

平均エネルギー、エントロピーの内訳

★平均エネルギー

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{E}{N} = \frac{1}{q} \sum_i \epsilon_i \exp(-\beta \epsilon_i)$$

$$\epsilon_i \exp(-\beta \epsilon_i) = - \left[\frac{\partial}{\partial \beta} \exp(-\beta \epsilon_i) \right]_V \text{ (より)}$$

$$\langle \epsilon \rangle = - \frac{1}{q} \left[\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i \exp(-\beta \epsilon_i) \right]_V$$

$$= - \frac{1}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V$$

$$= - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V$$

★平均電子エネルギー

・多くの場合、 $\langle \epsilon^E \rangle = 0$

・NOの場合

$$q^E = 2 + 2 \exp(-\beta \epsilon)$$

$$\frac{dq^E}{d\beta} = -2\epsilon \exp(-\beta \epsilon)$$

$$\langle \epsilon^E \rangle = \frac{2\epsilon \exp(-\beta \epsilon)}{2 + 2 \exp(-\beta \epsilon)} = \frac{\epsilon}{\exp(\beta \epsilon) + 1}$$

★平均スピンのエネルギー

$$q^S = 1 + \exp(-2\beta \mu_B B)$$

$$\frac{dq^S}{d\beta} = -2\mu_B B \exp(-2\beta \mu_B B)$$

$$\begin{aligned} \langle \epsilon^S \rangle &= \frac{2\mu_B B \exp(-2\beta \mu_B B)}{1 + \exp(-2\beta \mu_B B)} \\ &= \frac{2\mu_B B}{\exp(2\beta \mu_B B) + 1} \end{aligned}$$

$\beta = 1/k_B T$
 E : 全エネルギー
 N : 分子数
 $\langle \epsilon \rangle$: 基底状態のエネルギー ϵ 0としたときの平均エネルギー
 V : 体積

★平均並進エネルギー

$$q^T = \frac{V}{\Lambda^3}$$

Λ : 熱波長
 (熱的ドブロー波長)

$$\Lambda = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{1/2}$$

$$\langle \epsilon^T \rangle = - \frac{1}{q^T} \left(\frac{\partial q^T}{\partial \beta} \right)_V$$

$$= - \frac{1}{V} \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \cdot V (2\pi m)^{3/2} \frac{d}{d\beta} \frac{1}{\beta^{3/2}}$$

$$= \frac{3}{2\beta}$$

$$= \frac{3}{2} k_B T$$

★平均回転エネルギー

非対称直線型回転子

$$q^R = \sum_J (2J+1) \exp\{-\beta h c \tilde{B} J(J+1)\}$$

$$q^R = 1 + 3e^{-2\beta h c \tilde{B}} + 5e^{-6\beta h c \tilde{B}} + \dots$$

$$\frac{dq^R}{d\beta} = -6h c \tilde{B} e^{-2\beta h c \tilde{B}} - 30h c \tilde{B} e^{-6\beta h c \tilde{B}} - \dots$$

$$\langle \epsilon^R \rangle = \frac{6e^{-2\beta h c \tilde{B}} + 30e^{-6\beta h c \tilde{B}} + 84e^{-12\beta h c \tilde{B}} + \dots}{1 + 3e^{-2\beta h c \tilde{B}} + 5e^{-6\beta h c \tilde{B}} + \dots} h c \tilde{B}$$

・ $T \gg \theta^R$ のとき

$$q^R = \frac{1}{\beta h c \tilde{B}}$$

$$\frac{dq^R}{d\beta} = - \frac{1}{\beta^2 h c \tilde{B}}$$

$$\langle \epsilon^R \rangle = \frac{1}{\beta} = k_B T \quad \theta^R = \frac{h c \tilde{B}}{k_B}$$

★平均振動エネルギー

$$q^v = \frac{1}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)}$$

$$\frac{dq^v}{d\beta} = - \frac{\hbar \omega \exp(-\beta \hbar \omega)}{\{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)\}^2}$$

$$\begin{aligned} \langle \epsilon^v \rangle &= - \{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)\} \left[- \frac{\hbar \omega \exp(-\beta \hbar \omega)}{\{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)\}^2} \right] \\ &= \frac{\hbar \omega \exp(-\beta \hbar \omega)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} \\ &= \frac{\hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} \end{aligned}$$

零点エネルギーを $\frac{1}{2} \hbar \omega$ とした場合 $\langle \epsilon^v \rangle = \frac{\beta \hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} + \frac{1}{2} \hbar \omega$

