平均エネルギー，エントロピーの内訳

☆平均エネルギー

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

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

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

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

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

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

☆平均電子エネルギー

- 多くの場合，$\langle\varepsilon^E\rangle = 0$
- NOの場合

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

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

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

☆平均スピンエネルギー

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

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

$$\langle\varepsilon^S\rangle = \frac{2\mu_B B\exp(-2\beta\mu_B B)}{1+\exp(-2\beta\mu_B B)}$$

$$= \frac{2\mu_B B}{\exp(2\beta\mu_B B)+1}$$

☆平均並進エネルギー

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

Λ：熱波長（熱的ド・ブロイ波長）

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

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

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

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

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

☆平均回転エネルギー

非対称直線型回転子

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

$$q^R = 1 + 3e^{-2\beta hc\tilde{B}} + 5e^{-6\beta hc\tilde{B}} + \cdots$$

$$\frac{dq^R}{d\beta} = -6hc\tilde{B}e^{-2\beta hc\tilde{B}} - 30hc\tilde{B}e^{-6\beta hc\tilde{B}} - \cdots$$

$$\langle\varepsilon^R\rangle = \frac{6e^{-2\beta hc\tilde{B}} + 30e^{-6\beta hc\tilde{B}} + 84e^{-12\beta hc\tilde{B}} + \cdots}{1+3e^{-2\beta hc\tilde{B}} + 5e^{-6\beta hc\tilde{B}} + \cdots}hc\tilde{B}$$

- $T \gg \theta^R$ のとき

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

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

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

$$\langle\varepsilon^R\rangle = \frac{1}{\beta} = k_B T$$

☆平均振動エネルギー

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

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

$$\langle\varepsilon^v\rangle = -\{1-\exp(-\beta\hbar\omega)\}\left[-\frac{\hbar\omega\exp(-\beta\hbar\omega)}{\{1-\exp(-\beta\hbar\omega)\}^2}\right]$$

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

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

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

○ $T \gg \Theta^v$ のとき

$$\langle\varepsilon^v\rangle = \frac{\hbar\omega}{(1+\beta\hbar\omega+\cdots)-1} + \frac{1}{2}\hbar\omega \qquad \Theta^v = \frac{\hbar\omega}{k_B}$$

$$= \frac{1}{\beta} + \frac{1}{2}\hbar\omega$$

$$= k_B T + \frac{1}{2}\hbar\omega$$

☆エントロピーと分子分配関数の関係

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

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

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、$\ln N! \approx N\ln N - N$

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

$$\approx \frac{U(T)-U(0)}{T} + k_B(N\ln q - N\ln N + N)$$

$$= \frac{U(T)-U(0)}{T} + Nk_B \ln\frac{q}{N} + Nk_B$$

☆並進運動の寄与

単原子理想気体

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

並進分配関数

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

n：物質量
R：気体定数
V：体積
Λ：熱波長
（熱的ド・ブロイ波長）
N_A：アボガドロ数
V_m：モル体積

$$S(T) = \frac{3}{2}nR + nR\ln\frac{Ve}{nN_A\Lambda^3}$$

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

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＝テトロードの式

☆ 回転運動からの寄与

直線型回転子

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

$T \gg \theta^R$ において, $q^R = \dfrac{T}{\sigma \theta^R}$

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

σ: 対称数

h: プランク定数

c: 光の速さ

$\tilde{B}$: 回転定数

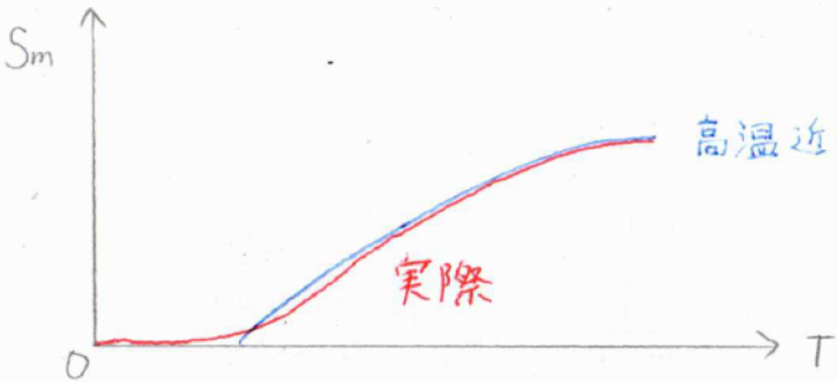
θ^R: 特性回転

$\theta^R = \dfrac{hc\tilde{B}}{k_B}$

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

$S_m^R({}^{35}Cl_2) = 58.6\ JK^{-1}mol^{-1}$

$S_m^R({}^{1}H_2) = 12.7\ JK^{-1}mol^{-1}$



☆ 振動運動からの寄与

$q^V = \dfrac{1}{1 - \exp(-\beta\varepsilon)}$　　$\varepsilon = \hbar\omega$

$\langle \varepsilon^V \rangle = \dfrac{\varepsilon}{\exp(\beta\varepsilon) - 1}$

$\dfrac{U_m(T) - U_m(0)}{T} = N_A \langle \varepsilon^V \rangle \times k_B \beta = \dfrac{R\beta\varepsilon}{\exp(\beta\varepsilon) - 1}$

$S_m^V = \dfrac{R\beta\varepsilon}{\exp(\beta\varepsilon) - 1} + R \ln \dfrac{1}{1 - \exp(-\beta\varepsilon)}$

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