

必要があれば以下の定数を用いよ。論述は極力省略しないこと。

プランク定数： $h=6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$	光速： $c=3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$	アボガドロ数： $N_A=6.02 \times 10^{23}$	気体定数： $R=8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
ボルツマン定数： $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$	電子の質量： $m_e=9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$	絶対温度の変換： $= \text{K} - 273$	

- 1 . (a) 温度が 25 のとき、 $n=2$ の状態の占有数が $n=1$ の占有数よりずっと小さく、1%しか存在しない場合において、 N_2 分子 (分子量 28.0 g/mol) を閉じ込める一次元の箱の大きさ a はいくらか？ 並進運動について考えて答えなさい。(15 点)

並進運動について $\Delta \varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \frac{2^2 h^2}{8ma^2} - \frac{1^2 h^2}{8ma^2} = \frac{3h^2}{8ma^2}$ である。

$N_2/N_1 = \exp(-\Delta \varepsilon/kT) = 0.01$ となる a を求めればよい。

N_2 分子について、 $m = \frac{28 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} = 4.65 \times 10^{-26} \text{ kg}$

$T=298 \text{ K}$ として代入して計算すると、 $a=13.7 \text{ pm}$

- (b) 一次元の箱の大きさが大きくなると、並進のエネルギー間隔 $\Delta \varepsilon$ と熱エネルギー kT の関係はどうか？ また、並進エネルギーが連続的と見なせないときには、箱の大きさはどのようにになっているか、(a)の結果を踏まえて議論しなさい。(5 点)

箱の大きさが大きくなると、 $\Delta \varepsilon$ はより小さくなる。すなわち kT と比べてより小さくなる。

並進エネルギーが連続的と見なせない場合は、箱の大きさは非常に小さくなくてはならない。

- 2 . 非常に粗い近似で、分子の回転運動の量子化について考えてみる。分子の重心から原子までの距離を r 、分子の質量を m 、回転運動の速さを v とする。(20 点 : 各 5 点)

- (a) 定在波の波長 λ が満たすべき条件式を書け。

半径 r の円周上の定常波の条件 $2\pi r = n\lambda$

- (b) (a)の結果とド・ブローイ波長の式 $\lambda = \frac{h}{mv}$ を用いて、運動エネルギー $\frac{1}{2}mv^2$ と回転エネルギー間隔との間の関係式を求めよ。

与えられた式を変形するだけ。 $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 m r^2}$

- (c) 分子量 36 g/mol、 $r=2 \times 10^{-10} \text{ m}$ の分子について回転エネルギー間隔因子 ($n=1$ の場合) を求めよ。

$\frac{h^2}{8\pi^2 m r^2} = 2.33 \times 10^{-24} \text{ J}$

(d) 回転運動は、どのような光によって観察することができるか？ (c)に基づいて、理由も含めて答えよ。

(c)に相当するエネルギーを持つ光の波長は約 0.09m となり赤外線～マイクロ波領域である。

3. 3次元並進運動の分配関数 $q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$ と Boltzmann 分布式 $\frac{dN}{dn} = N_n = N_0 g_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n - \varepsilon_0}{kT}\right)$

(ただし、 $V=a^3$ 、 $g_n = \frac{\pi}{2} n^2$ 、 $q_{\text{trans}}=N/N_0$)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、最も確率の高い気体分子の速さ v_{most} 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。

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

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、 $\varepsilon = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$ である。)

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{dN}{d\varepsilon} &= \frac{1}{N} \frac{dN}{dn} \frac{dn}{d\varepsilon} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \frac{n^2}{a^3} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \times \frac{a}{h} \sqrt{\frac{2m}{\varepsilon}} \\ &= \frac{\pi}{2} \left(\frac{4}{\pi} \right)^{3/2} \left(\frac{n^2 h^2}{8ma^2 kT} \right)^{3/2} \frac{n^2}{n^3} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \times \frac{a}{h} \sqrt{\frac{2m}{\varepsilon}} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^{3/2} \frac{a}{nh} \sqrt{\frac{2m}{\varepsilon}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} \varepsilon \times \left(\frac{2ma^2}{n^2 h^2} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} \varepsilon \times \left(\frac{1}{4\varepsilon} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \end{aligned}$$

最後に、単位速度間隔 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。)

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

最も確率の高い気体分子の速さ v_{most} は、以下の条件を満たす。

$$\frac{d}{dv} \left(\frac{1}{N} \frac{dN}{dv} \right) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} \left\{ 2v \exp \left(-\frac{mv^2}{kT} \right) + v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{kT} \right) \times \left(-\frac{2mv}{kT} \right) \right\} = 0$$

$$2v - \frac{mv^3}{kT} = 0 \text{ となり、 } v \left(2 - \frac{mv^2}{kT} \right) = 0 \text{ なので、 } v_{\text{most}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

4 . (a) 気体分子の熱エネルギー $\bar{U} - \bar{U}_0 = \frac{N_A}{q} \sum \left\{ g_i (\varepsilon_i - \varepsilon_0) \exp \left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{kT} \right) \right\}$ を、分配関数 q と R および

T だけを用いて表す式に変形せよ。(各 10 点)

$q = \sum g_i \exp \left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{kT} \right)$ より、これを T で微分する。

$$\frac{dq}{dT} = \sum g_i \exp \left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{kT} \right) \times \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{kT^2} \text{ だから、}$$

$$kT^2 \frac{dq}{dT} = \sum g_i \exp \left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{kT} \right) \times (\varepsilon_i - \varepsilon_0) \text{ となり、これを } \bar{U} - \bar{U}_0 \text{ の式に代入する。}$$

$$\bar{U} - \bar{U}_0 = \frac{N_A}{q} kT^2 \frac{dq}{dT} = \frac{RT^2}{q} \frac{dq}{dT} \text{ が得られた。}$$

(b) 問題 3 で与えた 3 次元の並進分配関数 q_{trans} を用いて、1mol あたりの並進の熱エネルギーを求めよ。

$$\frac{dq_{\text{trans}}}{dT} = \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} V \left(\frac{3}{2} T^{1/2} \right) \text{ なので、前問の式に代入して、}$$

$$\bar{U} - \bar{U}_0 = \frac{RT^2}{q} \frac{dq}{dT} = \frac{3}{2} RT$$

(c) 単位エネルギー間隔あたりの分子の割合は $\frac{1}{N} \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/kT}$ で与えられる。この式を

用いて、1mol あたりの 3 次元並進エネルギーを求めよ。ただし、 $\int_0^\infty x^{\frac{3}{2}} e^{-ax} dx = 3\sqrt{\pi} / (4a^{\frac{5}{2}})$ である。

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

1mol あたりでは、 $\frac{3}{2} RT$ である。