

物理化学 A 中間試験 解答例

0. 次の問に答えよ。ただし電子質量 $m_e = 9.1 \times 10^{-31}$ kg、電気素量 $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C である。

- (a) 50kV の電圧で加速された電子のド・ブロイ波長を求めよ。
- (b) 100km/h の速さで動いている質量 46g のゴルフボールのド・ブロイ波長を求めよ。
- (c) (a)と(b)の答の物理的意味を簡潔に述べよ。

章末問題 2・19 のアレンジ。

- (a) 電子が印加電圧によって得たエネルギー E は $E=qV$ で与えられるので、

$$E=qV=1.6 \times 10^{-19} \times 50 \times 10^3 = 8.0 \times 10^{-15} \text{ J}$$

これが全て運動エネルギーに等しいと考えればよいので、

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = 8.0 \times 10^{-15} \text{ より}$$

$$v = \sqrt{\frac{16 \times 10^{-15}}{m_e}} = \sqrt{\frac{16 \times 10^{-15}}{9.1 \times 10^{-31}}} = 1.33 \times 10^8 \text{ m/s}$$

従って、

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{9.1 \times 10^{-31} \times 1.33 \times 10^8} = 5.5 \times 10^{-12} \text{ m}$$

- (b) 100 km/h = $100 \times 103/3600$ m/s = 27.8 m/s であり、46 g = 0.046 kg であることに注意して、

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{0.046 \times 27.8} = 5.2 \times 10^{-34} \text{ m}$$

- (c) 運動量 mv が小さい場合には λ が有意な値になり、運動する物質の波動性が無視できなくなる。
(逆に、ゴルフボールのような物体の運動では、波動性を意識する必要がない。)

1. 次の問に答えよ。必要があれば図や数式を用いよ。

- (a) 許容並進エネルギー $n^2 h^2 / (8ma^2)$ を導け。(ド・ブロイ波長の式を断りなく用いてよい。)
- (b) ボルツマン分布式の物理的意味を適当な図を用いて説明せよ。(導出法を示す必要はない。)
- (c) 縮退度を説明せよ。

(a)と(b)については、昨年度過去問と同一問題、(c)については、2006年度過去問と同一問題。

- (a) 線分 a の間で、波動性を持った粒子が安定に存在するためには、定常波である必要がある。
すなわち、半波長の整数倍が a に等しい。これを式で表すと、

$$\frac{\lambda}{2} \times n = a$$

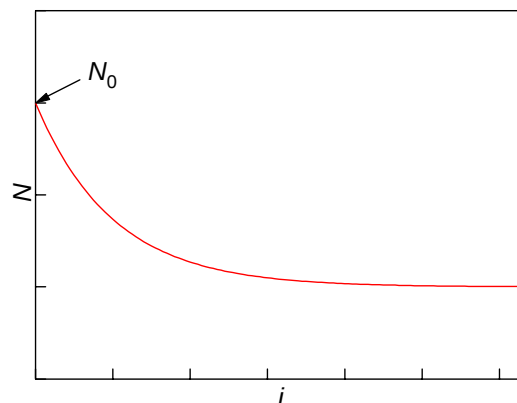
この式とド・ブロイ波長の式 $\lambda = \frac{h}{mv}$ から λ を消去すると、

$$\frac{2a}{n} = \frac{h}{mv}$$

この式を用いて、 $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m} \left(\frac{nh}{2a} \right)^2 = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$ となることが示される。

- (b) まずは $N_i = N_0 \exp\{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/kT\}$ を図示してみる。

基底状態エネルギーとある状態におけるエネルギーとの差がわかれば、最も起こりうる確率に従ってそれぞれの状態の粒子数を知ることができる分布関数



- (c) エネルギーが同一であっても、三次元においては x, y, z 成分それぞれの量子数が区別できる場合があり、これをエネルギー準位が縮退しているといい、その程度のことを縮退度という。

例えば、許容並進エネルギーが $\frac{6h^2}{8ma^2}$ の場合、 (n_x, n_y, n_z) の組み合わせは、2, 1, 1 であればよく、3通りある。

2. H_2 分子 (分子量 $2.0 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$) が一辺 1 nm ($1 \times 10^{-9} \text{ m}$) の立方体の中に閉じ込められている。

(a) H_2 分子一分子の質量を kg 単位で、並進エネルギー間隔因子を J 単位で、それぞれ求めよ。

(b) 温度 27°C における平均並進エネルギー $\frac{3}{2}kT$ を J 単位で求めよ。また、分子がこの平均エネルギーを持つときの有効量子数 n はいくらか。さらに x, y, z 各成分の量子数 (n_x, n_y, n_z) が全て等しいときの一成分あたりの量子数はいくらか。

