

3 次元並進運動（量子状態、エネルギー、速さへの分布：教科書 p. 96 ~ ）

並進分配関数 q の導出

定義に従って、和を積分に変換しつつ計算するだけ。

$$q = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot a^3 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V$$

量子状態 n に対する分布の導出

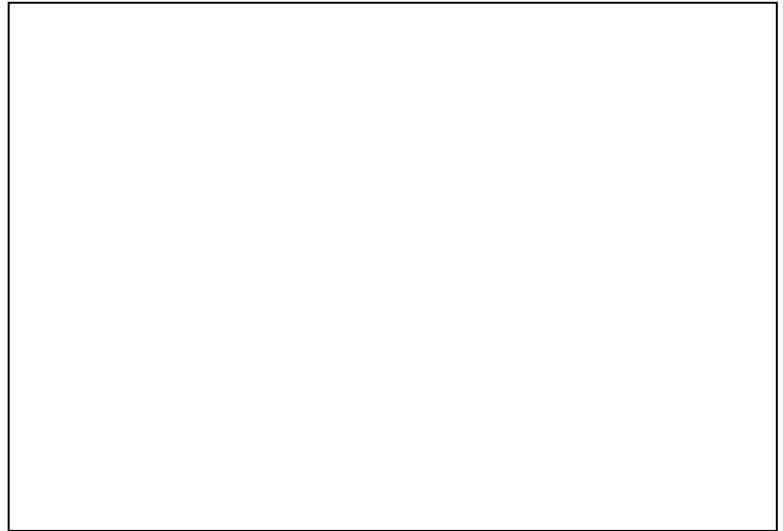
一次元で行った計算法と同じだが、縮退度の項が加わり、分配関数が一次元と異なることに注意。

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dn} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \frac{n^2}{V} \exp\left(-\frac{n^2 h^2}{8ma^2 kT}\right)$$

エネルギー ε に対する分布の導出

一次元で行った計算法と同じ、 の結果をうまく利用する。

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$



速さ v に対する分布の導出（Maxwell-Boltzmann 分布式）

一次元で行った計算法と同じ、 の結果をうまく利用する。

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$



気体分子の熱エネルギー（並進、回転、振動熱エネルギー：教科書 p. 100～）

様々な運動の分配関数が温度の関数であることを利用して平均熱エネルギーを求める上手な方法

熱エネルギー($U-U_0$)と分配関数との間の関係式の導出

各量子状態のエネルギーの総和 = 平均熱エネルギーなので、

$$\begin{aligned} U - U_0 &= g_0 N_0 \times (\varepsilon_0 - \varepsilon_0) + g_1 N_1 \times (\varepsilon_1 - \varepsilon_0) + g_2 N_2 \times (\varepsilon_2 - \varepsilon_0) + \cdots \\ &= \sum \{g_i N_i \times (\varepsilon_i - \varepsilon_0)\} \end{aligned}$$

ボルツマン分布から、1つの量子状態における粒子数 N_i は分配関数 q と粒子総数 N を用いて、

$$N_i = \frac{N}{q} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{kT}\right) \cdot \cdots (\because N = N_0 q)$$

以上より、

$$U - U_0 = \frac{N}{q} \sum \left[g_i \times (\varepsilon_i - \varepsilon_0) \times \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{kT}\right) \right]$$

ここで、 q の T に対する微分を考える。

$$q = \sum g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{kT}\right) \text{ だから、}$$

$$\frac{dq}{dT} =$$

これより、

$$\sum \left[g_i \times (\varepsilon_i - \varepsilon_0) \times \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{kT}\right) \right] = kT^2 \cdot \frac{dq}{dT}$$

以上から、

$$U - U_0 = \frac{NkT^2}{q} \frac{dq}{dT} = NkT^2 \frac{d \ln q}{dT}$$

1mol の場合については、 $N=N_A$ なので、($N_A k=R$ だから)

$$\bar{U} - U_0 =$$

各運動の分配関数（並進運動以外は現時点でその物理的意味を理解できなくてもよい。）

並進運動の分配関数 q_{trans} （3次元並進運動で求めたものと同じ）

$$q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot a^3 = \left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V \cdot T^{3/2} \quad \text{従って、} \frac{dq}{dT} =$$

回転運動の分配関数 q_{rot} （非対称直線分子の場合：バーロー物理化学下巻 p. 634 参照）

$$q_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 Ik}{h^2} T \quad (I \text{ は慣性モーメント}) \quad \text{従って、} \frac{dq}{dT} =$$

振動運動の分配関数 q_{vib} （バーロー物理化学下巻 p. 646 参照）

$$q_{\text{vib}} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_{\text{vib}}}{kT}\right)} \quad (\Delta\varepsilon_{\text{vib}} \text{ は振動エネルギー間隔}) \quad \text{従って、} \frac{dq}{dT} =$$