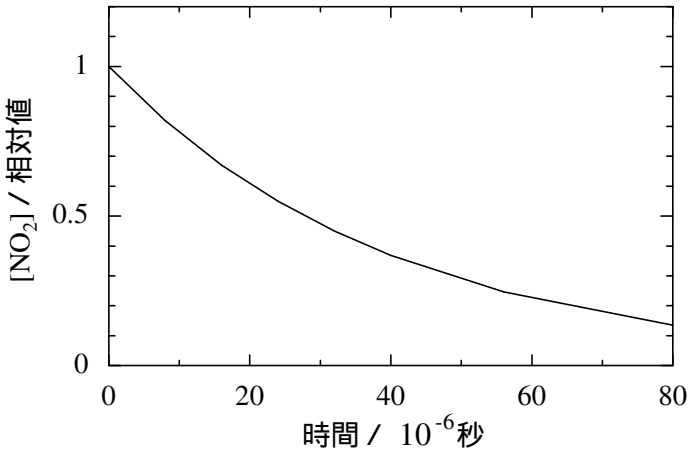
[物理化学 II]　(全 2 題)

[問題 1]

問Ａ　1500K、1 気圧の Ar に希釈された NO_2 の熱分解反応は次の速度式に従って進行する。

$$-\frac{d[NO_2]}{dt} = k[NO_2][Ar]$$

右図はこのときの NO_2 の減少の様子を示したものである。NO_2 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 NO_2 の分解の 2 次反応速度定数 (R $mol^{-1}s^{-1}$) を計算せよ。ただし、1500K、1 気圧の Ar 濃度は 0.0081 mol R $^{-1}$ に相当し、[Ar]>>[NO_2]の条件を満たしているものとする。(R = 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と、全振動エネルギー E~$E+dE$ をもつ分子の全分子に占める割合 $N(E)$は

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

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になるか。

[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少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, 3546cm^{-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。