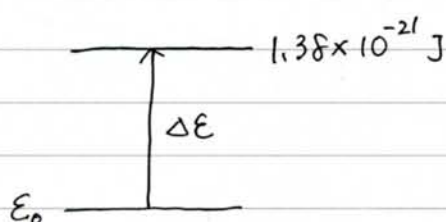


章末問題

3.28



縮退度 (a) 1
 (b) 3
 (c) 10.

分配関数 $g = 1 + g \exp(-\frac{\Delta E}{kT})$ とおける。

$$\bar{U} - \bar{U}_0 = RT^2 \frac{1}{g} \cdot \frac{dg}{dT} \quad \text{となる。}$$

$$\frac{dg}{dT} = g \cdot \exp(-\frac{\Delta E}{kT}) \cdot \times \frac{\Delta E}{kT^2} \quad \text{となる。}$$

$$\bar{U} - \bar{U}_0 = RT^2 \times \frac{1}{1 + g \exp(-\frac{\Delta E}{kT})} \times g \exp(-\frac{\Delta E}{kT}) \frac{\Delta E}{kT^2}$$

$$= \frac{gR\Delta E}{k} \times \frac{\exp(-\frac{\Delta E}{kT})}{1 + g \exp(-\frac{\Delta E}{kT})} = \frac{gR\Delta E}{k} \times \frac{1}{g + \exp(\frac{\Delta E}{kT})}$$

これを T で微分して $\bar{C}_v$ とする。

$$C_v = \frac{gR\Delta E}{k} \times \frac{-\exp(\frac{\Delta E}{kT}) \times (-\frac{\Delta E}{kT^2})}{\{g + \exp(\frac{\Delta E}{kT})\}^2} = gR \left(\frac{\Delta E}{k}\right)^2 \frac{1}{T^2} \times \frac{\exp(\frac{\Delta E}{kT})}{\{g + \exp(\frac{\Delta E}{kT})\}^2}$$

よって

$$\frac{\Delta E}{k} = \frac{1.38 \times 10^{-21}}{1.38 \times 10^{-23}} = 100, \quad g = 1, 3, 10 \text{ と代入して}$$

グラフを描けばよい。(略)

3.29

O_2 : = 原子分子気体.

	自由度
並進	3
回転	2
振動	1

• エネルギーについて.

$$\bar{U} - \bar{U}_0 = (U - U_0)_{\text{trans}} + (\bar{U} - \bar{U}_0)_{\text{rot}} + (\bar{U} - \bar{U}_0)_{\text{vib}}$$

$$= \frac{3}{2}RT + RT + \frac{RTx}{e^x - 1}$$

← 教科書 p.104. 2.65T

ここで $\Delta E = 1.10 \times 10^{-20}$ J なのて これをこの T において x, e^x を計算すると

$$T = 298 \text{ K} \text{ とき } x = \frac{\Delta E}{kT} = \frac{1.10 \times 10^{-20}}{1.38 \times 10^{-23} \times 298} = 2.67$$

$$e^x = 14.51$$

$$T = 1000 \text{ K} \text{ とき } x = \frac{\Delta E}{kT} = \frac{1.10 \times 10^{-20}}{1.38 \times 10^{-23} \times 1000} = 0.797$$

$$e^x = 2.22$$

$$\text{よって } \bar{U}_{298} - \bar{U}_0 = RT \left(\frac{3}{2} + 1 + \frac{x}{e^x - 1} \right)$$

$$= 8.314 \times 298 \times \left(\frac{3}{2} + 1 + \frac{2.67}{14.51 - 1} \right)$$

$$= 6.68 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\bar{U}_{1000} - \bar{U}_0 = 8.314 \times 1000 \times \left(\frac{3}{2} + 1 + \frac{0.797}{2.22 - 1} \right)$$

$$= 2.62 \times 10^4 \text{ J}$$

• エネルギーについて $\bar{C}_p - \bar{C}_v = R$ とき $H - U = RT$ である。

$$\begin{aligned} \bar{H}_{298} - \bar{H}_0 &= 6.68 \times 10^3 + RT = 6.68 \times 10^3 + 8.314 \times 298 \\ &= 9.16 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\bar{H}_{1000} - \bar{H}_0 = 2.62 \times 10^4 + RT = 3.45 \times 10^4 \text{ J}$$

