc$ の範囲に分布する割合は (イ) 則より

$$f(c)dc = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} c^2 \exp\left(-\frac{mc^2}{2k_B T}\right) dc$$

で表される。ここで、 m は質量、 k_B はボルツマン定数である。これを二体問題に拡張して \bar{c}_r を計算すると、次の結果が得られる。

(物理化学I・3枚中の2枚目)

$$\bar{c}_r = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \quad (\mu \text{は換算質量})$$

さらに、原子のもつ運動エネルギーがある"しきい値" E_a を越えた衝突だけが反応を起こすと考え、その割合(P)が

$$P = \exp(-E_a/k_B T)$$

で与えられると仮定する。この場合、単位体積当たりのA原子の反応の速度は次式で与えられることになる。

$$\frac{d[A]}{dt} = \underline{\hspace{2cm}} \quad (5)$$

この式で、Nをモル濃度([A])を用いた式に変換して、最終的に、速度定数(k)は次式になる。

$$k = \underline{\hspace{2cm}} \quad (6)$$

問1 文中の (1) ~ (6) に適当な式を入れよ。

問2 (イ) に適当な名称を記せ。

(物理化学I・3枚中の3枚目)

[問題 2]

次の問に答えよ。

問 1 熱力学第 2 法則を 30 字以内で説明せよ。

問 2 鉄がさびるのは、次の反応による。



25℃で、鉄がさびることを、以下に与えられた数値を使って説明せよ。
ただし、Fe を 1 mol さびさせるためのエンタルピー変化 (ΔH) は
-412 kJ/mol である。25℃での標準モルエントロピー (S^\ominus) は
Fe(s): 27.2 J/(K mol), $\text{O}_2(g)$: 205 J/(K mol), $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$: 90.0 J/(K mol) である。