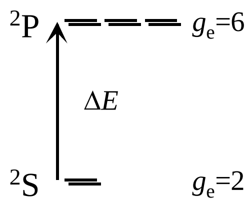
8 熱力学関数と分配関数

8.1 概念

$\Delta G°$ と K の関係 (Atkins 9·18) から

$$RT \ln K = -\Delta H + T\,\Delta S \tag{8.1}$$

[Na 原子 ^{2}S ↔ ^{2}P]



Na 原子

^{2}S と ^{2}P 状態の平衡定数: $K = 3\exp\left(-\dfrac{\Delta E}{RT}\right)$ から

$$RT \ln K = -\Delta E + T\,R\ \ln 3 \tag{8.2}$$

(8.1)と比較: **$\Delta H \sim \Delta E$**, **$\Delta S \sim R \ln 3$**

- エントロピー ~ $\boxed{R \ln(\text{状態数})}$

cf.) ボルツマンのエントロピー:

$$S = k \ln W$$

W: 配置の数, k (1 分子あたり) ↔ R (1 モルあたり)

[分子 A ↔ B]

平衡定数: $K = \dfrac{q_B}{q_A}\exp\left(-\dfrac{\Delta E}{RT}\right)$ (7.1) から

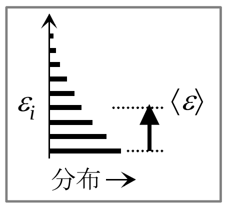
$$RT \ln K = -\Delta E + T\,R\ \ln(q_B / q_A) \tag{8.3}$$

(8.1)と比較: **$\Delta H \sim \Delta E$**, **$\Delta S \sim R \ln(q_B / q_A)$**

- エントロピー ~ $\boxed{R \ln(\text{分配関数 or 実効状態数})}$

8.2 内部エネルギー・熱容量

分子の基底状態からの励起エネルギーの期待値 ($\beta = 1 / kT$)



励起エネルギーの期待値 $\langle\varepsilon\rangle$

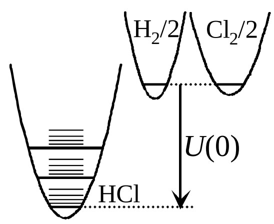
$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{1}{q}\sum_i \varepsilon_i g_i \exp(-\beta\varepsilon_i)$$

$$= -\frac{1}{q}\left(\frac{\partial q}{\partial \beta}\right)_V = -\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta}\right)_V \tag{8.4}$$

モル内部エネルギー

$${}^{m}U - {}^{m}U(0) = N_A\langle\varepsilon\rangle = -N_A\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta}\right)_V \tag{8.5}$$

$U(0)$ ... 元素単体基準の化学結合エネルギー



$U(0)$ の意味

モル定容熱容量

$${}^{m}C_V = \left(\frac{\partial\, {}^{m}U}{\partial T}\right)_V \tag{8.6}$$

[分子運動からの寄与]

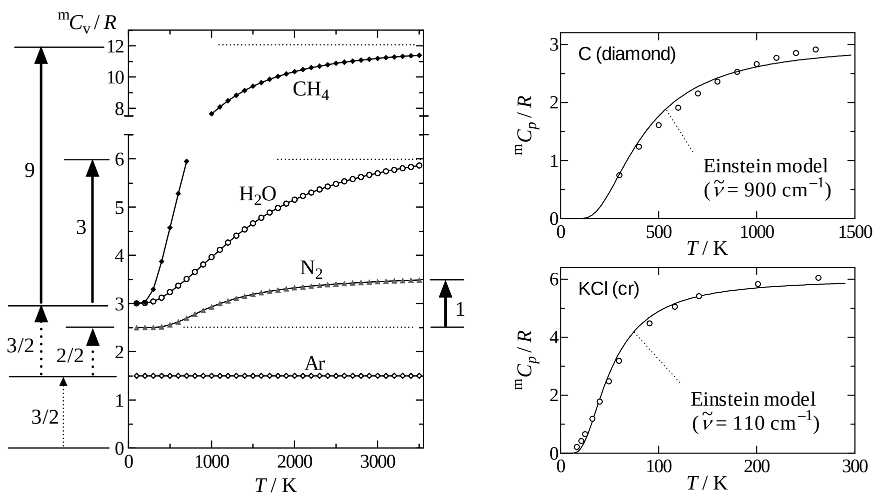
分配関数 [(7.11), (7.6), (7.7), (7.4)] に (8.5), (8.6) を適用して導く

Copyright © 2001–2007 by A. Miyoshi, All rights reserved.

