

8.5 分子の回転：質量 m の 2 粒子が長さ r の超軽量の棒でつながって回転しているとき。角運動量： $L = \square$ 。重心まわりの慣性モーメント： $I = \square$ 。回転エネルギー： $E = \square$ (1)。回転も現実の世界(量子力学)は離散的。 $L^2 = (i=0, 1, 2, \dots)$ 角運動量の量子化。4.5 節で運動量 p を量子化したのと同様 $\Rightarrow E_i = L^2 / 2I = \hbar^2 \square$ エネルギーの量子化。各 i の状態数 ρ_i は 1 ではなく \square 。これは回転の速さ (L^2 の大きさ) は同じで、回転する軸の向きが違う状態の数。求めた各状態 i のエネルギー E_i と状態数 $2i+1$ から $z(\text{回転}) = \sum (\square) \exp\{-\beta \square\}$ (2)。 $x_i \equiv a \cdot i, a^2 \equiv \beta \hbar^2 / 2I$ とおくと $z(\text{回転}) = \sum (\square) / a \exp\{-\square\}$ 高温極限： $a \ll 1$ なら $\sum \Rightarrow \int dx/a (0 \sim \infty)$ 。 $z(\text{回転}) \sim \int (2x+a)/a \exp\{-x(x+a)\} (dx/a) \sim 2 \int x \exp(-x^2) dx/a^2 = \square$ (4)。高温極限では回転の分配関数は温度に \square し体積と \square 。古典力学でも計算可能 $I = \square$ とおいて $E(\text{回転}) = I (d\theta/dt)^2 / 2 = \square / 2 I$ 。 $z(\text{回転}) = \int \exp(-\beta I^2 / 2I) dI = (2\pi I / \beta) \square$ 。 $U(\text{回転}) \sim -N d \log z(\text{回転}) / d\beta \sim \square NkT$ 。高温極限では常に 1 自由度あたり $\square kT$ 分配。

9.1 反応前の状態 B と反応後の状態 A が平衡状態のとき 両者の存在確率 P_A, P_B は、反応前後のエネルギー差 ΔE 、各状態数 ρ_A, ρ_B とすると $P_A / P_B = (\square) \cdot \exp(\square)$ 。

9.1 化学反応 $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + \Delta'Q$ (1) 左側に進むと吸熱、右側に進むと発熱 $\Delta'Q > \square$ 。1 回の反応に関与する分子を A_i 、分子数 ν_i とすると $\sum \square = 0$ (3)。 \square は反応後に生じる分子 (ν_i) \square 。 \square は反応前の分子 (ν_i) \square 。 $\Delta N_i = \nu_i \Delta \xi \Rightarrow dN_i / d\xi = \square$ (4) この ξ を \square と呼ぶ。平衡状態での $\xi = \xi^*$ とすると各分子の個数 $N_i^* = \square$ 。**TV一定の時、 $\partial E / \partial \xi$ 、 $T, V - T \square = 0$** (5)

(5) 式において反応 1 回あたり発生するエネルギーを ϵ とすると、温度一定なら、 $\partial E / \partial \xi$ 、 $V = \square$ 。 $S = \sum S_i$ は**全ての物質(i)のエントロピーの和**。よって $\partial S_i / \partial \xi = dN_i / d\xi \cdot \partial S_i / \partial N_i = \square \cdot \partial S_i / \partial N_i$ 。以上 2 式より**平衡条件の式(5)は $-\epsilon - T \sum \nu_i \cdot \partial S_i / \partial N_i = 0$** (6) つまり、**各分子の $\square N_i$ の方程式としても表現できる**

9.2 理想気体の化学反応：一般の多原子分子理想気体のエントロピーはサックルテトロド公式 4.9.9 + 内部運動効果 $S = kN \{ \log V / N + \log (2\pi M k T / h^2)^{3/2} + 5/2 + c(\text{内部}) \}$ (1) $c(\text{内部})$: 内部運動の寄与(温度だけの関数) モル数 $m = \square$ を使うと $kN = m k N_A = m \square$ より $S = m R \log (V / m R T) + m \underline{S}(T)$ 、 $\underline{S}(T) / R \equiv \log (k T)^{5/2} + \log (2\pi M)^{3/2} / h^3 + 5/2 + c(\text{内部})$ (2) ここで $V / m R T = P$ 。 $\underline{S}(T)$ は体積 V やモル数 m に依存しない \square 。 $P = \square, m = \square$ のとき $S = \underline{S}(T)$ となる。

S をモル数 m で微分すると $\partial S / \partial m = R \log (V / m R T) - R + \underline{S}(T) = -R (\log n + \log R T + 1) + \underline{S}(T)$ 。 $n \equiv m / V$ は \square 。 $\Delta E + R T \sum \nu_i \log n_i + R T \Delta \nu (\log R T + 1) - T \Delta \underline{S} = 0$ (3)' $\Delta \underline{S}$ は、この反応における \square 。

