

演習問題4 内部エネルギーと熱容量 (Ar, N₂, H₂O のモル定容熱容量)

[アトキンス 物理化学 8版 17・1 (p. 631~) / 6版 20・1 (p. 645~)]

統計熱力学は、内部エネルギーなどの熱力学関数に、分子運動に基づく明解な物理的意味を与える。本演習では、分子の並進運動と回転運動に由来する内部エネルギーと熱容量が極めて簡単な式で与えられることを示し、さらに具体例について振動運動の寄与を計算する。

〈内部エネルギーと分配関数〉

ボルツマン分布則から、分子をエネルギー ε_i 多重度 g_i の状態に見出す確率 f_i は (4.1) で表される。ここで $\beta = 1/k_B T$ であり、 q は分配関数 (ここでは規格化定数) である。

$$f_i = \frac{g_i \exp(-\beta\varepsilon_i)}{q} \quad (4.1)$$

$$q = \sum_i g_i \exp(-\beta\varepsilon_i) \quad (4.2)$$

内部エネルギーは分子運動に蓄えられたエネルギーであり、統計熱力学では分子の励起エネルギーの期待値に相当する。1分子あたりの励起エネルギーの期待値 $\langle \varepsilon \rangle$ は $\sum_i \varepsilon_i f_i$ であるから、次式で与えられる。

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{q} \sum_i \varepsilon_i g_i \exp(-\beta\varepsilon_i) \quad (4.3)$$

問題 4.1

(4.2) の q について $\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta}\right)_V = \frac{1}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial \beta}\right)_V$ を計算し、その結果と (4.3) 式から次式 (4.4) を導け。

* 体積一定を意味する添字 V は、ここでは明確に意識しなくてよい。

$$\langle \varepsilon \rangle = - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta}\right)_V \quad (4.4)$$

モル内部エネルギー mU は分子 1モルあたりの励起エネルギー $N_A \langle \varepsilon \rangle$ であるが、化学結合の組換に由来するエネルギー ${}^mU(0)$ も含むことを正確に表現すると次式 (4.5) のようになる。

$${}^mU - {}^mU(0) = -N_A \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta}\right)_V \quad (4.5)$$

モル定容熱容量は、その定義である次式に従って導かれる。

$${}^mC_V = \left(\frac{\partial {}^mU}{\partial T}\right)_V \quad (4.6)$$

〈分子運動からの寄与の分解〉

並進・回転・振動運動が独立であれば、分配関数は各々の分配関数の積に分解できる ($q = q_{\text{trans}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}}$) ので、モル内部エネルギーとモル定容熱容量は各々の寄与の和に分解できる。

* 分子間力に起因する項を含まないので (4.7), (4.8) は完全気体に対してのみ正確である。

$$\begin{aligned} {}^mU - {}^mU(0) &= -N_A \left(\frac{\partial \ln q_{\text{trans}}}{\partial \beta}\right) - N_A \left(\frac{\partial \ln q_{\text{rot}}}{\partial \beta}\right) - N_A \left(\frac{\partial \ln q_{\text{vib}}}{\partial \beta}\right) \\ &= {}^mU_{\text{trans}} + {}^mU_{\text{rot}} + {}^mU_{\text{vib}} \end{aligned} \quad (4.7)$$

$${}^mC_V = {}^mC_{V,\text{trans}} + {}^mC_{V,\text{rot}} + {}^mC_{V,\text{vib}} \quad (4.8)$$

〈並進と回転の寄与〉

問題 4.2

(1) 発展課題 3 の (3.9) から体積 V における並進分配関数は次のようになる。

$$q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (3.9V)$$

(4.7) の並進運動のモル内部エネルギー ${}^m U_{\text{trans}}$ が次式で与えられることを示せ。

$${}^m U_{\text{trans}} = \frac{3}{2} RT \quad (4.9)$$

(2) 演習問題 3 で示した、回転分配関数の式

$$q_{\text{rot}}^{(\text{linear})} = \frac{k_B T}{\sigma B} \quad (3.7)$$

$$q_{\text{rot}}^{(\text{non-linear})} = \frac{\sqrt{\pi} n_{\text{isom}}}{\sigma} \left(\frac{k_B T}{A} \frac{k_B T}{B} \frac{k_B T}{C} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

