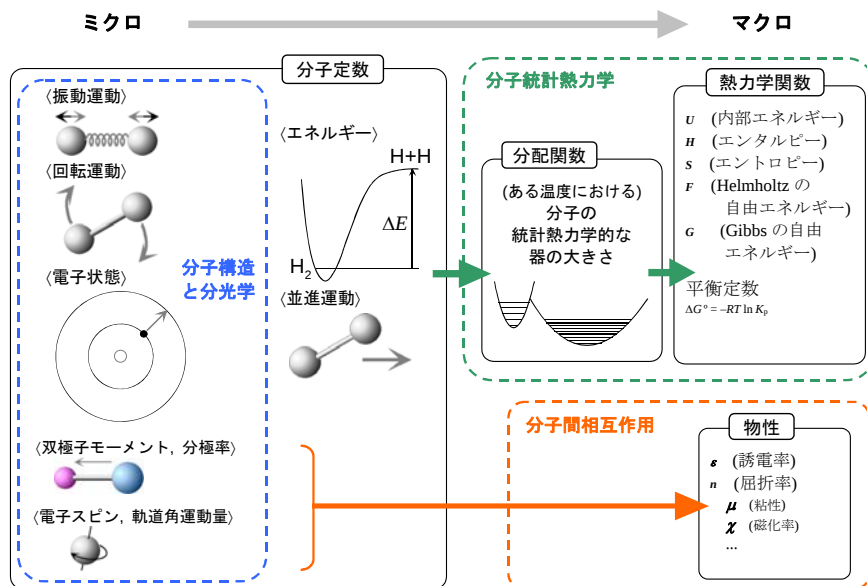


II. 分子統計熱力学

9.1 分子のミクロな性質 → 物質のマクロな性質



第1部で分子のミクロな性質・運動を分光学を通して見てきた。第2部では物質のマクロな基本的性質である熱力学関数と、ミクロな性質・運動の関係を明確にしていこう。

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 $\propto \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)$

k_B : ボルツマン定数, T : 絶対温度, ε_i : 状態 i のエネルギー

$$\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$$

1 分子あたり 1 モルあたり

cf.) $k_B N_A = R$

状態 i の多重度 g_i を考慮すると、状態 i にある分子数 n_i は

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

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)}{q} \quad (6.2)$$

ここで $N = \sum_i n_i$ (総分子数)

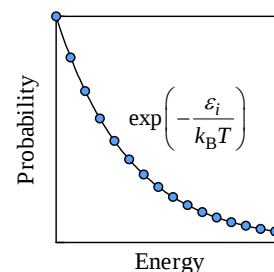
$$q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) \quad (\text{分配関数}) \quad (6.3)$$

[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)

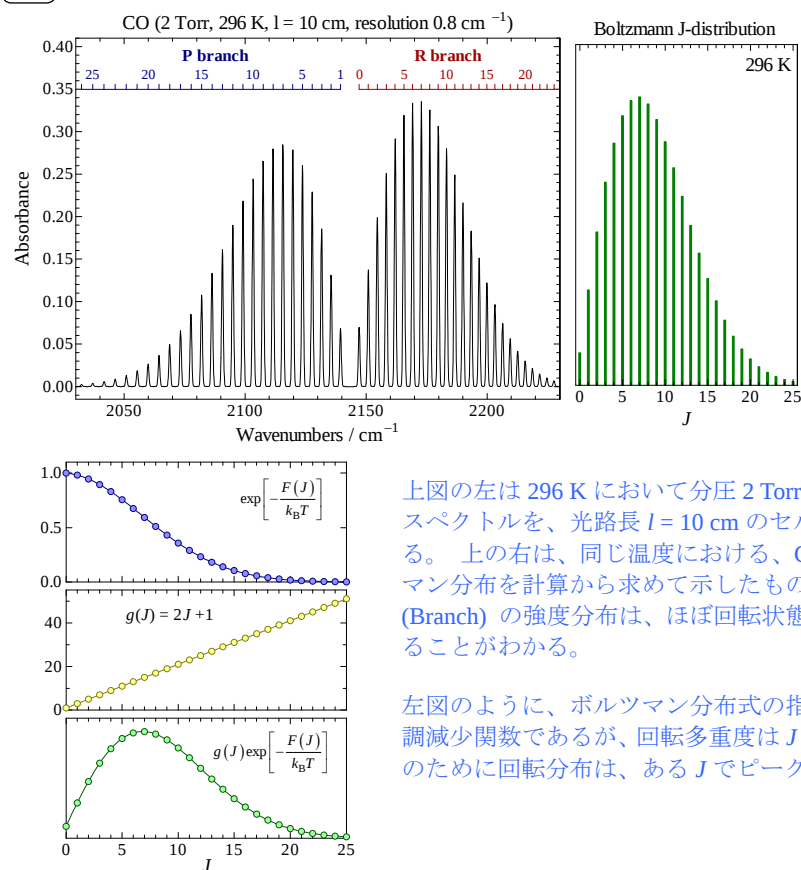
振動: 多重度 $g(v) = 1$

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)

