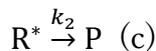
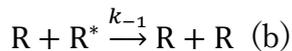
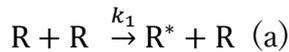


物理化学 I

【全2ページ】

I - a

気相中の単分子反応について、次のような反応モデルを考える。



(a)では反応分子 R が他の分子と衝突して高エネルギー状態 R*になり、(b)では逆に R*が R と衝突してエネルギーを失う。そして、(c)で R*から分子 P が生成される。k₁, k₋₁, k₂はそれぞれの反応の速度定数である。

(1) [R*]についての反応速度式を示せ。

(2) [R*]に定常状態近似を適用することで、[R*]を[R]とk₁, k₋₁, k₂を用いて表せ。

(3) 上記の反応モデル(a)-(c)を一段階の反応とみなし、 $\frac{d[P]}{dt} = k_3[R]$ としたときのk₃を

[R]とk₁, k₋₁, k₂を用いて表せ。

(4) R が高濃度で(b)の反応が(c)よりも十分早い場合と、R が低濃度で(c)の反応が(b)よりも十分に速い場合、それぞれでk₃の近似式を示せ。

(5) [R]を横軸、k₃を縦軸にとったグラフの概形を示せ。

I - b

黒鉛とダイヤモンドに関する以下の間に答えよ。なお有効数字は2桁とする。

(1) 空欄①～⑥に入る語句および数値を記せ。

黒鉛は図 a に示す①のα黒鉛のほかに、図 b に示す三方晶系のβ黒鉛など多形も存在する。C 原子の価電子は②混成の配置をとり、C 原子は面内ではそれぞれ隣り合う3つの原子と③結合を形成する。α黒鉛の単位包には2種の異なるC 原子がある。片方は3配位、他方は5配位となっており、後者は2p_z軌道を介して上下の層のC 原子と④結合を形成している。β黒鉛はすべて4配位のC 原子からなる。

ダイヤモンドの場合、C 原子の価電子は⑤混成の配置をとり、C 原子はそれぞれ隣り合う4つの原子と③結合を形成する。不純物を含まない単結晶は波長 225 nm 以上の光を透過する。この波長のエネルギーは⑥eV に対応する。

(2) 炭素の生成熱は、標準状態 (1 atm、25 °C) で安定相である黒鉛を基準とする。ダイヤモンドの標準生成ギブスエネルギーは $2.9 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ である。マクスウェルの関係式 $dG = -SdT + VdP$ を用いて、25 °C において黒鉛とダイヤモンドの2つの相が平衡にある圧力[atm]を求めよ。ただし、体積変化は圧力によらないと近似し、 α 黒鉛およびダイヤモンドのC原子 1 mol 当たりの体積はそれぞれ $5.315 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ 、 $3.419 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ とする。

(3) 工業的製法として用いられる高温高压法では、例えば 1500 °C、 $5 \times 10^4 \text{ atm}$ の条件でダイヤモンドを生成する。(2) で求めた平衡での圧力下で、実際に α 黒鉛、 β 黒鉛がダイヤモンドへ構造相転移するか否かを理由とともに述べよ。

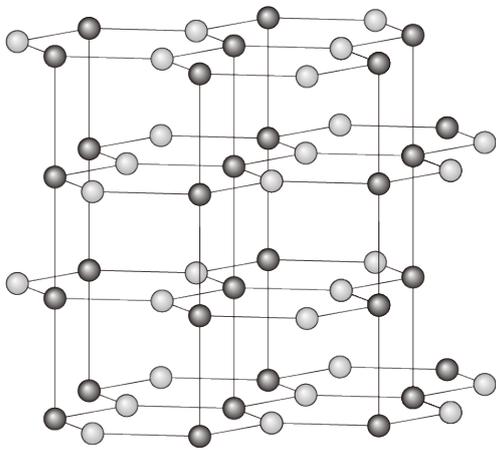


図 a

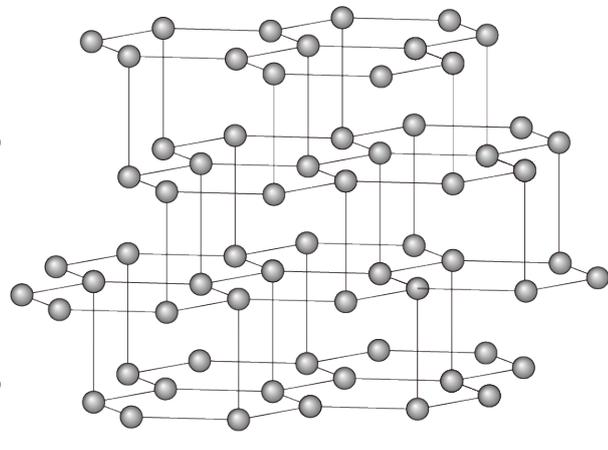


図 b

【参考】

プランク定数 : $h = 6.62607 \times 10^{-34} \text{ [Js]}$

真空中の光速 : $c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ [m/s]}$

アボガドロ数 : $N_A = 6.02214076 \times 10^{23}$

$1 \text{ [eV]} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ [J]}$

$1 \text{ [atm]} = 1.01325 \times 10^5 \text{ [Pa]}$