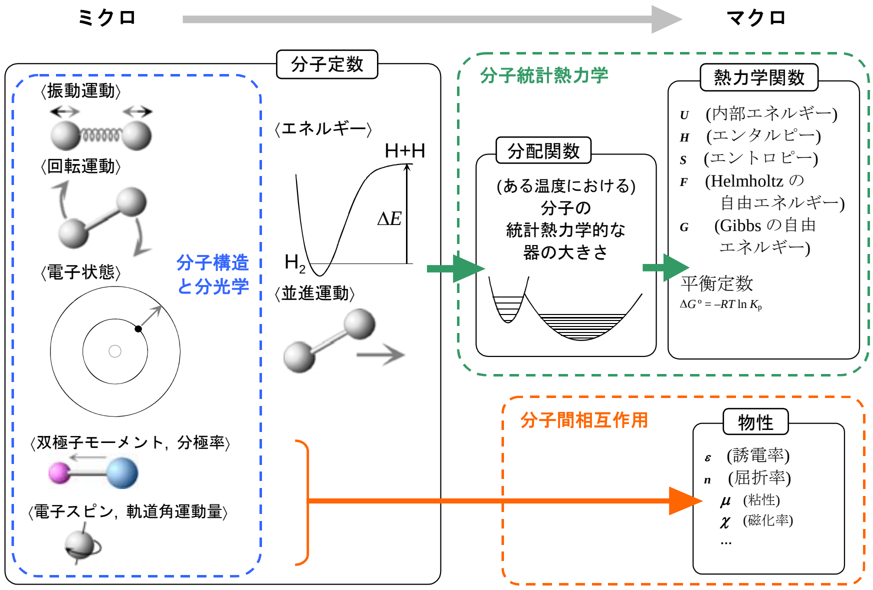
II. 分子統計熱力学

9.1 分子のミクロな性質 → 物質のマクロな性質



第１部で分子のミクロな性質・運動を分光学を通して見てきた．第２部では物質のマクロな基本的性質である熱力学関数と、ミクロな性質・運動の関係を明確にしていく．

6. 熱平衡状態

6.1 微視的平衡

[ボルツマン分布]

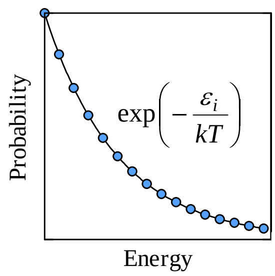
熱平衡において、分子を状態 i に見出す確率 $\propto \exp\left(-\dfrac{\varepsilon_i}{kT}\right)$

k: ボルツマン定数, T: 絶対温度, ε_i: 状態 i のエネルギー

1 分子あたり　モルあたり

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

$cf.$)　$kN_A = R$



ボルツマン分布
(縮退のない場合)

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

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

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

ここで　$N = \sum_i n_i$　(総分子数)

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

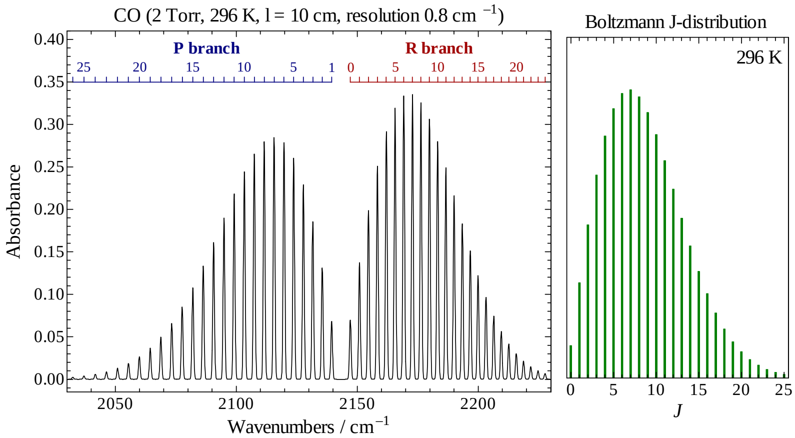
[多重度]

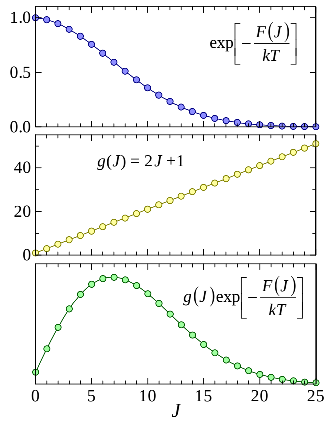
= 縮重度、縮退数 (異なる複数の状態が同じエネルギーに存在する)

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)