3.30 CO_2 : 直線状 3 原子分子気体. $\left\{ \begin{array}{l} \text{並進} \quad 3 \\ \text{回転} \quad 2 \\ \text{振動} \quad \textcircled{4} \quad (3N-5) \end{array} \right.$ 自由度

(a) $T = 298^\circ\text{C}$

$$\bar{H}_T - \bar{H}_0 = (\bar{U}_T - \bar{U}_0)_{\text{trans}} + (\bar{U}_T - \bar{U}_0)_{\text{rot}} + (\bar{U}_T - \bar{U}_0)_{\text{vib}} + RT$$

$$= \frac{3}{2}RT + RT + \boxed{\sum \frac{RTx}{e^x - 1}} + RT$$

4つの振動分の和

∴ $x = \frac{\Delta E}{kT} = \frac{hc\bar{\nu}}{kT}$ である。 $T = 298\text{K}$, 1000K であらかじめ計算すると。

		667	1343	2349	$\sum \frac{x}{e^x - 1}$
298K	x	3.226	6.496	11.36	—
	e^x	25.18	662.5	8.59×10^4	—
	$x/(e^x - 1)$	0.1334	0.0098	0.00013	0.2767
1000K	x	0.9614	1.936	3.386	—
	e^x	2.615	6.929	29.54	—
	$x/(e^x - 1)$	0.5952	0.327	0.1187	1.636

↑
27分である。×2を忘れない。

よって

$$\begin{aligned} \bar{H}_{298} - \bar{H}_0 &= RT \left(\frac{3}{2} + 1 + 0.2767 + 1 \right) \\ &= 8.314 \times 298 \times 3.7767 = 9.36 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

↑ 同じ

(b) 表 B.3 から $\bar{H}_0 - \bar{H}_{298} = -9.36 \text{ kJ mol}^{-1}$

(c) 上の表から

$$\begin{aligned} \bar{H}_{1000} - \bar{H}_0 &= 8.314 \times 1000 \times \left(\frac{3}{2} + 1 + 1.636 + 1 \right) \\ &= 42.7 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{H}_{1000} - \bar{H}_{298} &= (\bar{H}_{1000} - \bar{H}_0) - (\bar{H}_{298} - \bar{H}_0) \\ &= 42.7 - 9.36 = 33.34 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

(3分) 同じ

表 B.3 から $\bar{H}_{1000} - \bar{H}_{298} = 33.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる

$$\begin{aligned} \bar{H}_{1000} - \bar{H}_0 &= 33.4 - (-9.36) \\ &= 42.76 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

3.31 2.32のIに関する情報(電子)

四重縮退の基底状態

$\Delta E = 15.11 \times 10^{-20} \text{ J}$ の二重に縮退した高エネルギー状態

平均分配関数を求めると $\bar{g} = \sum g e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ より

$$\bar{g} = 4 + 2 \exp\left(-\frac{15.11 \times 10^{-20}}{kT}\right)$$

$$\frac{d\bar{g}}{dT} = 2 \times \exp\left(-\frac{15.11 \times 10^{-20}}{kT}\right) \times \frac{15.11 \times 10^{-20}}{kT^2}$$

よって

$$(\bar{U} - \bar{U}_0)_{\text{elect.}} = \frac{RT^2}{\bar{g}} \cdot \frac{d\bar{g}}{dT} = \frac{2R \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)}{4 + 2 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)} \times \frac{\Delta E}{k}$$

$$= \frac{2R\Delta E}{k} \times \frac{1}{4 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) + 2}$$

$$= \frac{2 \times 8.314 \times 15.11 \times 10^{-20}}{1.38 \times 10^{-23}} \times \frac{1}{4 \exp\left(\frac{15.11 \times 10^{-20}}{1.38 \times 10^{-23} T}\right) + 2}$$

