

$S = k \ln W$ と $dS = dq_{rev}/T$ の等価性について 楽しい物理化学1より抜粋

2.15 ボルツマン分布

分子のエネルギー準位は、量子化されたある特定の値しかとることができない。このエネルギー準位は原子、分子の構造や環境に依存する。図 2.10 に4つの主なエネルギー準位を示した。電子エネルギー準位の間隔が最も大きく、振動、回転、並進と極端に小さくなる。このエネルギー準位と電磁波のエネルギーが等しいとき、物質と電磁波の相互作用がおこる。並進運動のエネルギー準位は非常に込み合っているから連続とみなすこともある。

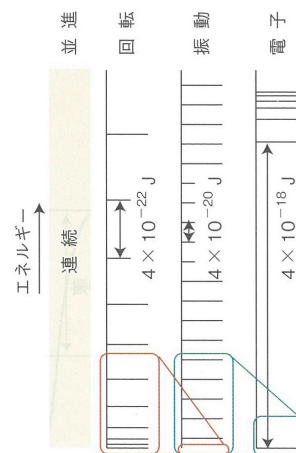


図 2.10 分子に関する主なエネルギー準位

分子の熱運動 (thermal motion) とは、分子が行う乱雑な運動を指し、そのためのエネルギーを熱エネルギー (thermal energy) という。その大きさは、1分子あたり $k_B T$ 程度 (1 mol あたり RT 程度) である。量子化されている各準位 i を占有する分子数 N_i は、エネルギー準位 ϵ_i に依存し、エネルギーが高くなるにつれ、 N_i は指数関数的に減少する。これをボルツマン分布則 (Boltzmann distribution law) とよび、科学で最も重要な式のひとつである。

ここでは簡単のため、分子 (原子) 間の相互作用がない場合についてその特性を述べる。分子の全エネルギー E と全分子数 N が一定の場合、

$$E \equiv \sum N_i \epsilon_i \quad (2.81)$$

$$N \equiv \sum N_i \quad (2.82)$$

2つの準位間の占有分子数の比は、後に式(4.42)で示すように、

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{k_B T}\right) \quad (2.83)$$

と与えられる。ここで、 ϵ_1 、 ϵ_2 は、それぞれの準位の分子あたりのエネルギーである。また、分子の分配関数 (q , distribution function, partition function) を次のように定義すると、

$$q \equiv \sum \exp(-\epsilon_i / (k_B T)) \quad (2.84)$$

あるエネルギー準位 i の占有率 p_i は

$$p_i \equiv \frac{N_i}{N} = \frac{\exp(-\epsilon_i / (k_B T))}{\sum \exp(-\epsilon_i / (k_B T))} = \frac{\exp(-\epsilon_i / (k_B T))}{q} \quad (2.85)$$

と与えられる。系全体の分配関数は Q で表され、 q の定義にある ϵ_i は巨視的エネルギー E_i に置き換えられる。

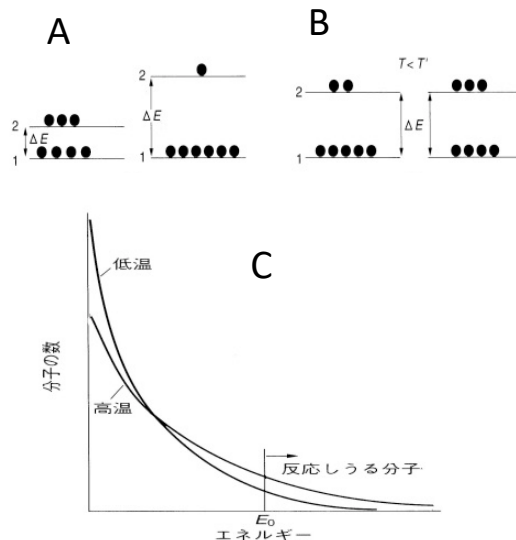


図 2.11 ボルツマン分布則の概念図

式(2.85)は次のことを示している. 図 2.11 A に示すように, ①エネルギー準位間の差が大きいほど, 高エネルギー準位を占める割合が少ない. また, 図 2.11 B, C に示すように, ②温度 T が高いほど高エネルギー準位の占有率が増加する. エネルギー準位の差が規定されている場合には, T は, 分子のエネルギー分布を決める唯一のパラメータとなる. 極低温では, 分子はほとんど基底状態だけを占めるが, 温度上昇とともに高いエネルギー状態をも占めるようになる. このため, 図 2.11 C に示すように, 低温では, 分子間の反応はほとんど進行しないのに対し, 温度上昇とともに活性エネルギーを超える分子数が増え, 分子間での反応が進行しやすくなる. さらに超高温ではどのエネルギー準位も同じように占有するようになる.

このボルツマン分布はマクロとミクロをつなぐ極めて重要な概念である. ボルツマン分布の考え方を使うと, 分子の平均速度を導くことができるほか, マックスウェル-ボルツマン分布(Maxwell-Boltzmann distribution)とよばれる, 速度 v をもつ分子の分布確率を計算することもできる. また, 統計熱力学(statistical thermodynamics)という学問体系にも組み込まれ, 各種の熱力学量も, 分子論を基礎にして導くことができる.

