

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:

$$S = k_B \ln W$$

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

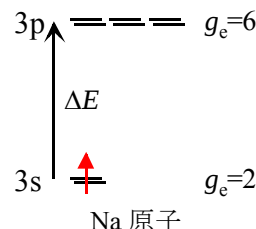
[A $\leftrightarrow$ B 化学平衡]

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 ($\beta = 1 / k_B T$)

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

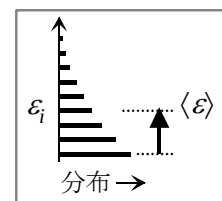
モル内部エネルギー

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

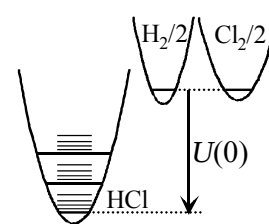
$U(0)$... 元素単体基準の化学結合エネルギー

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]

$$\ln q = \ln q_{\text{elec}} + \ln q_{\text{trans}} + \ln q_{\text{vib}} + \ln q_{\text{rot}}$$

$$\rightarrow ^m U - ^m U(0) = ^m U_{\text{elec}} + ^m U_{\text{trans}} + ^m U_{\text{vib}} + ^m U_{\text{rot}}, \quad ^m C_V = ^m C_{V, \text{elec}} + ^m C_{V, \text{trans}} + ^m C_{V, \text{vib}} + ^m C_{V, \text{rot}}$$

分配関数に (8.5), (8.6) を適用して導く

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

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

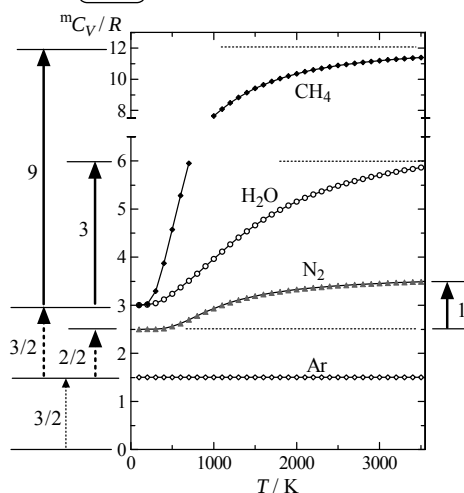
	$\frac{{}^mU}{RT}$	$\frac{{}^mC}{R}$	適用温度領域	11.1
並進	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	古典極限	全域 (除: 極低温)
回転 (n_r : 回転自由度)	$\frac{n_r}{2}$	$\frac{n_r}{2}$	古典極限	全域 (除: 極低温)
1 つの振動 $\left(x = \frac{h\nu}{k_B T} \right)$	$\frac{x}{e^x - 1}$	$\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$		全域
	0	0	$T \rightarrow 0$	低温のみ
	1	1	$T \rightarrow \infty$ (古典極限)	高温のみ

(参考)

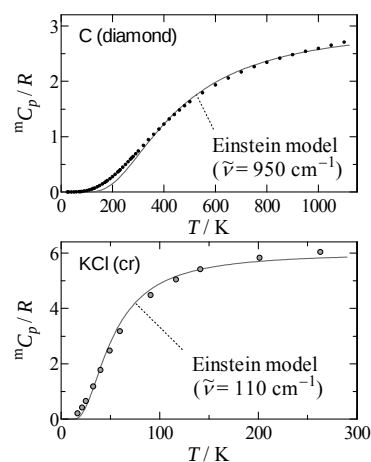
単原子 固体	(Einstein 模型)	$\frac{3x}{e^x - 1}$	$\frac{3x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$	Δ 近似
	(Dulong-Petit 則)	3	3	$T \rightarrow \infty$ (古典極限) Δ 近似

[講義資料]

11.2 気体のモル熱容量



11.3 固体のモル熱容量

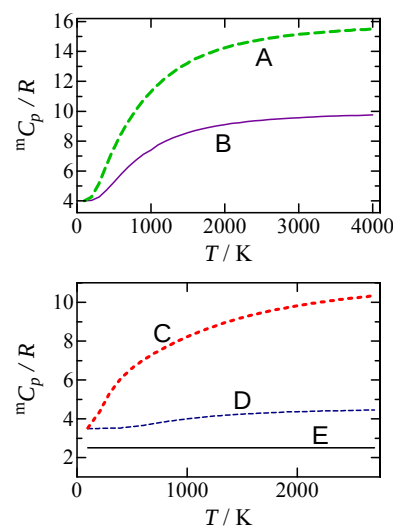


問題 8.1

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

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



$$n_v (\text{振動自由度}) = 3n_{\text{atom}} - n_r - 3$$

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

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

$$\frac{{}^mC_p}{R} - \frac{{}^mC_v}{R} = 1 \text{ (完全気体の Mayer の関係)}$$

(解)