(a) $T = 298 \text{ K}$ とき $(\bar{U} - \bar{U}_0)_{\text{elect.}} = 5.02 \times 10^{-12} \text{ J}$

(b) $T = 1000 \text{ K}$ とき $= 0.800 \text{ J}$

(c) $T = 2000 \text{ K}$ とき $= 190.4 \text{ J}$

(d) $T \rightarrow 0$ とき $= 0 \text{ J}$ ($\because e^{\frac{1}{T}} \rightarrow \infty$ より)

(e) $T \rightarrow \infty$ とき $= 3.03 \times 10^4 \text{ J}$ ($\because e^{\frac{1}{T}} \rightarrow 1$ より)

3.32 I 原子気体 T の $\bar{U}$ と電子の 4 内部エネルギーに
寄与すると考えればよい。

$$\bar{U} - \bar{U}_0 = (\bar{U} - \bar{U}_0)_{\text{trans}} + (\bar{U} - \bar{U}_0)_{\text{elect}}$$

|| ← 3.31 の答.

$$\frac{3}{2} RT$$

$$\bar{H} - \bar{H}_0 = \bar{U} - \bar{U}_0 + RT.$$

以下より

T/K	$\bar{U} - \bar{U}_0 / \text{J}$	$\bar{H} - \bar{H}_0 / \text{J}$
298	3.72×10^3	6.19×10^3
1000	1.25×10^4	2.08×10^4
2000	2.51×10^4	4.18×10^4

一方、表 B.3 から

$$\begin{aligned} \bar{H}_0 - \bar{H}_{298} &= -6.20 \\ \bar{H}_{1000} - \bar{H}_{298} &= 14.59 \\ \bar{H}_{2000} - \bar{H}_{298} &= 35.57 \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \bar{H}_0 - \bar{H}_{298} \\ \bar{H}_{1000} - \bar{H}_{298} \\ \bar{H}_{2000} - \bar{H}_{298} \end{aligned}} \right\} \text{kJ mol}^{-1} \text{ 以下}$$

$$\bar{H}_{298} - \bar{H}_0 = 6.20 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\bar{H}_{1000} - \bar{H}_0 = 14.59 - (-6.20) = 20.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\bar{H}_{2000} - \bar{H}_0 = 35.57 - (-6.20) = 41.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

全 2 の温度で
この結果と同じ

解説書の答えは正しい。

3.33

3.31 5)

$$z = 4 + 2 e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

$$\bar{U} - \bar{U}_0 = \frac{2R\Delta E}{k} \times \frac{1}{4 \exp(\frac{\Delta E}{kT}) + 2} \quad \text{To 92.}$$

$$\begin{aligned} C_{\text{elect.}} &= \frac{d(\bar{U} - \bar{U}_0)}{dT} = \frac{2R\Delta E}{k} \times \frac{4 \exp(\frac{\Delta E}{kT}) \cdot \frac{\Delta E}{kT^2}}{\{4 \exp(\frac{\Delta E}{kT}) + 2\}^2} \\ &= \frac{8R\Delta E^2 \exp(\frac{\Delta E}{kT})}{k^2 T^2 \{4 \exp(\frac{\Delta E}{kT}) + 2\}^2} \end{aligned}$$

$k = 1.38 \times 10^{-23}$, $\Delta E = 15.11 \times 10^{-20}$, $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 各 T に 712 計算 732

T/K	$C_{\text{elect}} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
298	$6.19 \times 10^{-13} \approx 0$
1000	0.0088
2000	0.520
0	0
∞	0

3.34

$$\bar{C}_p = \bar{C}_v + R$$

$$= \underbrace{\bar{C}_{\text{trans}}}_{\frac{3}{2}R} + \underbrace{\bar{C}_{\text{elect}}}_{3.33\%} + R \quad \text{8\%}$$

