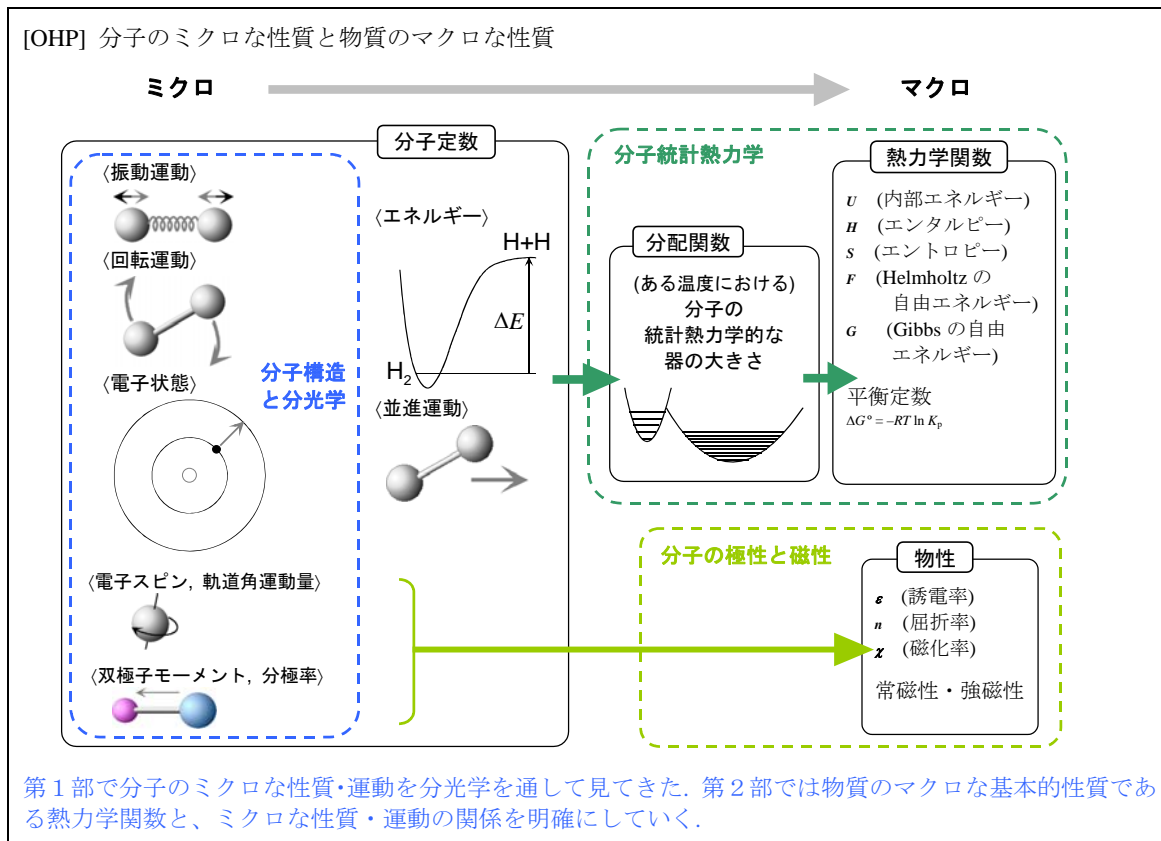


II. 分子統計熱力学



6. 熱平衡状態

6.1 微視的平衡

[ボルツマン分布]

熱平衡において、分子を状態 i に見出す確率 $\propto \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$

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

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

1分子あたり モルあたり

cf.) $kN_A = R$

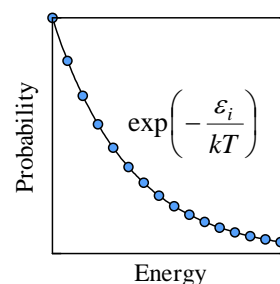
状態 i の多重度 g_i を含めると、状態 i にある分子数 n_i は

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

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}{q} \quad (6.2)$$

ここで $N = \sum_i n_i$ (総分子数)

$$q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \quad (\text{分配関数}) \quad (6.3)$$



