

8. 熱力学関数と分配関数

8.1 概念

ΔG° と K の関係 (Atkins 9-18) から

$$RT \ln K = -\Delta H + T \Delta S \quad (8.1)$$

[Na 原子]

基底状態と励起状態の平衡定数 (問題 6.1): $K = \frac{6}{2} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$ から

$$RT \ln K = -\Delta E + T R \ln 3 \quad (8.2)$$

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

- エントロピー $\sim R \ln(\text{状態数})$

cf.) ボルツマンのエントロピー:

$$S = k \ln W$$

W : 配置の重率, k (1 分子あたり) $\leftrightarrow R$ (1 モルあたり)

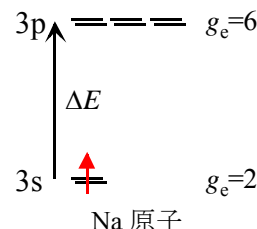
[A \leftrightarrow B 化学平衡]

平衡定数: $K = \frac{q_B}{q_A} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$ (6.4) から

$$RT \ln K = -\Delta E + T R \ln(q_B / q_A) \quad (8.3)$$

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

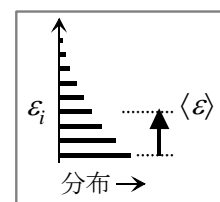
- エントロピー $\sim R \ln(\text{分配関数 or 実効状態数})$



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 ($\beta = 1/kT$)

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \frac{1}{q} \sum_i \varepsilon_i g_i \exp(-\beta \varepsilon_i) \\ &= -\frac{1}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V = - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V \end{aligned} \quad (8.4)$$



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

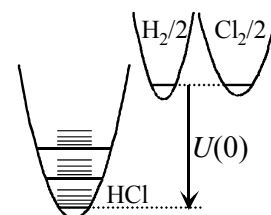
モル内部エネルギー

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

$U(0)$... 元素単体基準の化学結合エネルギー

モル定容熱容量

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



$U(0)$ の意味

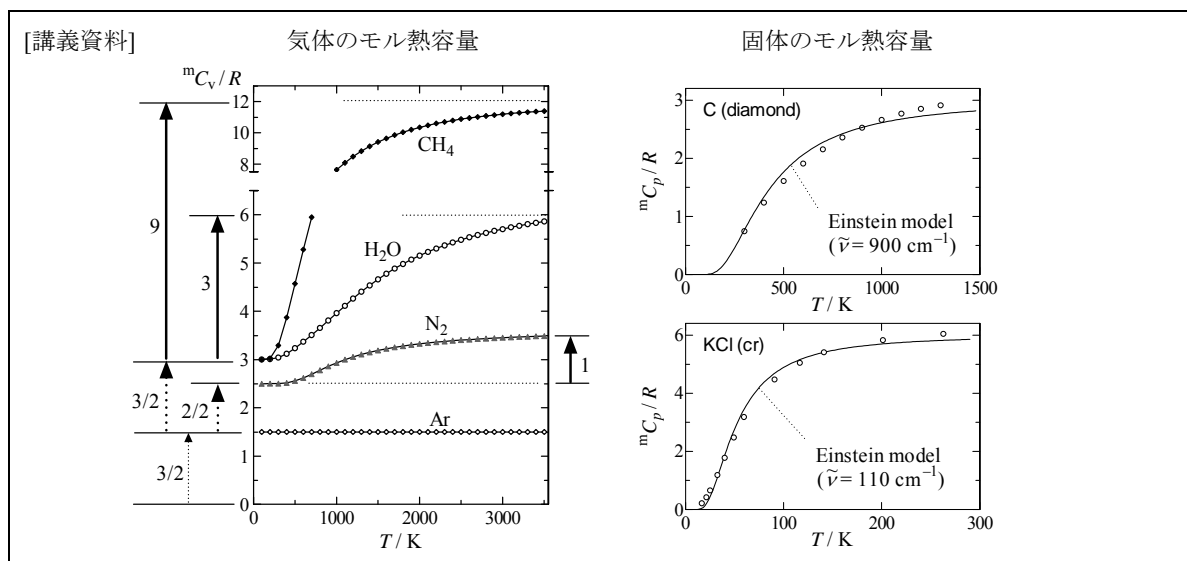
[分子運動からの寄与]

分配関数に (8.5), (8.6) を適用して導く

$$\text{例) (7.11) } \rightarrow \ln q_{\text{trans}}^\circ = \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{h^2} - \frac{3}{2} \ln \beta$$

$$\rightarrow (8.5) \rightarrow {}^m U_{\text{trans}} = -N_A \left(\frac{\partial \ln q_{\text{trans}}^\circ}{\partial \beta} \right)_V = -N_A \left(-\frac{3}{2} \beta^{-1} \right) = \frac{3}{2} N_A kT = \frac{3}{2} RT$$

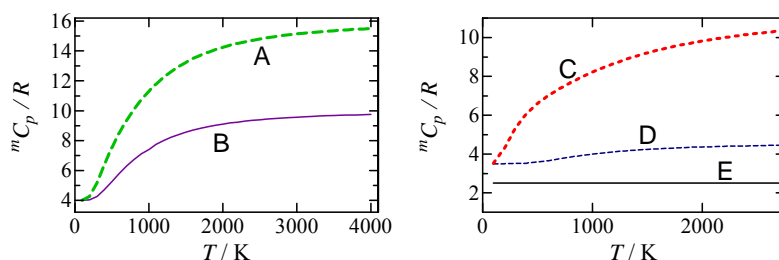
	mU	mC_V		室温
並進	$\frac{3}{2}RT$	$\frac{3}{2}R$	古典極限	○
回転 (n_r : 回転自由度)	$\frac{n_r}{2}RT$	$\frac{n_r}{2}R$	古典極限	○
1 つの振動 ($x = h\nu/kT$)	$\frac{x}{e^x - 1}RT$	$\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}R$		○
	RT	R	古典極限	×
単原子 固体	(Einstein 模型) $\frac{3x}{e^x - 1}RT$	$\frac{3x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}R$		△
	(Dulong-Petit 則) $3RT$	$3R$	古典極限	×



問題 8.1

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

- 1) A~E それぞれについて、 ${}^mC_{V,trans}/R$, ${}^mC_{V,rot}/R$, ${}^mC_{V,vib}/R$ を推定せよ。
- 2) A~E はそれぞれ、以下の何れか?
Ne, CO, CO₂, N₂O, SO₂, C₂H₂, H₂CO, CF₄, C₂H₄, C₂H₆



8.3 エントロピー

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

Q : 集合分配関数

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (8.8)$$

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

$$\ln Q = N(\ln q - \ln N + 1) \quad (8.9)$$

モルエントロピー

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

[分子運動からの寄与]

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

問題 8.2

- 1) 800 K, 1bar における気相反応 $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}$ 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, $k = 0.69504 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

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

- 2) 上の結果と、0 K, 1bar における反応エンタルピー, $\Delta_r H^\circ_{0\text{K}} (\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}) = 148.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, 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?