T/K

	298	1000	2000
$\bar{C}_p / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	20.785	20.794	21.305

表 B.3a $\bar{C}_p / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	20.79	20.79	21.31
---	-------	-------	-------

一致

3.35

3.29 54

$$\bar{U} - \bar{U}_0 = \frac{3}{2} RT + RT + \frac{RTx}{e^x - 1}$$

$$\bar{H} - \bar{H}_0 = \frac{3}{2} RT + RT + \frac{RTx}{e^x - 1} + RT$$

$\bar{C}_p$ は $\bar{H}$ と T で微分して求められるので、

x は T の関数であることに注意して微分すると、

$$\bar{C}_p = \frac{d(\bar{H} - \bar{H}_0)}{dT} = \frac{3}{2} R + R + \frac{Rx^2 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} + R$$

$\frac{dx}{dT}$ は $-\frac{x}{T}$

$\left(RT \times \frac{x}{e^x - 1} \right)'$ ↑ $f(x)$ ↑ $g(x), x(T)$

$$= R \times \frac{x}{e^x - 1} + RT \times \frac{e^x - 1 - xe^x}{(e^x - 1)^2} \times \left(-\frac{x}{T} \right)$$

$$= \frac{Rx^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad \text{となる。 (積の微分と合成関数の微分)}$$

よって

T/K	x	e^x	$\bar{C}_p / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
298	2.67	14.51	33.8
1000	0.797	2.22	37.0

問題は

$1000^\circ\text{C} \rightarrow 1000$

とあるから

3.29の式を

この式を利用す。

一方、実験式は $\bar{C}_p = 37.0 + 0.67 \times 10^{-3} T - 2.84 \times 10^{-5} T^2$

$T = 298 \text{ K}$ のとき $\bar{C}_p = 34.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$T = 1000 \text{ K}$ のとき $\bar{C}_p = 37.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

となり、両式が一致している。

3.36 問題E 変更可也。298 K $\rightarrow$ 1000 K へ加熱とす。

(a)

$$\Delta U = \bar{U}_{1000} - \bar{U}_{298} = (\bar{U}_{1000} - \bar{U}_0) - (\bar{U}_{298} - \bar{U}_0) = 26200 - 6680 = 19520 \text{ J}$$

$$\Delta H = \bar{H}_{1000} - \bar{H}_{298} = (\bar{H}_{1000} - \bar{H}_0) - (\bar{H}_{298} - \bar{H}_0) = 34500 - 9160 = 25340 \text{ J}$$

定圧過程と仮定

$$\Delta U_{\text{therm}} = -\Delta H = -25340 \text{ J}$$

また

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{mech}} &= -\Delta U - \Delta U_{\text{therm}} \\ &= -19520 - (-25340) = 5820 \text{ J} \end{aligned}$$

(b) $\bar{C}_p = 37.0 + 0.67 \times 10^{-3} T - 2.84 \times 10^{-5} T^2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ として

$$\Delta H = \int_{298}^{1000} \bar{C}_p dT = \int_{298}^{1000} (37.0 + 0.67 \times 10^{-3} T - 2.84 \times 10^{-5} T^2) dT$$

$$= \left[37.0 T + \frac{0.67 \times 10^{-3}}{2} T^2 - 2.84 \times 10^{-5} \frac{T^3}{3} \right]_{298}^{1000}$$

$$= 37.0 (1000 - 298) + \frac{0.67 \times 10^{-3}}{2} (1000^2 - 298^2) - 2.84 \times 10^{-5} \left(\frac{1000^3}{3} - \frac{298^3}{3} \right)$$

$$= 25610 \text{ J}$$

$\bar{C}_p - \bar{C}_v = R$ より $\Delta H - \Delta U = R \cdot \Delta T$ となる。

$$\Delta U = \Delta H - R \cdot \Delta T = 25610 - 8.314 \times (1000 - 298) = 19773 \text{ J}$$

$$\Delta U_{\text{therm}} = -\Delta H = -25610 \text{ J}$$

$$\Delta U_{\text{mech}} = -\Delta U - \Delta U_{\text{therm}} = 5827 \text{ J}$$

↑
これも解説書にある。

3.37 $T=298\text{ K} \rightarrow$ 任意の温度へ.

