

# 反応システムと素過程の物理化学

東京大学工学部 三好明

## 0. 序論

- ・ 着火は統計的な現象か?
  - 図 0.1: 自着火現象は極めて再現性のよい現象
- ・ 化学反応の速度はアレニウス式で表現できるか?
  - 図 0.2: 着火遅れ時間 ( $\propto 1/\text{反応速度}$ ) はアレニウス式では表現できない

## 1. 連鎖反応と反応素過程

**ex** 水素燃焼の反応式  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

- ・ 反応素過程ではない
  - 一回の衝突での結合の組換を表していない (×3 粒子衝突)
- ・ 反応速度  $r$  は  $r = k[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]$  に従わない



### [反応素過程]

- ・ 一回の分子(原子)衝突で起こる化学反応(結合組換)の最小単位
- ・ 反応速度式に従う

### [反応速度式]

反応素過程  $m\text{A} + n\text{B} + \dots \rightarrow i\text{X} + j\text{Y} + \dots$  の反応速度

$$r = -\frac{1}{m} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{1}{i} \frac{d[\text{X}]}{dt} = \frac{1}{j} \frac{d[\text{Y}]}{dt} = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n \dots \quad (1.1)$$

A の濃度 反応速度定数: 濃度に依存しない [温度(圧力)に依存]

**ex** 一次反応  $\text{A} \xrightarrow{k} \text{B}$

速度式 (微分方程式):  $-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]$   $t=0$  における  $[\text{A}]$

積分形速度式 (解):  $[\text{A}] = [\text{A}]_0 \exp(-kt)$

### 演習 1.1

反応  $2\text{A} \xrightarrow{k} \text{B}$  の  $[\text{A}]$  に関する速度式を書き、解を求めよ (初期条件:  $t=0$  で  $[\text{A}] = [\text{A}]_0$ ).

$$\text{速度式 } -\frac{1}{2} \frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^2 \rightarrow \text{変形 } -\frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]^2} = 2k dt \text{ (変数分離形)} \rightarrow \text{両辺を積分 } \frac{1}{[\text{A}]} = 2kt + C$$

$$\text{初期条件から } C = \frac{1}{[\text{A}]_0}. \text{ よって } \frac{1}{[\text{A}]} = 2kt + \frac{1}{[\text{A}]_0} \text{ または } [\text{A}] = \frac{[\text{A}]_0}{2k[\text{A}]_0 t + 1}$$

### 演習 1.2

600 K で反応  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  による HI の初期生成速度を  $\text{H}_2, \text{I}_2$  濃度を変えて測定すると以下のようなになった. この反応は素反応過程であるかどうか考えよ.

実験 #	$[\text{H}_2]$ / mol m <sup>-3</sup>	$[\text{I}_2]$ / mol m <sup>-3</sup>	$d[\text{HI}]/dt _{t=0}$ / mol m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
#1	0.72	0.51	0.175
#2	0.72	1.02	0.350
#3	1.44	1.02	0.700

#1 と #2 から  $d[\text{HI}]/dt \propto [\text{I}_2]$ . #2 と #3 から  $d[\text{HI}]/dt \propto [\text{H}_2]$ .  $\rightarrow r \propto [\text{H}_2][\text{I}_2] \rightarrow$  素過程の可能性はある

## [アレニウス式]

反応速度定数  $k$  の温度依存性

前指数因子  $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$  活性化エネルギー アレニウス式 (1.2)

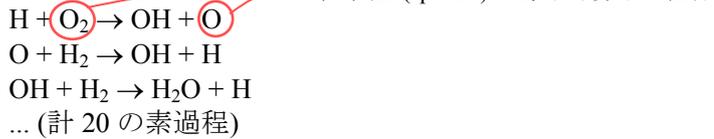
$$k = AT^b \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{修正アレニウス式} \quad (1.3)$$

(R: モル気体定数, T: 絶対温度)

## [反応機構]

・ 現象を記述する素過程の集合(システム) → (原理的には) いかなる条件の現象も再現できる

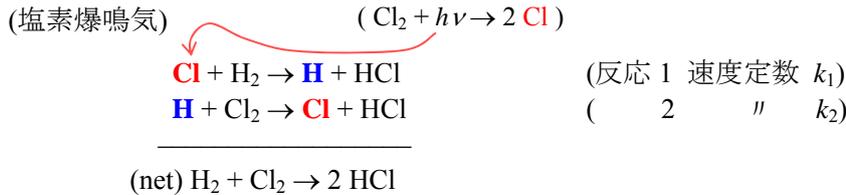
## ex 水素燃焼



## [反応速度論]

・ 現象を反応機構で表すための方法論  
(= 連立常微分方程式の応用)

## 2. 直連鎖反応

[Cl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 混合気体]

いったん連鎖担体 (Cl or H) ができると連鎖的に進行  
微分方程式

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Cl}]}{dt} &= -k_1[\text{H}_2][\text{Cl}] + k_2[\text{Cl}_2][\text{H}] \\ \frac{d[\text{H}]}{dt} &= k_1[\text{H}_2][\text{Cl}] - k_2[\text{Cl}_2][\text{H}] \end{aligned}$$