から、回転運動のモル内部エネルギー ${}^m U_{\text{rot}}$ が次式で与えられることを示せ。ここで n_r は回転の自由度である (直線分子で $n_r = 2$, 非直線分子で $n_r = 3$)。

$${}^m U_{\text{rot}} = \frac{n_r}{2} RT \quad (4.10)$$

モル定容熱容量への並進と回転の寄与は (4.6), (4.9), (4.10) から容易に得られる。

$${}^m C_{V,\text{trans}} = \frac{3}{2} R \quad (4.11)$$

$${}^m C_{V,\text{rot}} = \frac{n_r}{2} R \quad (4.12)$$

〈振動の寄与〉

n_v 個の振動自由度を持つ分子では、 ν_j を個々の周波数、 $x_j = h\nu_j\beta = \frac{h\nu_j}{k_B T}$ とすると、以下を得る。

$${}^m U_{\text{vib}} = RT \sum_{j=1}^{n_v} \frac{x_j}{\exp(x_j) - 1} \quad (4.13)$$

$${}^m C_{V,\text{vib}} = R \sum_{j=1}^{n_v} \frac{x_j^2 \exp(x_j)}{[\exp(x_j) - 1]^2} \quad (4.14)$$

問題 4.3

(1) $\text{N}_2, \text{H}_2\text{O}$ の振動の波数 (cm^{-1}) は以下の通りである。

$$\text{N}_2 : 2331 [\text{cm}^{-1}], \quad \text{H}_2\text{O} : 3756, 3657, 1595 [\text{cm}^{-1}]$$

それぞれについて、温度 300, 600, 1200, 3000 K における、 ${}^m C_{V,\text{vib}} / R$ を計算せよ。

* 演習問題 2, 3 同様 $k_B [\text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}] = 0.69503$ を使うと $x_j = h\nu_j / k_B T = \tilde{\nu}_j [\text{cm}^{-1}] / (0.69503 \times T [\text{K}])$ 。

(2) (4.14) 式の温度 $\rightarrow 0$ ($x_j \rightarrow \infty$) の極限、および温度 $\rightarrow \infty$ ($x_j \rightarrow 0$) の極限值 (古典極限) を求め、

(1) で求めた ${}^m C_{V,\text{vib}} / R$ の温度変化を説明せよ。また古典極限の成立する条件を示せ。

(3) (4.8) 式から $\text{Ar}, \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}$ の完全気体の ${}^m C_V / R$ を温度 300, 600, 1200, 3000 K で計算し、温度に対してプロットせよ。

* この課題では電卓で計算できるように温度を 4 点に限定した。Excel などが使えるなら、より細かい温度刻みで計算し、プロットしてみるとよい (オプション)。

オプション 発展課題 4 エントロピー

[アトキンス 物理化学 8版 17-1 (p. 631~)/6版 20-1 (p. 645~)]

今日、分子分光学的情報から計算された「分光学的エントロピー」は、熱測定による「測熱的エントロピー」の精度を凌ぐため、熱力学データベースは分子分光学と統計熱力学によって構築されていると言っても過言ではない。この発展課題では、エントロピーが分子の分光学的情報から容易に高い精度で計算できることを見ている。

〈集合分配関数〉

演習問題4で見たように、モル内部エネルギーは1分子あたりの励起エネルギーの期待値にアボガドロ定数 N_A をかけることで得られる。しかしエントロピーについては、この単純な関係は必ずしも成立しない。分子集団の熱力学関数は、分子分配関数 q はではなく、集合分配関数 Q から導かれる。分子数を N とすれば、同種分子を区別できない気体¹⁾ では、 q と Q の関係は以下で与えられる。(4.16) は Stirling の近似 $\ln x! \approx x \ln x - x$ から導かれる。

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (4.15)$$

$$\ln Q = N(\ln q - \ln N + 1) \quad (4.16)$$

内部エネルギー・エントロピーと Q あるいは q の関係は $\beta = 1/k_B T$ を用いて以下で与えられる。

$$U - U(0) = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V = -N \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V \quad (4.17)$$

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k_B \ln Q = \frac{U - U(0)}{T} + Nk_B (\ln q - \ln N + 1) \quad (4.18)$$

気体の分子分配関数 q は一般に体積に比例するので、単位体積あたりの分配関数 q° を用いると、 $\ln q = \ln q^\circ + \ln V$ となるので、 $\ln q - \ln N = \ln q^\circ - \ln(N/V)$ となる。完全気体の場合は、状態方程式 $pV = Nk_B T$ から $N/V = p/k_B T$ となるので、完全気体のエントロピーは次式で与えられる。