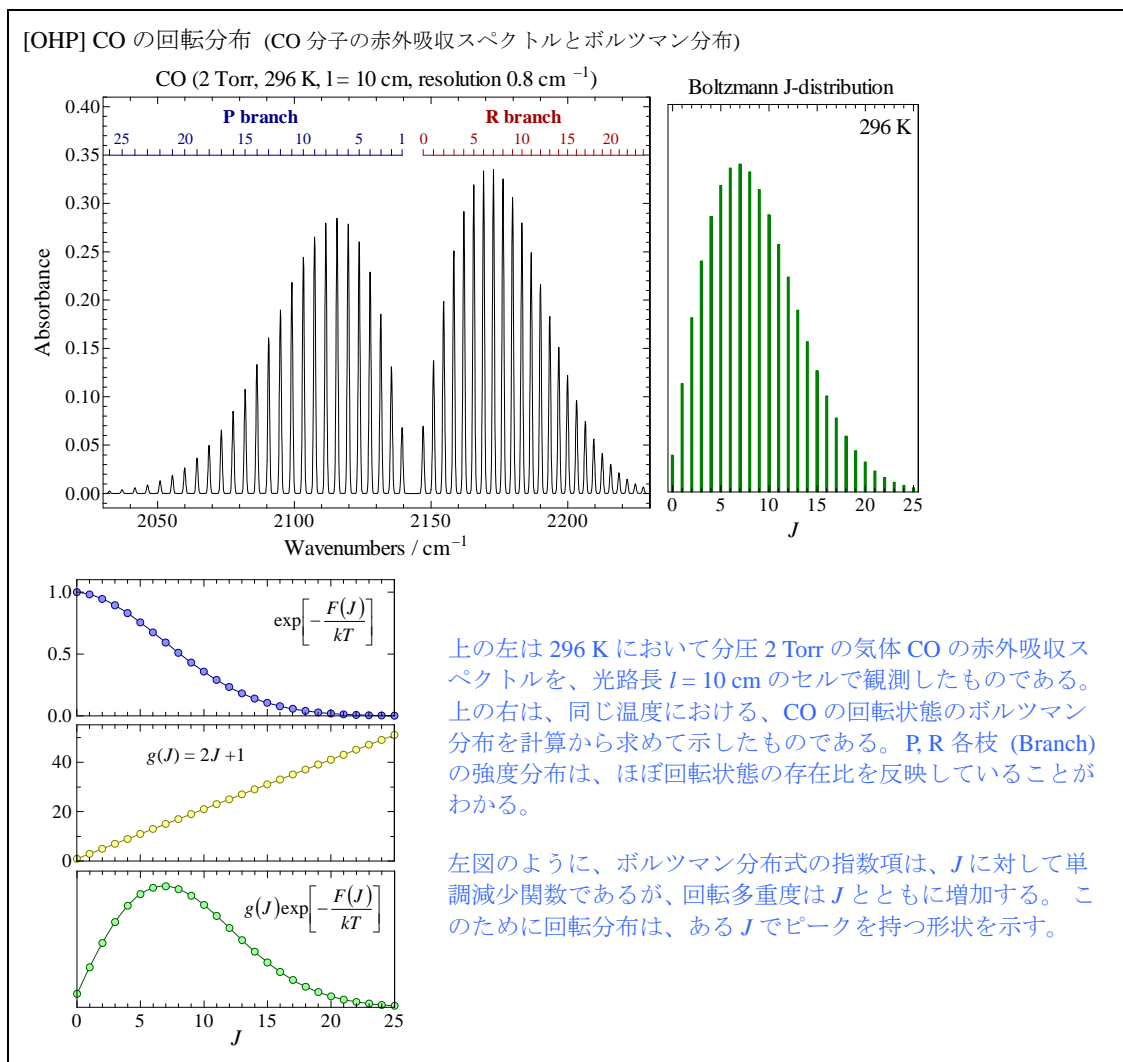
ボルツマン分布
(縮退のない場合)