$x = [\text{Cl}], y = [\text{H}], r_1 = k_1[\text{H}_2], r_2 = k_2[\text{Cl}_2]$  とおくと ( $[\text{Cl}_2], [\text{H}_2]$ : 定数)

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= -r_1x + r_2y \\ \frac{dy}{dt} &= r_1x - r_2y \end{aligned}$$

あるいは

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{A}\mathbf{x}. \quad \text{ただし } \mathbf{x} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} -r_1 & r_2 \\ r_1 & -r_2 \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

[解法]  $\mathbf{A}$  の固有値を  $\lambda_1, \lambda_2$  対応する固有ベクトルを  $\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2$ ,  $\mathbf{S} = (\mathbf{s}_1 \ \mathbf{s}_2)$  とすると一般解は

$$\mathbf{x} = \mathbf{S} \begin{pmatrix} a_1 e^{\lambda_1 t} \\ a_2 e^{\lambda_2 t} \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

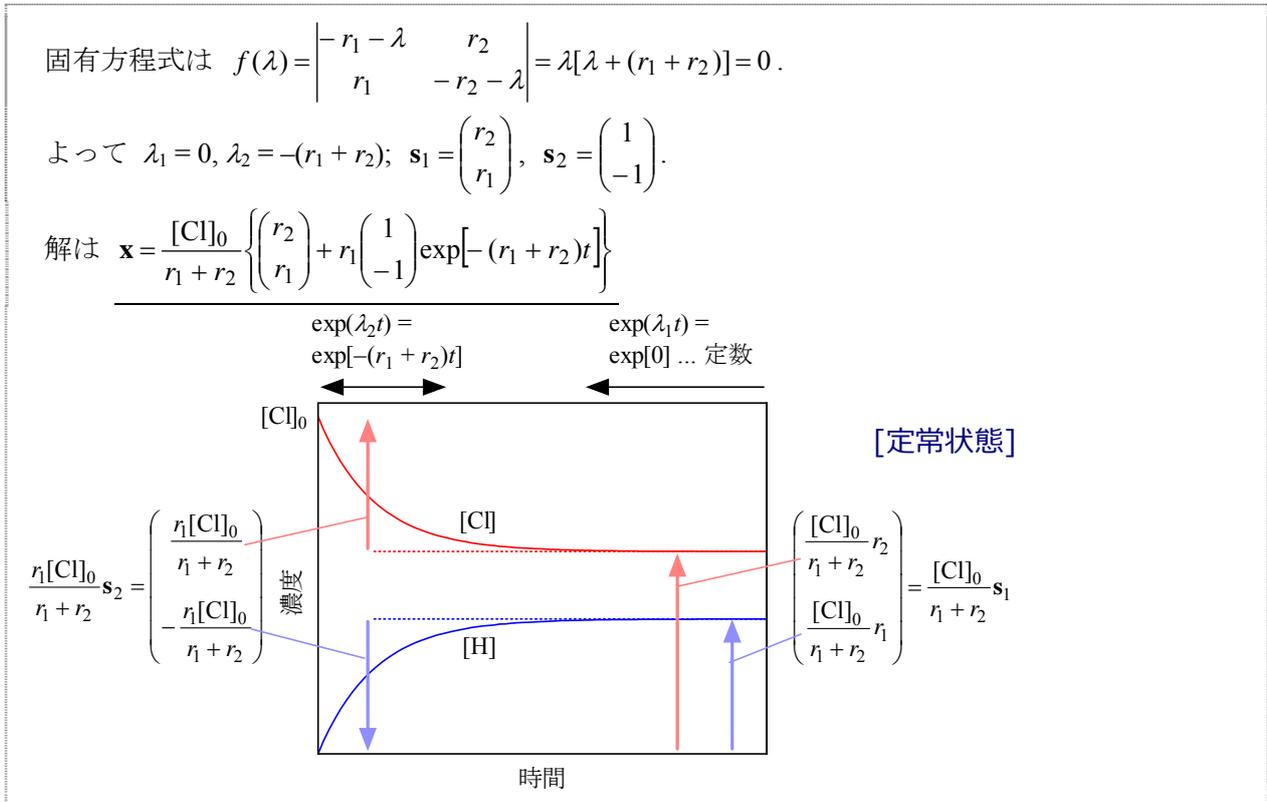
$a_1, a_2$  は初期条件から求める:  $\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{x}_0$  (連立方程式 ... 逆行列を計算しなくてもよい)

**hint** 固有値は固有方程式  $|\mathbf{A} - \lambda\mathbf{E}| = 0$  の根. 固有ベクトル  $\mathbf{s}_i$  は定義式  $\mathbf{A}\mathbf{s}_i = \lambda_i\mathbf{s}_i$  から求める.