○ $T \gg \theta^v$ のとき

$$\begin{aligned} \langle \epsilon^v \rangle &= \frac{\hbar \omega}{(1 + \beta \hbar \omega + \dots) - 1} + \frac{1}{2} \hbar \omega \\ &= \frac{1}{\beta} + \frac{1}{2} \hbar \omega \\ &= k_B T + \frac{1}{2} \hbar \omega \end{aligned}$$

$$\theta^v = \frac{\hbar \omega}{k_B}$$

★エントロピーと分子分配関数の関係

$$S(T) = \frac{U(T) - U(0)}{T} + k_B \ln Q$$

相互作用なし、分子の区別なしの場合

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$

スターリングの近似式

十分大きな N について、 $\ln N! \approx N \ln N - N$

S : エントロピー

U : 内部エネルギー

T : 絶対温度

k_B : ボルツマン定数

Q : 集合分配関数

N : 分子数

q : 分子分配関数

$$\begin{aligned} S(T) &= \frac{U(T) - U(0)}{T} + k_B (N \ln q - \ln N!) \\ &\approx \frac{U(T) - U(0)}{T} + k_B (N \ln q - N \ln N + N) \\ &= \frac{U(T) - U(0)}{T} + N k_B \ln \frac{q}{N} + N k_B \end{aligned}$$

★並進運動の寄与

単原子理想気体

$$U(T) - U(0) = \frac{3}{2} n R T$$

並進分配関数

$$q^T = \frac{V}{\Lambda^3}$$

$$\begin{aligned} S(T) &= \frac{3}{2} n R + n R \ln \frac{V e}{n N_A \Lambda^3} \\ &= n R \ln \frac{V_m e^{5/2}}{N_A \Lambda^3} \end{aligned}$$

n : 物質質量

R : 気体定数

V : 体積

Λ : 熱波長

(熱的ドブロー波長)

N_A : アボガドロ数

V_m : モル体積

モルエントロピー S_m とすると、

$$S_m = R \ln \frac{V_m e^{5/2}}{N_A \Lambda^3}$$

サッカー=テトロドの式

★ 回転運動からの寄与

直線型回転子

$$U(T) - U(0) = nRT$$

$$T \gg \theta^R \text{ において, } \theta^R = \frac{T}{\sigma \theta^R}$$

$$S_m^R = R + R \ln \frac{k_B T}{\sigma h c \tilde{B}}$$

σ : 対称数

h : プランク定数

c : 光の速さ

\tilde{B} : 回転定数

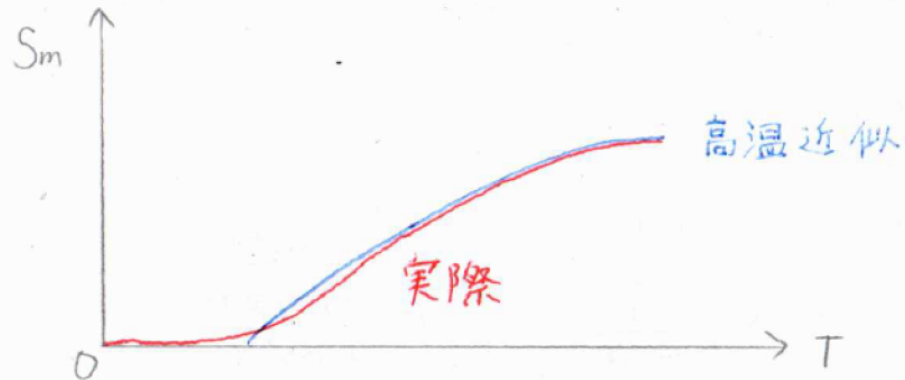
θ^R : 特性回転

$$\theta^R = \frac{h c \tilde{B}}{k_B}$$

大きく重い分子ほど、 \tilde{B} は小さく、 S_m^R は大きくなる

$$S_m^R(^{35}\text{Cl}_2) = 58.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_m^R(^1\text{H}_2) = 12.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



★ 振動運動からの寄与

$$g^v = \frac{1}{1 - \exp(-\beta \epsilon)}$$

$$\epsilon = h\omega$$

$$\langle \epsilon^v \rangle = \frac{\epsilon}{\exp(\beta \epsilon) - 1}$$

$$\frac{U_m(T) - U_m(0)}{T} = N_A \langle \epsilon^v \rangle \times k_B \beta = \frac{R \beta \epsilon}{\exp(\beta \epsilon) - 1}$$

$$S_m^v = \frac{R \beta \epsilon}{\exp(\beta \epsilon) - 1} + R \ln \frac{1}{1 - \exp(-\beta \epsilon)}$$

$$= R \left[\frac{h\omega / k_B T}{\exp(h\omega / k_B T) - 1} - \ln \{1 - \exp(-h\omega / k_B T)\} \right]$$