

4 A 物理化学 2003 年 1 月 9 日(木)

予備知識：エネルギー等分配の法則、熱力学第一法則

$$E = \frac{3}{2} RT \quad , \quad \Delta U = q + w$$

目的：分配関数より内部エネルギー、エネルギー等分配の法則を理解する。

1．分配関数と内部エネルギー

エネルギー準位 $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ 粒子数 $n_0, n_1, n_2, \dots$ とすれば全エネルギー E は

$$E = n_0 \varepsilon_0 + n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots = \sum n_n \varepsilon_n$$

分配関数の定義より

$$z = \sum e^{-\varepsilon_n / kT}$$

T で微分すれば

$$\frac{dz}{dT} = \sum e^{-\varepsilon_n / kT} \cdot \frac{\varepsilon_n}{kT^2}$$

変形して

$$kT^2 \cdot \frac{dz}{dT} = \frac{z}{N} E$$
$$E = RT^2 \left(\frac{d \ln z}{dT} \right)_V$$

2．理想単原子分子気体の内部エネルギー

一次元並進運動エネルギー

$$\varepsilon_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

$$z = \sum e^{-n^2 h^2 / 8ma^2 kT} = \int_0^\infty e^{-n^2 h^2 / 8ma^2 kT} dn$$

積分公式より

$$\int_0^\infty e^{-\alpha^2 x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha}$$
$$z = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{h^2 / 8ma^2 kT}} = \frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} a$$

三次元については

$$z = \left(\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} \right)^3 a^3 = \left(\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} \right)^3 V$$

N 個分子の集合の分配関数 Z は

それぞれの粒子が区別できる場合

三つの同じ粒子の集合では分配関数は

$$Z = \sum e^{-\beta(\varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c)} = \sum e^{-\beta\varepsilon_a} \sum e^{-\beta\varepsilon_b} \sum e^{-\beta\varepsilon_c} = z_a z_b z_c$$

一般化すれば

$$Z = (z)^N$$

それぞれの粒子が区別できない場合

三つの同じ粒子には 3! 通り (6 通り) の組み合わせがあるが、これらはみな同一とみなせる。したがって集合の分配関数 Z を 3! で割ってやらねばならない

一般化すれば

$$Z = \frac{1}{N!} (z)^N$$

内部エネルギーの式へ代入すると

$$E = kT^2 \left(\frac{d \ln Z}{dT} \right)_V = kT^2 \frac{d}{dT} \left\{ \ln \frac{1}{N!} \left(\left[\frac{2\pi mkT}{h^2} \right]^{3/2} V \right)^N \right\}_V$$

括弧の中を分離すると

$$= kT^2 \frac{d}{dT} \left\{ \ln \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3N/2} V \right\}_V + kT^2 \frac{d}{dT} \ln T^{3N/2}$$

第一項は 0 となる。第二項は

$$= \frac{3}{2} NkT^2 \frac{d}{dT} \ln T = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} RT$$

例題 1 . 25 、1bar で立方体容器中の 1mol の N₂ 分子の並進分配関数を計算せよ。

【答え . 3.56 × 10³⁰】

課題 1 . (a)He 分子、(b)Xe 分子の 25 、1bar での並進分配関数を計算せよ。
(c)それぞれの場合の平均並進運動エネルギーはいくらか。

【答え . (a)0.1921 × 10³⁰ (b)36.11 × 10³⁰ (c)3718 Jmol⁻¹】

課題 2 . 水蒸気 1mol の並進分配関数の値を、圧力 1bar で理想気体を仮定して、(a)温度は 25 、(b)100 において計算せよ。

【答え . (a) 1.83×10^{30} (b) 3.21×10^{30} 】

課題 3 . 1500K における気体の SO_2 1mol の全熱エネルギーを計算せよ。
(この問題は授業範囲を超えているので参考までとする)

【答え . $59.90 \text{ kJ mol}^{-1}$ 】