**hint** 2×2 行列式:  $\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad - bc$

演習 2.1

初期条件  $\mathbf{x}_0 = \begin{pmatrix} [\text{Cl}]_0 \\ 0 \end{pmatrix}$  について微分方程式 (2.1) を解き、解の様子を図示せよ。



[定常状態]

・ 時間  $\gg 1/\lambda_2$  の項は定常状態を表している

[熱着火]

・  $\text{H}_2\text{-Cl}_2$  混合気は発熱により反応を加速 (cf. アレニウス式) し着火する

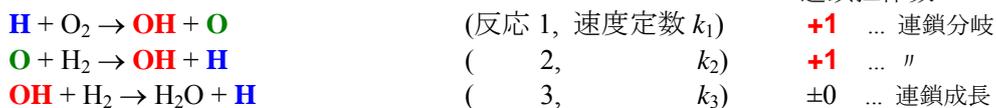
〈レポート課題 1〉

温度 298 K, 圧力 100 kPa,  $\text{Cl}_2:\text{H}_2 = 1:1$  混合気に閃光を照射して  $t = 0$  で  $x(\text{Cl})_0$  [全気体中のモル分率] = 1 ppm ( $1 \times 10^{-6}$ ) の Cl 原子を生成した。表 1.1 の反応速度定数から、定常状態における Cl および H 原子濃度  $[\text{Cl}], [\text{H}]$  を計算せよ (単位:  $\text{mol m}^{-3}$ )。

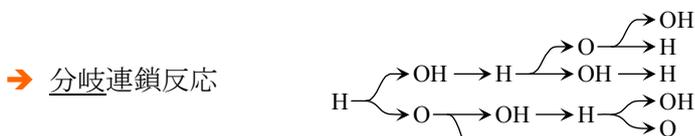
3. 分岐連鎖反応

[ $\text{H}_2\text{-O}_2$  混合気体]

(水素爆鳴気)



いったん連鎖担体 (H, O, OH) ができると、連鎖担体は自己増殖

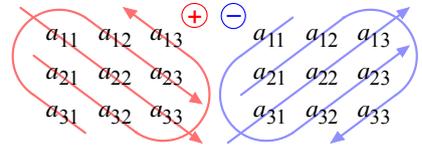


cf.) 直連鎖反応  $\text{Cl} \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{H}$

$r_1 = k_1[\text{O}_2]$ ,  $r_2 = k_2[\text{H}_2]$ ,  $r_3 = k_3[\text{H}_2]$  ( $[\text{O}_2]$ ,  $[\text{H}_2]$ : 定数) とおくと微分方程式は

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{A}\mathbf{x} \quad \text{ただし} \quad \mathbf{x} = \begin{pmatrix} [\text{H}] \\ [\text{O}] \\ [\text{OH}] \end{pmatrix}, \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} -r_1 & r_2 & r_3 \\ r_1 & -r_2 & 0 \\ r_1 & r_2 & -r_3 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

**hint** 3×3 行列式:  $\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22}a_{33} + a_{21}a_{32}a_{13} + a_{31}a_{12}a_{23} - a_{11}a_{32}a_{23} - a_{21}a_{12}a_{33} - a_{31}a_{22}a_{13}$



演習 3.1

(3.1) の  $\mathbf{A}$  の固有方程式を書き,  $\mathbf{A}$  が正の固有値を持つことを示せ. **hint**  $r_1, r_2, r_3 > 0$

固有方程式:  $f(\lambda) = - \begin{vmatrix} -r_1 - \lambda & r_2 & r_3 \\ r_1 & -r_2 - \lambda & 0 \\ r_1 & r_2 & -r_3 - \lambda \end{vmatrix}$

$= \lambda^3 + (r_1 + r_2 + r_3)\lambda^2 + r_2r_3\lambda - 2r_1r_2r_3 = 0$

i)  $f(0) = -2r_1r_2r_3 < 0$

ii)  $\lambda > 0$  で  $f(\lambda)$  は単調増加 ( $\leftarrow \lambda^3, \lambda^2, \lambda$  の係数すべて正)  
よって  $f(\lambda) = 0$  は正の根を持つ.

[連鎖着火]

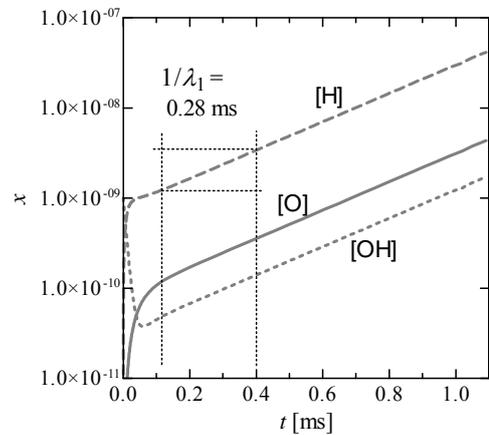
一般解:  $\mathbf{x} = \mathbf{S} \begin{pmatrix} a_1 e^{\lambda_1 t} \\ a_2 e^{\lambda_2 t} \\ a_3 e^{\lambda_3 t} \end{pmatrix}$

- ・  $\lambda_i < 0$ : 減衰項
- ・  $\lambda_i = 0$ : 定常状態項
- ・  $\lambda_i > 0$ : 発散項
- ・ 最大固有値が  $> 0 \rightarrow$  ラジカルは自己増殖して連鎖着火に至る