1) 完全気体では ${}^mC_p/R = 2.5 + {}^mC_{\text{rot}}/R + {}^mC_{\text{vib}}/R$ であり $2.5 = 1 ({}^mC_p/R - {}^mC_v/R) + 1.5 ({}^mC_{\text{trans}}/R; \text{並進})$

$T=0$ で ${}^mC_p/R = 2.5 + {}^mC_{\text{rot}}/R$ (振動の寄与なし)

$T \rightarrow \infty$ で ${}^mC_p/R = 2.5 + {}^mC_{\text{rot}}/R + {}^mC_{\text{vib,cl}}/R$ (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。

$${}^mC_{\text{rot}}/R = {}^mC_p/R(T=0) - 2.5$$

$${}^mC_{\text{vib,cl}}/R = {}^mC_p/R(T \rightarrow \infty) - {}^mC_p/R(T=0)$$

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

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

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

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

(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 - $2.5(C_p - C_v \text{ と並進})$... 回転

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

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 ${}^mC_p/R$ ($T=0$)	② ${}^mC_{\text{rot}}/R$ = ① - 2.5 [$= n_r/2$]	③ 構造 (非直線/ 直線/原子)	④ ${}^mC_p/R$ ($T \rightarrow \infty$)	⑤ ${}^mC_{\text{vib,cl}}/R$ = ④ - ① [$= n_v$]	⑥ n_{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 ₂ H ₄
B	4	1.5	非直線	10	6	4	H ₂ CO
C	3.5	1	直線	10.5	7	4	C ₂ H ₂
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]

	$^mS / R$	11.4
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	$\ln g_{\text{elec}}$	

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。振動の寄与は無視してよい。
 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	$\ln g_{\text{elec}}$

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

* 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 (¹H 原子の質量) = 1.0078 amu , B (H₂ の回転定数) = 59.336 cm^{-1} .

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

^b H₂ 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) $^mS(\text{H}) / R = 1.5 \ln(1.0078) + 2.5 \ln(298) - 1.1517 + \ln(2) = 13.7958$,
 $^mS(\text{H}) = 13.7958 \times 8.3145 = 114.705 = 114.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
 2) $^mS(\text{H}_2) / R = 1.5 \ln(2.0156) + 2.5 \ln(298) - 1.1517 + 1 + \ln[0.695036 \times 298 / (2 \times 59.336)] = 15.6993$,
 $^mS(\text{H}_2) = 15.6993 \times 8.3145 = 130.532 = 130.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
 3) $\Delta_r S = 114.7 \times 2 - 130.5 = 98.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. [(13.7958 × 2 - 15.6993) × R = 11.8923 × 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。

(参考) 熱力学関数の有効数字

a. 熱力学関数は対数値 → 3 桁の数値の対数の有効数値は 3 桁ではない !

$$\begin{array}{llll}
 1.015 & \ln(1.015) & = 0.0149 \\
 (3 \text{ 桁}) \quad \mathbf{1.02} & \ln(1.02) & = 0.0198 & \rightarrow \mathbf{0.02 \quad 1 \text{ 桁} !} \\
 1.025 & \ln(1.025) & = 0.0247
 \end{array}$$

$$\begin{array}{llll}
 6.625 \times 10^{-34} & \ln(6.625 \times 10^{-34}) & = -76.39704 \\
 (3 \text{ 桁}) \quad \mathbf{6.63 \times 10^{-34}} & \ln(6.63 \times 10^{-34}) & = -76.39629 & \rightarrow \mathbf{-76.396 \quad 5 \text{ 桁} !} \\
 6.635 \times 10^{-34} & \ln(6.635 \times 10^{-34}) & = -76.39553
 \end{array}$$

b. 不要な指数表現への書き換えは読みにくいだけ

$${}^mC_p = 21.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \rightarrow \mathbf{\times 2.12 \times 10^1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

$$\Delta_r H = 430 \text{ kJ mol}^{-1} (\text{有効数字 2 桁}) \rightarrow \mathbf{\bigcirc 4.3 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}}$$