(c) (b)の平均エネルギーをもつ分子が、 n_x から n_x+1 へ 1 つ量子数の大きい状態へ移る (n_y と n_z は不変) のに必要なエネルギーはいくらか。

(d) (c)の結果から、この場合、並進運動は古典的であるとは言えなくなっている。その理由がどこにあるか説明せよ。

2006 年度過去問のアレンジ、教科書の例題 2・9 とほぼ同一問題。

(a) H_2 分子一分子の質量: $2.0 \times 10^{-3} / (6.0 \times 10^{23}) = 3.3 \times 10^{-27} \text{ kg}$

$$\text{並進エネルギー間隔因子: } \frac{h^2}{8ma^2} = \frac{(6.63 \times 10^{-34})^2}{8 \times 3.3 \times 10^{-27} \times (1 \times 10^{-9})^2} = 1.67 \times 10^{-23} \text{ J}$$

(b) 温度 27°C における平均並進エネルギー: $\frac{3}{2}kT = \frac{3 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300}{2} = 6.21 \times 10^{-21} \text{ J}$

$$\text{また、} \frac{n^2 h^2}{8ma^2} = 1.67 \times 10^{-23} n^2 = 6.21 \times 10^{-21} \text{ と考えればよいので、}$$

有効量子数 n は $n=19.3$

n_x, n_y, n_z が全て等しいときは、 $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 3n_x^2 = n^2$ とすればよいから、

一成分あたりの量子数 $n_x=11.1$

$$(c) \Delta \varepsilon = \frac{(n_x+1)^2 h^2}{8ma^2} - \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2} = \frac{(2n_x+1)h^2}{8ma^2} \text{ なので、}$$

$$\Delta \varepsilon = \frac{(2n_x+1)h^2}{8ma^2} = 1.67 \times 10^{-23} \times (2 \times 11.1 + 1) = 3.89 \times 10^{-22} \text{ J}$$

(d) ここで言っている、「並進運動は古典的であるとは言えなくなっている。」という意味は、温度 27°C における平均並進エネルギーの値と、1 準位間のエネルギー差 $\Delta \varepsilon$ がかなり似通った値になってきているということである。これは、3 次元の箱のサイズを一辺が 1 nm ととても小さくしたことに起因する。(だから教科書では箱のサイズは多くの場合、 10 cm としてある。)

3. 温度が 27 °C のとき、 $n=2$ の状態の占有数 $N_{n=2}$ と $n=1$ の占有数 $N_{n=1}$ の比が $N_{n=2}/N_{n=1}=0.01$ である場合において、 N_2 分子（分子量 0.028 kg/mol）を閉じ込める一次元の箱の大きさ a を求めたい。
- (a) $n=2$ と $n=1$ の間の並進エネルギー間隔 $\Delta\epsilon$ を、 a のみを用いた式で表せ。
- (b) 題意を満たす一次元の箱の大きさ a はピコメートルのオーダー（約 14 pm）であることを示せ。
- (c) もし $N_{n=2}/N_{n=1}=0.9999999999$ であれば、一次元の箱の大きさ a はいくらか。
- (d) (b)と(c)の結果から、現実には $n=2$ の状態の占有数と $n=1$ の占有数の比はどのようなになっているか考察せよ。

昨年度過去問のアレンジ。章末問題 2・27 のアレンジ。

- (a) N_2 分子一分子の質量は $0.028/(6.0 \times 10^{23})=4.67 \times 10^{-26}$ kg

$$\Delta\epsilon = \frac{2^2 h^2}{8ma^2} - \frac{1^2 h^2}{8ma^2} = \frac{3h^2}{8ma^2} = \frac{3 \times (6.63 \times 10^{-34})^2}{8 \times 4.67 \times 10^{-26} \times a^2} = \frac{3.53 \times 10^{-42}}{a^2} \text{ J}$$

- (b) 題意を満たすためには $\frac{N_{n=2}}{N_{n=1}} = \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon}{kT}\right) = 0.01$ なので、

$$\exp\left(-\frac{3.53 \times 10^{-42}}{1.38 \times 10^{-23} \times 300 \times a^2}\right) = 0.01 \text{ で、}$$

これを a について解けば、 $a=1.36 \times 10^{-11} \text{ m}=14 \text{ pm}$ となることが分かる。

- (c) (b)と全く同じように解けばよい。

$$\exp\left(-\frac{3.53 \times 10^{-42}}{1.38 \times 10^{-23} \times 300 \times a^2}\right) = 0.9999999999 \text{ を } a \text{ について解けば、}$$

$$a=2.92 \times 10^{-6} \text{ m}=3 \text{ }\mu\text{m}$$

- (d) 2つの状態の占有数比を 1 に近づけるほど、1次元の箱のサイズが現実的な大きさになってくる。すなわち 2つの状態の占有数比は限りなく 1 に近いといえる。（ほぼ等しい。）

