Part 2. 分子統計熱力学

OHP - 分子の基礎定数と熱力学関数

分子の並進, 回転, 振動, *etc.* → (分配関数) → エントロピー, 自由エネルギー, *etc.*

6 熱平衡状態

6.1 ボルツマン分布

熱平衡分子集団中で、分子を状態 i に見出す確率 $\propto \exp\left(-\dfrac{\varepsilon_i}{kT}\right)$

k : ボルツマン定数, T : 絶対温度, ε_i : 状態 i のエネルギー

1 分子あたり　モルあたり

$$\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$$

$$kN_\mathrm{A} = R$$

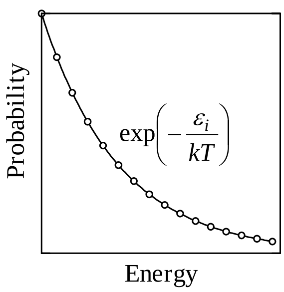

図 6.1 ボルツマン分布

ex.) Br_2 分子を振動励起状態 ($v = 1$) と基底状態 ($v = 0$) の存在比
$= \exp(-h\nu_{10} / kT) = 0.21$　(at $T = 298$ K, $\tilde{\nu}_{10} = 323\ \mathrm{cm^{-1}}$)

状態 i の多重度 g_i を含めると、状態 i にある分子数 n_i は

$$n_i \propto g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \qquad (6.1)$$

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i \exp\left(-\dfrac{\varepsilon_i}{kT}\right)}{Q} \qquad (6.2)$$

$$N = \sum_i n_i \qquad \text{(総分子数)}$$

$$Q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \qquad \text{(分配関数)}$$

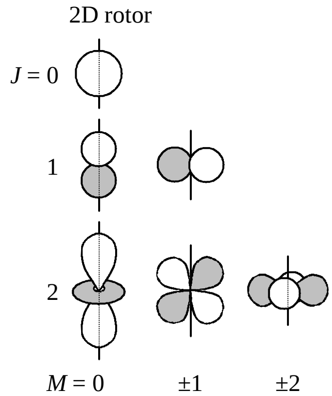

図 6.2 回転波動関数と多重度

[多重度]

= 縮重度、縮退数
(異なる複数の状態が同じエネルギーに存在する)

振動 : 多重度 $g(v) = 1$
回転 : 多重度 $g(J) = 2J + 1$ (二次元回転; 直線分子)

OHP - CO 回転分布

ex.) CO の回転分布 (296 K)
赤外吸収の回転線強度分布

$$\propto \text{回転分布}\quad n(J) \propto g(J)\exp\left[-\frac{F(J)}{kT}\right] = (2J+1)\exp\left[-\frac{BJ(J+1)}{kT}\right] \qquad (B \sim 1.92\ \mathrm{cm^{-1}})$$

問題 6.1

1) I_2 分子の振動 ($\tilde{\nu} = 213\ \mathrm{cm^{-1}}$) を調和振動子と仮定し、$v = 0$ の存在比を 1 としたときの、室温 (298 K) における、$v = 1, 2, 3, 4$ の準位の存在比を求めよ。
2) 剛体回転子近似のもとに、室温 (298 K) における HI 分子 ($B = 6.5\ \mathrm{cm^{-1}}$) の回転分布を求めよ。($J = 0$ を 1 として存在比が 0.2 以下になる J まで計算せよ)

note: $\dfrac{h\nu}{kT} = \dfrac{hc_0\tilde{\nu}}{kT} = 1.4388\dfrac{\tilde{\nu}[\mathrm{cm^{-1}}]}{T[\mathrm{K}]}$, $\dfrac{B}{kT} = 1.4388\dfrac{B[\mathrm{cm^{-1}}]}{T[\mathrm{K}]}$

6.2 統計力学的裏付

[配置と重率]

OHP - 最優勢配置

ex-1) 4 つの振動子が合計 $3h\nu$ のエネルギーを持つ場合

総重率 $= \dfrac{6!}{3!3!} = 20$

箱は区別するが、玉は区別しないときの場合の数

配置 (n_0, n_1, n_2, n_3)

エネルギー 0, 1, 2, 3 $(h\nu)$ の分子の数が n_0, n_1, n_2, n_3

ここでは、*a*), *b*), *c*) の 3 種類

各配置の重率 ：

$$W(a) = \frac{4!}{1!3!0!0!} = 4\,,\ \ W(b) = \frac{4!}{2!1!1!0!} = 12\,,\ \ W(c) = \frac{4!}{3!0!0!1!} = 4$$

→ 配置 *b*) が最優勢配置

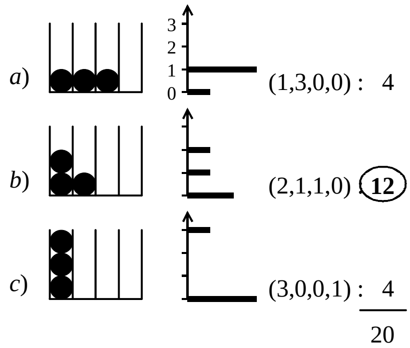

図 6.3 配置と重率

ex-2) 7 つの振動子, $4h\nu$ のエネルギー

総重率 = 210, 最優勢配置 *d*), $W(d) = 105$

ex-3) n 個の振動子, $mh\nu$のエネルギー

$n, m \to \infty$ ボルツマン分布

[ボルツマン分布の導出]

配置 $(n_0, n_1, n_2, \ldots)$ の対数重率

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i! \qquad (6.3)$$

+ Stirling の近似: $\ln x! = x \ln x - x$

$$\ln W = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \qquad (6.4)$$

束縛条件 $\sum_i n_i = N\,,\ \sum_i \varepsilon_i n_i = E$ のもとでの $\ln W$ の最大値 (未定乗数法を使う)

$$\frac{n_i}{N} = \exp(\alpha - \beta\varepsilon_i) = \frac{\exp\left(-\dfrac{\varepsilon_i}{kT}\right)}{Q} \qquad (6.5)$$