

8. 熱力学関数と分配関数

8.1 概念

ΔG° と K の関係 (Atkins 7.8 [6版 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)

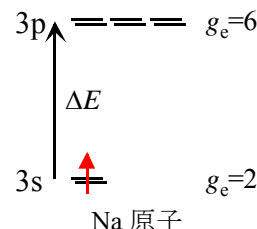
[A \leftrightarrow B 化学平衡]

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 ($\beta = 1/kT$)

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

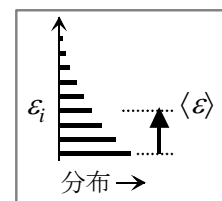
モル内部エネルギー

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

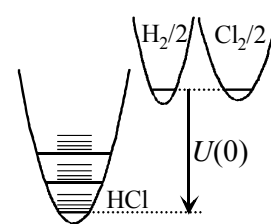
$U(0)$... 元素単体基準の化学結合エネルギー

モル定容熱容量

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



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



$U(0)$ 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

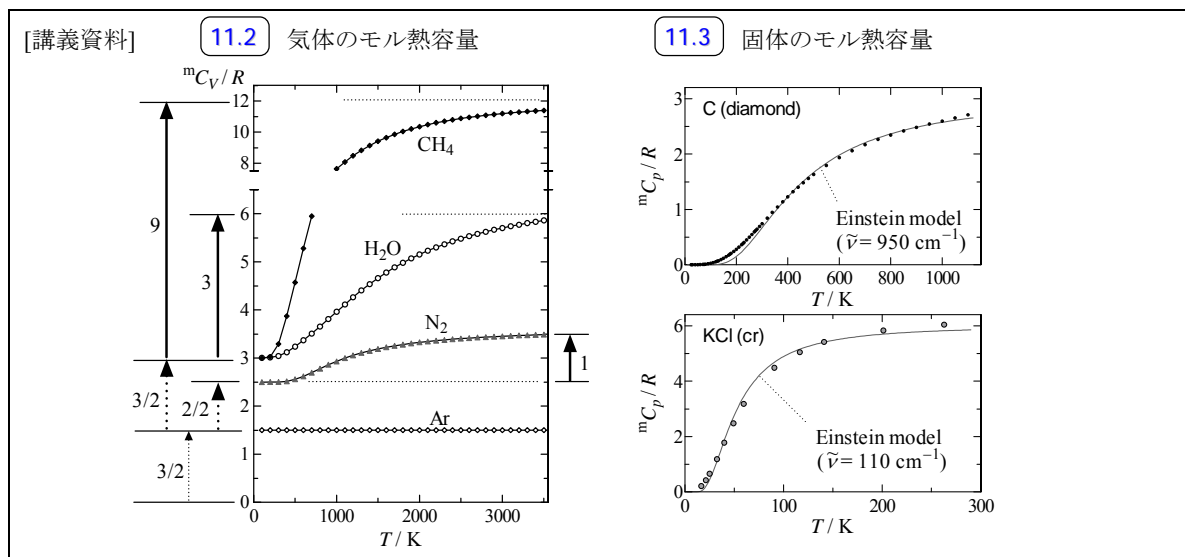
$$\text{例) (7.10) } \rightarrow \ln q_{\text{trans}}^\circ = \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m}{h^2} - \frac{3}{2} \ln \beta$$

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

	$\frac{mU}{RT}$	$\frac{mC}{R}$	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 ($x = \frac{h\nu}{kT}$)	$\frac{x}{e^x - 1}$	$\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$	全域
	0	0	$T \rightarrow 0$ 低温のみ
	1	1	$T \rightarrow \infty$ (古典極限) 高温のみ

(参考)

単原子 固体	(Einstein 模型)	$\frac{3x}{e^x - 1}$	$\frac{3x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$	Δ 近似
	(Dulong-Petit 則)	3	3	$T \rightarrow \infty$ (古典極限) Δ 近似



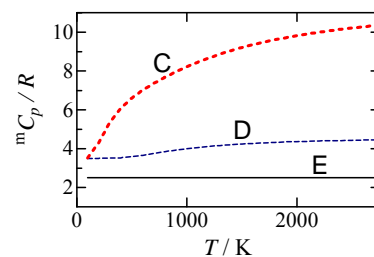
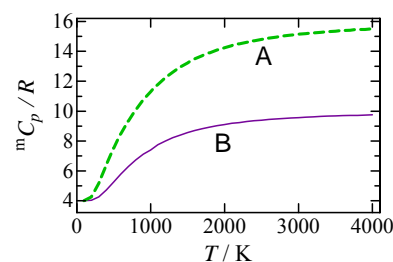
問題 8.1

図は 5 種類の完全気体 A~E 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_{rot}/R および古典極限 ($T \rightarrow \infty$) の $mC_{vib,cl}/R$ を推定せよ。
- 2) A~E は以下の何れか?