**ex** 1000 K, 1013.25 Pa (0.01 atm),  $\text{H}_2:\text{O}_2 = 2:1$ ,  $x(\text{OH})_0 = 1 \times 10^{-9}$  (図 1.1)

$\lambda_{\max} = \lambda_1 = 3.63 \times 10^3 \text{ s}^{-1} \rightarrow \tau_1 = 0.28 \text{ ms}$

$\mathbf{s}_1 = \begin{pmatrix} 0.994 \\ 0.104 \\ 0.041 \end{pmatrix} \propto \begin{pmatrix} [\text{H}] \\ [\text{O}] \\ [\text{OH}] \end{pmatrix}$



<レポート課題 2>

1000 K, 1013.25 Pa (0.01 atm),  $\text{H}_2:\text{O}_2 = 2:1$  混合気について、表 1.2 の  $k_1 \sim k_3$  [(4) は不要] を用いて、(3.1) 式の  $\mathbf{A}$  の 3 つの固有値と固有ベクトルを octave など\* を用いて数値的に計算せよ。

\* octave については [http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/public/octave/octave\\_index.html.ja](http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/public/octave/octave_index.html.ja) を参照。  
他に使い慣れたツール (MATLAB, Mathematica など) があるなら、それを用いてよい。

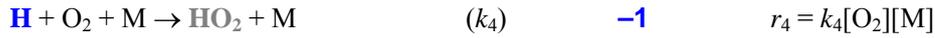
4. 自着火限界

$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	( $k_1$ )	<b>+1</b>	$r_1 = k_1[\text{O}_2]$
$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	( $k_2$ )	<b>+1</b>	$r_2 = k_2[\text{H}_2]$
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	( $k_3$ )	<b>±0</b>	$r_3 = k_3[\text{H}_2]$

連鎖担体数

反応 (1)~(3) : 常に  $\lambda_{\max} > 0$  しかし  $\text{H}_2\text{-O}_2$  には自着火限界 (図 4.1)

反応 (4) を追加



M: すべての気体 (=  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ )

(1) と (4) の比  $\rightarrow$  連鎖担体は増殖 or 減少

$$\text{係数行列: } \mathbf{A} = \begin{pmatrix} -r_1 - r_4 & r_2 & r_3 \\ r_1 & -r_2 & 0 \\ r_1 & r_2 & -r_3 \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

#### 演習 4.1

反応 (4) を加えた (4.1) の  $\mathbf{A}$  の固有方程式を書き  $\lambda_{\max}$  が 正, 0, 負 になる条件を求めよ.

$$\text{固有方程式 } f(\lambda) = \begin{vmatrix} -r_1 - r_4 - \lambda & r_2 & r_3 \\ r_1 & -r_2 - \lambda & 0 \\ r_1 & r_2 & -r_3 - \lambda \end{vmatrix}$$

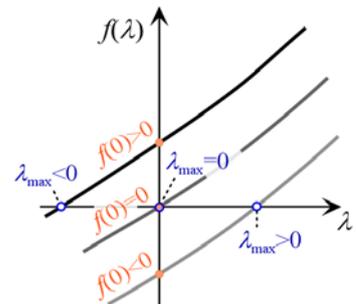
$$= \lambda^3 + (r_1 + r_2 + r_3 + r_4)\lambda^2 + (r_2r_3 + r_3r_4 + r_4r_2)\lambda + r_2r_3(r_4 - 2r_1) = 0$$

・  $\lambda > 0$  で  $f(\lambda)$  は単調増加なので:

$r_4 > 2r_1$ :  $f(0) > 0$  で  $\lambda_{\max} < 0$   $\rightarrow$  減衰項のみ

$r_4 = 2r_1$ :  $f(0) = 0$  で  $\lambda_{\max} = 0$   $\rightarrow$  定常項

$r_4 < 2r_1$ :  $f(0) < 0$  で  $\lambda_{\max} > 0$   $\rightarrow$  発散 (着火)



・ 自着火限界  $\leftrightarrow \lambda_{\max} = 0$

#### [酸素-水素自着火限界]

・ 図 4.1 ... 伝統的には「爆発限界」とも呼ばれる.

第二限界:

・ 反応(1)と(4)の競合

・  $r_4 = 2r_1 \rightarrow k_4[\text{O}_2][\text{M}] = 2k_1[\text{O}_2] \rightarrow k_4[\text{M}] = 2k_1$

第一限界:

・ 活性種 (H, O, OH) の容器壁での失活

第三限界:

・  $\text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$  の反応 + 自己加熱

#### 演習 4.2

表 1.2 の反応速度定数を用い、自着火第二限界圧力 (単位: Pa) を  $T = 750, 800, 850$  K で計算せよ.  
( $R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} [\text{Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$ )

**hint**  $k_4[\text{M}] = 2k_1$ ,  $[\text{M}] = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$ ,  $k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$ ,  $k_4 = A_4 T^{b_4}$  から  $p = f(T)$  の形の式を得る.