表 B.3 から 必要のデータを抜きとる.

	$H_{2000}^{\circ} - H_{298}^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$
CO_2	91.45
CO	56.74
O_2	59.20
H_2O	72.69
H_2	52.93

(a)



$$H_{2000}^{\circ} - H_{298}^{\circ} \quad 56.74 \quad 59.20 \quad 91.45$$

$$\therefore \Delta H = (H_{2000}^{\circ} - H_{298}^{\circ})_{\text{prod}} - (H_{2000}^{\circ} - H_{298}^{\circ})_{\text{react}}$$

$$= 2 \times 91.45 - 2 \times 56.74 - 59.20$$

$$= 10.22 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$H_{2000}^{\circ} - H_{298}^{\circ} \quad 52.93 \quad 59.20 \quad 72.69$$

$$\therefore \Delta H = 2 \times 72.69 - 2 \times 52.93 - 59.20$$

$$= -19.68 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3.38 この問題のT°インは1200Kという半端T°温度でのΔH°計算法にある。



ΔH_f° /kJ mol ⁻¹ at 25°C	-393.52	0	-110.53
--	---------	---	---------

$$\therefore \Delta H_{298}^\circ = 2 \times (-110.53) - (-393.52) - 0 = 172.46 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{1200}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{1200} \Delta \bar{C}_p dT \quad T \text{ の } \square \text{ を計算してあげよう。}$$

教科書 p.144 表 3.2 から $\bar{C}_p$ の T 依存性式の係数 a, b, c は。

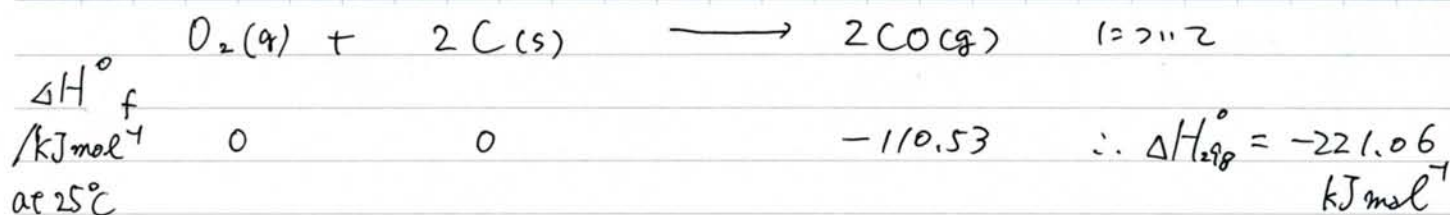
	a	b	c
$\bar{C}_p(\text{CO}_2)$	44.22	8.79×10^{-3}	-8.62×10^5
$\bar{C}_p(\text{C})$	16.86	4.77×10^{-3}	-8.54×10^5
$\bar{C}_p(\text{CO})$	28.41	4.10×10^{-3}	-0.46×10^5 ← $\times 2$ 忘れずに!!
Δa		Δb	Δc
反応に1:2	-4.26	-5.36×10^{-3}	16.24×10^5

$$\begin{aligned} \int_{298}^{1200} \Delta \bar{C}_p dT &= \int_{298}^{1200} (-4.26 - 5.36 \times 10^{-3} T + 16.24 \times 10^5 T^{-2}) dT \\ &= \left[-4.26T - \frac{5.36 \times 10^{-3}}{2} T^2 - 16.24 \times 10^5 \frac{1}{T} \right]_{298}^{1200} \\ &= -4.26(1200 - 298) - \frac{5.36 \times 10^{-3}}{2} (1200^2 - 298^2) - 16.24 \times 10^5 \left(\frac{1}{1200} - \frac{1}{298} \right) \\ &= -3367 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

