

演習問題 3 化学反応の平衡定数 (HCN $\leftrightarrow$ HNC)

[アトキンス 物理化学 8 版 17・8 (p. 651~) / 6 版 20・7 (p. 662~)]

分子の個々の内部状態の存在確率を、分子全体あるいは特定の運動 (回転や振動) について足し合わせたものが分配関数である。化学平衡状態は、化学変化も含めたすべての状態についてボルツマン分布が成立すると考えることで与えられる。本演習では、反応



の平衡定数を分配関数から計算し、分配関数と化学平衡に関する理解を深めることを目的とする。

〈平衡定数〉

化学反応 $A + B + \dots \rightarrow X + Y + \dots$ の分子濃度平衡定数 K_c は次式で与えられる。

$$K_c \equiv \frac{[X]_e [Y]_e \dots}{[A]_e [B]_e \dots} = \frac{q^\circ(X) q^\circ(Y) \dots}{q^\circ(A) q^\circ(B) \dots} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (3.1)$$

ここで $[A]_e, [X]_e, \dots$ は平衡状態における A, X, ... の分子濃度 (単位体積あたりの分子数) であり、 $q^\circ(A), q^\circ(X), \dots$ は A, X, ... の単位体積あたりの分子分配関数、 ΔE は生成物 (X, Y, ...) の反応物 (A, B, ...) に対する、基底状態のエネルギー差である。

〈分配関数〉

分子の運動 (並進、回転、振動など) が独立であると仮定できるとき、分子分配関数 q° は分子運動の分配関数 (電子状態: q_{elec} , 並進: q_{trans}° , 回転: q_{rot} , 振動: q_{vib}) の積で書くことができる。

$$q^\circ = q_{\text{elec}} q_{\text{trans}}^\circ q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} \quad (3.2)$$

本演習で扱う反応 (HCN $\leftrightarrow$ HNC) では、反応物も生成物も閉殻一重項分子であり $q_{\text{elec}} = 1$ であるから、電子分配関数は無視することができる。また分子数と分子の質量が変化しない反応であるため、平衡定数の計算においては (分母と分子でキャンセルするため) 並進分配関数は無視できる。従って、ここでは回転と振動の分配関数比のみを計算すればよい。

$$K_c \equiv \frac{[\text{HNC}]_e}{[\text{HCN}]_e} = \frac{q_{\text{rot}}(\text{HNC}) q_{\text{vib}}(\text{HNC})}{q_{\text{rot}}(\text{HCN}) q_{\text{vib}}(\text{HCN})} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

分配関数はすべての状態 i について、多重度 g_i とエネルギー ε_i に対応するボルツマン因子 $\exp(-\varepsilon_i / k_B T)$ の積 $g_i \exp(-\varepsilon_i / k_B T)$ をたし合わせたものである。

$$q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) \quad (3.3)$$

〈振動分配関数〉

周波数 ν の調和振動子のエネルギー順位 (ν : 振動量子数) は $\nu=0$ の状態のエネルギー (零点エネルギー) を基準に書くと $\nu h \nu$ であり、状態は縮退していない (多重度 = 1) ので、(1 つの) 調和振動子の分配関数は、次式から計算される。

$$q_{\text{vib}}^{(1)} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\nu h \nu}{k_B T}\right) \quad (3.4)$$

問題 3.1

(3.4) が等比級数であることから、次式を導け。

$$q_{\text{vib}}^{(1)} = \left[1 - \exp\left(-\frac{h \nu}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (3.5)$$

n_v 個の振動自由度を持つ分子では、それぞれの周波数を ν_i とすると、分子全体の振動分配関数は次式で表される。

$$q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{n_v} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (3.6)$$

問題 3.2

HCN と HNC はいずれも 4 つの振動自由度を持ち、振動の波数 (単位 cm^{-1}) は以下の通りである。

HCN : 794, 794, 2177, 3286 (cm^{-1})

HNC : 484, 484, 2062, 3655 (cm^{-1})

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。

* 演習問題 2 で示したように、 k_B を $\text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$ の単位で計算しておくくと便利である。 $k_B [\text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}] = R / 100hc_0N_A = 0.69503$ となるので、 $h\nu_j / k_B T = \tilde{\nu}_j [\text{cm}^{-1}] / (0.69503 \times T [\text{K}])$ となる。

〈直線分子の回転分配関数〉

直線分子の回転分配関数は (古典極限近似を用いて) (3.4) 式から以下のように導かれる。

$$q_{\text{rot}}^{(\text{linear})} = \frac{k_B T}{\sigma B} \quad (3.7)$$

ここで σ は回転対称数と呼ばれる因子であり、対称な分子では原子核スピン状態が特定の対称性を持つ回転波動関数しかとり得ないことから生じる因子である。 H_2 や CO_2 では $\sigma=2$ となる。ここで扱う分子 HCN, HNC いずれも回転対称を持たないので $\sigma=1$ であり無視してよい。

問題 3.3

(1) HCN と HNC は直線分子であり、回転定数は、それぞれ 1.534 (HCN), 1.555 (HNC) [cm^{-1}] である。回転分配関数比 $q_{\text{rot}}(\text{HNC}) / q_{\text{rot}}(\text{HCN})$ を計算せよ。

* この問題では、回転分配関数の比 は温度に依存しない。

(2) HNC の基底状態は HCN より 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 $K_c \equiv [\text{HNC}]_e / [\text{HCN}]_e$ を求めよ。

〈非直線分子の回転分配関数〉

本演習問題では必要ないが、非直線分子の回転分配関数は、古典極限近似を用いて (3.4) 式から以下のように導かれる。

$$q_{\text{rot}}^{(\text{non-linear})} = \frac{n_{\text{isom}} \pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{k_B T}{A} \frac{k_B T}{B} \frac{k_B T}{C} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