	${}^{\mathrm{m}}U$	${}^{\mathrm{m}}C_{\mathrm{v}}$		U(均分定理)*
並進	$\frac{3}{2}RT$	$\frac{3}{2}R$	古典極限	$\frac{1}{2}RT \times n_{\mathrm{df}}$
回転 (n_{r}：回転自由度)	$\frac{n_{\mathrm{r}}}{2}RT$	$\frac{n_{\mathrm{r}}}{2}R$	古典極限	$\frac{1}{2}RT \times n_{\mathrm{df}}$
直線分子 ($n_{\mathrm{r}} = 2$)	RT	R		
非直線分子 ($n_{\mathrm{r}} = 3$)	$\frac{3}{2}RT$	$\frac{3}{2}R$		
1 つの振動 ($x = h\nu / kT$)	$\frac{x}{e^x - 1}RT$	$\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}R$		
	RT	R	古典極限	$RT \times n_{\mathrm{df}}$
単原子固体 (Einstein 模型)	$\frac{3x}{e^x - 1}RT$	$\frac{3x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}R$		
(Dulong-Petit 則)	$3RT$	$3R$	古典極限	$RT \times n_{\mathrm{df}}$

* Atkins 0·3 節参照

[講義資料] 気体のモル熱容量 固体のモル熱容量

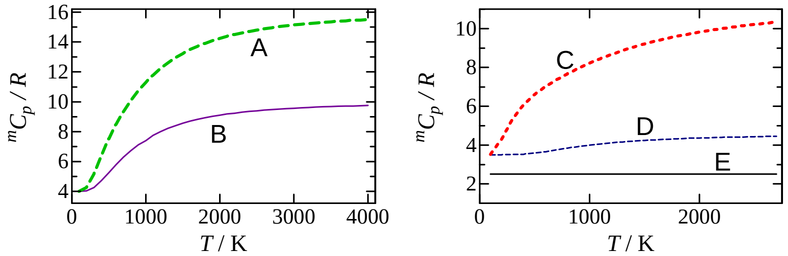


- 気体の並進・回転 ： 古典近似○
- 気体の振動・固体(格子振動) : 古典近似×

問題 8.1

図は完全気体の、定圧モル熱容量 (${}^{\mathrm{m}}C_p/R$) を示したものである。

1) A~E それぞれについて、${}^{\mathrm{m}}C_{V,\,\mathrm{trans}}/R$, ${}^{\mathrm{m}}C_{V,\,\mathrm{rot}}/R$, ${}^{\mathrm{m}}C_{V,\,\mathrm{vib}}/R$ を推定せよ。
2) A~E はそれぞれ、以下の何れか？
Ne, CO, CO_2, N_2O, SO_2, C_2H_2, H_2CO, CF_4, C_2H_4, C_2H_6



Copyright © 2001–2007 by A. Miyoshi, All rights reserved.

8.3 エントロピー

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

Q: 集合分配関数

$$Q = \frac{q^N}{N!} \tag{8.8}$$

Stirling の近似 $\ln x! \approx x \ln x - x$ から

$$\ln Q = N(\ln q - \ln N + 1) \tag{8.9}$$

モルエントロピー

$$^{\mathrm{m}}S = \frac{^{\mathrm{m}}U - {^{\mathrm{m}}U}(0)}{T} + R\left(\ln q^{\circ} - \ln \frac{p}{k_{\mathrm{B}}T} + 1\right) \tag{8.10}$$

[分子運動からの寄与]

	$^{\mathrm{m}}S / R$
並進	$\frac{5}{2} + \ln q^{\circ}_{\mathrm{trans}} - \ln \frac{p}{k_{\mathrm{B}}T}$, あるいは $\frac{3}{2} \ln \frac{m}{\mathrm{amu}} + \frac{5}{2} \ln \frac{T}{\mathrm{K}} - \ln \frac{p}{\mathrm{bar}} - 1.1517$
回転 (n_{r} : 回転自由度)	$\frac{n_{\mathrm{r}}}{2} + \ln q_{\mathrm{rot}}$
1 つの振動 ($x = h\nu / kT$)	$\frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x})$
電子状態	$\ln g_{\mathrm{elec}}$

8.4 他の熱力学関数

エンタルピー	$H - H(0) = U - U(0) + pV$
ヘルムホルツエネルギー	$A - A(0) = U - U(0) - TS$
ギブスエネルギー	$G - G(0) = H - H(0) - TS$

問題 8.2

1) 800 K, 1bar における気相反応 $I_2 \rightarrow 2I$ の、並進,回転,振動,電子状態のエントロピー変化を以下から計算せよ。(I の原子量 = 126.9, k = 0.69504 cm^{-1} K^{-1})

	I_2	I
電子状態 (g_{elec})	$X\ ^1\Sigma_g^+$ (1)	5 $^2P_{3/2}$ (4)
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	213.3	
B[cm^{-1}] (σ)	0.03732 (2)	

2) 上の結果と、0 K, 1bar における反応エンタルピー, $\Delta_r H^{\circ}_{0\mathrm{K}}$ ($I_2 \rightarrow 2\,I$) = 148.8 kJ mol^{-1}, から 800 K における圧平衡定数を計算せよ。

3) 800 K において初期分圧 1 mbar の I_2 は定容等温平衡条件で何%分解するか？

Copyright © 2001–2007 by A. Miyoshi, All rights reserved.