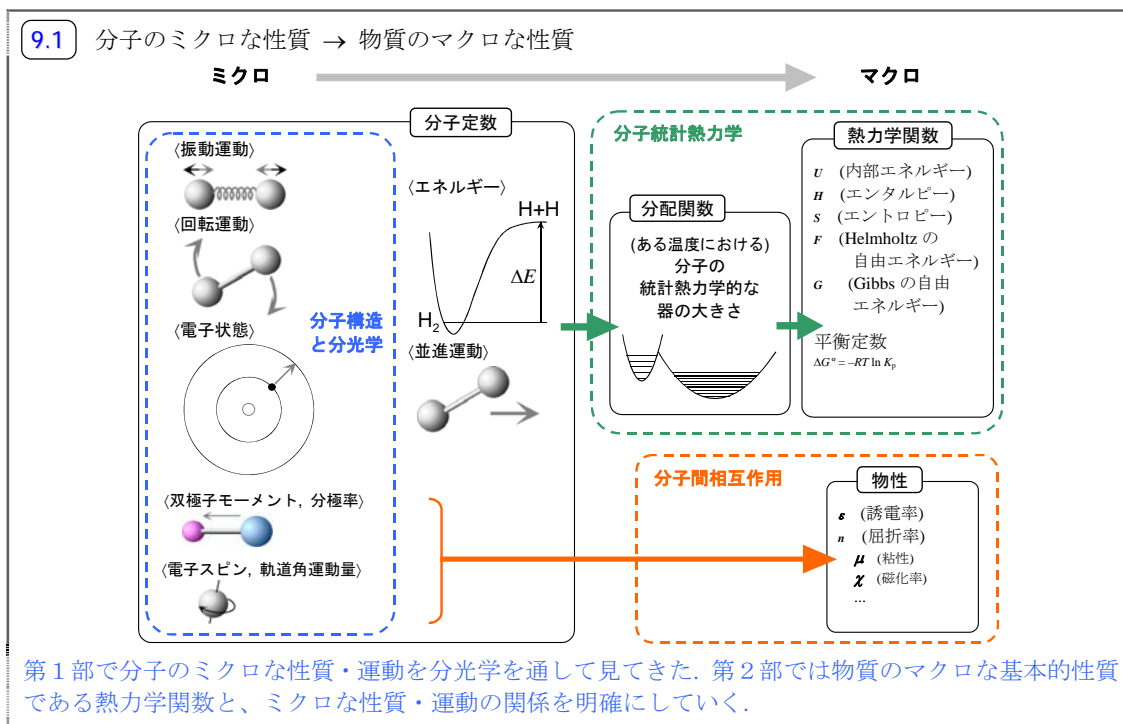


## II. 分子統計熱力学



## 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  $\propto \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)$

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

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

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

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

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

ここで  $N = \sum_i n_i$  (総分子数)

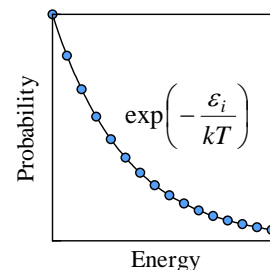
$$q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right) \quad (\text{分配関数}) \quad (6.3)$$

[多重度]