[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)



ex.) CO 赤外吸収の回転線強度分布 \propto 回転分布

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

問題 6.1

- 1) ガスバーナの火炎温度 (2000 K) における Na の D 線励起状態 ($g = 6$, $\varepsilon = 16970 \text{ cm}^{-1}$) の基底状態 ($g = 2$, $\varepsilon = 0$) に対する存在比を求めよ。
- 2) 室温 (300 K) における CO ($B = 1.92 \text{ cm}^{-1}$) および HI ($B = 6.5 \text{ cm}^{-1}$) の回転分布を Excel などを用いてプロットせよ。

note: ボルツマン定数 $k = 0.69504 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$

6.2 巨視的平衡

[状態の集合間の平衡]

状態の集合の存在確率 = 各状態の存在確率の和

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

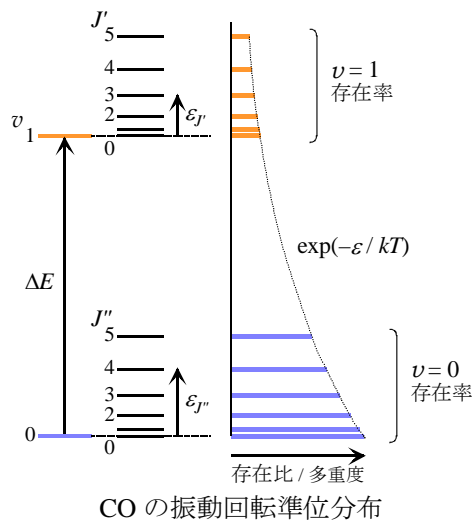
ex.) CO 分子

$v=1$ (振動励起状態) の $v=0$ (振動基底状態) に対する存在比 (回転状態を区別しない)

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{\sum_{J'} g(J') \exp\left(-\frac{\varepsilon_{J'} + \Delta E}{kT}\right)}{\sum_{J''} g(J'') \exp\left(-\frac{\varepsilon_{J''}}{kT}\right)} = \frac{q_1}{q_0}$$

$v=1, 0$ それぞれの最低回転エネルギーを基点とした回転分配関数; $q'_{\text{rot}}, q''_{\text{rot}}$ を使うと

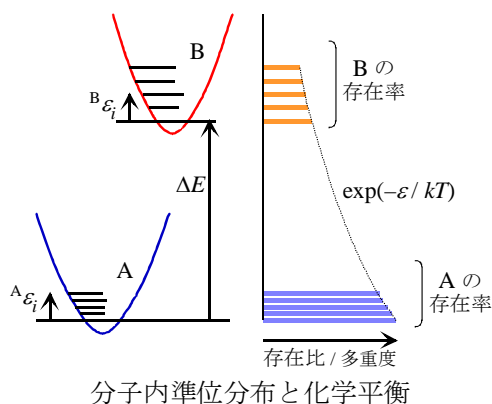
$$\begin{aligned} \frac{n_1}{n_0} &= \frac{\sum_{J'} g(J') \exp\left(-\frac{\varepsilon_{J'}}{kT}\right)}{\sum_{J''} g(J'') \exp\left(-\frac{\varepsilon_{J''}}{kT}\right)} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \\ &= \frac{q'_{\text{rot}}}{q''_{\text{rot}}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \end{aligned}$$



[化学平衡定数]

分子 A と B (例えば *m*-Xylene と *p*-Xylene) の平衡定数

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{\sum_i^B g_i \exp\left(-\frac{B \varepsilon_i + \Delta E}{kT}\right)}{\sum_i^A g_i \exp\left(-\frac{A \varepsilon_i}{kT}\right)} \\ &= \frac{\sum_i^B g_i \exp\left(-\frac{B \varepsilon_i}{kT}\right)}{\sum_i^A g_i \exp\left(-\frac{A \varepsilon_i}{kT}\right)} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \end{aligned}$$



分配関数 Q_A, Q_B を A, B それぞれの基底状態から計算すると

$$K_c = \frac{q_B}{q_A} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (6.4)$$

- ・ 平衡定数 (平衡状態の存在比) = 分配関数の比
 $\exp(-\Delta E/kT)$... エネルギー基準点の違いによる