よって)

$$\Delta H_{1200}^\circ = 172.46 - 3.37$$

$$= 169.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$\bar{C}_p$ の T 依存性式の係数 a, b, c は

	a	b	c
$\bar{C}_p(\text{CO})$	28.41	4.10×10^{-3}	-0.46×10^5
$\bar{C}_p(\text{O}_2)$	29.96	4.18×10^{-3}	-1.67×10^5
$\bar{C}_p(\text{C})$	16.86	4.77×10^{-3}	-8.54×10^5

反応の Δ 項	Δa	Δb	Δc
	-6.86	-5.52×10^{-3}	17.83×10^5

先と同様にしよ。

$$\begin{aligned}
 \int_{298}^{1200} \Delta \bar{C}_p dT &= \int_{298}^{1200} (-6.86 - 5.52 \times 10^{-3} T + 17.83 \times 10^5 T^{-2}) dT \\
 &= -5419 \text{ J mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta H_{1200}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{1200} \Delta \bar{C}_p dT = -221.06 - 5.419 = -226.48 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(b) CO_2 のとき $169.09 \text{ kJ mol}^{-1}$ の吸熱

O_2 のとき $226.48 \text{ kJ mol}^{-1}$ の放熱 T の値。

$\text{CO}_2 : \text{O}_2 = 226.48 : 169.09 = 1.34 : 1$ の混合比で取ればよい。

(c) CO_2, O_2 それぞれが 1200 K から加熱される T に対して必要な熱量を求めよ。

$$\bar{C}_p(\text{CO}_2) = 44.22 + 8.79 \times 10^{-3} T - 8.62 \times 10^5 T^{-2} \quad (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

$$\bar{C}_p(\text{O}_2) = 29.96 + 4.18 \times 10^{-3} T - 1.67 \times 10^5 T^{-2}$$

T の値。

$\text{CO}_2 : \text{O}_2 = x : y \text{ mol}$ を供給すると必要な熱量は

$$\begin{aligned}
 & x \int_{298}^{1200} \bar{C}_p(\text{CO}_2) dT + y \int_{298}^{1200} \bar{C}_p(\text{O}_2) dT \\
 &= x \left[49.22 T + \frac{8.79 \times 10^{-3}}{2} T^2 + 8.62 \times 10^5 \frac{1}{T} \right]_{298}^{1200} \\
 &\quad + y \left[29.96 T + \frac{4.18 \times 10^{-3}}{2} T^2 + 1.67 \times 10^5 \frac{1}{T} \right]_{298}^{1200} \\
 &= 43651 x + 29427 y \quad / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

これだけの熱量が 反応に F₂ 得られなければならない。

$$-169.09 x + 226.48 y = 43.65 x + 29.43 y$$

$$212.74 x = 197.05 y$$

$$\therefore x : y = 197.05 : 212.74 = 1 : 1.08 \text{ の割合.}$$

(CO₂ : O₂)

3.39 H₂ について計算してみる。

$$\begin{aligned}
 \bar{H}_{1000}^\circ - \bar{H}_{298}^\circ &= \int_{298}^{1000} \bar{C}_p dT \\
 &= \int_{298}^{1000} (27.28 + 3.26 \times 10^{-3} T + 0.50 \times 10^{-5} T^2) dT \\
 &= \left[27.28 T + \frac{3.26 \times 10^{-3}}{2} T^2 + 0.50 \times 10^{-5} \frac{T^3}{3} \right]_{298}^{1000} \\
 &= 20.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

