

## 8 熱力学関数と分配関数

\* ここではすべて1分子あたりの量

モルあたりの量への変換:  $\times N_A$ ,  $k \rightarrow R$

### 8.1 簡単な系の熱力学関数

[Na 原子]

Na 原子の基底状態  $^2S$  と (D 線) 励起状態  $^2P$  の平衡定数:

$$^2S: S = 1/2, L = 0 \rightarrow g_e = (2S + 1)(2L + 1) = 2 \cdot 1 = 2$$

$$^2P: S = 1/2, L = 1 \rightarrow g_e = 2 \cdot 3 = 6 \quad (\text{図 8.1})$$

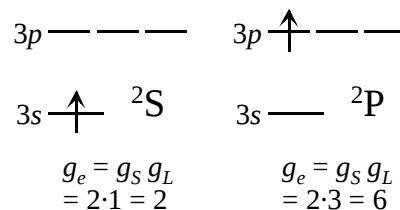


図 8.1 Na の電子状態

$$K_p = \frac{g_e(^2P)}{g_e(^2S)} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = 3 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (8.1)$$

ギブスエネルギーと平衡定数の関係 ... Atkins 9 章 (18)式 [6 版], (5a)式 [4 版]

$$\bullet \quad kT \ln K_p = -\Delta G = -\Delta H + T\Delta S \quad (8.2)$$

(8.1) から

$$kT \ln K_p = -\Delta E + T(k \ln 3) \quad (8.3)$$

(8.2), (8.3) を比較すると

$$\bullet \quad \Delta H = \Delta E, \quad \Delta S = k \ln 3 = k \ln \left[ \frac{g_e(^2P)}{g_e(^2S)} \right] \quad (8.4)$$

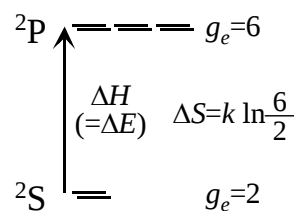


図 8.2  $\Delta H$  と  $\Delta S$

・低温では  $K_p \ll 1$ , 高温では  $K_p \rightarrow 3$  ( $T \rightarrow \infty$ )

・ $^2P$ : エネルギー的に不利 ( $\Delta H > 0$ ), エントロピー的には有利 ( $\Delta S > 0$ )

[一般の平衡定数]

$$K_c = \frac{Q_B}{Q_A} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (7.1)$$

$$\bullet \quad \Delta H \sim \Delta E, \quad \Delta S \sim k \ln \left[ \frac{Q_B}{Q_A} \right] \quad (8.5)$$

\* '=' ではない

### 8.2 内部エネルギー

分子の基底状態からの励起エネルギーの期待値

$$\begin{aligned} U - U(0) &= \frac{1}{Q} \sum_i \varepsilon_i g_i \exp(-\beta \varepsilon_i) \\ &= -\frac{1}{Q} \left( \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_V = -\left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V \end{aligned} \quad (8.6)$$

$$\beta = 1/kT$$

分子運動からの寄与

$$\text{振動} \quad U_{vib} = \frac{x}{e^x - 1} kT \quad (x = h\nu/kT)$$

$$\text{回転} \quad U_{rot} = \frac{r}{2} kT \quad (r: \text{回転の次元数})$$

$$\text{並進} \quad U_{trans} = \frac{3}{2} kT$$

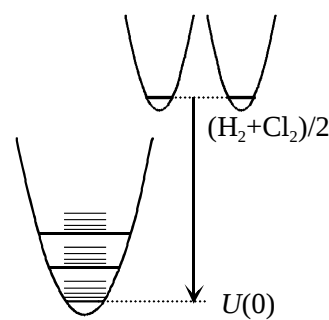


図 8.3 内部エネルギーの基準

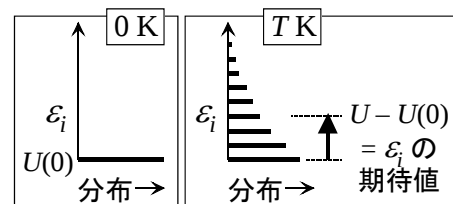


図 8.4 内部エネルギー

ex.) 室温 (298 K) における非直線分子 ( $r = 3$ ) :

$$U_{\text{trans}} + U_{\text{rot}} = 3kT = 7.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ex.)  $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  (振動数:  $4162, 214.6 \text{ cm}^{-1}$ ) の振動エネルギー (298 K) :

$$U_{\text{vib}}(\text{H}_2) = 7.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1} = 9.3 \times 10^{-8} \text{ kJ mol}^{-1}, \quad U_{\text{vib}}(\text{I}_2) = 118.0 \text{ cm}^{-1} = 1.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### 8.3 エントロピー

