

[オプション課題 4.1] N₂ 分子の解離 - N 原子の標準生成エンタルピー

反応 $A \rightarrow B + B$ の濃度平衡定数は、

$$K_c \equiv \frac{[B]_e [B]_e}{[A]_e} = \frac{Q^\circ(B)Q^\circ(B)}{Q^\circ(A)} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (4-8)$$

で与えられる。ここで $[A]_e$, $[B]_e$ は平衡における A, B の濃度、 $Q^\circ(A)$, $Q^\circ(B)$ は A, B の (単位体積あたりの) 分配関数、 ΔE は反応のエネルギー差 (B + B の A を基準にしたエネルギー) である。

分子分配関数、

$$Q^\circ = Q^\circ_{\text{trans}} Q_{\text{elec}} Q_{\text{vib}} Q_{\text{rot}} \quad (4-9)$$

中の Q°_{trans} は (3 次元) 並進運動の (単位体積あたりの) 分配関数であり、次式で評価される。

$$Q^\circ_{\text{trans}} = Q_{\text{trans}} / V = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \quad (4-10)$$

m は分子(原子)の質量

ここで取り扱う反応 $A \rightarrow B + B$ の場合は、

$$\frac{Q^\circ_{\text{trans}}(B)Q^\circ_{\text{trans}}(B)}{Q^\circ_{\text{trans}}(A)} = \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \left(\frac{m_B m_B}{m_A}\right)^{3/2} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \quad (4-11)$$

$$\text{ただし } m = \frac{m_B m_B}{m_B + m_B} = \frac{m_B m_B}{m_A} \quad (\text{換算質量})$$

となるので (4-10) の m を m で置き換えた、相対並進運動の分配関数を 1 つ計算するだけでよい。

演習問題 4 では $Q_{\text{elec}} = 1$ で無視することが出来たが、解離反応の場合は一般に Q_{elec} (電子状態の分配関数 = 電子状態の多重度) を考慮することを忘れてはならない。また直線分子の回転分配関数は、演習問題 4 では無視できるため省略したが、一般には回転対称数 s で割らなければならない。

$$Q_{\text{rot}}(\text{直線分子}) \sim \frac{1}{s} \frac{k_B T}{B} \quad (B: \text{回転定数}) \quad (4-12)$$

s : 回転対称数 = 2 (等核二原子分子 [Cl₂, H₂, etc.], CO₂ など対称な直線分子)
= 1 (その他、異核二原子分子など非対称直線分子)

また原子の場合には回転、振動運動はないので $Q_{\text{rot}} = 1$, $Q_{\text{vib}} = 1$ となる。

[問題 o4-1]

不活性気体 (Ar) に大希釈した N₂ 分子の解離 (N₂ → 2 N) を測定した。下表に解離率 (= 1 - [N₂]_e / [N₂]₀) の測定結果を示す。この測定値をもとに、N 原子の絶対零度 (0 K) における標準生成エンタルピーを求めよ。[単位 : kJ mol⁻¹] 0 K における窒素の標準状態は気体である。計算には以下の情報を用い、N₂ 分子に関して、調和振動子・剛体回転子の近似を置いてよい。

解離率の実験データ : (温度・圧力一定)

温度 / K	全圧 / atm	初期 N ₂ 分率 / ppm	解離率
3480	1.04	1.00	0.179
3810	1.22	1.00	0.525

N₂ 分子 : 振動数 2330 cm⁻¹
 回転定数 1.99 cm⁻¹
 回転対称数 2
 電子状態 (¹Σ_g⁺) の多重度 1
 N 原子 : 電子状態 (⁴S) の多重度 4
 質量 14.0 amu