表 B.3 の値は 20.69 kJ·mol⁻¹ となる。よく一致している。

3.40

SO₂: 非直線分子

自由度

並進

3

回転

3

振動

3

) 17 K = $\frac{1}{2}RT$ の熱エネルギー

全熱エネルギーは

$$\bar{U} - \bar{U}_0 = (\bar{U} - \bar{U}_0)_{\text{trans}} + (\bar{U} - \bar{U}_0)_{\text{rot}} + (\bar{U} - \bar{U}_0)_{\text{vib}}$$

$$= \frac{3}{2}RT + \frac{3}{2}RT + (\bar{U} - \bar{U}_0)_{\text{vib}}$$

 $(\bar{U} - \bar{U}_0)_{\text{vib}}$ を求めるには $T = 17$ K の問題に参考すると

$$\Delta E_{\text{vib}} = 1.03 \times 10^{-20}, 2.29 \times 10^{-20}, 2.71 \times 10^{-20} \text{ J とする。}$$

$\Delta E / \text{J}$	$x = \frac{\Delta E}{kT}, T = 1500 \text{ K}$	e^x	$\frac{x}{e^x - 1}$
1.03×10^{-20}	0.498	1.645	0.772
2.29×10^{-20}	1.106	3.022	0.547
2.71×10^{-20}	1.309	3.703	0.484

教科書 p.104

$$(\bar{U} - \bar{U}_0)_{\text{vib}} = \sum \frac{RTx}{e^x - 1} = RT (0.772 + 0.547 + 0.484)$$

$$= 1.803 RT$$

よって

$$\bar{U} - \bar{U}_0 = \frac{3}{2}RT + \frac{3}{2}RT + 1.803RT$$

$$= 1.803 \times 8.314 \times 1500 = 59.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.41

この問題のポイント.

振動エネルギー間隔が

波数単位で与えられる

エネルギー単位

$$x = \frac{h \cdot c \cdot \bar{\nu}}{kT}$$

$$x = \frac{\Delta E}{kT}$$

ε'も等価.

$$\bar{C}_p = \bar{C}_v + R = \bar{C}_{\text{trans}} + \bar{C}_{\text{rot}} + \bar{C}_{\text{vib}} + R$$

$$= \frac{3}{2}R + R + \frac{Rx^2e^x}{(e^x - 1)^2} + R \quad (N_2 \text{ の } T \text{ での回転の自由度は } 2.)$$

T/K	x	e^x	$\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$
300	11.2	7.19×10^4	1.74×10^{-3}
500	6.71	820.7	5.50×10^{-2}
1000	3.36	28.65	4.23×10^{-1}

(a) $T = 300 \text{ K}$ とする

$$\bar{C}_p = \frac{7}{2}R + 1.74 \times 10^{-3}R = 29.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(b) $T = 500 \text{ K}$ とする

$$\bar{C}_p = \frac{7}{2}R + 5.50 \times 10^{-2}R = 29.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(c) $T = 1000 \text{ K}$ とする

$$\bar{C}_p = \frac{7}{2}R + 4.23 \times 10^{-1}R = 32.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3.42 振動エネルギーを計算する。各分子は二原子分子気体。

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
$\bar{\nu} / cm^{-1}$	894	554	322	213
$x (T=298K)$	4.32	2.68	1.56	1.03
e^x	75.5	14.58	4.75	2.80
$\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$	2.54×10^{-1}	0.568	0.824	0.915
$\bar{C}_p$ ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)	31.2	33.8	35.9	36.7

付録表B-1の

$\bar{C}_p$ ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)	31.3	33.95	36.05	36.9
--	------	-------	-------	------

3.43

振動の熱容量への寄与は $\frac{Rx^2e^x}{(e^x-1)^2}$ であるから

$$\frac{Rx^2e^x}{(e^x-1)^2} = \frac{1}{2}R \quad \text{となるように } x \text{ を求めよ。}$$

