

図 8.1 Na の電子状態

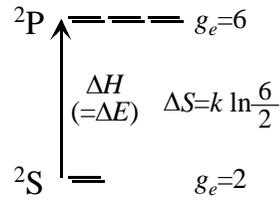


図 8.2 ΔH と ΔS

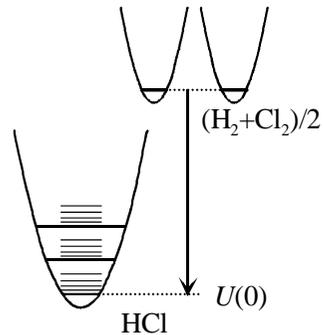


図 8.3 内部エネルギーの基準

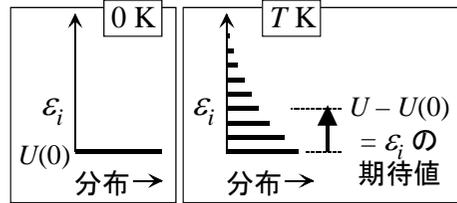


図 8.4 内部エネルギー

内部エネルギー

$$U - U(0) = \frac{1}{Q} \sum_i \varepsilon_i g_i \exp(-\beta \varepsilon_i)$$

$$= -\frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_V = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V \quad (8.6)$$

$$\beta = 1/kT$$

振動 $U_{vib} = \frac{x}{e^x - 1} kT \quad (8.a1)$

$$x = h\nu/kT$$

回転 $U_{rot} = \frac{r}{2} kT \quad (8.a2)$

r : 回転の次元数; 直線分子 $r=2$, 非直線分子 $r=3$

並進 $U_{trans} = \frac{3}{2} kT \quad (8.a3)$

エントロピー

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

振動 $S_{vib} = \left[\frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) \right] k \quad (8.a4)$

$$(x = h\nu/kT)$$

回転 $S_{rot} = \left[\ln \frac{\Gamma(r)\Gamma(r/2)}{\sigma} + \frac{r}{2} \left(1 + \ln \frac{kT}{B_{av}} \right) \right] k \quad (8.a5)$

$$\Gamma(r)\Gamma(r/2) = 1 \text{ (直線分子)}, \Gamma(r)\Gamma(r/2) = \sqrt{\pi} \text{ (非直線分子)}$$

$$B_{av} = B \text{ (直線分子)}, B_{av} = (ABC)^{1/3} \text{ (非直線分子)}$$

並進 $S_{trans} = \left[\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} + \ln V \right] k \quad (8.a6)$

V : 1 分子あたりの体積 = $1 / (\text{個数密度}[\text{個数濃度}])$

電子 $S_{elec} = (\ln g_{elec}) k \quad (8.a7)$

他の熱力学関数

ヘルムホルツ関数 $A - A(0) = -kT \ln Q \quad (8.a8)$

エンタルピー $H - H(0) = U - U(0) + pV \quad (8.a9)$

ギブス関数 $G - G(0) = A - A(0) + pV \quad (8.a10)$

問題 8.1

1) 298 K における、気相反応 $H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$ の振動・回転・並進・電子状態のエントロピー変化 ($\Delta S_{vib}/k$, $\Delta S_{rot}/k$, $\Delta S_{trans}/k$, $\Delta S_{elec}/k$) を以下の情報から計算せよ。

	H ₂	I ₂	HI
振動波数 $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	4162	213	2230
回転定数 B [cm ⁻¹]	59.3	0.0373	6.43
回転対称数 σ	2	2	1
質量 m [amu]	2	254	128
電子状態の多重度	1	1	1

2) 上の結果と下の標準生成エンタルピーの値から、298 K におけるこの反応の平衡定数を求めよ

	H ₂	I ₂ (g)	HI
ΔH_f° (298 K) [kJ mol ⁻¹]	0	62.42	26.50