物理化学Ａ（前半）試験問題　解答例　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　平成 16 年 11 月 16 日実施

学籍番号：　　　　　　　　氏名：

必要があれば以下の定数を用いよ。（ここで定義した記号は断りなく用いてよい。）

プランク定数：h=6.63×10^{-34} J s	光速：c=3.0×10^{8} m/s	アボガドロ数：N_A=6.02×10^{23}	気体定数：R=8.31 J K^{-1} mol^{-1}
ボルツマン定数：k=1.38×10^{-23} J/K	電子の質量：m_e=9.1×10^{-31} kg	温度の記号：T	粒子の個数：N

１．　以下の文章に当てはまる適当な語句・数値等を選択肢から選びなさい。（1 個 2 点計 50 点）

de Broglie は、粒子は全て波動性を持つと考え、Einstein のエネルギーεと質量 m の関係式ε=（1）と Planck の光の振動数νとεの関係式ε=（2）から得られる式を拡張して、波長λと粒子の速さ v と m の間の関係λ=（3）を導いた。
この結果を用いて、並進運動を考えよう。
一次元の閉じた長さ a の線分の上を粒子が運動するとき、線分上の定在波に求められる条件は、（4）の整数 n 倍が a に等しいことであり、a=（5）である。並進運動において、運動エネルギー（6）とεが等しいことから、量子化された並進許容エネルギーの式ε_{trans}=（7）を得る。一般に、この許容エネルギー間隔因子（8）は熱エネルギーの尺度（9）と比べて（10)、並進運動は（11）であるといえる。
次に分子の回転運動を考えよう。これは円周上を粒子が並進運動すると考えればよい。
粒子が半径 r の円周上を運動するとき、その円周上の定在波に求められる条件は、円周の長さが（12）の整数 n 倍に等しいことであり、$2\pi r$ =（13）である。この条件式と運動エネルギーの式から、量子化された回転許容エネルギーの式ε_{rot}=（14）を得る。１モルあたりの分子の質量を 0.020kg、半径 2×10^{-10}m で回転運動するとしたとき、回転エネルギー間隔因子（15）は約（16）J であり、このエネルギーを与える光の波長は Planck の式から計算できて約(17)m であり、この波長の光はマイクロ波であるから、回転 Raman 分光法などによって、回転運動は観測できる。
続いて、分子の振動運動を考えよう。これは結合上で原子が並進運動すると考えればよい。
1 モルの原子の質量を 0.020kg、結合の長さを 10^{-10}m として、結合の 10%の長さの上を振動するとしたとき、エネルギー間隔因子は約（18）J であり、このエネルギーを与える光の波長は約（19）m であり、この波長の光は（20）であるから、（21）によって振動運動は観測できる。
最後に、分子の中の電子の運動を考えよう。分子の大きさを 10^{-10}m として、この範囲の中に電子が閉じ込められて並進運動すると考えると、エネルギー間隔因子は約（22）J であり、このエネルギーを与える光の波長は約（23）m であり、この振動数の光は（24）であるから、（25）によって分子中の電子の運動は観測できる。

選択肢

ア：$n\lambda$	イ：$n\lambda/2$	ウ：赤外線	エ：$\dfrac{h}{mv}$	オ：大きく	カ：波長	キ：mc	ク：3×10^{-8}	ケ：相対的	コ：mc^2
サ：$\dfrac{n^2h^2}{8\pi^2mr^2}$	シ：6×10^{-18}	ス：2×10^{-20}	セ：$\dfrac{h^2}{2\pi^2mr^2}$	ソ：可視光	タ：$h\nu$	チ：mv	ツ：$\dfrac{1}{2}mv^2$	テ：T	ト：5×10^{-20}
ナ：古典的	ニ：4×10^{-24}	ヌ：$n\lambda/4$	ネ：hc	ノ：小さく	ハ：半波長	ヒ：$\dfrac{h^2}{8\pi^2mr^2}$	フ：X 線回折法	ヘ：慣性モーメント	ホ：2×10^{-18}
マ：量子的	ミ：kT	ム：5×10^{-2}	メ：1×10^{-5}	モ：$\dfrac{n^2h^2}{8ma^2}$	ヤ：$\dfrac{h^2}{8ma^2}$	ユ：1×10^{-8}	ヨ：$\dfrac{h^2}{2ma^2}$	ラ：紫外吸収分光法	リ：絶対的
ル：$\dfrac{n^2h^2}{2ma^2}$	レ：赤外吸収分光法	ロ：$\dfrac{n^2h^2}{2\pi^2mr^2}$	ワ：紫外線	ヲ：正解なし	ン：無限大				

解答欄

１．コ	２．タ	３．エ	４．ハ	５．イ
６．ツ	７．モ	８．ヤ	９．ミ	１０．ノ
１１．ナ	１２．カ	１３．ア	１４．サ	１５．ヒ
１６．ニ	１７．ム	１８．ス	１９．メ	２０．ウ
２１．レ	２２．シ	２３．ク	２４．ワ	２５．ラ

