

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)
- (b) 一次元の箱の大きさが大きくなる時、並進のエネルギー間隔  $\Delta \varepsilon$  と熱エネルギー  $kT$  の関係はどうなるか? 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なっているか、(a)の結果を踏まえて議論しなさい。(5 点)
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  $\lambda$  が満たすべき条件式を書け。
- (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。
- (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。
- (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。

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  $v_{\text{most}}$  を求めなさい。(30 点)

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)

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

(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、 $\int_0^\infty x^2 e^{-ax} dx = 3\sqrt{\pi} / (4a^{5/2})$  である。