

[オプション課題 4.2] $\text{H} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{OH} + \text{O}$ 正逆反応速度定数と平衡定数

反応 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ の濃度平衡定数は、

$$K_c \equiv \frac{[\text{C}]_e [\text{D}]_e}{[\text{A}]_e [\text{B}]_e} = \frac{Q^\circ(\text{C})Q^\circ(\text{D})}{Q^\circ(\text{A})Q^\circ(\text{B})} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (4-13)$$

で与えられる。ここで $[\text{A}]_e, [\text{B}]_e, [\text{C}]_e, [\text{D}]_e$ は平衡における A, B, C, D の濃度、 $Q^\circ(\text{A}), Q^\circ(\text{B}), Q^\circ(\text{C}), Q^\circ(\text{D})$ は A, B, C, D の (単位体積あたりの) 分配関数、 ΔE は反応のエネルギー差 (C + D の A + B を基準にしたエネルギー) である。分配関数は [オプション課題 4.1] と同様に評価することができるが、分配関数の比だけを求めればよいことを考えると計算は容易になる。例えば、並進分配関数の比は、以下ようになる。

$$\frac{Q_{\text{trans}}^\circ(\text{C})Q_{\text{trans}}^\circ(\text{D})}{Q_{\text{trans}}^\circ(\text{A})Q_{\text{trans}}^\circ(\text{B})} = \left(\frac{m_C m_D}{m_A m_B}\right)^{3/2} \quad (4-14)$$

[問題 o4-2]

反応、



の 1000K, 2000K における平衡定数を以下の情報から計算せよ。

質量	H: 1.0 amu, O: 16.0 amu
電子状態と多重度	$\text{H}(^2\text{S}): 2, \text{O}(^3\text{P}): 9, \text{O}_2(^3\Sigma_g^-): 3, \text{OH}(^2\Pi): 4$
振動数	$\text{O}_2: 1556 \text{ cm}^{-1}, \text{OH}: 3570 \text{ cm}^{-1}$
回転定数	$\text{O}_2: 1.438 \text{ cm}^{-1}, \text{OH}: 18.51 \text{ cm}^{-1}$
回転対称数	$\text{O}_2: 2, \text{OH}: 1$
基底状態におけるエネルギー差	

$$\Delta E = E(\text{OH} + \text{O}) - E(\text{H} + \text{O}_2) = 69.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

[問題 o4-3]

(R4) の正反応 ($\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$) の反応速度定数は実験的に次式のような値をとることがわかっている。
 $k(\text{H} + \text{O}_2) = 1.62 \times 10^{-10} \exp(-7474 / T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [300 - 5000 \text{ K}]$

化学平衡状態においては正・逆反応の速度がつりあっていることを利用して、1000K, 2000K における逆反応 ($\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$) の反応速度定数を求めよ。