4. エネルギー ε に対する気体分子の分布式(3次元の場合)は $\frac{1}{N} \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$ で与えられる。

以下の設問に、この式を基にして答えよ。

(a) 1mol あたり 3次元並進エネルギーは $\frac{3}{2}RT$ であることを示せ。参考: $\int_0^\infty x^{\frac{3}{2}} e^{-ax} dx = 3\sqrt{\pi}/(4a^{\frac{5}{2}})$

(b) $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$ を利用して、Maxwell-Boltzmann 分布式 $\frac{1}{N} \frac{dN}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$ を導け。

(c) 横軸に v ($v \geq 0$)、縦軸に $\frac{1}{N} \frac{dN}{dv}$ をとって、ある2つの温度 T_1, T_2 における分布の様子を2つのグラフを同一座標上に描け。ただし、 $T_1 < T_2$ とする。グラフは原点や $v \rightarrow \infty$ での値に注意すること。

昨年度過去問と全く同一問題。(a)は章末問題2・41と同一問題。(b)は予告問題。

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

$$\varepsilon = \int \varepsilon \times \frac{1}{N} dN = \int \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} \varepsilon^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} \times 3\sqrt{\pi} (kT)^{5/2} / 4 = \frac{3}{2} kT$$

よって、1mol あたりに直せば、 $\frac{3}{2}RT$ である。

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

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

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \text{ となることが示された。}$$

(c) 教科書 pp. 98 の図2・19と似たようなグラフが描けていればOK。

5. 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。

(a) 定常波の波長 λ が満たすべき条件は、 $2\pi r = n\lambda$ (n は整数) であることを示せ。

(b) (a)の結果とド・ブロイ波長の式を用いて、運動エネルギー $\frac{1}{2}mv^2$ と許容回転エネルギー ε との関係式 ε

$$= \frac{1}{2}mv^2 = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 m r^2} \text{ を導け。}$$

(c) 分子量 0.028 kg/mol、 $r = 2 \times 10^{-10}$ 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。

昨年度過去問と同一問題。

(a) 円周 $2\pi r$ 上に定常波ができなくてはならない。この場合には、閉じた線分なので、波長の整数倍が $2\pi r$ に等しくなくてはならない。これを式で表せば、 $2\pi r = n\lambda$ である。

(b) $2\pi r = n\lambda$ と $\lambda = \frac{h}{mv}$ から λ を消去すると、

$$\frac{2\pi r}{n} = \frac{h}{mv}$$

この式を用いて、 $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m} \left(\frac{nh}{2\pi r} \right)^2 = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 m r^2}$ となることが示される。

$$(c) \quad \varepsilon_{n=1} = \frac{h^2}{8\pi^2 m r^2} = \frac{(6.63 \times 10^{-34})^2}{8 \times \pi^2 \times \left(\frac{0.028}{6.0 \times 10^{23}} \right) \times (2 \times 10^{-10})^2} = 2.98 \times 10^{-24} \text{ J}$$

6 . (a) 気体分子の熱エネルギーと分配関数の関係は $\bar{U} - \bar{U}_0 = \frac{N_A}{q} kT^2 \frac{dq}{dT}$ である。3 次元の並進分配関数

$$q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \text{ を用いて、1mol あたりの気体分子の並進熱エネルギーを } R \text{ と } T \text{ だけを用いて表せ。}$$

- (b) H_2 分子と O_2 分子で 1mol あたりの並進熱エネルギーは異なるか？ 理由も含めて答えよ。ただし、気体分子は理想的である。
- (c) 温度、体積一定で圧力を 100 倍に変化させるとき、気体分子の 3 次元並進分配関数の値はどのように変化するか？ 理由も含めて答えよ。ただし、気体分子は理想的である。

2005 年度追試問題と同一。

- (a) 計算するにあたり、 $\frac{dq}{dT}$ が必要である。

$$\frac{dq}{dT} = \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} V \times T^{1/2} \text{ だから、} \bar{U} - \bar{U}_0 = \frac{N_A}{q} kT^2 \frac{dq}{dT} \text{ に代入して、}$$

$$\bar{U} - \bar{U}_0 = \frac{N_A}{q} kT^2 \frac{dq}{dT} = N_A kT^2 \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} V^{-1} \times \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} V \times \frac{3}{2} T^{1/2} = \frac{3}{2} N_A kT = \frac{3}{2} RT$$

- (b) (a)の結果からわかるように、1mol あたりの並進熱エネルギーは温度だけの関数だから、気体分子の種類によらず同一である。(ただし気体分子は理想的である。)
- (c) 気体分子の 3 次元並進分配関数は体積 V に依存する。よって、温度、体積一定で圧力を 100 倍に変化させれば、体積は $1/100$ となるので、分配関数の値も $1/100$ になる。