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

講義資料-12 (8.a4)–(8.a7) 参照

#### 分子運動からの寄与

ex.)  $^1\text{H}_2$  と  $^{127}\text{I}_2$  ( $B$ :  $59.3, 0.0374 \text{ cm}^{-1}$  / 振動数:  $4162, 214.6 \text{ cm}^{-1}$ ) の 298 K, 1 atm におけるエントロピー

$$S_{\text{vib}}(\text{H}_2) = 3.3 \times 10^{-7}, \quad S_{\text{vib}}(\text{I}_2) = 8.4 \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

$$S_{\text{rot}}(\text{H}_2) = 13.0, \quad S_{\text{rot}}(\text{I}_2) = 74.2 \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

$$S_{\text{trans}}(\text{H}_2) = 117, \quad S_{\text{trans}}(\text{I}_2) = 178 \quad [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$$

ex.)  $\text{H}_2$  解離平衡 @ 1000 K,  $p = 1 \text{ atm}$

$$\Delta H / kT = 51.96 [\Delta U(0) = \Delta E] - 0.015 [U_{\text{vib}}] - 1 [U_{\text{rot}}] + 1.5 [U_{\text{trans}}] + 1 [pV = kT] = 53.44$$

$$\Delta S / k = -0.018 [S_{\text{vib}}] - 2.77 [S_{\text{rot}}] + 15.08 [S_{\text{trans}}] + 1.39 [S_{\text{elec}}] = 13.68$$

$$-\ln K_p = 39.76 \rightarrow K_p = 5.40 \times 10^{-18} [\text{atm}]$$

- $\text{H} + \text{H}$  はエンタルピー的に不利,  
エントロピー(主に並進)的に有利

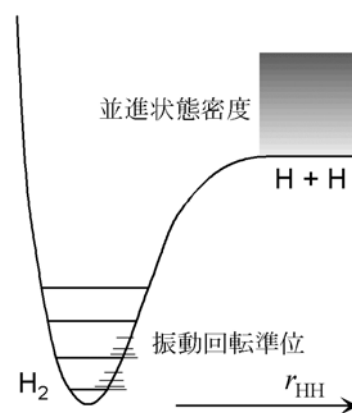


図 8.5  $\text{H}_2$  の解離平衡

### 8.4 他の熱力学関数

ヘルムホルツ関数  $A - A(0) = -kT \ln Q$

エンタルピー  $H - H(0) = U - U(0) + pV$

ギブス関数  $G - G(0) = A - A(0) + pV$

#### 問題 8.1

1) 298 K における、気相反応  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$  の振動・回転・並進・電子状態のエントロピー変化 ( $\Delta S_{\text{vib}} / k, \Delta S_{\text{rot}} / k, \Delta S_{\text{trans}} / k, \Delta S_{\text{elec}} / k$ ) を以下の情報から計算せよ。

|                                     | $\text{H}_2$ | $\text{I}_2$ | $\text{HI}$ |
|-------------------------------------|--------------|--------------|-------------|
| 振動波数 $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ | 4162         | 213          | 2230        |
| 回転定数 $B [\text{cm}^{-1}]$           | 59.3         | 0.0373       | 6.43        |
| 回転対称数 $\sigma$                      | 2            | 2            | 1           |
| 質量 $m [\text{amu}]$                 | 2            | 254          | 128         |
| 電子状態の多重度                            | 1            | 1            | 1           |

講義資料  
で配布

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。

|                                                   | $\text{H}_2$ | $\text{I}_2(\text{g})$ | $\text{HI}$ |
|---------------------------------------------------|--------------|------------------------|-------------|
| $\Delta H_f^\circ$ (298 K) $[\text{kJ mol}^{-1}]$ | 0            | 62.42                  | 26.50       |