

[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、

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

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

となるので (4-10) の m を μ 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 σ で割らなければならない。

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

σ : 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

[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、以下のようになる。

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

[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。 $k(\text{H} + \text{O}_2) = 1.62 \times 10^{-10} \exp(-7474/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [300–5000 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。