$$p = \frac{2RA_1}{A_4} T^{1-b_4} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) = 9.59 \times 10^2 T^{1.8} \exp(-7470/T)$$

$$T = 750 \text{ K} : p = 6.8 \times 10^3 \text{ Pa} \quad (6.8 \text{ kPa})$$

$$T = 800 \text{ K} : p = 1.42 \times 10^4 \text{ Pa} \quad (14.2 \text{ kPa})$$

$$T = 850 \text{ K} : p = 2.74 \times 10^4 \text{ Pa} \quad (27.4 \text{ kPa})$$

---

 <レポート課題 3>
 

---

演習 4.2 で計算した 800 K における自着火限界圧力より低圧側 (自着火領域) と, 高圧側 (自着火しない領域) のそれぞれ 1 点において (4.1) 式の  $\mathbf{A}$  の 3 つの固有値を数値的に計算せよ. (octave などを用いよ)

---

 <レポート課題 4>
 

---

酸素-水素混合気の自着火第一限界は, 容器壁における連鎖担体の一次失活反応,



を考慮することで説明される. 第一限界付近では反応 (4) の寄与は無視できるため, 係数行列  $\mathbf{A}$  は以下ようになる.

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -r_1 - k_w & r_2 & r_3 \\ r_1 & -r_2 - k_w & 0 \\ r_1 & r_2 & -r_3 - k_w \end{pmatrix}$$

[1] 上の  $\mathbf{A}$  の固有方程式を導き, 自着火第一限界の条件 (最大固有値が 0 となる条件) を書け.

[2] 790 K における第一限界の圧力は 0.50 kPa である. この温度と圧力における  $k_w$  の値を推定せよ.

## 5. 化学反応と熱力学

### [断熱火炎温度]

・断熱火炎温度 = 定圧・断熱火炎の温度 = 定圧・断熱 ( $H, p$  一定) 平衡状態の温度

---

#### 演習 5.1

---

標準圧力 (101.325 kPa), 温度 298 K における反応  $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  のエンタルピー変化は  $\Delta H^\circ = -242 \text{ kJ mol}^{-1}$  である.

[1] 298 K の物質比  $\text{H}_2:\text{O}_2 = 2:1$  混合気の定圧火炎温度  $T_b$  を, 水蒸気のもル定圧熱容量  $C_{p,m}^\circ = 33.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (298 K) から推定せよ.

[2]  $C_{p,m}^\circ$  の温度依存性を考慮すると  $T_b$  は 発熱量  $(-\Delta H^\circ) = \int_{298}^{T_b} C_{p,m}^\circ dT = H_m^\circ(T_b) - H_m^\circ(298)$  で求められる. 図 5.1 の  $H_m^\circ(T) - H_m^\circ(298)$  から  $T_b$  を求めよ.

[3] 3500 K において水素の燃焼反応の圧平衡定数は  $\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2) \cdot [p(\text{O}_2)]^{1/2}} = 0.522 \text{ kPa}^{-1/2}$  である.

$\text{H}_2:\text{O}_2 = 2:1$  混合気が 3500 K の平衡状態になったとき  $p(\text{H}_2\text{O}) = 57.8 \text{ kPa}$  であった. 他の化学種は存在しないとして  $p(\text{H}_2), p(\text{O}_2)$  および全圧を求めよ.

$$[1] \Delta T = 242 \times 1000 / 33.6 = 7202, \quad T_b = 298 + 7202 = \underline{7500 \text{ K}}$$

$$[2] H_m^\circ(T) - H_m^\circ(298) = 242 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ となる温度} \rightarrow \underline{\sim 5000 \text{ K}}$$

$$[3] x = p(\text{O}_2) \text{ とすると } p(\text{H}_2) = 2x, \text{ よって } \frac{57.8}{2x \cdot x^{1/2}} = 0.522 \rightarrow x^{3/2} = \frac{57.8}{2 \cdot 0.522} \rightarrow x = 14.5$$

$$\text{よって } p(\text{H}_2) = \underline{29.0 \text{ kPa}}, p(\text{O}_2) = \underline{14.5 \text{ kPa}}, \text{ 全圧} = 57.8 + 29.0 + 14.5 = \underline{101.3 \text{ kPa}}$$

・平衡状態で  $\text{H}_2, \text{O}_2$  も存在

・( $\text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$  のみの) 平衡組成の  $H$  (図 5.1: equil. mix.)  $\rightarrow$  断熱定圧平衡 ( $H, p$  一定) 温度  $\sim 3500 \text{ K}$

・すべての化学種  $\rightarrow$  断熱火炎温度 = **3075 K** (表 5.1; OH, H, O も存在)

### [実用熱力学関数]

・温度変化や, 逆反応の反応速度定数 の計算に必要

・NASA 多項式: 7 係数(または 9 係数)の多項式近似 (表 5.2)

### [平衡定数]

・反応  $\text{A} + \text{B} + \dots \leftrightarrow \text{X} + \text{Y} + \dots$  について