Ne, CO, CO₂, N₂O, SO₂, C₂H₂, H₂CO, CF₄, C₂H₄, C₂H₆

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



(解)

1) 完全気体では ${}^m C_p/R = 2.5 + {}^m C_{rot}/R + {}^m C_{vib}/R$ であり

$$T=0 \text{ で } {}^m C_p/R = 2.5 + {}^m C_{rot}/R$$

$$T \rightarrow \infty \text{ で } {}^m C_p/R = 2.5 + {}^m C_{rot}/R + {}^m C_{vib,cl}/R$$

であるから、以下から求めることができる。

$${}^m C_{rot}/R = {}^m C_p/R(T=0) - 2.5$$

$${}^m C_{vib,cl}/R = {}^m C_p/R(T \rightarrow \infty) - {}^m C_p/R(T=0)$$

2) 以下から n_r, n_v, n_{atom} を求めて決定する。

$${}^m C_{rot}/R = n_r/2$$

$${}^m C_{vib,cl}/R = n_v$$

$$n_v = 3n_{atom} - n_r - 3$$

	${}^m C_p/R$ ($T=0$)	${}^m C_p/R$ ($T \rightarrow \infty$)	${}^m C_{rot}/R$ $= n_r/2$	${}^m C_{vib,cl}/R$ ($T \rightarrow \infty$) $= n_v$	構造	n_{atom}	気体
A	4	16	1.5	12	非直線	6	C ₂ H ₄
B	4	10	1.5	6	非直線	4	H ₂ CO
C	3.5	10.5	1	7	直線	4	C ₂ H ₂
D	3.5	4.5	1	1	直線	2	CO
E	2.5	2.5	0	0	原子	1	Ne

8.3 エントロピー

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

Q: 集合分配関数

気体・液体では (固体では $Q = q^N$)

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad \text{—— 同種粒子は区別できない} \quad (8.8)$$

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) 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 H₂ 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 H₂ の分解反応 H₂ → 2H のエントロピー変化 Δ_rS を求めよ。

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

$$q_{\text{rot}}^{2D} = \frac{kT}{\sigma B} \quad (7.6)$$

* 必要であれば以下を用いよ。

c_0 (真空中の光速) = $2.99792 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, h (プランク定数) = $6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}$,
 R (モル気体定数) = $8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, N_A (アボガドロ定数) = $6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$,
 k (ボルツマン定数) = $R / N_A = 1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = 0.695036 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$,
 m_{H} (¹H 原子の質量) = 1.0078 amu , B (H₂ の回転定数) = 59.336 cm^{-1} .

^a 水素原子は $g_{\text{elec}} = 2$ である。

^b H₂ は $\sigma = 2$ の二次元回転子である。

(解)

- 1) ${}^mS(\text{H})/R = 1.5 \ln(1.0078) + 2.5 \ln(298) - 1.1517 + \ln(2) = 13.7958$,
 ${}^mS(\text{H}) = 13.7958 \times 8.31447 = 114.705 = \underline{114.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$.
- 2) ${}^mS(\text{H}_2)/R = 1.5 \ln(2.0156) + 2.5 \ln(298) - 1.1517 + 1 + \ln[0.695036 \times 298 / (2 \times 59.336)] = 15.6993$,
 ${}^mS(\text{H}_2) = 15.6993 \times 8.31447 = 130.531 = \underline{130.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$.
- 3) $\Delta_r S = 114.7 \times 2 - 130.5 = \underline{98.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$. [(13.7958 × 2 - 15.6993) × R = 11.8923 × 8.31447 = 98.9]

1), 2) Atkins 巻末資料: ${}^mS(\text{H}) = 114.71$, ${}^mS(\text{H}_2) = 130.684 \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$

3) * 解離は吸熱反応だが、エントロピーを増加(並進)するので高温で起こりやすくなる。