振動分配関数

分配関数 (1 つの振動)

$$q_{\mathrm{vib}}^{(1)} = \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right]^{-1} \tag{7.4}$$

cf.) 古典分配関数

$$q_{\text{vib-cl}}^{(1)} = \frac{kT}{h\nu} \tag{7.4cl}$$

分配関数 (分子の n_{v} 個の振動)

$$q_{\mathrm{vib}} = \prod_{i=1}^{n_{\mathrm{v}}} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)\right]^{-1} \tag{7.5}$$

回転分配関数

[直線分子]

分配関数

$$q_{\mathrm{rot}}^{\mathrm{2D}} = \int_0^\infty \rho_{\mathrm{rot}}^{\mathrm{2D}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_J}{kT}\right) \mathrm{d}\varepsilon_J = \frac{kT}{\sigma B} \tag{7.6}$$

σ: 回転対称数

同種原子が区別できる時、区別される回転配置のうち、
同種原子が区別できない時には区別できない配置の数

σ = 2 (H_2, O_2, N_2, CO_2)
= 1 (HCl, NO, N_2O)

* 回転対称数は、核スピンの対称性に由来する因子

[非直線分子]

$$q_{\mathrm{rot}}^{\mathrm{3D}} = \frac{n_{\mathrm{isom}} \pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{kT}{A} \frac{kT}{B} \frac{kT}{C}\right)^{1/2} \tag{7.7}$$

σ = 2 (H_2O, SO_2)
= 3 (NH_3)
= 4 (C_2H_4)
= 6 (CH_3)
= 12 (CH_4)
= 24 (SF_6)

n_{isom} : (光学)異性体の数
= 2 (CHFClBr)

問題 7.1

C_2 分子 (σ = 2) の
基底状態 $X\ {}^1\Sigma_g^+$ ($g_{elec} = 1$, $\tilde{\nu}$ = 1828 cm^{-1}, B = 1.811 cm^{-1}) と
励起状態 $a\ {}^3\Pi_u$ ($g_{elec} = 6$, $\tilde{\nu}$ = 1618 cm^{-1}, B = 1.624 cm^{-1}, ΔE = 716.2 cm^{-1})
の 298 K, 1000 K における平衡定数 $K = \dfrac{[\mathrm{C}_2(a)]_{\mathrm{e}}}{[\mathrm{C}_2(X)]_{\mathrm{e}}}$ を求めよ。

並進分配関数

[一次元並進]

・長さ l の一次元箱中の分子 (質量 m) の並進運動
分配関数

$$q_{\mathrm{trans}}^{\mathrm{1D}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} l \tag{7.9}$$

[三次元並進]

・$l_x \times l_y \times l_z$ の箱中の分子 (質量 m) 並進運動
分配関数

$$q_{\mathrm{trans}}^{\mathrm{3D}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} l_x l_y l_z \tag{7.10}$$

単位体積あたりの分配関数

$$q_{\mathrm{trans}}^{\circ} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \tag{7.11}$$

[相対並進(三次元)]

・$m \to \mu$ (換算質量)

$$q_{\mathrm{trans}}^{\circ} = \left(\frac{2\pi \mu kT}{h^2}\right)^{3/2} \tag{7.12}$$