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (5.1)$$

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \quad (5.2)$$

ここで  $K$  は平衡定数

$$K = \frac{\frac{p(X)}{p^\circ} \frac{p(Y)}{p^\circ} \dots}{\frac{p(A)}{p^\circ} \frac{p(B)}{p^\circ} \dots} \quad (5.3)$$

$p^\circ$  は標準圧力

伝統的には  $p^\circ = 1 \text{ atm} \equiv 101,325 \text{ Pa}$

IUPAC では  $p^\circ = 1 \text{ bar} \equiv 10^5 \text{ Pa}$

$\Delta H^\circ$  は反応の標準エンタルピー変化 (反応エンタルピー)

$$\Delta H^\circ = [H^\circ(X) + H^\circ(Y) + \dots] - [H^\circ(A) + H^\circ(B) + \dots] \quad (5.4)$$

$\Delta S^\circ$  は反応の標準エントロピー変化

$$\Delta S^\circ = [S^\circ(X) + S^\circ(Y) + \dots] - [S^\circ(A) + S^\circ(B) + \dots] \quad (5.5)$$

濃度平衡定数 (... 反応速度定数には濃度の単位を使う) は状態方程式から  $\frac{p}{p^\circ} = c \frac{RT}{p^\circ}$  なので

$$K_c = \frac{c(X)c(Y)\dots}{c(A)c(B)\dots} = K \left(\frac{RT}{p^\circ}\right)^{-\Delta n} \quad (5.6)$$

ここで  $\Delta n$  は反応の分子数変化である。

#### [逆反応の反応速度定数]

・ 反応  $A + B + \dots \rightarrow X + Y + \dots$  の速度定数  $k$  と逆反応  $X + Y + \dots \rightarrow A + B + \dots$  の速度定数  $k_{\text{rev}}$

$$\frac{k}{k_{\text{rev}}} = K_c \quad (5.7)$$

#### 演習 5.2

[1] 以下の熱力学データを用いて、1000 K における反応  $\text{H}_2\text{O} + \text{H} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$  の濃度平衡定数

$$K_p = \frac{p(\text{H}_2)p(\text{OH})}{p(\text{H}_2\text{O})p(\text{H})} \quad K_c = \frac{c(\text{H}_2)c(\text{OH})}{c(\text{H}_2\text{O})c(\text{H})} \quad \text{を求めよ.}$$

( $T = 1000 \text{ K}$ )	$H^\circ / RT$	$S^\circ / R$
$\text{H}_2\text{O}$	-26.0	28.0
$\text{H}$	28.0	16.8
$\text{H}_2$	2.5	20.0
$\text{OH}$	7.0	26.4

[2] 1000 K における反応速度定数,  $k = 3.2 \times 10^3 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  から逆反応 ( $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ ) の反応速度定数  $k_{\text{rev}}$  を求めよ.

$$[1] \Delta H^\circ / RT = [2.5 + 7.0] - [-26.0 + 28.0] = 7.5, \quad \Delta S^\circ / R = [20.0 + 26.4] - [28.0 + 16.8] = 1.6$$

$$K = \exp(-7.5 + 1.6) = 2.7 \times 10^{-3}$$

$$[2] \Delta n = 0 \text{ であるので } K_c = K. \quad (5.7) \text{ から } k_{\text{rev}} = k / K_c = 3.2 \times 10^3 / 2.7 \times 10^{-3} = 1.2 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

## 6. 分子統計熱力学

分子構造, 分子振動, 電子状態などと熱力学関数は直接的な関係を持つ → 分子統計熱力学

### [定圧熱容量]

$$\begin{aligned} \frac{C_{p,m}^\circ}{R} &= 1 \dots \frac{C_{p,m}^\circ - C_{V,m}^\circ}{R} \quad (\text{マイヤーの法則}) \\ &+ \frac{3}{2} \dots 3 \text{次元並進} \\ &+ \frac{3}{2} \dots 3 \text{次元回転} \quad \text{または} \quad \frac{2}{2} \dots 2 \text{次元回転 (直線分子)} \\ &+ \text{振動の寄与} \end{aligned}$$

- 振動の寄与のみ温度依存  $\rightarrow 0 (T \rightarrow 0), \rightarrow N_v (T \rightarrow \infty)$  [図 6.1]  
ここで振動子の数  $N_v = 3n_{\text{atom}} - 6$  (非直線分子) または  $3n_{\text{atom}} - 5$  (直線分子)
- 振動の波数を  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$  とすると一つの振動の寄与は

$$\frac{C_{\text{vib}}^\circ}{R} = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (6.1)$$

ここで

$$x = \frac{hc_0 \tilde{\nu}}{k_B T} = \frac{\tilde{\nu}}{0.69503 \times T} \quad (6.2)$$

$h$ : プランク定数,  $c_0$ : 真空中の光速,  $k_B$ : ボルツマン定数

### 演習 6.1

- [1] ブタン ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) の  $\frac{C_{p,m}^\circ}{R}$  の  $T \rightarrow 0, T \rightarrow \infty$  の極限值を推定せよ.
- [2]  $\text{N}_2$  の振動周波数を  $\nu$  とすると  $h\nu/k_B = 3354 \text{ K}$  である.  $T = 1000 \text{ K}, 3000 \text{ K}$  における  $\text{N}_2$  の  $\frac{C_{p,m}^\circ}{R}$  を求めよ.