9.2 CO の回転分布 (CO 分子の赤外吸収スペクトルとボルツマン分布)





上図の左は 296 K において分圧 2 Torr の気体 CO の赤外吸収スペクトルを、光路長 l = 10 cm のセルで観測したものである。 上の右は、同じ温度における、CO の回転状態のボルツマン分布を計算から求めて示したものである。 P, R 各枝 (Branch) の強度分布は、ほぼ回転状態の存在比を反映していることがわかる。

左図のように、ボルツマン分布式の指数項は、J に対して単調減少関数であるが、回転多重度は J とともに増加する。 このために回転分布は、ある J でピークを持つ形状を示す。

ex.) CO 赤外吸収の回転線強度分布 $\propto$ 回転分布

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

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

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

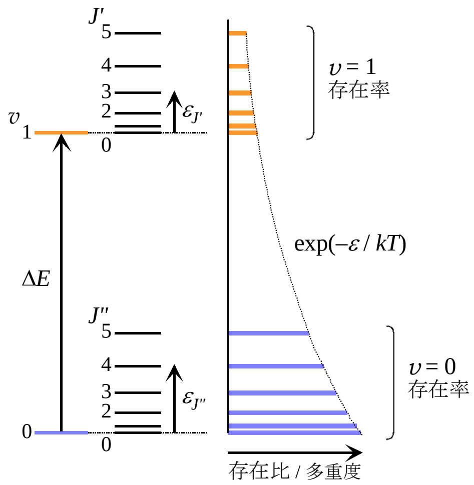
ex.) CO 分子

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

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

$\upsilon = 1, 0$ <u>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</u>; $q'_{\mathrm{rot}}, q''_{\mathrm{rot}}$ を使うと

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



CO の振動回転準位分布

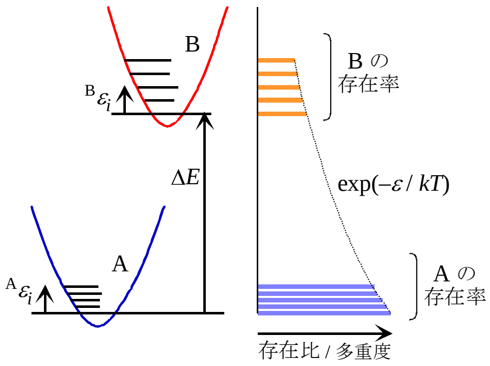
$$= \frac{q'_{\mathrm{rot}}}{q''_{\mathrm{rot}}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

[化学平衡定数]

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

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

$$= \frac{\sum_i {}^{\mathrm{B}}g_i \exp\left(-\frac{{}^{\mathrm{B}}\varepsilon_i}{kT}\right)}{\sum_i {}^{\mathrm{A}}g_i \exp\left(-\frac{{}^{\mathrm{A}}\varepsilon_i}{kT}\right)} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$



分子内準位分布と化学平衡

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

$$K_c = \frac{q_{\mathrm{B}}}{q_{\mathrm{A}}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \qquad (6.4)$$

· 平衡定数 (平衡状態の存在比) = 分配関数の比

exp(–ΔE / kT) ... エネルギー基準点の違いによる

問題 6.1

ガスバーナの火炎温度 (2000 K) における Na の D 線励起状態 (^{2}P, g[^{2}P] = 6) の基底状態 (^{2}S, g[^{2}S] = 2) に対する存在比 $n(^2\mathrm{P}) / n(^2\mathrm{S})$ を計算せよ。 Na の D 線の波長は 589.3 nm である。

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

$\varepsilon = h\nu = hc_0 / \lambda$　　　波長 λ の光子のエネルギー

---

* 必要であれば以下を用いよ。

c_0 (真空中の光速) = 2.9979 × 10^8 m s^{-1}, h (プランク定数) = 6.6261 × 10^{-34} J s,
R (モル気体定数) = 8.3145 J K^{-1} mol^{-1}, N_{A} (アボガドロ定数) = 6.0221 × 10^{23} mol^{-1},
k (ボルツマン定数) = R / N_{A} = 1.3807 × 10^{-23} J K^{-1}.

(解)

· $\varepsilon[^2\mathrm{P}–^2\mathrm{S}] = hc_0 / \lambda = 6.6261{\cdot}10^{-34} \times 2.9979{\cdot}10^{8} / 589.3{\cdot}10^{-9} = 3.371{\cdot}10^{-19}$ J

存在比は $(n_1 / n_0) = (g[^2\mathrm{P}] / g[^2\mathrm{S}]) \exp(-\varepsilon[^2\mathrm{P}–^2\mathrm{S}] / kT)$

$= (6/2) \exp[-3.371{\cdot}10^{-19} / (1.3807{\cdot}10^{-23} \times 2000)] = \underline{1.498 \times 10^{-5}}$

[答] $\underline{1.50 \times 10^{-5}}$
