

7 化学平衡と分配関数

7.1 化学平衡

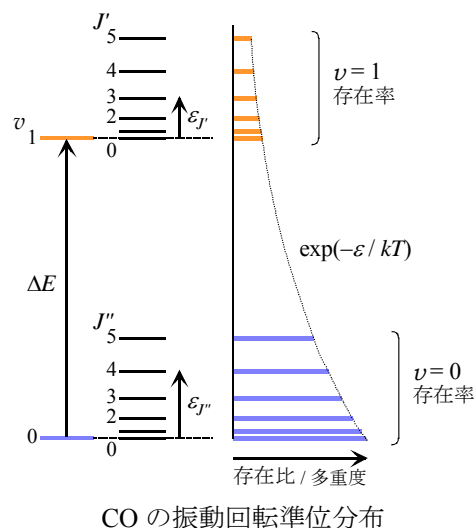
状態 i の存在確率 (ボルツマン分布)

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

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; $q'_{\text{rot}}, q''_{\text{rot}}$ を使うと

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

[化学平衡定数]

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

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

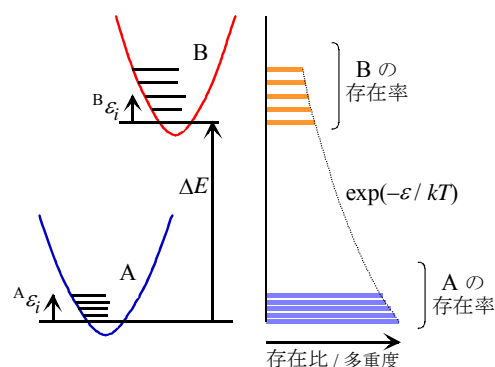
分配関数 Q_A, Q_B を A, B それぞれの基底状態から計算すると

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

- 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 *etc.* が独立 ($\varepsilon = \varepsilon_{\text{vib}} + \varepsilon_{\text{rot}} + \dots$) なら
 分子全体の分配関数

$$q = q_{\text{elec}} q_{\text{trans}} q_{\text{vib}} q_{\text{rot}} \quad (7.2)$$

$q_{\text{elec}}, q_{\text{trans}}, q_{\text{vib}}, q_{\text{rot}}$:
 順に, 電子状態, 並進, 振動, 回転の分配関数



分子内準位分布と化学平衡

7.2 振動分配関数

エネルギー準位

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

分配関数 (1 つの振動)

$$q_{\text{vib}}^{(1)} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\nu h \nu}{kT}\right) \dots \text{等比級数}$$

$$q_{\text{vib}}^{(1)} = \left[1 - \exp\left(-\frac{h \nu}{kT}\right)\right]^{-1} \quad (7.4)$$

cf.) 古典極限 ($h \nu \ll kT$) : 和 \rightarrow 積分
状態密度 (単位エネルギーあたりの状態の数)

$$\rho_{\text{vib-cl}}^{(1)} = \frac{d\nu}{d\varepsilon_\nu} = \frac{1}{h \nu}$$

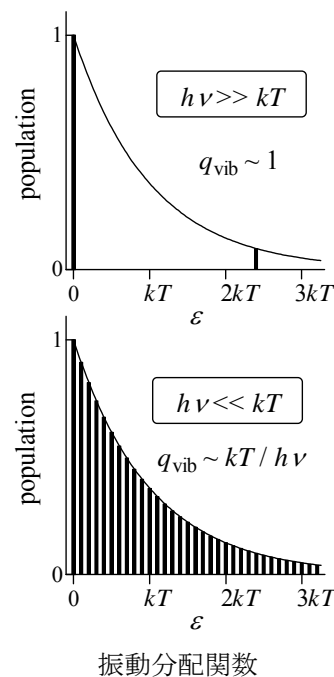
古典分配関数

$$q_{\text{vib-cl}}^{(1)} = \int_0^{\infty} \rho_{\text{vib-cl}}^{(1)} \exp\left(-\frac{\varepsilon_\nu}{kT}\right) d\varepsilon_\nu = \frac{kT}{h \nu} \quad (7.4cl)$$

* 分配関数 \sim 温度 T における、実効的な状態の数 (kT 以下にある状態の数)
 \sim 分子の存在しやすさ

分配関数 (分子の n_ν 個の振動)

$$q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{n_\nu} \left[1 - \exp\left(-\frac{h \nu_i}{kT}\right)\right]^{-1} \quad (7.5)$$



7.3 回転分配関数

[直線分子]

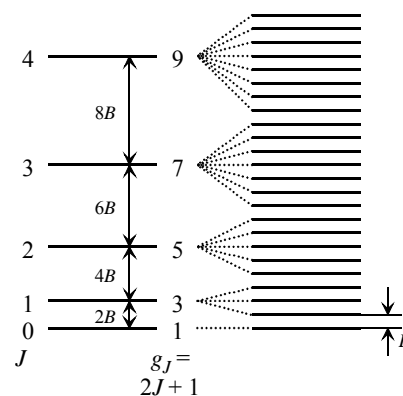
古典近似 : 状態密度

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

分配関数

$$q_{\text{rot}}^{2D} = \int_0^{\infty} \rho_{\text{rot}}^{2D} \exp\left(-\frac{\varepsilon_J}{kT}\right) d\varepsilon_J = \frac{kT}{\sigma B} \quad (7.6)$$

σ : 回転対称数
= 2 ($\text{H}_2, \text{N}_2, \text{CO}_2$)
= 1 ($\text{HCl}, \text{N}_2\text{O}$)

二次元回転の状態密度 $\sim 1/B$

[非直線分子]

$$q_{\text{rot}}^{3D} = \frac{n_{\text{isom}} \pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{kT}{A} \frac{kT}{B} \frac{kT}{C}\right)^{1/2} \quad (7.7)$$

σ : 回転対称数
= 2 ($\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_2$)
= 3 (NH_3)
:
 n_{isom} : (光学)異性体の数

問題 7.1

C_2 分子 ($\sigma=2$) 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 $K = \frac{[C_2(a)]_e}{[C_2(X)]_e}$ を求めよ。

* $q_{elec} = g_{elec}$ である。

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

$$\varepsilon_n = \frac{h^2 n^2}{8ml^2}, n = 1, 2, 3, \dots \quad (7.8)$$

分配関数

$$q_{\text{trans}}^{\text{1D}} = \int_0^\infty \rho_{\text{trans}}^{\text{1D}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) d\varepsilon_n = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} l \quad (7.9)$$

[三次元並進]

・ $l_x \times l_y \times l_z$ の箱中の分子 (質量 m) の並進運動
分配関数

x, y, z 方向の並進運動は独立

$$q_{\text{trans}}^{\text{3D}} = q_{\text{trans}}^{\text{1D}}(x)q_{\text{trans}}^{\text{1D}}(y)q_{\text{trans}}^{\text{1D}}(z) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} l_x l_y l_z \quad (7.10)$$

単位体積あたりの分配関数 (q_{trans}° の『°』は単位体積あたりを表す)

$$q_{\text{trans}}^\circ = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (7.11)$$

[相対並進(三次元)]

・ $m \rightarrow \mu$ (換算質量)

$$q_{\text{trans}}^\circ = \left(\frac{2\pi \mu kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (7.12)$$