

演習問題 3 のヒントと解説

- ボルツマン分布則

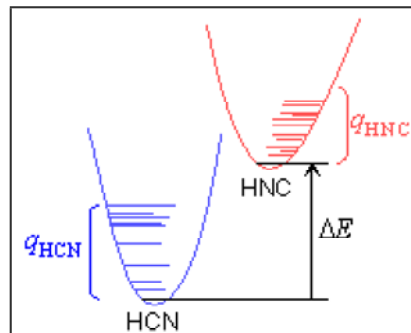
$$n_i \propto g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)$$

が HCN とその異性体 HNC のすべての準位について成立するとき、平衡定数は次式で表される。

$$K_c = \frac{q_{\text{HNC}}}{q_{\text{HCN}}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

ここで q_{HCN} , q_{HNC} はそれぞれ、HCN, HNC のすべての内部エネルギー準位について、ボルツマン分布確率を足し合わせたものであり、分配関数と呼ばれる。

$$q_{\text{HCN}} = \sum_{i \in \text{HCN}} g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right), \quad q_{\text{HNC}} = \sum_{i \in \text{HNC}} g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)$$



問題 3.2

- 問題 2.1 同様、以下のような単位で k_B を表しておく、計算が確実です。

$$k_B = 0.69503 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

このとき、振動分配関数中の $h\nu / k_B T$ は、以下で計算されます。

$$\frac{h\nu}{k_B T} = \frac{\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]}{0.69503 \cdot T[\text{K}]}$$

- 結果は $q_{\text{vib}}(\text{HNC}) / q_{\text{vib}}(\text{HCN}) = 1.6 \sim 2.0$ (1000 K), $2.0 \sim 2.5$ (3000 K) の範囲に入ります。

問題 3.3 (1)

- 平衡定数の計算では、回転分配関数の比のみが必要で、温度に依存せず一定となります。
- $q_{\text{rot}}(\text{HNC}) / q_{\text{rot}}(\text{HCN}) = 0.98 \sim 0.99$ となるはず。結果が 1 より大きい場合は、比を逆に計算していないか確認しましょう。

問題 3.3 (2)

- $\exp(-\Delta E / RT) = 0.002 \sim 0.003$ (1000 K), $0.10 \sim 0.15$ (3000 K) 程度。
- $K_c = 0.003 \sim 0.005$ (1000 K), $0.2 \sim 0.4$ (3000 K) となるはず。

発展課題 3 (オプション) のヒントと解説

問題 3.4

- 分子数が変化しない反応の平衡定数の計算では、並進分配関数の比は、温度に依存せず定数 (m_A , m_B , m_X , m_Y のみの関数) となります。
- 並進分配関数比の値は 20 ~ 30 程度になります。

問題 3.6 (2)

- $K_c = (2 \sim 5) \times 10^{-3}$ (1000 K), $0.1 \sim 0.3$ (2000 K) の範囲に入るはず。

問題 3.7

- かなり advanced な内容ですが、平衡定数や熱力学関数の 実際の計算では無視できないので、概要を理解しておいて下さい。
- (3) の $K_{\text{fine}} / K_{\text{coarse}}$ は以下になるはず。

T / K	$K_{\text{fine}} / K_{\text{coarse}}$
300	0.5~0.6
1000	0.80~0.83
2000	0.90~0.91