発展 4.1 統計熱力学的なエントロピーの導出

ボルツマン分布で導かれる全エネルギー E (式(2.85)) を内部エネルギー U に置き換えると

$$U \equiv \sum \varepsilon_i N_i = N \sum \varepsilon_i p_i \quad (4.29)$$

となる. 体積一定の場合, 加熱しても量子化された並進運動のエネルギー準位 ε_i は変化しない. また, このとき PV 仕事はゼロ ($w_{PV} = 0$) であり, 可逆的な熱移動は内部エネルギー変化となる. したがって,

$$dq_{\text{rev}} = (dU)_V = \sum \varepsilon_i dN_i = N \sum \varepsilon_i dp_i \quad (4.30)$$

つまり, 熱吸収により高いエネルギー状態の分子数が増加する. また, クラウジウスの定義(式(3.23))によるとエントロピー変化は

$$dS \equiv \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{N}{T} \sum \varepsilon_i dp_i \quad (4.31)$$

と与えられる. 一方, エネルギー U の状態の数 W は

$$W = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (4.32)$$

と与えられる. スターリングの公式を用いると

$$\begin{aligned} \ln W &\equiv (N \ln N - N) - \left(\sum_i N_i \ln N_i - \sum_i N_i \right) \\ &= N \ln N - N - \sum_i N_i \ln(p_i N) + N \quad (\because (2.82) N = \sum_i N_i, (2.85) N_i = N p_i) \\ &= N \ln N - \sum_i N_i \ln p_i - \ln N \sum_i N_i \\ &= - \sum_i N_i \ln p_i \end{aligned} \quad (4.33)$$

と得られる. 式(4.33)の全微分をとると,

$$\begin{aligned} d(\ln W) &= -\sum_i \ln p_i dN_i - \sum_i N_i d(\ln p_i) \\ &= -\sum_i \ln p_i dN_i - \sum_i N_i \frac{dp_i}{p_i} \\ &= -\sum_i \ln p_i dN_i \quad (\because \sum_i dp_i = 0) \end{aligned} \quad (4.34)$$

となる. 式(4.34)に式(2.85)の対数表示 ($\ln p_i = -\varepsilon_i/(k_B T) - \ln q$) を代入すると,

$$\begin{aligned} d(\ln W) &= \sum_i \frac{\varepsilon_i}{k_B T} dN_i + \ln q \sum_i dN_i \\ &= \sum_i \frac{\varepsilon_i}{k_B T} dN_i \quad (\because \sum_i dN_i = 0) \\ &= \frac{dq_{\text{rev}}}{k_B T} \quad (\because \text{式(4.30)}) \\ &= \frac{dS}{k_B} \end{aligned} \quad (4.35)$$

これより, ボルツマンのエントロピーの式(4.23)が得られる.

内部エネルギー U , 圧力 P , エントロピー S , ヘルムホルツエネルギー A などは, 分配関数を用いて表現することができ, その分子論的意味もよくわかるようになります. 一例として, ヘルムホルツエネルギー A を考えます. 内部エネルギー U ということは, アボガドロ数的なマクロな数の分子を取り扱う場合, 分子のエネルギーの期待値は平均値 U となります(確率論でいう中心極限定理). そして, その縮退した状態数が W であると考えればいいわけです. そうすると系の分配関数

$$Q \equiv \sum_i \exp(-E_i/k_B T) \quad (4.36)$$

は

$$Q \equiv W \exp(-U/k_B T) \quad (4.37)$$

と表されます. これより

$$\ln Q = \ln W - U/k_B T \quad (4.38)$$

となります. 式(4.38)と式(4.23)より, ヘルムホルツエネルギー A は

$$A (\equiv U - TS) = -k_B T \ln Q \quad (4.39)$$

という非常に簡単な式で表すことができます.

このように, 分配関数は力学(量子力学)と熱力学の間の橋渡しをしてくれるのです. 自由エネルギーの熱力学量を分配関数から求めることができれば, その微分量である化学ポテンシャルも分子論的に論ずることができます. 以上が統計熱力学の一例の簡単な紹介です.

参考 4.3 ボルツマン分布の再導入

系のエントロピーが最大になるとき、 $dS = k_B d(\ln W) = 0$ となる。

いま、エネルギーが一定(式(2.81), $dE = \sum_i \varepsilon_i dN_i = 0$)で、

全分子数一定(式(2.82), $dN = \sum_i dN_i = 0$)のときには、

式(4.34)を用いると

$$d(\ln W) = -\sum_i \ln p_i dN_i - \alpha \sum_i dN_i - \beta \sum_i \varepsilon_i dN_i = -\sum_i (\ln p_i + \alpha + \beta \varepsilon_i) dN_i = 0 \quad (4.40)$$

となる。(4.40)が常にゼロになる条件は、

$$\ln p_i = -\alpha - \beta \varepsilon_i \quad (4.41)$$

であり、

$$p_i = A \exp(-\beta \varepsilon_i) \quad (4.42)$$

と表されることになる。これは式(2.92)と同じようにボルツマン分布を与える。このようにボルツマン分布はエントロピーの分子論的解釈に不可欠な考え方であることがわかる。この方法は、数学的には、ラグランジュの未定乗数法とよばれる。