裏に続く

以下の問題では、$\int_0^\infty e^{-ax}\sqrt{x}dx = \frac{1}{2a}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$、$\int_0^\infty x^3 e^{-ax^2}dx = \frac{1}{2a^2}$、$\int_0^\infty x^{\frac{3}{2}} e^{-ax}dx = 3\sqrt{\pi}/(4a^{\frac{5}{2}})$ を用いなさい。論述・計算過程は省略しないこと。

２．1 次元の並進運動において、単位エネルギー間隔あたりの分子の割合 $\frac{1}{N}\frac{dN}{d\varepsilon_x} = \left(\frac{1}{\pi kT\varepsilon_x}\right)^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon_x}{kT}}$ を用いて、1 次元の分子の運動の平均運動エネルギーを積分によって求めよ。(10 点)

以下の通り。

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^\infty \frac{1}{N}\frac{dN}{d\varepsilon}\times\varepsilon \mathrm{d}\varepsilon = \int_0^\infty \left(\frac{\varepsilon}{\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\mathrm{d}\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{\pi kT}}\frac{kT}{2}\sqrt{\pi kT} = \frac{1}{2}kT$$

３．3 次元並進運動の分配関数 $q_{\mathrm{trans}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$ と Boltzmann 分布に関する式 $\frac{dN}{dn} = N_0 g_{\mathrm{n}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\mathrm{n}}-\varepsilon_0}{kT}\right)$（ただし、$V=a^3$、$g_{\mathrm{n}} = \frac{\pi}{2}n^2$、$q_{\mathrm{trans}}=N/N_0$）を用いて、Maxwell-Boltzmann 分布式 $\frac{1}{N}\frac{dN}{dv} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$ を導き、気体分子の平均の速さ $\bar{v}$ を求めなさい。(30 点)

まず、単位量子数 n あたりの分子の割合 $\frac{1}{N}\frac{dN}{dn}$ を求める。

$$\frac{1}{N}\frac{dN}{dn} = \frac{1}{N}\times N_0 g_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n-\varepsilon_0}{kT}\right) = \frac{1}{q}\times g_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n-\varepsilon_0}{kT}\right) = \frac{\pi}{2}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\frac{n^2}{V}\exp\left(-\frac{n^2h^2}{8ma^2kT}\right)$$

次に、単位エネルギー間隔 ε あたりの分子の割合 $\frac{1}{N}\frac{dN}{d\varepsilon}$ を求める。（一次元の時に用いた $\frac{dn}{d\varepsilon} = \frac{a}{h}\sqrt{\frac{2m}{\varepsilon}}$ を思い出すこと。また、$\varepsilon = \frac{n^2h^2}{8ma^2}$ である。）

$$\frac{1}{N}\frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{1}{N}\frac{dN}{dn}\frac{dn}{d\varepsilon} = \frac{\pi}{2}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\frac{n^2}{a^3}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\times\frac{a}{h}\sqrt{\frac{2m}{\varepsilon}}$$

$$= \frac{\pi}{2}\left(\frac{4}{\pi}\right)^{3/2}\left(\frac{n^2h^2}{8ma^2kT}\right)^{3/2}\frac{n^2}{n^3}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\times\frac{a}{h}\sqrt{\frac{2m}{\varepsilon}} = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{3/2}\frac{a}{nh}\sqrt{\frac{2m}{\varepsilon}}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2}\varepsilon\times\left(\frac{2ma^2}{n^2h^2}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2}\varepsilon\times\left(\frac{1}{4\varepsilon}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

最後に、単位速さ間隔 v あたりの分子の割合 $\frac{1}{N}\frac{dN}{dv}$ を求める。（一次元の時に用いた $\frac{d\varepsilon}{dv} = mv = \sqrt{2m\varepsilon}$ を思い出すこと。また、$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$ である。）

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

平均の速さ $\bar{v}$ は次のようにして求める。

$$\bar{v} = \int v\times\frac{dN}{N} = \int\left[v\times\sqrt{\frac{2}{\pi}}\left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2}v^2\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)\right]dv = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^3\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)dv$$

$$= \sqrt{\frac{2}{\pi}}\left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2}\frac{1}{2}\frac{4k^2T^2}{m^2} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\times 2\times\sqrt{\frac{kT}{m}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

４．前問３の過程で、$\frac{1}{N}\frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2}\varepsilon^{1/2}e^{-\varepsilon/kT}$ なる関係が導けたはずである。これを用いて、問題 2 と同様の手法で 3 次元の分子の運動の平均運動エネルギーを積分によって求めよ。(10 点)

以下の通り。

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^\infty \frac{1}{N}\frac{dN}{d\varepsilon}\times\varepsilon \mathrm{d}\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty \varepsilon^{3/2}e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\mathrm{d}\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2}\times 3\sqrt{\pi}/\left(4\times(kT)^{-\frac{5}{2}}\right) = \frac{3}{2}kT$$