ここで σ は直線分子の場合と同様、回転対称数である。 n_{isom} は (光学) 異性体の数である。この因子は本来、回転運動とは無関係であるが、回転分配関数に含めて計算されることが多い。

回転分配関数を化学反応の遷移状態理論に用いる場合、歴史的な理由により n_{isom} / σ の因子を回転分配関数では計算に取り込まず、反応経路の多重度 (統計因子) として計算するべきであると、記述されることもある。ただし、量子力学的に反応物と生成物が区別できない特殊な反応 ($\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$, $\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3$ など) を除いて、正しく計算すれば、いずれの方法でも同じ結果を与えることが分かっている。

(オプション) 発展課題 3 $\text{H} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{OH} + \text{O}$ の平衡定数

[アトキンス 物理化学 8 版 17・8 (p. 651~), 22・4~22・5 (p. 862~868) / 6 版 20・7 (p. 662~), 25・4~25・5 (p. 840~846)]

演習問題 3 では、回転・振動分配関数の比とエネルギー差のみから平衡定数が計算できる、単純な例 ($\text{HCN} \leftrightarrow \text{HNC}$) を取り扱ったが、一般の平衡定数の計算では、電子状態の分配関数 (多重度)、並進分配関数の比も評価する必要がある。この発展課題では、反応



の平衡定数を求める。また原子や分子の電子状態の微細構造と平衡定数の関係を見てみる。

〈並進分配関数〉

質量 m の分子または原子の、単位体積あたりの並進分配関数は以下の通りである。

$$q_{\text{trans}}^{\circ} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.9)$$

問題 3.4

- (1) 2 分子から 2 分子が生成する反応 $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{X} + \text{Y}$ について、平衡定数 K_c の式 (3.1) 中の並進分配関数の比 $\frac{q_{\text{trans}}^{\circ}(\text{X})q_{\text{trans}}^{\circ}(\text{Y})}{q_{\text{trans}}^{\circ}(\text{A})q_{\text{trans}}^{\circ}(\text{B})}$ を、反応物の質量 (m_A, m_B) と生成物の質量 (m_X, m_Y) で書け。
- (2) 反応 [3-2] $\text{H} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{OH} + \text{O}$ について上の並進分配関数の比を求めよ。
ただし $m_{\text{H}} = 1.01, m_{\text{O}} = 16.0 [\text{amu}]$ とする。

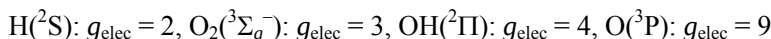
〈電子状態の分配関数〉

多重度 g_{elec} の電子状態の分配関数 q_{elec} は分配関数の定義 (3.3) から g_{elec} そのものである。

$$q_{\text{elec}} = g_{\text{elec}} \quad (3.10)$$

問題 3.5

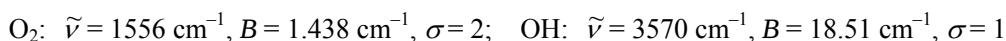
反応 [3-2] の反応物・生成物の電子状態と多重度 g_{elec} は以下の通りである。



電子分配関数の比 $\frac{q_{\text{elec}}(\text{OH})q_{\text{elec}}(\text{O})}{q_{\text{elec}}(\text{H})q_{\text{elec}}(\text{O}_2)}$ を計算せよ。

問題 3.6

- (1) O_2 および OH の振動の波数 $\tilde{\nu}$, 回転定数 B (回転対称数 σ) は以下の通りである。



- a) 回転分配関数の比 $\frac{q_{\text{rot}}(\text{OH})}{q_{\text{rot}}(\text{O}_2)}$ を計算せよ。

- b) 1000 K および 2000 K における振動分配関数の比 $\frac{q_{\text{vib}}(\text{OH})}{q_{\text{vib}}(\text{O}_2)}$ を計算せよ。

- (2) 基底状態におけるエネルギー差, $\Delta E = E(\text{OH} + \text{O}) - E(\text{H} + \text{O}_2) = 69.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, を用いて、温度 1000 K および 2000 K における、反応 [3-2] の平衡定数を計算せよ。

〈微細構造を持つ電子状態〉

O 原子の基底状態は、3つの微細状態、 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 に分裂しており、多重度は順に 1, 3, 5、エネルギーは、 3P_2 を基準にして順に 227.0, 158.3, 0.0 cm^{-1} である。このような場合、電子状態の分配関数は分配関数の定義 (3.3) に従って計算しなければならない。具体的には、

$$q_{\text{elec}}(\text{O}) = \exp\left(-\frac{326.6}{T}\right) + 3\exp\left(-\frac{227.8}{T}\right) + 5 \quad (3.11)$$

から計算する。ここでは演習問題 2, 問題 3.2 で示した $k_B = 0.69503 [\text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}]$ でエネルギーを割っておくことで、分配関数を温度のみから計算できる形にしてある。

問題 3.7

- (1) 300, 1000, 2000 K における O 原子の電子分配関数を (3.10) と (3.11) から計算し比較せよ。
- (2) OH の電子基底状態は 2つの微細状態、 $^2\Pi_{1/2}$ と $^2\Pi_{3/2}$ に分裂しており、多重度は何れも 2、エネルギーは順に、139.2, 0.0 cm^{-1} である。300, 1000, 2000 K における OH の電子分配関数を微細構造を無視した場合と、考慮した場合について計算し比較せよ。
- (3) O, OH とともに微細状態を考慮した場合の平衡定数 K_{fine} は、問題 3.6 (2) の結果 K_{coarse} と、どの程度異なるか。300, 1000, 2000 K における $K_{\text{fine}} / K_{\text{coarse}}$ を計算せよ。