

[演習問題 4] 化学反応の平衡定数 (HCN \leftrightarrow HNC)

反応 $A \leftrightarrow B$ の濃度平衡定数は、

$$K_c \equiv \frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{Q^\circ(B)}{Q^\circ(A)} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (4-1)$$

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 の A を基準にしたエネルギー) である。

分子の(単位体積あたりの)分配関数は、分子のすべての運動の分配関数の積で表わされる。

$$Q^\circ = Q^\circ_{\text{trans}} Q_{\text{elec}} Q_{\text{vib}} Q_{\text{rot}} \quad (4-2)$$

Q°_{trans} , Q_{elec} , Q_{vib} , Q_{rot} はそれぞれ、並進運動の(単位体積あたりの)分配関数、電子状態の分配関数、振動分配関数、回転分配関数である。

今ここでは、HCN 分子の異性化反応



を考えることにする。HCN も HNC も一重項の分子であり、電子状態の分配関数はいずれも 1 である。並進の分配関数は質量のみに依存し、両者の質量は等しいので、考えなくてよい。したがって、(4-1) 式中の分配関数の比の部分は、振動と回転の分配関数のみで書き表される。

$$\frac{Q^\circ(B)}{Q^\circ(A)} = \frac{Q_{\text{vib}}(B) Q_{\text{rot}}(B)}{Q_{\text{vib}}(A) Q_{\text{rot}}(A)} \quad (4-3)$$

分配関数は、分子の個々の状態の多重度をボルツマン因子を掛けて足しあわせたものである。

$$Q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (g_i: \text{状態 } i \text{ の多重度}, E_i: \text{状態 } i \text{ のエネルギー}) \quad (4-4)$$

振動の分配関数は、振動自由度が 1 つしかない 2 原子分子では、

$$Q_{\text{vib}}(2 \text{ 原子分子}) = \sum_{v=0}^{\infty} \exp(-v h \nu / k_B T) \quad (4-5)$$

となる。

[問題 4-1]

(4-5) 式の和が等比級数であることから、次式を導け。

$$Q_{\text{vib}}(2 \text{ 原子分子}) = [1 - \exp(-h \nu / k_B T)]^{-1} \quad (4-5')$$

m 個の振動自由度がある多原子分子では、(4-5') 式を個々の振動の振動数 ν_i について計算して、掛け合わせたものになる。

$$Q_{\text{vib}}(\text{多原子分子}) = \prod_{i=1}^m [1 - \exp(-h\nu_i / k_B T)]^{-1} \quad (4-6)$$

[問題 4-2]

HCN と HNC はいずれも 4 つの振動自由度を持ち、振動の波数は HCN が 794, 794, 2177, 3286 (cm^{-1})、HNC が 484, 484, 2062, 3655 (cm^{-1}) である。1000 K および 3000 K における、振動分配関数の比 $Q_{\text{vib}}(\text{HNC}) / Q_{\text{vib}}(\text{HCN})$ を計算せよ。次式を用いると計算が効率的になる。

$$\frac{h\nu}{k_B T} = \frac{hc_0 \tilde{\nu}}{k_B T} = \frac{1.439 \times \tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]}{T [\text{K}]}$$

直線分子は 2 次元の回転の自由度を持ち、(4-4) 式の和を積分に置き換えることで、次の式で近似できる。

$$Q_{\text{rot}}(\text{直線分子}) \sim \frac{k_B T}{B} \quad (B: \text{回転定数}) \quad (4-7)$$

[問題 4-3]

HCN と HNC はいずれも直線分子であり、その回転定数は、それぞれ 1.534 (HCN)、1.555 (HNC) [cm^{-1}] である。回転分配関数の比 $Q_{\text{rot}}(\text{HNC}) / Q_{\text{rot}}(\text{HCN})$ を計算せよ。

HNC のエネルギーは HCN よりも、49.8 kJ mol^{-1} 高い。1000 K および 3000 K における、HCN と HNC の平衡定数、 $K_c = [\text{HNC}]_e / [\text{HCN}]_e$ を求めよ。
