

8 熱力学関数と分配関数

* ここではすべて1分子あたりの量

モルあたりの量への変換 : $\times N_A, k \rightarrow R$

8.1 簡単な系の熱力学関数

[Na 原子]

Na 原子の基底状態 2S と (D 線) 励起状態 2P の平衡定数 :

$$^2S : S = 1/2, L = 0 \rightarrow g_e = (2S + 1)(2L + 1) = 2 \cdot 1 = 2$$

$$^2P : S = 1/2, L = 1 \rightarrow g_e = 2 \cdot 3 = 6 \quad (\text{図 8.1})$$

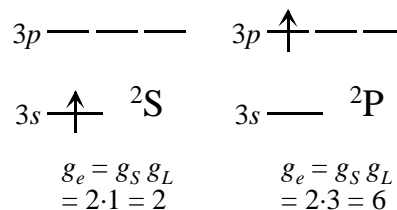


図 8.1 Na の電子状態

$$K_p = \frac{g_e(^2P)}{g_e(^2S)} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = 3 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (8.1)$$

ギブスエネルギーと平衡定数の関係 ... Atkins 9 章 (18)式 [6 版], (5a)式 [4 版]

$$\bullet \quad kT \ln K_p = -\Delta G = -\Delta H + T\Delta S \quad (8.2)$$

(8.1) から

$$kT \ln K_p = -\Delta E + T(k \ln 3) \quad (8.3)$$

(8.2), (8.3) を比較すると

$$\bullet \quad \Delta H = \Delta E, \quad \Delta S = k \ln 3 = k \ln \left[\frac{g_e(^2P)}{g_e(^2S)} \right] \quad (8.4)$$

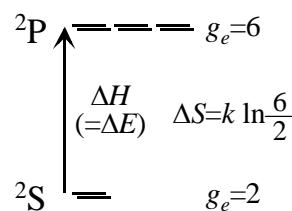


図 8.2 ΔH と ΔS

・低温では $K_p \ll 1$, 高温では $K_p \rightarrow 3 (T \rightarrow \infty)$

・ 2P : エネルギー的に不利 ($\Delta H > 0$)、エントロピー的には有利 ($\Delta S > 0$)

[一般の平衡定数]

$$K_c = \frac{Q_B}{Q_A} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (7.1)$$

$$\bullet \quad \Delta H \sim \Delta E, \quad \Delta S \sim k \ln \left[\frac{Q_B}{Q_A} \right] \quad (8.5)$$

* '=' ではない

8.2 内部エネルギー

分子の基底状態からの励起エネルギーの期待値

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

$$\beta = 1/kT$$

分子運動からの寄与

振動 $U_{vib} = \frac{x}{e^x - 1} kT \quad (x = hv/kT)$

回転 $U_{rot} = \frac{r}{2} kT \quad (r: \text{回転の次元数})$

並進 $U_{trans} = \frac{3}{2} kT$

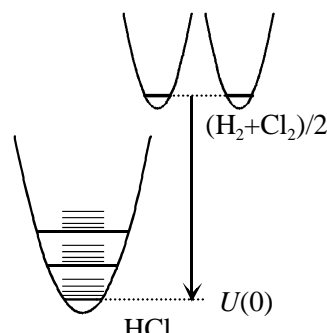


図 8.3 内部エネルギーの基準

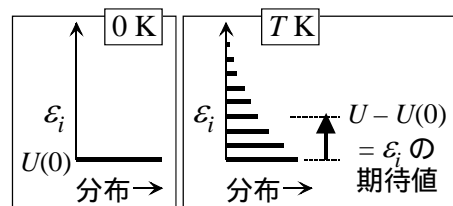


図 8.4 内部エネルギー

ex.) 室温 (298 K) における非直線分子 ($r = 3$):

$$U_{trans} + U_{rot} = 3kT = 7.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ex.) H_2 と I_2 (振動数: $4162, 214.6 \text{ cm}^{-1}$) の振動エネルギー (298 K):

$$U_{vib}(\text{H}_2) = 7.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1} = 9.3 \times 10^{-8} \text{ kJ mol}^{-1}, \quad U_{vib}(\text{I}_2) = 118.0 \text{ cm}^{-1} = 1.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

8.3 エントロピー

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

講義資料 (8.a4)–(8.a7)

分子運動からの寄与

ex.) $^1\text{H}_2$ と $^{127}\text{I}_2$ (B : $59.3, 0.0374 \text{ cm}^{-1}$ / 振動数: $4162, 214.6 \text{ cm}^{-1}$) の 298 K, 1 atm におけるエントロピー

$$S_{vib}(\text{H}_2) = 3.3 \times 10^{-7}, \quad S_{vib}(\text{I}_2) = 8.4 \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

$$S_{rot}(\text{H}_2) = 13.0, \quad S_{rot}(\text{I}_2) = 74.2 \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

$$S_{trans}(\text{H}_2) = 117, \quad S_{trans}(\text{I}_2) = 178 \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

ex.) H_2 解離平衡 @ 1000 K, $p = 1 \text{ atm}$

$$\Delta H / kT = 51.96 [\Delta U(0) = \Delta E] - 0.015 [U_{vib}] - 1 [U_{rot}]$$

$$+ 1.5 [U_{trans}] + 1 [pV = kT] = 53.44$$

$$\Delta S / k = -0.018 [S_{vib}] - 2.77 [S_{rot}] + 15.08 [S_{trans}] + 1.39 [S_{elec}]$$

$$= 13.68$$

$$-\ln K_p = 39.76 \rightarrow K_p = 5.40 \times 10^{-18} [\text{atm}]$$

- ・ $\text{H} + \text{H}$ はエンタルピー的に不利,
エントロピー(主に並進)的に有利

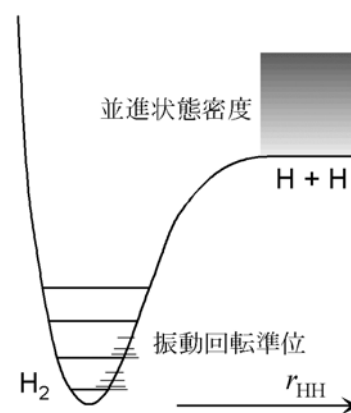


図 8.5 H_2 の解離平衡

8.4 他の熱力学関数

ヘルムホルツ関数 $A - A(0) = -kT \ln Q$

エンタルピー $H - H(0) = U - U(0) + pV$

ギブス関数 $G - G(0) = A - A(0) + pV$

問題 8.1

1) 298 K における、気相反応 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$ 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

講義資料

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	$\text{I}_2(\text{g})$	HI
ΔH_f° (298 K) [kJ mol^{-1}]	0	62.42	26.50