- [1]  $T \rightarrow 0$  で  $C_{p,m}^\circ/R = 1 + 1.5 + 1.5 = 4$   
 $N_v = 3 \times 14 - 6 = 36$  だから  $T \rightarrow \infty$  で  $C_{p,m}^\circ/R = 4 + 36 = 40$
- [2]  $T = 1000 \text{ K}$  で:  $x = 3354/1000 = 3.354, C_{\text{vib}}^\circ/R = 0.422, C_{p,m}^\circ/R = 3.5 + 0.422 = 3.922$   
 $T = 3000 \text{ K}$  で:  $x = 3354/3000 = 1.118, C_{\text{vib}}^\circ/R = 0.902, C_{p,m}^\circ/R = 3.5 + 0.902 = 4.402$

### [エントロピー]

- エントロピーは並進, 回転, 振動, 電子状態の寄与からなる.

$$S_m^\circ = S_{\text{trans}}^\circ + S_{\text{rot}}^\circ + S_{\text{vib}}^\circ + S_{\text{elec}}^\circ \quad (6.3)$$

それぞれの寄与 (da = diatomic 二原子分子の場合)

$$\frac{S_{\text{trans}}^\circ}{R} = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{\text{amu}} + \frac{5}{2} \ln \frac{T}{\text{K}} - \ln \frac{p}{\text{bar}} - 1.1517 \quad (6.4)$$

$$\frac{S_{\text{rot}}^{\text{da}}}{R} = 1 + \ln \frac{T}{\text{K}} - \ln \frac{\tilde{B}}{\text{cm}^{-1}} - \ln \sigma - 0.3638 \quad (6.5)$$

$$\frac{S_{\text{vib}}^{\text{da}}}{R} = \frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) \quad (6.6)$$

$$\frac{S_{\text{elec}}^\circ}{R} = \ln g_{\text{elec}} \quad (6.7)$$

(6.5) の  $\sigma = 2$  (等核二原子分子), 1 (異核二原子分子)

## 演習 6.2

[1] 298.15K, 1 bar ( $\equiv 10^5$  Pa) における理想気体 Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> のモルエントロピーを計算せよ。振動の寄与は無視してよい。並進と回転の寄与はその割合も求めよ。

原子の質量:  $m_N = 14.01$ ,  $m_O = 16.00$ ,  $m_{Ar} = 39.95$  [amu]

回転定数: N<sub>2</sub>:  $\tilde{B} = 1.990$  cm<sup>-1</sup>, O<sub>2</sub>:  $\tilde{B} = 1.438$  cm<sup>-1</sup>

**hint** 酸素分子の基底状態は三重項

$R = 8.31446$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>

[2] 計算されたエントロピーを以下の文献値 (アトキンス 8 版の表 2.7) と比較せよ。

${}^m S_{298.15}^\circ(\text{Ar}) = 154.84$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>

${}^m S_{298.15}^\circ(\text{N}_2) = 191.61$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>

${}^m S_{298.15}^\circ(\text{O}_2) = 205.14$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>

[1] Ar:  $S_m^\circ/R = 1.5\ln(39.95) + 2.5\ln(298.15) - 1.1517 = 18.62373$ ,  $S_m^\circ = 154.85$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.

N<sub>2</sub>:  $S_m^\circ/R = 1.5\ln(28.02) + 2.5\ln(298.15) - 1.1517 + 1 + \ln(298.15) - \ln(1.99) - \ln 2 - 0.3638 = 18.09167 + 4.95251 = 23.04418$ ,  $S_m^\circ = 191.60$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.

O<sub>2</sub>:  $S_m^\circ/R = 1.5\ln(32.00) + 2.5\ln(298.15) - 1.1517 + 1 + \ln(298.15) - \ln(1.438) - \ln 2 - 0.3638 + \ln(3) = 18.29090 + 5.27740 + 1.09861 = 24.66691$ ,  $S_m^\circ = 205.09$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.

	$S_{\text{trans}}^\circ / R$	$S_{\text{rot}} / R$	$S_{\text{elec}} / R$	total	$S_m^\circ$	文献値	差
	[kJ K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]						
Ar	18.6237 (100%)			18.6237	154.85	154.84	+0.01
N <sub>2</sub>	18.0917 (78.5%)	4.9525 (21.5%)		23.0442	191.60	191.61	-0.01
O <sub>2</sub>	18.2909 (74.2%)	5.2774 (21.4%)	1.0986 (4.5%)	24.6669	205.09	205.14	-0.05

[2] 精密な値との差は Ar: +0.01, N<sub>2</sub>: -0.01, O<sub>2</sub>: -0.05 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> と非常に小さい。

## 7. 遷移状態と反応速度定数

アレニウス式

前指数因子  $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$  活性化エネルギー (1.2)

