

## 8. 熱力学関数と分配関数

### 8.1 概念

$\Delta G^\circ$  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:

$$S = k_B \ln W$$

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

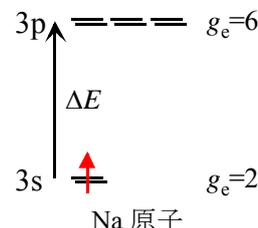
#### [A $\leftrightarrow$ B 化学平衡]

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 ( $\beta = 1 / k_B T$ )

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

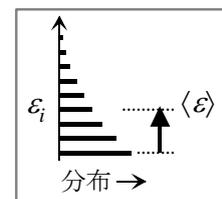
モル内部エネルギー

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

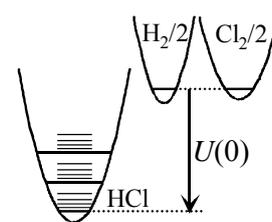
$U(0)$  ... 元素単体基準の化学結合エネルギー

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

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

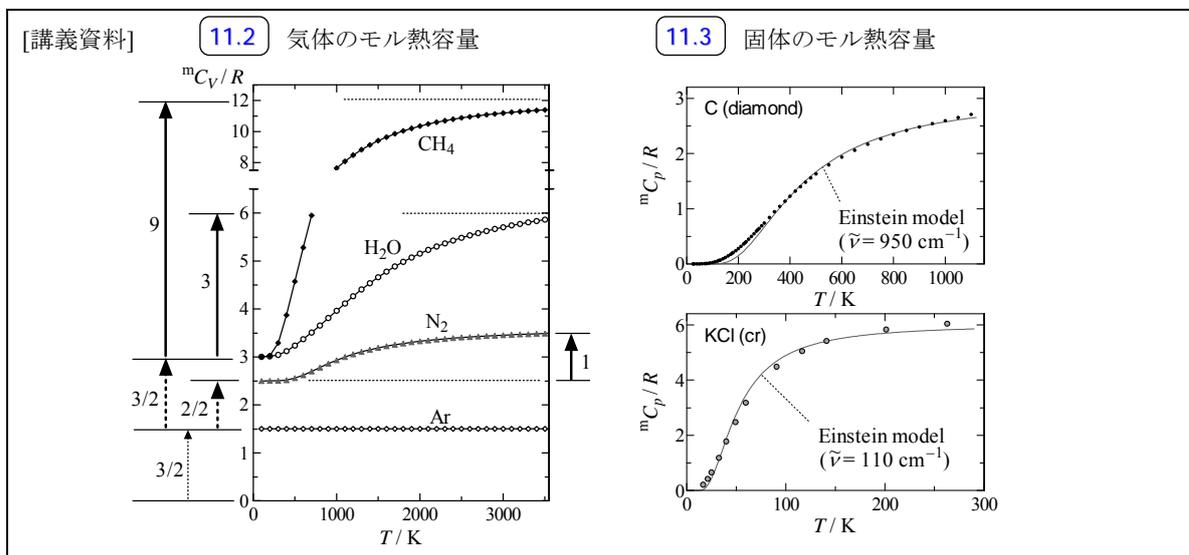
$$\rightarrow (8.5) \rightarrow {}^m U_{\text{trans}} = -N_A \left( \frac{\partial \ln q_{\text{trans}}^\circ}{\partial \beta} \right)_V = -N_A \left( -\frac{3}{2} \beta^{-1} \right) = \frac{3}{2} N_A k_B T = \frac{3}{2} RT$$

11.1

	$\frac{mU}{RT}$	$\frac{mC}{R}$	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 $\left(x = \frac{h\nu}{k_B T}\right)$	$\frac{x}{e^x - 1}$	$\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$	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)	$\frac{3x}{e^x - 1}$	$\frac{3x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$	$\Delta$ 近似
	(Dulong-Petit 則)	3	3	$T \rightarrow \infty$ (古典極限) $\Delta$ 近似

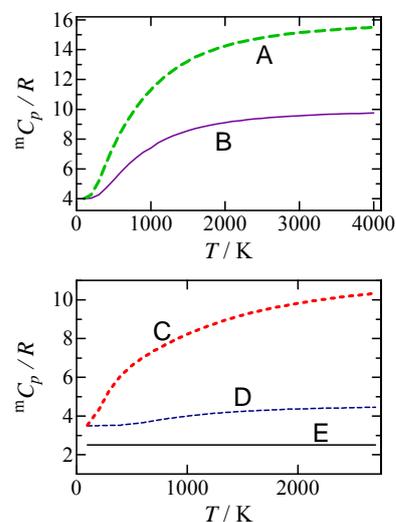


問題 8.1

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。A~E は以下のどの気体であるか推定せよ。

Ne, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

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



$$n_v (\text{振動子数}) = 3n_{\text{atom}} - n_r - 3$$

$$= 3n_{\text{atom}} - 6 (\text{非直線分子}) \quad (4.1a)$$

$$= 3n_{\text{atom}} - 5 (\text{直線分子}) \quad (4.1b)$$

$$\frac{{}^m C_p}{R} - \frac{{}^m C_V}{R} = 1 \quad (\text{完全気体の Mayer の関係})$$

(解)

$$1) \text{ 完全気体では } {}^m C_p/R = 2.5 + {}^m C_{\text{rot}}/R + {}^m C_{\text{vib}}/R \text{ であり} \quad 2.5 = 1 ({}^m C_p/R - {}^m C_V/R) + 1.5 ({}^m C_{\text{trans}}/R; \text{並進})$$

$$T=0 \text{ で } {}^m C_p/R = 2.5 + {}^m C_{\text{rot}}/R \quad (\text{振動の寄与なし})$$

$$T \rightarrow \infty \text{ で } {}^m C_p/R = 2.5 + {}^m C_{\text{rot}}/R + {}^m C_{\text{vib,cl}}/R \quad (\text{振動の古典的寄与})$$

