18章　分配関数と理想気体

ボルツマン因子 k_B：系がエネルギーE_jの状態にある確率を記述する

$$p_j \propto \exp\left[-\frac{E_j}{k_B T}\right]$$

分配関数 Q：　$Q = \sum_j \exp\left[-\frac{E_j}{k_B T}\right]$ とすれば $p_j = \frac{1}{Q}\exp\left[-\frac{E_j}{k_B T}\right]$

ボルツマン統計より

$$Q(N,V,T) = \frac{[q(V,T)]^N}{N!}$$

$$q(V,T) = \sum_j \exp\left[-\frac{\varepsilon_j}{k_B T}\right]$$

エネルギーの平均値　$\langle \varepsilon \rangle = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V$

18．1 単原子理想気体中の原子の並進の分配関数は$(2\pi mk_B T/h^2)^{3/2}V$である

単原子理想気体の原子エネルギー

$$\varepsilon_{\text{atomic}} = \varepsilon_{\text{trans}} + \varepsilon_{\text{elec}}$$

$$q(V,T) = q_{\text{trans}}(V,T) + q_{\text{elec}}(T)$$

立方体の容器内の並進エネルギー状態

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x{}^2 + n_y{}^2 + n_z{}^2) \qquad n_x, n_y, n_z = 1, 2, \cdots$$

$$q_{\text{trans}} = \sum_{n_x, n_y, n_z = 1}^{\infty} \exp\left[-\beta\varepsilon_{n_x n_y n_z}\right] = \sum_{n_x=1}^{\infty}\sum_{n_y=1}^{\infty}\sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{\beta h^2}{8ma^2}(n_x{}^2 + n_y{}^2 + n_z{}^2)\right]$$

$$= \left[\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2 n^2}{8ma^2}\right)\right]^3$$

$$\cong \left[\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2 n^2}{8ma^2}\right) \mathrm{d}n\right]^3$$

$$= \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} V$$

平均エネルギー $\langle \varepsilon_{\text{trans}} \rangle = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{trans}}}{\partial T}\right)_V = \cdots = \frac{3}{2} k_B T$

18．2 室温ではほとんどの原子が基底状態にある

電子分配関数 $q_{\mathrm{elec}} = \sum_i q_{\mathrm{e}i} \exp(-\beta \varepsilon_{\mathrm{e}i})$

$$q_{\mathrm{elec}}(T) = q_{\mathrm{e1}} + q_{\mathrm{e2}} \exp(-\beta \varepsilon_{\mathrm{e2}}) + \cdots$$

ふつうは $\beta \varepsilon_{\mathrm{e}i} = \dfrac{10000\ \mathrm{cm}^{-1}}{0.6950\ \mathrm{cm}^{-1}\ \mathrm{K}} \dfrac{1}{T} \cong \dfrac{10^4\ \mathrm{K}}{T}$ ⇒ 2項目以降は無視できる（ことが多い）

例）$^3\mathrm{S}_1$にあるヘリウム原子の割合　$^3\mathrm{S}_1 - {}^1\mathrm{S}_0 = 159850.318\ \mathrm{cm}^{-1}$

$$f_2 = \frac{3\exp(-\beta\varepsilon_{\mathrm{e2}})}{1 + 3\exp(-\beta\varepsilon_{\mathrm{e2}}) + \exp(-\beta\varepsilon_{\mathrm{e3}})} = \begin{cases} 10^{-334}\ (T = 300\,\mathrm{K}) \\ 10^{-33}\ (T = 3000\,\mathrm{K}) \end{cases}$$

平均エネルギー $U = k_{\mathrm{B}} T^2 \left(\dfrac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = \dfrac{3}{2} k_{\mathrm{B}} T + \dfrac{N g_{\mathrm{e2}} \varepsilon_{\mathrm{e2}} \exp(-\beta \varepsilon_{\mathrm{e2}})}{q_{\mathrm{elec}}} + \cdots$

熱容量 $\overline{C}_{\mathrm{V}} = \left(\dfrac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} \right)_{N,V} = \dfrac{3}{2} R$

圧力 $P = k_{\mathrm{B}} T \left(\dfrac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} = \dfrac{N k_{\mathrm{B}} T}{V}$　（理想気体の状態方程式）

