

7 化学平衡と分配関数

7.1 化学平衡

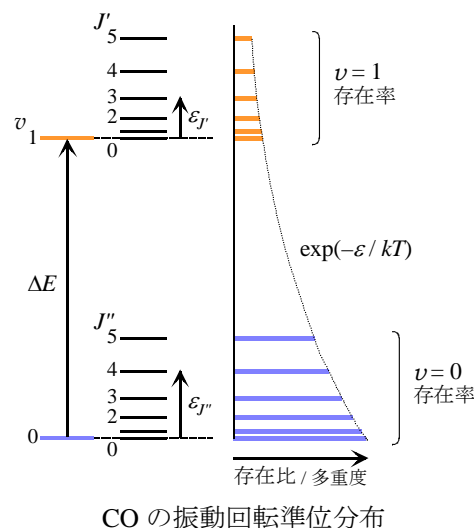
状態 i の存在確率 (ボルツマン分布)

$$n_i \propto g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \quad (6.1)$$

ex.) CO 分子

$\nu = 1$ (振動励起状態) の $\nu = 0$ (振動基底状態) に対する存在比 (回転状態を区別しない)

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{\sum_{J'} g(J') \exp\left(-\frac{\varepsilon_{J'} + \Delta E}{kT}\right)}{\sum_{J''} g(J'') \exp\left(-\frac{\varepsilon_{J''}}{kT}\right)} = \frac{Q_1}{Q_0}$$



- 状態を区別しない場合の存在確率

$$= \text{各状態の存在確率の和} \propto \text{分配関数 } Q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$$

$\nu = 1, 0$ それぞれの最低回転エネルギーを基点とした回転分配関数: Q'_{rot}, Q''_{rot} を使うと

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{\sum_{J'} g(J') \exp\left(-\frac{\varepsilon_{J'}}{kT}\right)}{\sum_{J''} g(J'') \exp\left(-\frac{\varepsilon_{J''}}{kT}\right)} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \frac{Q'_{rot}}{Q''_{rot}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

[化学平衡定数]

分子 A と B (例えば *m*-Xylene と *p*-Xylene) の平衡定数

$$K_c = \frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{\sum_i^B g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i + \Delta E}{kT}\right)}{\sum_i^A g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)} = \frac{\sum_i^B g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}{\sum_i^A g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

分配関数 Q_A, Q_B を A, B それぞれの基底状態から計算すると

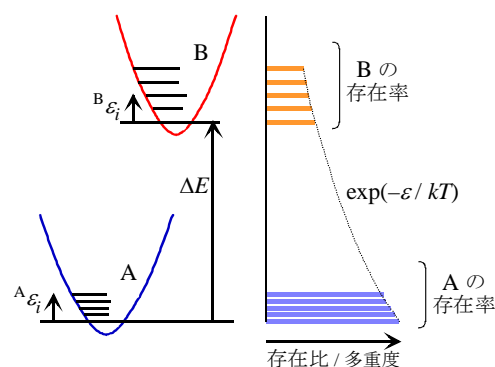
$$K_c = \frac{Q_B}{Q_A} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (7.1)$$

- 平衡定数 (平衡状態の存在比) = 分配関数の比
 $\exp(-\Delta E/kT)$... エネルギー基準点の違いによる

振動・回転運動が独立 → 分子全体の分配関数

$$Q = g_{elec} Q_{vib} Q_{rot} \quad (7.2)$$

g_{elec} : 電子状態の多重度,
 Q_{vib}, Q_{rot} : 振動, 回転分配関数



分子内準位分布と化学平衡

7.2 振動分配関数

調和振動子のエネルギー準位

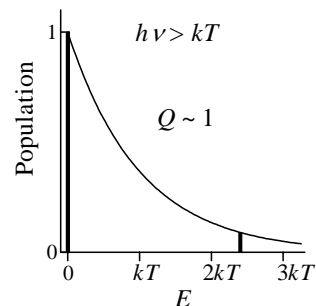
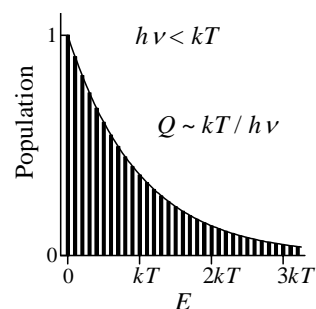
$$\varepsilon_v = \nu h \nu, \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (7.3)$$