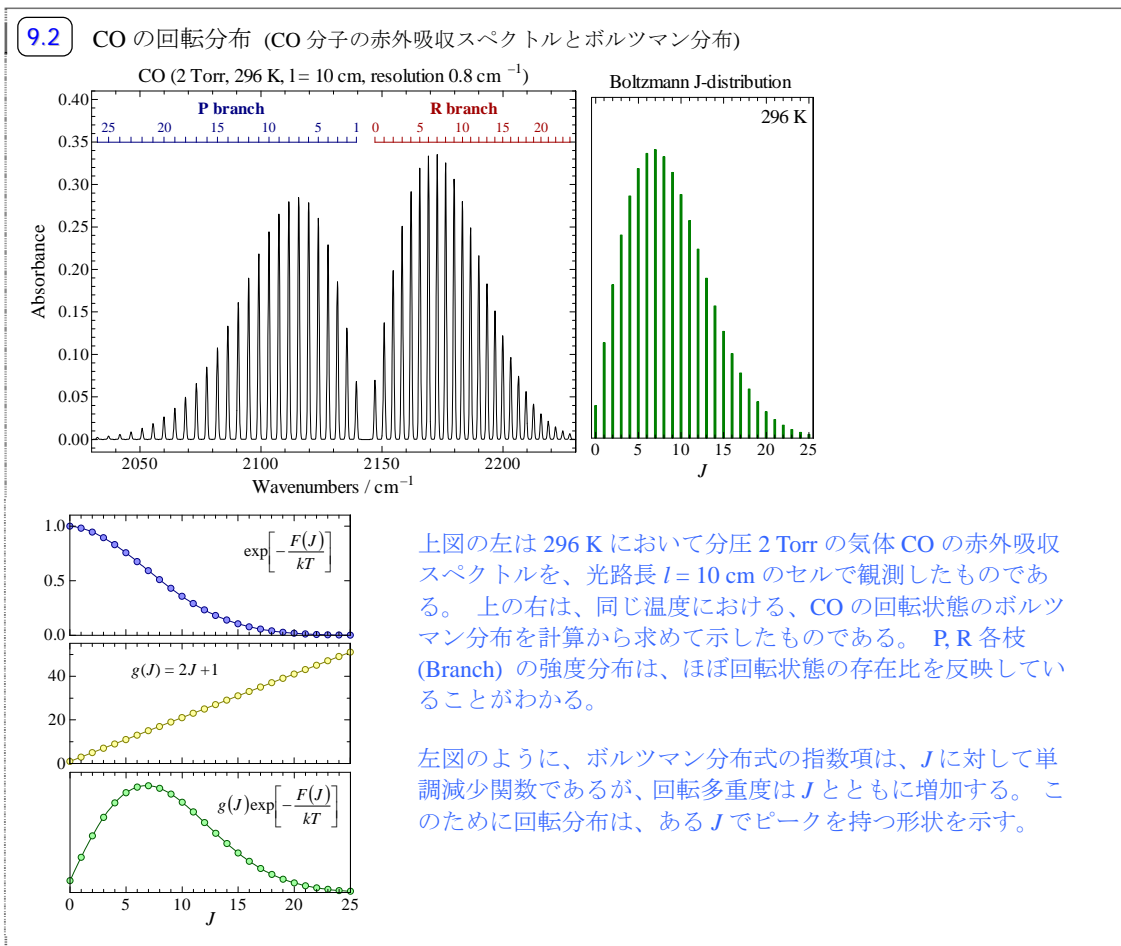
= 縮重度、縮退数 (異なる複数の状態が同じエネルギーに存在する)

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)



ボルツマン分布  
(縮退のない場合)



ex.) CO 赤外吸収の回転線強度分布  $\propto$  回転分布

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

## 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

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

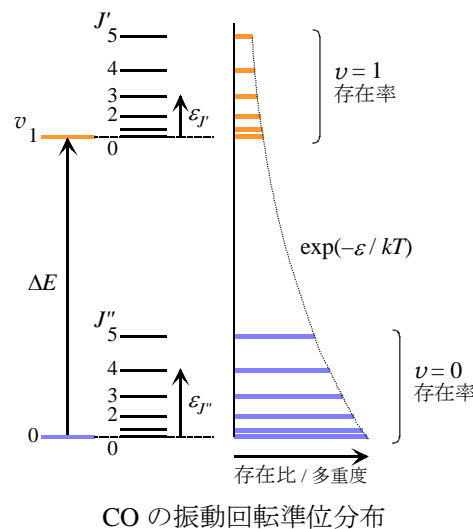
ex.) CO 分子

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

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

$\nu = 1, 0$  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

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



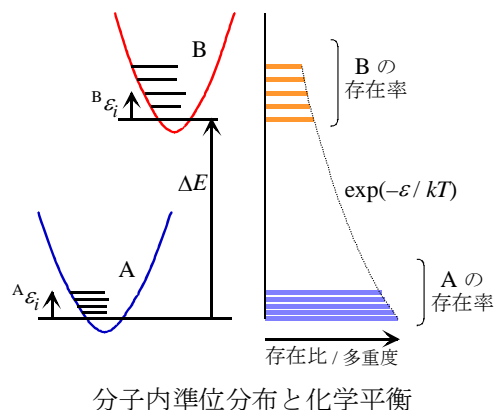
$$= \frac{q'_{\text{rot}}}{q''_{\text{rot}}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

## [化学平衡定数]

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

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

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



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

## 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 ( ${}^2P, g[{}^2P] = 6$ ) の基底状態 ( ${}^2S, g[{}^2S] = 2$ ) に対する存在比  $n({}^2P) / n({}^2S)$  を計算せよ。Na の D 線の波長は 589.3 nm である。

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

$$\varepsilon = h\nu = hc_0 / \lambda$$

波長  $\lambda$  の光子のエネルギー

\* 必要であれば以下を用いよ。

$$c_0 \text{ (真空中の光速)} = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \quad h \text{ (プランク定数)} = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s},$$

$$R \text{ (モル気体定数)} = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \quad N_A \text{ (アボガドロ定数)} = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

$$k \text{ (ボルツマン定数)} = R / N_A = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}.$$

(解)

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

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

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

[答]  $1.50 \times 10^{-5}$