分配関数と平衡定数の関係

☆熱力学量の統計力学的表現

ヘルムホルツエネルギー

$$A(T) = A(0) - k_B T \ln Q$$

圧力

$dA = -SdT - pdV$ より

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T$$

ギブズエネルギー

$$G(T) - G(0) = A(T) - A(0) + pV$$

$$G(T) = G(0) - k_B T \ln Q + k_B T V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T$$

☆理想気体のモル分配関数

理想気体の状態方程式 $pV = nRT$ が成立するとき

$$G = A + pV = A + nRT$$

$$G(T) = G(0) - k_B T \ln Q + nRT$$

スターリングの近似式

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

$$\ln Q = N \ln q - \ln N!$$

$$= N \ln q - N \ln N + N$$

$G(T)$に代入すると、

$$G(T) = G(0) - k_B T (N \ln q - N \ln N + N) + nRT$$

$$= G(0) - N k_B T \ln \frac{q}{N}$$

モル分配関数 $q_m = q/n$ とすると

$$G(T) = G(0) - nRT \ln \frac{q_m}{N_A}$$

N_A：アボガドロ数

☆平衡定数とモル分配関数の関係

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$$

$\Delta_r G^\ominus$：標準反応ギブズエネルギー
K：平衡定数

化学反応式 $\sum_J \nu_J J = 0$

J：化学種
ν_J：化学量数
（原系について、量論係数にマイナスを付ける）

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_J \nu_J G_m^\ominus(J)$$

$$= \sum_J \nu_J \left[E_{0,m}(J) - RT \ln \frac{q_{J,m}^\ominus}{N_A} \right]$$

$G_m^\ominus(J)$：標準モルギブズエネルギー
（標準化学ポテンシャル）
$E_{0,m}(J)$：モル基底状態エネルギー

$\sum_J \nu_J E_{0,m}(J) = \Delta_r E_0$ と表すと、

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r E_0 - RT \ln \left\{ \prod_J \left(\frac{q_{J,m}^\ominus}{N_A}\right)^{\nu_J} \right\}$$

$$= -RT \left[-\frac{\Delta_r E_0}{RT} + \ln \left\{ \prod_J \left(\frac{q_{J,m}^\ominus}{N_A}\right)^{\nu_J} \right\} \right]$$

$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$ より

$$\ln K = -\frac{\Delta_r E_0}{RT} + \ln \left\{ \prod_J \left(\frac{q_{J,m}^\ominus}{N_A}\right)^{\nu_J} \right\}$$

$$K = \prod_J \left\{ \left(\frac{q_{J,m}^\ominus}{N_A}\right)^{\nu_J} \right\} \exp\left(-\frac{\Delta_r E_0}{RT}\right)$$

解離平衡の例

$X_2(g) \rightleftarrows 2X(g)$ いずれも理想気体

$$K = \frac{p_X^2}{p_{X_2}\, p^\ominus}$$

$$= \frac{(q_{X,m}^\ominus/N_A)^2}{q_{X_2,m}^\ominus/N_A}\exp\left(-\frac{\Delta_r E_0}{RT}\right)$$

$$\Delta_r E_0 = 2E_{0,m}(X,0) - E_{0,m}(X_2,0)$$

$$= N_A hc\tilde{D}(X-X)$$

$hc\tilde{D}(X-X)$：X-X結合の解離エネルギー

$$q_{X,m}^\ominus = g_{X,0}^E \frac{V_m^\ominus}{\Lambda_X^3}$$

$$= \frac{g_{X,0}^E RT}{p^\ominus \Lambda_X^3}$$

$g_{X,0}^E$：基底電子状態の縮退度（電子分配関数）.

$V_m^\ominus$：標準圧力におけるモル体積

Λ_X：熱的ド・ブロイ波長

$$q_{X_2,m}^\ominus = g_{X_2,0}^E \frac{V_m^\ominus}{\Lambda_{X_2}^3} q_{X_2}^R q_{X_2}^V$$

$$= \frac{g_{X_2,0}^E RT q_{X_2}^R q_{X_2}^V}{p^\ominus \Lambda_{X_2}^3}$$

$q_{X_2}^R$：回転分配関数

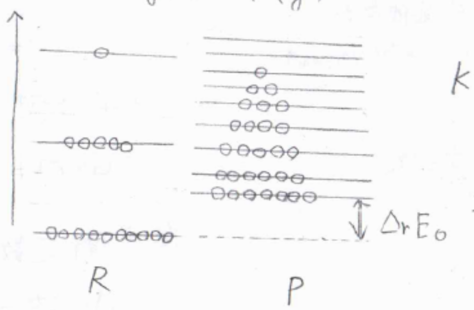
$q_{X_2}^V$：振動分配関数

$$K = \frac{(g_{X,0}^E)^2 R^2 T^2 \Lambda_{X_2}^3}{g_{X_2,0}^E N_A R T q_{X_2}^R q_{X_2}^V p^\ominus \Lambda_X^6}\exp\left\{-\frac{N_A hc\tilde{D}(X-X)}{RT}\right\}$$

$$= \frac{(g_{X,0}^E)^2 k_B T \Lambda_{X_2}^3}{g_{X_2,0}^E p^\ominus q_{X_2}^R q_{X_2}^V \Lambda_X^6}\exp\left\{-\frac{hc\tilde{D}(X-X)}{k_B T}\right\}$$

☆ 分子論的解釈

$R(g) \rightleftarrows P(g)$



$$K = \frac{q_P}{q_R}\exp\left(-\frac{\Delta_r E_0}{RT}\right)$$

Pの零点エネルギーがRより高くても、状態密度によっては、平衡状態でPのほうが多数になりうる。（吸熱反応）

高温で $\frac{q_P}{q_R}\left(1-\frac{\Delta_r E_0}{RT}\right) > 1$

$$q_P > \frac{q_R}{1-\frac{\Delta_r E_0}{RT}}$$

低温で $\exp\left(-\frac{\Delta_r E_0}{RT}\right) \approx 0$, $K \approx 0$

零点エネルギーがより低いRが多数を占める。（発熱反応）