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + Nk_B \left(\ln q^\circ - \ln \frac{p}{k_B T} + 1 \right) \quad (4.19)$$

〈モルエントロピーと分子運動からの寄与の分解〉

完全気体のモルエントロピー ${}^m S$ は (4.19) で $N = N_A$ とおくと $N_A k_B = R$ であるので次式で得られる。

$${}^m S = \frac{{}^m U - {}^m U(0)}{T} + R \left(\ln q^\circ - \ln \frac{p}{k_B T} + 1 \right) \quad (4.20)$$

分子運動からの寄与に分解する場合、同種分子が区別できないことに由来する項は並進運動に由来することから、並進運動の寄与に含める。

$$\begin{aligned} {}^m S &= \left[\frac{{}^m U_{\text{trans}}}{T} + R \left(\ln q_{\text{trans}}^\circ - \ln \frac{p}{k_B T} + 1 \right) \right] + \left[\frac{{}^m U_{\text{rot}}}{T} + R \ln q_{\text{rot}} \right] + \left[\frac{{}^m U_{\text{vib}}}{T} + R \ln q_{\text{vib}} \right] \\ &\quad + R \ln q_{\text{elec}} \\ &= {}^m S_{\text{trans}} + {}^m S_{\text{rot}} + {}^m S_{\text{vib}} + {}^m S_{\text{elec}} \end{aligned} \quad (4.21)$$

¹⁾ 固体中の分子では $Q = q^N$ の単純な関係が成立する。

並進のモルエントロピーは、(4.9) の ${}^mU_{\text{trans}}$ を用いると以下の形になる。

$$\frac{{}^mS_{\text{trans}}}{R} = \frac{5}{2} + \ln q_{\text{trans}}^{\circ} - \ln \frac{P}{k_{\text{B}}T} \quad (4.22)$$

p に bar, m に amu を使い、必要な換算と物理定数の部分を計算しておくこと、次式となる。

$$\frac{{}^mS_{\text{trans}}}{R} = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{\text{amu}} + \frac{5}{2} \ln \frac{T}{\text{K}} - \ln \frac{P}{\text{bar}} - 1.1517 \quad (4.23)$$

(4.10) の ${}^mU_{\text{rot}}$ を用いれば回転エントロピーは次式で与えられる。

$$\frac{{}^mS_{\text{rot}}}{R} = \frac{n_{\text{r}}}{2} + \ln q_{\text{rot}} \quad (4.24)$$

n_{v} 個の振動自由度を持つ分子では、 ν_j を個々の周波数、 $x_j = h\nu_j\beta = \frac{h\nu_j}{k_{\text{B}}T}$ とすると、以下を得る。

$$\frac{{}^mS_{\text{vib}}}{R} = \sum_{j=1}^{n_{\text{v}}} \frac{x_j}{\exp(x_j) - 1} - \sum_{j=1}^{n_{\text{v}}} \ln[1 - \exp(-x_j)] \quad (4.25)$$

微細構造のない (あるいは微細構造を無視する場合) 電子状態のモルエントロピーは次式で表される。

$$\frac{{}^mS_{\text{elec}}}{R} = \ln g_{\text{elec}} \quad (4.26)$$

問題 4.4

- (1) Ar, N₂, O₂ の完全気体の標準環境状態 (298.15K, 1 bar) におけるモルエントロピー, ${}^mS^{\circ}_{298.15}$, (単位: J K⁻¹ mol⁻¹) を以下の分子定数等を用いて計算せよ。

$$m_{\text{N}} = 14.0, m_{\text{O}} = 16.0, m_{\text{Ar}} = 40.0 \text{ [amu]}$$

$$\text{N}_2: \tilde{\nu} = 2331 \text{ cm}^{-1}, B = 1.990 \text{ cm}^{-1}, \sigma = 2$$

$$\text{O}_2: \tilde{\nu} = 1556 \text{ cm}^{-1}, B = 1.438 \text{ cm}^{-1}, \sigma = 2$$

- (2) 計算されたエントロピーを以下の精密な値と比較せよ。

$${}^mS^{\circ}_{298.15}(\text{Ar}) = 154.84 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$${}^mS^{\circ}_{298.15}(\text{N}_2) = 191.61 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$${}^mS^{\circ}_{298.15}(\text{O}_2) = 205.14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$