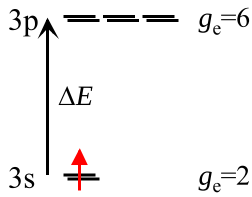
8. 熱力学関数と分配関数

8.1 概念

ΔG° と K の関係 (Atkins 9·18) から

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

[Na 原子]



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

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

(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: 配置の重率, k (1 分子あたり) ↔ R (1 モルあたり)

[A ↔ B 化学平衡]

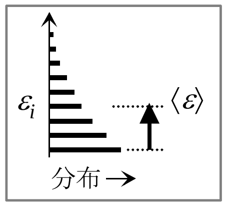
平衡定数: $K = \frac{q_B}{q_A}\exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$ (6.4) から

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

(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



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

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

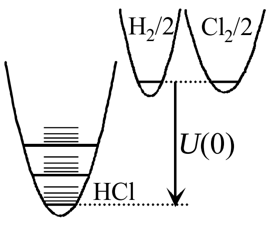
$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{1}{q}\sum_i \varepsilon_i g_i \exp(-\beta\varepsilon_i)$$

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

モル内部エネルギー

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

$U(0)$ ... 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

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

[分子運動からの寄与]

版書、間違ったかもしれません。

分配関数に (8.5), (8.6) を適用して導く

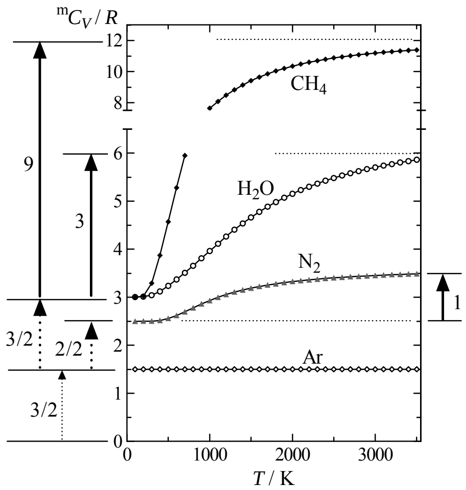
例) ~~(7.11)~~ 7.10 → $\ln q^\circ_{\text{trans}} = \frac{3}{2}\ln\frac{2\pi m}{h^2} - \frac{3}{2}\ln\beta$

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

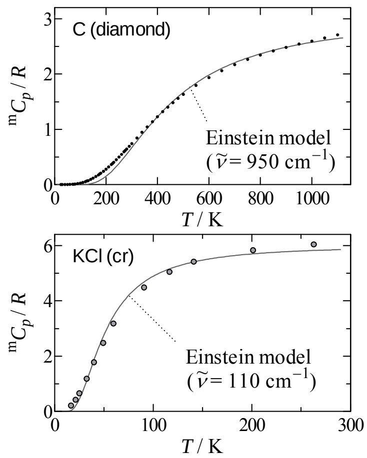
		$\frac{{}^{m}U}{RT}$	$\frac{{}^{m}C}{R}$		適用温度領域
並進		$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	古典極限	全域 (除:極低温)
回転 (n_r: 回転自由度)		$\frac{n_r}{2}$	$\frac{n_r}{2}$	古典極限	全域 (除:極低温)
1 つの振動 $\left(x=\frac{h\nu}{kT}\right)$		$\frac{x}{e^x-1}$	$\frac{x^2e^x}{(e^x-1)^2}$		全域
		0	0	$T\to 0$	低温のみ
		1	1	$T\to\infty$ (古典極限)	高温のみ
(参考)					
単原子固体	(Einstein 模型)	$\frac{3x}{e^x-1}$	$\frac{3x^2e^x}{(e^x-1)^2}$		△近似
	(Dulong-Petit 則)	3	3	$T\to\infty$ (古典極限)	△近似

[講義資料]

気体のモル熱容量



固体のモル熱容量



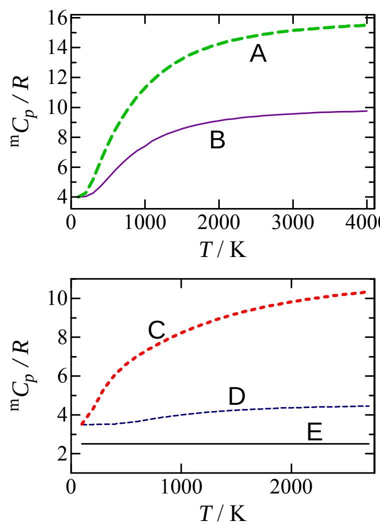
問題 8.1

図は 5 種類の完全気体 A~E の定圧モル熱容量 (${}^{m}C_p/R$) を示したものである。

1) A~E それぞれについて ${}^{m}C_{rot}/R$ および古典極限 ($T\to\infty$) の ${}^{m}C_{vib,cl}/R$ を推定せよ。

2) A~E は以下の何れか？

Ne, CO, CO_2, N_2O, SO_2, C_2H_2, H_2CO, CF_4, C_2H_4, C_2H_6



	${}^{m}C/R$	
並進	3/2	
回転 (n_r: 回転自由度= 2 or 3)	$n_r/2$	
1 つの振動 $\left(x=\frac{h\nu}{kT}\right)$	$\frac{x^2e^x}{(e^x-1)^2}$	$=0\ (T\to 0)$ $=1\ (T\to\infty)$

8.3 エントロピー

訂正: ***R*** ではなく ***k***

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

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

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

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	$\ln g_{\mathrm{elec}}$

問題 8.2

1) 298 K, 1 bar における水素原子 H のモルエントロピーを計算せよ [a]。
2) 298 K, 1 bar における H_2 のモルエントロピーを計算せよ [b]。振動の寄与は無視できる。
3) 298 K, 1 bar における H_2 の分解反応 $H_2 \rightarrow 2H$ のエントロピー変化 $\Delta_r S$ を求めよ。

	${}^{m}S / R$
並進	$\frac{3}{2}\ln\frac{m}{\mathrm{amu}} + \frac{5}{2}\ln\frac{T}{\mathrm{K}} - \ln\frac{p}{\mathrm{bar}} - 1.1517$
回転 (n_r : 回転自由度)	$\frac{n_r}{2} + \ln q_{\mathrm{rot}}$
電子状態	$\ln g_{\mathrm{elec}}$

$$q_{\mathrm{rot}}^{\mathrm{2D}} = \frac{kT}{\sigma B} \tag{7.6}$$

* 必要であれば以下を用いよ。
c_0 (真空中の光速) = 2.99792 × 10^8 m s^{-1}, h (プランク定数) = 6.62607 × 10^{-34} J s,
R (モル気体定数) = 8.31447 J K^{-1} mol^{-1}, N_A (アボガドロ定数) = 6.02214 × 10^{23} mol^{-1},
k (ボルツマン定数) = R / N_A = 1.38065 × 10^{-23} J K^{-1} = 0.695036 cm^{-1} K^{-1},
m_H(^{1}H 原子の質量) = 1.0078 amu, B (H_2 の回転定数) = 59.336 cm^{-1}.

[a] 水素原子は $g_{\mathrm{elec.}} = 2$ である.
[b] H_2 は $\sigma = 2$ の二次元回転子である.