分配関数

$$Q_{vib} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp[-\nu h \nu / kT] \dots \text{等比級数}$$

$$Q_{vib} = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/kT)} \quad (7.4)$$

- 分配関数 ~ 温度 T における、実効的な状態の数
~ 分子の存在しやすさ



振動分配関数

7.3 回転分配関数

[直線分子]

分配関数

$$Q_{rot}^{2D} = \sum_J g_J \exp(-\varepsilon_J / kT)$$

古典近似：和 → 積分

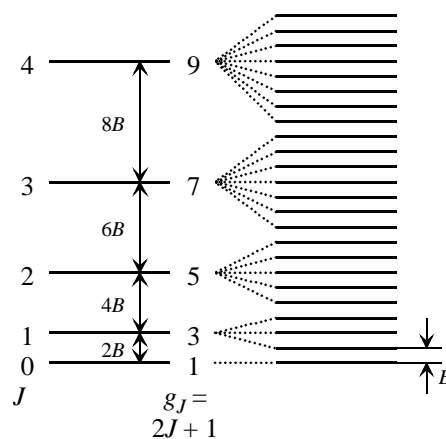
状態密度 (単位エネルギーあたりの状態の数)

$$\rho_{rot}^{2D} = g_J \frac{dJ}{d\varepsilon_J} = \frac{1}{B}$$

$$Q_{rot}^{2D} = \int_0^{\infty} \rho_{rot}^{2D} \exp(-\varepsilon_J / kT) d\varepsilon_J = \frac{kT}{B} \quad (7.5)$$

[非直線分子]

$$Q_{rot}^{3D} = \sqrt{\pi} \left(\frac{kT}{A} \frac{kT}{B} \frac{kT}{C} \right)^{1/2} \quad (7.6)$$



二次元回転の状態密度 ~ $1/B$

問題 7.1

C_2 分子の基底状態 $X^1\Sigma_g^+$ ($g_{elec} = 1, \tilde{\nu} = 1828 \text{ cm}^{-1}, B = 1.811 \text{ cm}^{-1}$) と励起状態 $a^3\Pi_u$ ($g_{elec} = 6, \tilde{\nu} = 1618 \text{ cm}^{-1}, B = 1.624 \text{ cm}^{-1}, \Delta E = 716.2 \text{ cm}^{-1}$) の 298 K, 1000 K における平衡定数を求めよ。

7.4 並進分配関数

[一次元並進]

- ・長さ l の一次元箱中の分子 (質量 m) の並進運動
エネルギー準位 :

$$\varepsilon_n = \frac{h^2 n^2}{8ml^2}, n = 1, 2, 3, \dots \quad (7.7)$$

分配関数 :

$$Q_{trans}^{1D} = \int_0^\infty \rho_{trans}^{1D} \exp(-\varepsilon_n / kT) d\varepsilon_n = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} l \quad (7.8)$$

[三次元並進]

- ・ $l_x \times l_y \times l_z$ の箱中の並進運動
分配関数

x, y, z 方向の並進運動は独立

$$Q_{trans}^{3D} = Q_{trans}^{1D}(x) Q_{trans}^{1D}(y) Q_{trans}^{1D}(z) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} l_x l_y l_z \quad (7.9)$$

単位体積あたりの分配関数

$$Q_{trans}^\circ = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (7.10)$$

[相対並進(三次元)]

- ・ $m \rightarrow \mu$ (換算質量)

$$Q_{trans}^\circ = \left(\frac{2\pi \mu kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (7.11)$$