

図 8.1 Na の電子状態

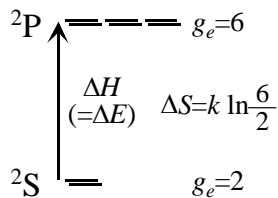


図 8.2 ΔH と ΔS

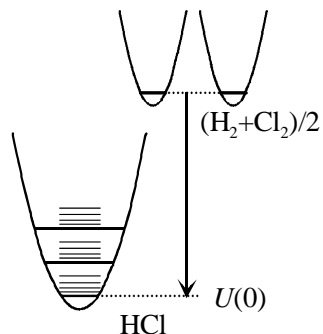


図 8.3 内部エネルギーの基準

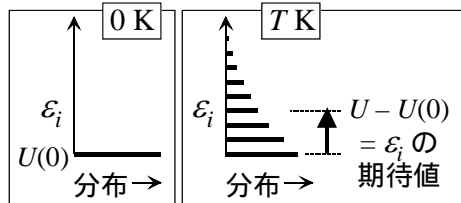


図 8.4 内部エネルギー

内部エネルギー

$$\begin{aligned}
 U - U(0) &= \frac{1}{Q} \sum_i \epsilon_i g_i \exp(-\beta \epsilon_i) \\
 &= -\frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_V = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V \\
 \beta &= 1/kT
 \end{aligned} \tag{8.6}$$

振動 $U_{vib} = \frac{x}{e^x - 1} kT$ (8.a1)

$x = h\nu/kT$

回転 $U_{rot} = \frac{r}{2} kT$ (8.a2)

r : 回転の次元数; 直線分子 $r=2$, 非直線分子 $r=3$

並進 $U_{trans} = \frac{3}{2} kT$ (8.a3)

エントロピー

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k \ln Q \tag{8.7}$$

振動 $S_{vib} = \left[\frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) \right] k$ (8.a4)

$(x = h\nu/kT)$

回転 $S_{rot} = \left[\ln \frac{\Gamma(r)\Gamma(r/2)}{\sigma} + \frac{r}{2} \left(1 + \ln \frac{kT}{B_{av}} \right) \right] k$ (8.a5)

$\Gamma(r)\Gamma(r/2) = 1$ (直線分子), $\Gamma(r)\Gamma(r/2) = \sqrt{\pi}$ (非直線分子)

$B_{av} = B$ (直線分子), $B_{av} = (ABC)^{1/3}$ (非直線分子)

並進 $S_{trans} = \left[\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} + \ln V \right] k$ (8.a6)

V : 1 分子あたりの体積 = $1 / (\text{個数密度}[\text{個数濃度}])$

電子 $S_{elec} = (\ln g_{elec}) k$ (8.a7)

他の熱力学関数

ヘルムホルツ関数 $A - A(0) = -kT \ln Q$ (8.a8)

エンタルピー $H - H(0) = U - U(0) + pV$ (8.a9)

ギブス関数 $G - G(0) = A - A(0) + pV$ (8.a10)

問題 8.1

1) 298 K における、気相反応 $H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$ の振動・回転・並進・電子状態のエントロピー変化 ($\Delta S_{vib}/k$, $\Delta S_{rot}/k$, $\Delta S_{trans}/k$, $\Delta S_{elec}/k$) を以下の情報から計算せよ。

	H ₂	I ₂	HI
振動波数 $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	4162	213	2230
回転定数 B [cm ⁻¹]	59.3	0.0373	6.43
回転対称数 σ	2	2	1
質量 m [amu]	2	254	128
電子状態の多重度	1	1	1

2) 上の結果と下の標準生成エンタルピーの値から、298 K におけるこの反応の平衡定数を求めよ

	H ₂	I ₂ (g)	HI
ΔH_f° (298 K) [kJ mol ⁻¹]	0	62.42	26.50