18．３　二原子分子のエネルギーはべつべつの項の和として近似できる

$$\varepsilon = \varepsilon_{\mathrm{trans}} + \varepsilon_{\mathrm{rot}} + \varepsilon_{\mathrm{vib}} + \varepsilon_{\mathrm{elec}}$$

$$Q(N,V,T) = \frac{[q(V,T)]^N}{N!}$$

$$q(V,T) = q_{\mathrm{trans}} q_{\mathrm{rot}} q_{\mathrm{vib}} q_{\mathrm{elec}}$$

$$q_{\mathrm{trans}} = \left[\frac{2\pi(m_1+m_2)k_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right]^{3/2}$$

q_{rot}の原点　$\Rightarrow$　$J=0$

q_{vib}の原点　$\Rightarrow$　$\upsilon = 0$, ポテンシャルの底

q_{elec}の原点　$\Rightarrow$　ポテンシャルの底

18．４　室温ではほとんどの分子が基底振動状態にある

調和振動子近似

$$\varepsilon_\upsilon = \left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)h\nu$$

$$q_{\mathrm{vib}}(T) = \sum_\upsilon \exp(-\beta\varepsilon_\upsilon) = \sum_\upsilon^\infty \exp\left[-\beta\left(\upsilon+\frac{1}{2}\right)h\nu\right]$$

$$= \exp\left(-\beta\frac{h\nu}{2}\right)\sum_\upsilon^\infty \exp(-\beta h\nu\upsilon) = \frac{\exp\left(-\beta\frac{h\nu}{2}\right)}{1-\exp(-\beta h\nu)}$$

18．4　室温ではほとんどの分子が基底振動状態にある（つづき）

振動温度　$\Theta_{\mathrm{vib}} = \dfrac{h\nu}{k_{\mathrm{B}}}$　を定義

$$q_{\mathrm{vib}}(T) = \frac{\exp\left(-\Theta_{\mathrm{vib}}/2T\right)}{1-\exp\left(-\Theta_{\mathrm{vib}}/T\right)}$$

エネルギー

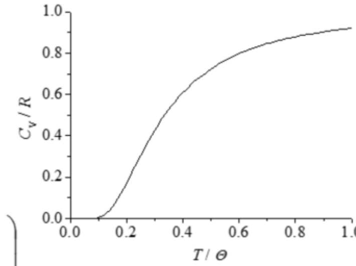
$$\langle E_{\mathrm{vib}}\rangle = Nk_{\mathrm{B}}T^2\frac{\mathrm{d}\ln q_{\mathrm{vib}}}{\mathrm{d}T} = Nk_{\mathrm{B}}\left(\frac{\Theta_{\mathrm{vib}}}{2} + \frac{\Theta_{\mathrm{vib}}}{\exp\left(-\Theta_{\mathrm{vib}}/T\right)-1}\right)$$

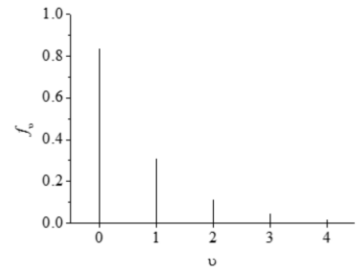
熱容量

$$C_{V,\mathrm{vib}} = \frac{\mathrm{d}\langle E_{\mathrm{vib}}\rangle}{\mathrm{d}T} = R\left(\frac{\Theta_{\mathrm{vib}}}{T}\right)^2\frac{\exp\left(-\Theta_{\mathrm{vib}}/2T\right)}{\left[1-\exp\left(-\Theta_{\mathrm{vib}}/T\right)\right]^2}$$

振動励起の確率

$$f_{\upsilon} = \frac{\exp\left(-\beta h\nu\left(\upsilon+\frac{1}{2}\right)\right)}{q_{\mathrm{vib}}}$$





18．5 大部分の分子が常温で励起回転状態にある

剛体回転子のエネルギー準位 $\varepsilon_J = \dfrac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} \quad (J = 0,1,2,\cdots)$

縮退度 $g_J = 2J+1$

分配関数 $q_{\mathrm{rot}}(T) = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)\exp\left[-\beta\dfrac{\hbar^2 J(J+1)}{2I}\right]$

回転温度を $\Theta_{\mathrm{rot}} = \dfrac{\hbar^2}{2Ik_{\mathrm{B}}} = \dfrac{hB}{k_{\mathrm{B}}}$ とすれば

$$q_{\mathrm{rot}}(T) = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)\exp\left[-\Theta_{\mathrm{rot}}\frac{J(J+1)}{T}\right]$$