であるから、以下から求めることができる。

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

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

2) 以下から  $n_r, n_v, n_{\text{atom}}$  を求めて決定する。

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

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

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

(計算の手順)

①  $T \rightarrow 0$  の値を読み取る ...  $1(C_p - C_V) + 1.5(\text{並進}) + \text{回転}$

② = ① -  $2.5(C_p - C_V$  と並進) ... 回転

③ ② の回転が  $0 \rightarrow$  原子,  $2/2 \rightarrow$  直線分子,  $3/2 \rightarrow$  非直線分子

④  $T \rightarrow \infty$  の値を読み取る ...  $1 + 1.5(\text{並進}) + \text{回転} + \text{古典極限の振動}$

⑤ = ④ - ① ... 古典極限の振動

⑥ =  $[(5) + (2) \times 2 + 3] / 3$  ...  $n_{\text{atom}} = (n_v + n_r + 3) / 3$

⑦ ③と⑥を満たすものを探す

	① ${}^m C_p/R$ ( $T=0$ )	② ${}^m C_{\text{rot}}/R$ = ① - 2.5 [ $= n_r/2$ ]	③ 構造 (非直線/ 直線/原子)	④ ${}^m C_p/R$ ( $T \rightarrow \infty$ )	⑤ ${}^m C_{\text{vib,cl}}/R$ = ④ - ① [ $= n_v$ ]	⑥ $n_{\text{atom}}$ [⑤, (4.1a), (4.1b)から]	⑦ 気体 [③, ⑥から]
A	4	1.5	非直線	16	12	6	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
B	4	1.5	非直線	10	6	4	H <sub>2</sub> CO
C	3.5	1	直線	10.5	7	4	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
D	3.5	1	直線	4.5	1	2	CO
E	2.5	0	原子	2.5	0	1	Ne

### 8.3 エントロピー

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

$Q$ : 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

8.1 節では  $\Delta H \sim \Delta E$  と考えたので  $\Delta S \sim R \ln(q_B/q_A)$  となったが、8.2 節で見たように、 $H (= U + pV)$  は基底状態のエネルギー以外に、熱励起エネルギー  $U - U(0)$  を含んでいる。

従って、エントロピーが  $R \ln q$  以外に、 $U - U(0)$  の分の補正を含まなければ、分配関数を用いた平衡定数と熱力学的平衡定数  $\exp(-\Delta G/RT)$  は一致しない。

(8.7) 式の第一項はこの補正に対応する。

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

## 【分子運動からの寄与】

	${}^mS/R$
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 $\left( x = \frac{h\nu}{k_B T} \right)$	$\frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x})$
電子状態	$\ln g_{\text{elec}}$

11.4

## 問題 8.2

- 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<sup>a</sup>。
- 298 K, 1 bar における H<sub>2</sub> のモルエントロピーを計算せよ<sup>b</sup>。振動の寄与は無視してよい。
- 298 K, 1 bar における H<sub>2</sub> の分解反応 H<sub>2</sub> → 2H のエントロピー変化 Δ<sub>r</sub>S 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	$\ln g_{\text{elec}}$

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

\* 必要であれば以下を用いよ。

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

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

$k_B$  (ボルツマン定数) =  $R / N_A = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = 0.69503 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,

$m_H$  (<sup>1</sup>H 原子の質量) = 1.0078 amu,  $B$  (H<sub>2</sub> の回転定数) =  $59.336 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>a</sup> 水素原子の基底状態は <sup>2</sup>S 状態 ( $S = 1/2, L = 0$ ) であり  $g_{\text{elec}} [(2S+1)(2L+1)] = 2$  である。

<sup>b</sup> H<sub>2</sub> は  $\sigma = 2$  の二次元回転子であり、閉殻分子であるので  $g_{\text{elec}} = 1$  である。

(解)

$$1) {}^mS(\text{H})/R = 1.5 \ln(1.0078) + 2.5 \ln(298) - 1.1517 + \ln(2) = 13.7958,$$

$${}^mS(\text{H}) = 13.7958 \times 8.3145 = 114.705 = \underline{114.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.$$

$$2) {}^mS(\text{H}_2)/R = 1.5 \ln(2.0156) + 2.5 \ln(298) - 1.1517 + 1 + \ln[0.695036 \times 298 / (2 \times 59.336)] = 15.6993,$$

$${}^mS(\text{H}_2) = 15.6993 \times 8.3145 = 130.532 = \underline{130.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.$$

$$3) \Delta_r S = 114.7 \times 2 - 130.5 = \underline{98.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}. [(13.7958 \times 2 - 15.6993) \times R = 11.8923 \times 8.3145 = 98.9]$$

1), 2) Atkins 巻末資料では:  ${}^mS(\text{H}) = 114.71$ ,  ${}^mS(\text{H}_2) = 130.684 \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$  でよく一致している。

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