

1 Boltzmann 分布

Boltzmann 分布

$$P_i = \frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{q} \quad (1.1)$$

$$q = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (1.2)$$

2 分子分配関数

2.1 並進

並進分配関数

$$q^T = \frac{V}{\Lambda^3} \quad (2.1)$$

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2.2)$$

モル並進分配関数

$$q_m^T = \frac{V}{n\Lambda^3} = \frac{RT}{p\Lambda^3} \quad (2.3)$$

2.2 回転

直線分子の回転分配関数 (高温近似)

$$q^R = \frac{T}{\sigma \theta^R} \quad (2.4)$$

$$\theta^R = \frac{hc\tilde{B}}{k_B} \quad (2.5)$$

非直線分子の回転分配関数 (高温近似)

$$q^R = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{\pi T^3}{\theta_A^R \theta_B^R \theta_C^R} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

$$\theta_J^R = \frac{hc\tilde{J}}{k_B} \quad (2.7)$$

2.3 振動

1 モード当たりの振動分配関数

$$q^V(i) = \frac{1}{1 - e^{-\theta^V(i)/T}} \quad (2.8)$$

$$\theta^V = \frac{hc\tilde{\nu}}{k_B} \quad (2.9)$$

振動分配関数のモード分解

$$q^V = \prod_i [q^V(i)]^{g_i} \quad (2.10)$$

2.4 電子状態

電子分配関数

$$q^E = \sum_i g_i^E e^{-\beta \varepsilon_i} \simeq g_{GS} \quad (2.11)$$

2.5 全運動状態の分配関数

全運動状態の分子分配関数

$$\frac{q_m}{N_A} = \frac{q_m^T}{N_A} \cdot q^R \cdot q^V \cdot q^E \quad (2.12)$$

2.6 正準分配関数との関係

並進 (分子の区別なし)

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (2.13)$$

回転・振動・電子 (分子の区別あり)

$$Q = q^N \quad (2.14)$$

3 内部エネルギー

3.1 内部エネルギー

モル内部エネルギー

$$U_m(T) - U_m(0) = -\frac{N_A}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V \quad (3.1)$$

3.2 均分定理

均分定理 (並進)

$$C_{V,m}^T = \frac{3}{2}R \quad (3.2)$$

均分定理 (回転)

$$C_{V,m}^R = \begin{cases} 0R & (\text{単原子分子}) \\ R & (\text{直線分子}) \\ (3/2)R & (\text{非直線分子}) \end{cases} \quad (3.3)$$

4 エントロピー

4.1 回転・振動・電子のエントロピー

回転・振動・電子のモルエントロピー

$$S_m = \frac{U_m(T) - U_m(0)}{T} + R \ln q \quad (4.1)$$

4.2 並進のエントロピー

Sackur-Tetrode の式

$$S_m = R \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{k_B T}{p^\ominus \Lambda^3} \right) \quad (4.2)$$

4.3 残余エントロピー

k 通りの配向を持つ分子の残余エントロピー

$$S_m(0) = R \ln k \quad (4.3)$$

5 Gibbs エネルギーと平衡定数

5.1 Gibbs エネルギー

モル Gibbs エネルギー

$$G_m(T) - G_m(0) = -RT \ln \frac{q_m}{N_A} \quad (5.1)$$

5.2 平衡定数

平衡定数

$$K = \prod_{\text{J}} \left(\frac{q_{\text{m}}^{\circ}(\text{J})}{N_{\text{A}}} \right)^{\nu_{\text{J}}} \exp \left(-\frac{\Delta_{\text{r}} E_0}{RT} \right) \quad (5.2)$$

$$\nu_{\text{J}} \begin{cases} < 0 & (\text{J} = \text{Reactant}) \\ > 0 & (\text{J} = \text{Product}) \end{cases} \quad (5.3)$$