常温では Θ_{rot}/T の値は小さいので

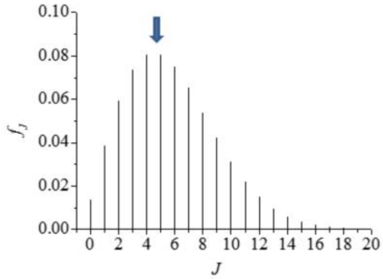
$$q_{\mathrm{rot}}(T) = \int_0^{\infty}(2J+1)\exp\left[-\Theta_{\mathrm{rot}}\frac{J(J+1)}{T}\right]\mathrm{d}J$$

$$= \frac{T}{\Theta_{\mathrm{rot}}} = \frac{8\pi^2 Ik_{\mathrm{B}}T}{h^2} \quad \text{（高温近似）}$$

平均回転エネルギー

$$\langle E_{\mathrm{rot}}\rangle = Nk_{\mathrm{B}}T^2\frac{\mathrm{d}\ln q_{\mathrm{rot}}}{\mathrm{d}T} = Nk_{\mathrm{B}}T \quad \text{（剛体回転子⇒回転の自由度は2）}$$

18．5　大部分の分子が常温で励起回転状態にある（つづき）



最確値　$\sim\left(\dfrac{T}{\Theta_{\mathrm{rot}}}\right)^{1/2}-\dfrac{1}{2}$

300 KのCOでは$J=7$

回転スペクトルのP枝とR枝の形を決める

18．6　回転の分配関数は対称数を含む

等核二原子分子　$q_{\mathrm{rot}}(T)=\dfrac{T}{2\Theta_{\mathrm{rot}}}$

異核二原子分子　$q_{\mathrm{rot}}(T)=\dfrac{T}{\Theta_{\mathrm{rot}}}$

まとめると　$q(V,T)=q_{\mathrm{trans}}q_{\mathrm{rot}}q_{\mathrm{vib}}q_{\mathrm{elec}}$

$$=\left[\frac{2\pi Mk_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right]^{3/2}V\frac{T}{\sigma\Theta_{\mathrm{rot}}}\frac{\exp[-\Theta_{\mathrm{vib}}/2T]}{1-\exp[-\Theta_{\mathrm{vib}}/T]}g_{\mathrm{el}}\exp[-D_{\mathrm{e}}/k_{\mathrm{B}}T]$$

18．7　多原子分子の振動の分配関数は各基準振動における調和振動子分配関数の積である

$$q_{\mathrm{vib}} = \prod_{j=1}^{\alpha} \frac{\exp\left[-\Theta_{\mathrm{vib},j}/2T\right]}{1-\exp\left[-\Theta_{\mathrm{vib},j}/T\right]}$$

固有振動温度　$\Theta_{\mathrm{vib},j} = \dfrac{h\nu_j}{k_{\mathrm{B}}}$

$$E_{\mathrm{vib}} = Nk_{\mathrm{B}} \sum_{j}^{\alpha} \left(\frac{\Theta_{\mathrm{vib},j}}{2} + \frac{\Theta_{\mathrm{vib},j}}{\exp\left(-\Theta_{\mathrm{vib},j}/T\right)-1} \right)$$

$$C_{\mathrm{V,vib}} = Nk_{\mathrm{B}} \sum_{j}^{\alpha} \left(\left(\frac{\Theta_{\mathrm{vib},j}}{2}\right)^2 \frac{\exp\left(-\Theta_{\mathrm{vib},j}/T\right)}{\left[\exp\left(-\Theta_{\mathrm{vib},j}/T\right)-1\right]^2} \right)$$