## [反応障壁]

・ 活性化エネルギー  $\approx$  エネルギー障壁の高さ

**ex** 表 1.1 (1)  $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HCl}$  の  $E_a = 2300R \approx 19$  kJ mol<sup>-1</sup> (図 7.1)

・ 反応速度  $\propto$  障壁を越えるエネルギーの衝突の数

・ 表 1.1 (2)  $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl} + \text{HCl}$  の  $E_a = 416R \approx 3.5$  kJ mol<sup>-1</sup>  $\rightarrow k_2 \gg k_1$

## [前指数因子]

衝突理論的考察

・ 気相二分子反応では  $A \leq$  衝突密度 ( $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ )/ $N_A \approx 10^8 - 10^9$  ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) [ $10^{14} - 10^{15}$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ )]

「頻度因子」と呼ばれることもある

・ 衝突密度/ $N_A$  より小さくなるのは立体障害や遷移状態の構造による

## [ポテンシャルエネルギー超曲面]

・ 化学反応には分子内の多数の座標が関与

**ex** 最も簡単な二分子反応 (1) [3 原子が関与] でも座標は 3 つ (図 7.2)

・ (非直線)  $n$  原子系では  $3n - 6$  の座標が関与 (ブタン C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> では  $3 \times 14 - 6 = 36$  座標)

・ 多次元空間のエネルギー超曲面の形状、特に「峠(鞍点)」の形状が反応速度を決める (図 7.3)

- ・ 峠の高さ (障壁の高さ) が同じでも
  - ・ 峠が狭い [図 7.3(a)] と 反応は起こりにくい → 前指数因子  $A$  小
  - ・ 峠が広い [図 7.3(b)] と 反応は起こりやすい → 前指数因子  $A$  大

### [遷移状態理論]

- ・ 峠付近 (≡ 遷移状態) の統計力学的な特徴 (熱力学関数) を用いて反応速度を書き表す

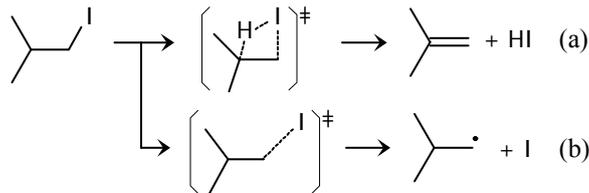
$$\begin{aligned}
 k &= \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \\
 &= \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (7.1)
 \end{aligned}$$

$\Delta G^\ddagger$  ( $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ): 活性化ギブズエネルギー (活性化エンタルピー, 活性化エントロピー)  
 = 遷移状態と反応物のギブズエネルギー (エンタルピー, エントロピー) の差

- ・ 遷移状態の  $3n-6$  個の座標のうち 1 つだけが反応座標を表す
- ・ 他の分子内運動は熱力学関数で表現できる

### 演習 7.1

ヨウ化イソブチル ( $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$ ) の熱分解には HI 脱離 (a) と C-I 開裂 (b) の 2 つの経路があり, 活性化エンタルピーは (a) の方が低い [ $\Delta H_a^\ddagger - \Delta H_b^\ddagger = -6.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ]. しかし 1000 K における反応速度定数は (b) の方が大きい [ $k_a/k_b = 0.163$ ]. (a), (b) の速度定数は独立に遷移状態理論に従い,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  は定数であると仮定せよ.  $R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  である.



- [1] 活性化エントロピーの差,  $\Delta S_a^\ddagger - \Delta S_b^\ddagger$ , を求めよ.
- [2] 化合物のエントロピーはその構造に依存し, たとえば  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  で表されるオキシラン(エチレンオキシド,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ) とアセトアルデヒド ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ) の気相の標準エントロピーは順に 242.4 および 264.2  $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  である. 上の活性化エントロピーとの関係を考えよ.

$$\begin{aligned}
 [1] \quad \frac{k_a}{k_b} &= \exp\left(\frac{\Delta S_a^\ddagger - \Delta S_b^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\ddagger - \Delta H_b^\ddagger}{RT}\right) \text{ であるから, } \exp\left(\frac{\Delta S_a^\ddagger - \Delta S_b^\ddagger}{R}\right) = \frac{k_a}{k_b} \exp\left(\frac{\Delta H_a^\ddagger - \Delta H_b^\ddagger}{RT}\right) = \\
 &0.163 \exp\left(\frac{-6000}{8.3145 \times 1000}\right) = 0.0792. \text{ よって } \Delta S_a^\ddagger - \Delta S_b^\ddagger = 8.3145 \times \ln(0.0792) = \underline{-21.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.
 \end{aligned}$$

- [2] オキシランとアセトアルデヒドのエントロピー差,  $242.4 - 264.2 = -21.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , は上の (a) と (b) の活性化エントロピーの差に近い値になっている. 反応物が同じなので活性化エントロピーの差は遷移状態のエントロピーの差を反映し, (a) では環状構造をとっていることによりエントロピーが低下していると考えられる.

### 〈レポート課題 5〉

- ・ 感想
- ・ わかりにくかった所 / わかった所
- ・ レポートの自己評価 (100 点満点)