

[演習問題 1] もりうち機構の反応速度定数 ($\text{Na} + \text{Cl}$, $\text{Na} + \text{Cl}_2$)

以下の反応,



は「もりうち機構」で進行すると考えられている。その概要を反応 (R1) の場合について図 1-1 に示す。

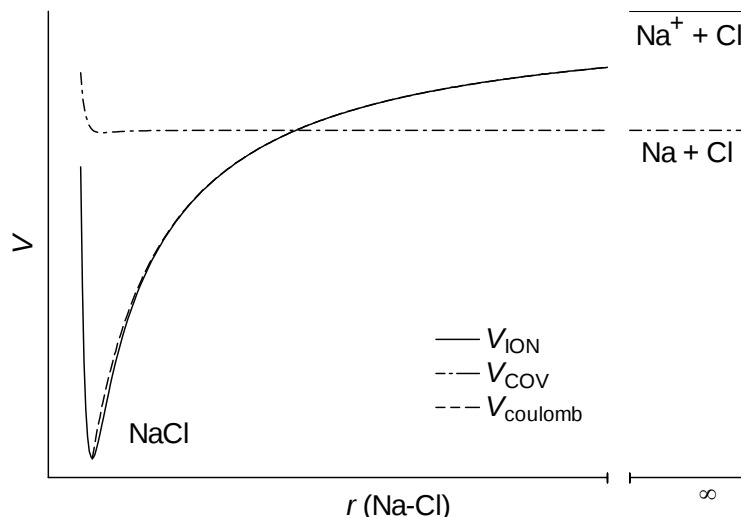


図 1-1. もりうち機構 (Harpoon Mechanism)

共有結合性ポテンシャル(V_{COV}) 上で Na と Cl を近づけると、イオン結合性ポテンシャル (V_{ION}) との交差点から先では V_{ION} の方が安定であるために、ここからは V_{ION} 上を近づいていく。交差点では Na が Cl に電子の「もり」を撃って Na^+ と Cl^- になり、静電力によって Cl^- を引き寄せることから「もりうち機構」と呼ばれる。Na と Cl がこの交差点以下の距離に近づけば反応がおこる。単純なモデルでは、 V_{COV} は一定、すなわち、

$$V_{\text{COV}}(r) = 0 \quad (1-1)$$

と考えてよく、 V_{ION} はクーロン引力ポテンシャル(V_{COULOMB})で近似してよい。

$$V_{\text{ION}}(r) \cong V_{\text{coulomb}}(r) = \text{IP} - \text{EA} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1-2)$$

ここで IP は Na 原子のイオン化ポテンシャル (Na を $\text{Na}^+ + e$ にするために必要なエネルギー)、EA は Cl 原子の電子親和力 ($\text{Cl} + e$ が Cl^- になって安定化するエネルギー) である。 ϵ_0 は真空の誘電率、 e は電子の電荷である。

[問題 1-1]

イオン結合性ポテンシャルと共有結合性ポテンシャルの交差点における距離 r_c の式を書け。また、 $\text{IP}(\text{Na}) = 5.14 \text{ eV}$, $\text{EA}(\text{Cl}) = 3.61 \text{ eV}$, $\text{EA}(\text{Cl}_2) = 2.54 \text{ eV}$ を用いて、反応 (R1) および (R2) の場合の r_c の値 [単位 Å] を求めよ。

* (注) "eV" (エレクトロンボルト / 電子ボルト) は電子 1 個を 1 V の電位差に逆らって移動するのに必要なエネルギーである ($\text{V} = \text{J C}^{-1}$ である)。

(R1) の反応速度は、Na と Cl が距離 r_c 以下に近づくような衝突が起こる頻度である。今、Na と Cl の相対並進運動を考えると、反応性の衝突が起こる頻度 (反応速度) は、反応断面積、

$$\sigma = \pi r_c^2 \quad (1-3)$$

を持つ Na 原子が、相対速度 v で単位時間あたりに掃引する体積中にある Cl 原子の数である。

$$R(\text{反応速度}) = (\text{単位時間の掃引体積}) \times (\text{Cl 濃度}) \quad (1-4)$$

反応速度定数 k は、 R を Cl 濃度で割ったものであるから、

$$k = (\text{単位時間の掃引体積}) \quad (1-5)$$

である。絶対温度 T における平均相対並進速度は、マクスウェル - ボルツマン速度分布から、

$$\bar{v} = \left(\frac{8k_{\text{B}}T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \quad (1-6)$$

となる。ここで、 k_{B} はボルツマン定数、 μ は 2 個の粒子の換算質量、

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (m_1, m_2: \text{各粒子の質量}) \quad (1-7)$$

である。

[問題 1-2]

(1-5) 式の反応速度定数を、 r_c , μ , T から評価する式を書け。また (R1), (R2) の反応の、反応断面積 [単位: $\text{\AA}^2$]、298 K における反応速度定数 [単位: $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$)] を計算せよ。原子の質量は、 $m(\text{Na}) = 23.0 \text{ amu}$, $m(\text{Cl}) = 35.0 \text{ amu}$ を用いよ。また (R2) の反応速度定数の実測値 (298 K)、 $6.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ と計算値を比較せよ。

* (注 1) 'amu' (atomic mass unit / 原子質量単位) は ^{12}C の原子核の質量の $1/12$ と定義される。アボガドロ数 N_{A} は、1 モルの ^{12}C の質量が正確に 12 g となるように定義されている。

* (注 2) 反応 (R2) の生成物は $\text{NaCl} + \text{Cl}$ であるが、 Na^+ と Cl_2^- の引力部分のみが反応速度を決定しているため、 $\text{Na} + \text{Cl}$ 同様に、入口部分の「もりうち機構」を考えるだけよい。

[演習問題 2] 分子の振動 (HF)

一般に赤外領域の光吸収やラマン散乱は分子の振動数と一致したところに観測される。二原子分子の振動は 2 個の原子が「ばね」でつながった、調和振動子として近似することができ、古典振動運動は x を原子間の距離 r の平衡位置 r_e からのずれ (すなわち $x = r - r_e$) とすると、

$$x = x_{\text{max}} \sin(2\pi\nu t + \varphi) \quad (2-1)$$

となる。振動数 ν および、対応する波数 $\tilde{\nu}$ は、以下ようになる。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_f}{\mu}}, \quad \tilde{\nu} = \frac{\nu}{c_0} = \frac{1}{2\pi c_0} \sqrt{\frac{k_f}{\mu}} \quad (2-2)$$

ここで k_f は、ばね定数 (力の定数)、 μ は換算質量 [演習問題 1 の (1-7) 式]、 c_0 は真空中の光速である。

また、一般に化学結合は原子核の電荷と電子の数のみに依存し、原子を同位体 (原子核の電荷は等しいが質量は異なる) に置き換えても、結合の強さ (すなわち、力の定数 k_f) は変化しない。

[問題 2]

気相の HF ($^1\text{H}^{19}\text{F}$) 分子は波数 3961.4 cm^{-1} に赤外吸収スペクトルが観測されている。DF ($^2\text{H}^{19}\text{F}$) 分子の赤外吸収波数 [単位: cm^{-1}] を推定し、実測値の波数: 2906.8 cm^{-1} と比較せよ。

(原子の質量は、 $m(\text{H}) = 1.0$, $m(\text{D}) = 2.0$, $m(\text{F}) = 19 \text{ amu}$ を用いよ)