18．8　多原子分子の回転の分配関数の形は分子の形に依存する

$$q_{\mathrm{rot}}(T)=\frac{8\pi^2 I k_{\mathrm{B}} T}{\sigma h^2}=\frac{T}{\sigma \Theta_{\mathrm{rot}}}$$　　σ：対称数

$$\Theta_{\mathrm{rot},j}=\frac{\hbar^2}{2I_j k_{\mathrm{B}}}$$　　$j=\mathrm{A,B,C}$：固有回転温度

$$q_{\mathrm{rot}}(T)=\begin{cases}\dfrac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\left(\dfrac{T}{\Theta_{\mathrm{rot}}}\right)^{3/2} & \text{球対称コマ}\ (I_{\mathrm{A}}=I_{\mathrm{B}}=I_{\mathrm{C}})\\[2ex] \dfrac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\left(\dfrac{T}{\Theta_{\mathrm{rot,A}}}\right)\left(\dfrac{T}{\Theta_{\mathrm{rot,C}}}\right)^{1/2} & \text{対称コマ}\ (I_{\mathrm{A}}=I_{\mathrm{B}}<I_{\mathrm{C}})\\[2ex] \dfrac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\left(\dfrac{T^3}{\Theta_{\mathrm{rot,A}}\Theta_{\mathrm{rot,B}}\Theta_{\mathrm{rot,C}}}\right)^{1/2} & \text{非対称コマ}\ (I_{\mathrm{A}}<I_{\mathrm{B}}<I_{\mathrm{C}})\end{cases}$$

$$U_{\mathrm{rot}}=N_{\mathrm{A}} k_{\mathrm{B}} T^2 \frac{\mathrm{d}\ln q_{\mathrm{rot}}(T)}{\mathrm{d}T}=\frac{3RT}{2}$$　　平均モル回転エネルギー

$$\overline{C}_{\mathrm{V,rot}}=\frac{3R}{2}$$

18．9　モル熱容量の計算値は実験データとぴったり一致する

直線形多原子分子（理想気体）

$$q(V,T)=\left[\frac{2\pi Mk_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right]^{3/2}V\,\frac{T}{\sigma\Theta_{\mathrm{rot}}}\left(\prod_{j}^{3N-5}\frac{\exp\left[-\Theta_{\mathrm{vib},j}/2T\right]}{1-\exp\left[-\Theta_{\mathrm{vib},j}/T\right]}\right)g_{\mathrm{el}}\exp\left[-\frac{D_{\mathrm{e}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right]$$

$$\frac{U}{Nk_{\mathrm{B}}T}=\frac{3}{2}+\frac{2}{2}+\sum_{j}^{3N-5}\left(\frac{\Theta_{\mathrm{vib},j}}{2T}+\frac{\Theta_{\mathrm{vib},j}/T}{\exp\left(-\Theta_{\mathrm{vib},j}/T\right)-1}\right)-\frac{D_{\mathrm{e}}}{k_{\mathrm{B}}T}$$

$$\frac{C_{\mathrm{V}}}{Nk_{\mathrm{B}}}=\frac{3}{2}+\frac{2}{2}+\sum_{j}^{3N-5}\left(\left(\frac{\Theta_{\mathrm{vib},j}}{2}\right)^2\frac{\exp\left(-\Theta_{\mathrm{vib},j}/T\right)}{\left[\exp\left(-\Theta_{\mathrm{vib},j}/T\right)-1\right]^2}\right)$$

18．9 モル熱容量の計算値は実験データとぴったり一致する（つづき）

非直線形多原子分子（理想気体）

$$q(V,T)=\left[\frac{2\pi M k_B T}{h^2}\right]^{3/2} V \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}\left(\frac{T^3}{\Theta_{rot,A}\Theta_{rot,B}\Theta_{rot,C}}\right)^{1/2} \times\left(\prod_{j=1}^{3N-6}\frac{\exp[-\Theta_{vib,j}/2T]}{1-\exp[-\Theta_{vib,j}/T]}\right) g_{el}\exp\left[-\frac{D_e}{k_B T}\right]$$

$$\frac{U}{Nk_BT}=\frac{3}{2}+\frac{3}{2}+\sum_{j}^{3N-6}\left(\frac{\Theta_{vib,j}}{2T}+\frac{\Theta_{vib,j}/T}{\exp\left(-\Theta_{vib,j}/T\right)-1}\right)-\frac{D_e}{k_BT}$$

$$\frac{C_V}{Nk_B}=\frac{3}{2}+\frac{3}{2}+\sum_{j=1}^{3N-6}\left(\left(\frac{\Theta_{vib,j}}{2}\right)^2\frac{\exp\left(-\Theta_{vib,j}/T\right)}{\left[\exp\left(-\Theta_{vib,j}/T\right)-1\right]^2}\right)$$

モル熱容量の値（300 K）

	C_V/R calcd.	C_V/R exptl.
CO_2	3.49	3.46
CH_4	3.30	3.29
H_2O	3.30	3.01