9.2 CO の回転分布 (CO 分子の赤外吸収スペクトルとボルツマン分布)



上図の左は 296 K において分圧 2 Torr の気体 CO の赤外吸収スペクトルを、光路長 $l = 10$ cm のセルで観測したものである。上の右は、同じ温度における、CO の回転状態のボルツマン分布を計算から求めて示したものである。P, R 各枝 (Branch) の強度分布は、ほぼ回転状態の存在比を反映していることがわかる。

左図のように、ボルツマン分布式の指数項は、 J に対して単調減少関数であるが、回転多重度は J とともに増加する。このために回転分布は、ある J でピークを持つ形状を示す。

ex.) CO 赤外吸収の回転線強度分布 $\propto$ 回転分布

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

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

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

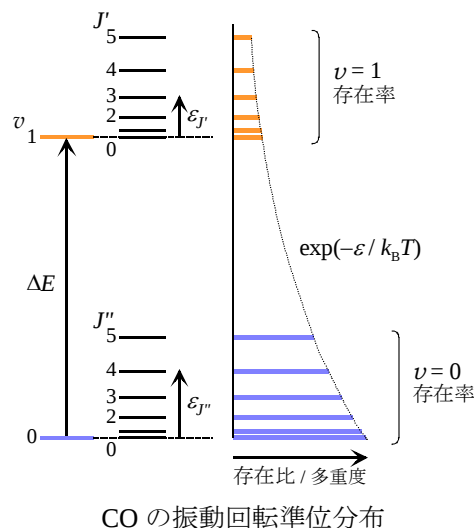
ex.) CO 分子

$\nu = 1$ (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)

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{\sum_{J'} g(J') \exp\left(-\frac{\varepsilon_{J'} + \Delta E}{k_B T}\right)}{\sum_{J''} g(J'') \exp\left(-\frac{\varepsilon_{J''}}{k_B T}\right)}$$

$\nu = 1, 0$ 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

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{\sum_{J'} g(J') \exp\left(-\frac{\varepsilon_{J'}}{k_B T}\right)}{\sum_{J''} g(J'') \exp\left(-\frac{\varepsilon_{J''}}{k_B T}\right)} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$



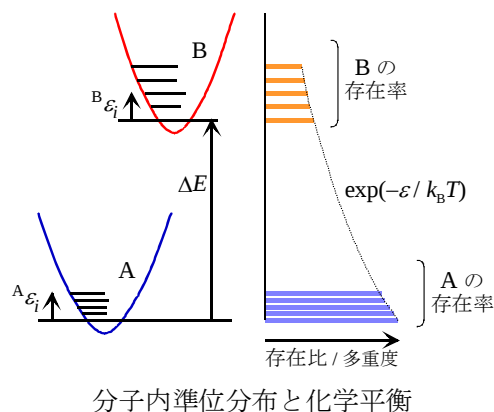
$$= \frac{q'_{\text{rot}}}{q''_{\text{rot}}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

[化学平衡定数]

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

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

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



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

$$K_c = \frac{q_B}{q_A} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (6.4)$$

- ・ 平衡定数 (平衡状態の存在比) = 分配関数の比
 $\exp(-\Delta E / k_B T) \dots$ 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 ($^2P, g_e = 6$) の基底状態 ($^2S, g_e = 2$) 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。

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

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

波長 λ の光子のエネルギー

* 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) = $R / N_A = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$.

(解)

$$\begin{aligned} \cdot \varepsilon[^2P - ^2S] &= hc_0 / \lambda = 6.6261 \cdot 10^{-34} \times 2.9979 \cdot 10^8 / 589.3 \cdot 10^{-9} = 3.371 \cdot 10^{-19} \text{ J} \\ \text{存在比は } n(^2P) / n(^2S) &= (g_e[^2P] / g_e[^2S]) \exp(-\varepsilon[^2P - ^2S] / k_B T) \\ &= (6/2) \exp[-3.371 \cdot 10^{-19} / (1.3806 \cdot 10^{-23} \times 2000)] = \underline{1.496 \times 10^{-5}} \end{aligned}$$

[答] 1.50×10^{-5}