質量作用の法則：(3)' に $\Delta G \equiv \Delta E - T \Delta \underline{S} + R T \Delta \nu$ (4) を代入して変形すると $R T \log (n_1^{\nu_1} \cdot n_2^{\nu_2} \cdot \dots) = -\Delta G - R T \Delta \nu \log R T \Rightarrow \square = \exp\{\square\} (R T) \square$ (5)。水分子生成の例 9.1.2 式で $\Delta \nu = 2 - 2 - 1 = -1$ より $n^2(\text{H}_2\text{O}) / n^2(\text{H}_2) \cdot n(\text{O}_2) = \exp\{-\Delta G / R T\} \square$ 。圧力に関する**化学平衡の法則**： $P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2} \cdot \dots = \exp(-\Delta G / R T) \equiv K(T)$ (6) $K(T)$ は \square 。 $\Delta \nu$ が 0 でないなら温度一定のままでは圧力を一定に保つには体積の増減仕事が必要。この仕事は状態方程式から $P \Delta V = \Delta (m R T) = R T \Delta \nu$ よって 9.2.4 式 $\Delta G = \Delta E - T \Delta \underline{S} + R T \Delta \nu = \Delta E - T \Delta \underline{S} + \square$ (ΔG は \square)。 ξ から n_i を計算： $\xi = (N A V / R T) \exp\{(\Delta G / R T + \sum \nu_i \log \nu_i) / \Delta \nu\}$ から $n_i = (\square / R T) \exp\{(\Delta G / R T + \sum \nu_i \log \nu_i) / \Delta \nu\}$ **まとめ**: 化学反応式： $\sum \square = 0$ (9.1.3)、温度 T 、標準自由エネルギー変化 ΔG がわかれば \square の原理から、 \square の法則が求まる。

9.3 具体例：反応前後の分子数が変化しない例 $\Delta \nu = \square$ (ΔS は小) $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ 発熱反応 ($\Delta E < 0$)。 $n_2(\text{HCl}) / n(\text{H}_2) \cdot n(\text{Cl}_2) = \exp(\Delta \underline{S} / R) \exp(-\Delta E / R T) \equiv K$ 。 $\Delta E < 0$ なので温度が上昇すると平衡定数 K は \square 。各分子 i の ΔG_i を「その分子 1 モルを 1 気圧で成分である元素から生成するときの ΔG と定義すると反応の $\Delta G = \sum \square$ 」。

例題 $\Delta \nu = 0$ ：次の 2 つの反応の 25°C での ΔG と平衡定数 K は？ (a) $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ (b) $H_2 + CO_2 \rightarrow CO + H_2O$

$R T = 8.31 \times (\square + 25) = 2.48 \times 10^3$ (J) = \square (kJ) (a) $\Delta G = \square$ (kJ)。 $K = \exp(\square / 2.48) \sim 2.4 \times 10^{33}$

(b) $\Delta G = -228.6 - 137.3 + \square = 28.5$ (kJ) $K = \exp(\square / 2.48) \sim 10^{-5}$

解離と平衡の移動：水素分子の生成反応： $H + H \rightarrow H_2$ $\Delta \nu = \square$ 。 $n(\text{H}_2) / n^2(\text{H}) = \square \exp\{-(\Delta E - T \Delta \underline{S}) / R T\}$ 。生成は発熱反応 $\Delta E < 0$ だがエントロピーは $\square \Rightarrow$ 温度が上昇すると \square が進む。 $n(\text{H}_2) / n(\text{H}) = n(\text{H}) R T e^{-\Delta G / R T}$ 。温度一定のまま体積増やすと右辺の密度 $n(\text{H})$ が \square し、 $n(\text{H}_2)$ の割合減少 $\Rightarrow \square$ が進む。**例題 2000 K** で 1 気圧の H_2 の解離度 α は 0.12% とすると全圧が 0.001 気圧では α は何%か？ $n \propto P$ なので分圧で考える。 α (1 気圧) = $\{P(\text{H}) / 2\} / \{P(\text{H}_2) + P(\text{H}) / 2\} = 0.0012 \Rightarrow P(\text{H}) \sim 2 P(\text{H}_2) \cdot \square \sim 0.0024 \Rightarrow$ 平衡定数： $K = P(\text{H}_2) / \square = 1.74 \times 10^5$ **全圧 0.001 気圧の時** $P(\text{H}) = x$ とし $(\square) / x = K$ を解くと $x = 7.3 \times 10^{-5}$ よって $\alpha \sim (x / 2) / \{(0.001 - x) + x / 2\} \sim \square / (200 - 7.3)$