

[物理化学標準]

以下の各設問に答えよ. ただし, 温度を  $T$ , ボルツマン定数を  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ , プランク定数を  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$ , 光速を  $c = 3.00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$  とする.

- (1) 2原子分子を調和振動子として近似すると, 振動の分配関数  $q_v$  は, 振動数  $\nu$  を用いて,

$$q_v = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} \quad \text{①}$$

と表せることを示せ.

- (2)  $T = 300 \text{ K}$  では, 水素分子の振動の分配関数は  $q_v(\text{H}_2) \cong 1$  としてよい. その理由を説明せよ. ただし,  $\text{H}_2$  の振動波数を  $4400 \text{ cm}^{-1}$  とする.

- (3) 非対称直線形分子を剛体回転子とみなすと, その回転のエネルギー準位  $E_J$  は,

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad (J = 0, 1, 2, \dots) \quad \text{②}$$

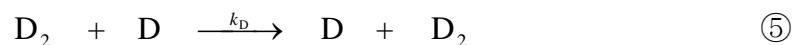
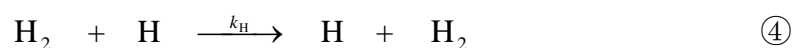
と表される. ただし,  $I$  は分子の慣性モーメントである. この分子の回転の分配関数  $q_r$  を書け.

- (4) 多くの回転準位が占有されていて,  $kT$  が隣接準位のエネルギー間隔より十分大きい場合, 非対称直線形分子の回転の分配関数  $q_r$  は,

$$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \quad \text{③}$$

と表されることを示せ.

次に, 以下のような水素引き抜き反応 ④, ⑤ の速度定数の違いを, 分配関数と活性化エネルギーの差に基づいて考察する.



水素引き抜き反応 ④ の速度定数  $k_{\text{H}}$  は, 分配関数と活性化エネルギーを用いて次のように表すことができるものとする.

$$k_H = \frac{kT}{h} \frac{q(\text{H}_3^\ddagger)'}{q(\text{H}) \cdot q(\text{H}_2)} e^{-\Delta E_0/kT} \quad (6)$$

ここで、 $\text{H}_3^\ddagger$  は対称直線形の活性錯合体を表す。 $q(\text{H})$ 、 $q(\text{H}_2)$ 、 $q(\text{H}_3^\ddagger)$  はそれぞれ  $\text{H}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_3^\ddagger$  の分配関数である。分配関数は、電子分配関数  $q_e$ 、単位体積当たりの並進分配関数  $q_t$ 、振動分配関数  $q_v$  および回転分配関数  $q_r$  の積で表されるものとする。ただし、 $q(\text{H}_3^\ddagger)'$  は活性錯合体の分配関数から反応座標に沿った振動モードの分配関数を除いたものである。 $\Delta E_0$  は活性化エネルギーである。また、対称直線形分子である  $\text{H}_2$  および  $\text{H}_3^\ddagger$  の回転分配関数は、非対称直線分子の回転分配関数の式 (3) に対称数を考慮した次の式で表されるものとする。

$$q_r(\text{H}_2) = \frac{4\pi^2 I(\text{H}_2) kT}{h^2}, \quad q_r(\text{H}_3^\ddagger) = \frac{4\pi^2 I(\text{H}_3^\ddagger) kT}{h^2}$$

- (5)  $\text{H}_2$  の基底状態のエネルギー  $E_0(\text{H}_2)$  と  $\text{D}_2$  の基底状態のエネルギー  $E_0(\text{D}_2)$  の差および  $\text{H}_3^\ddagger$  の基底状態のエネルギー  $E_0(\text{H}_3^\ddagger)$  と  $\text{D}_3^\ddagger$  の基底状態のエネルギー  $E_0(\text{D}_3^\ddagger)$  の差は次のとおりである。

$$E_0(\text{H}_2) - E_0(\text{D}_2) = 7.60 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_0(\text{H}_3^\ddagger) - E_0(\text{D}_3^\ddagger) = 6.96 \text{ kJ mol}^{-1}$$

反応 (4)、(5) の活性化エネルギーはどちらがどれだけ大きいか。

- (6) 反応 (4)、(5) の 300 K における速度定数の比  $k_H/k_D$  を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、気体定数を  $R = 8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  とし、振動の分配関数はすべての振動モードについて  $q_v = 1$  としてよいものとする。また、 $\text{H}_2$  および  $\text{H}_3^\ddagger$  の平衡核間距離は、対応する重水素種の平衡核間距離と同じとしてよい。指数の値は下記のグラフから読み取り、必要ならば、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$  を用いよ。