ただしこの式は解析的には解けないので、

① 適当な x を代入し、最も近い値を見つける。

② 教科書 図 3.7 (p.150) のグラフから $\frac{1}{2}R$ になる x の値を読みとる。

上のいずれかの方法で x を求めることにする。

$$x \approx 3.$$

このとき

$$(a) \quad \Delta E = x k T = 3 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298 = 1.23 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$(b) \quad \bar{\nu} = \frac{x k T}{h \cdot c} = 618 \text{ cm}^{-1}$$

3.44

(a) 振動の分配関数 $g = \frac{1}{1 - e^{-x}}$ である。 ($x = \frac{\Delta E_{vib}}{RT}$)

1 mol の Br_2 2 つの総数 $N = N_A$ である。

よって $N = N_0 g$ から

$$N_0 = \frac{N_A}{g} = 6.02 \times 10^{23} \times (1 - e^{-x}) = 4.28 \times 10^{23}$$

1 つの準位の粒子数についてはボルツマン分布より

$$N_1 = N_0 e^{-x} = 1.24 \times 10^{23}$$

$$N_2 = N_1 e^{-x} = 0.356 \times 10^{23}$$

$$N_3 = N_2 e^{-x} = 0.103 \times 10^{23}$$

(b) エネルギー E_i は

$$v=0 \quad E_0 = 0.$$

$$v=1 \quad E_1 = 1 \times 0.64 \times 10^{-20} \times N_1 = 794 \text{ J}$$

$$v=2 \quad E_2 = 2 \times 0.64 \times 10^{-20} \times N_2 = 456 \text{ J}$$

$$v=3 \quad E_3 = 3 \times 0.64 \times 10^{-20} \times N_3 = 198 \text{ J}$$

4 つの準位からのエネルギーの和は $E_0 + E_1 + E_2 + E_3 = 1.45 \text{ kJ}$

一方全振動エネルギーは

$$(\bar{U} - \bar{U}_0)_{vib} = \frac{RTx}{e^x - 1} = \frac{8.314 \times 373 \times \frac{0.64 \times 10^{-20}}{1.38 \times 10^{-23} \times 373}}{\exp\left(\frac{0.64 \times 10^{-20}}{1.38 \times 10^{-23} \times 373}\right) - 1}$$

$$= 1.56 \text{ kJ}$$

4 つの下準位だけで全体の $\frac{1.45}{1.56} = 93\%$ を占める。

3.45

CH₄, CCl₄ とともに 非直線分子 (正四面体)

(a) 非直線分子では

$$\bar{C}_p = \bar{C}_{\text{trans}} + \bar{C}_{\text{rot}} + \bar{C}_{\text{vib}} + R$$

$$= \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + \bar{C}_{\text{vib}} + R = 4R + \bar{C}_{\text{vib}}$$

$$\times 9 \text{ の } \bar{C}_{\text{vib}} = 35.71 - 4R = 2.45 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{CCl}_4 \text{ の } \bar{C}_{\text{vib}} = 83.51 - 4R = 50.25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(b) $3N-6$ から 振動の数と求めると $3 \times 5 - 6 = 9$.

一振動あたり の 熱容量は

$$\times 9 \text{ : } 0.27 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{CCl}_4 \text{ : } 5.58 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

これらの熱容量を5%の $x \left(\frac{\Delta E}{kT} \right)$ と図 3.7 から読みとると.

$$\times 9 \text{ : } 7.4$$

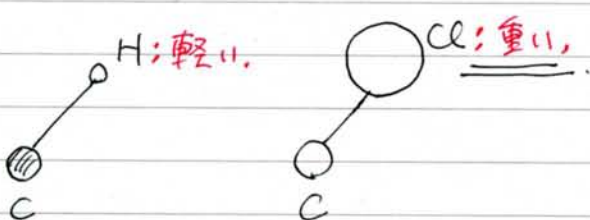
程度

$$\text{CCl}_4 \text{ : } 2.3$$

$$\text{従, } \times 9 \text{ の } \Delta E = x \cdot kT = 7.4 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298 = 3.0 \times 10^{-20} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{CCl}_4 \text{ の } \Delta E = x \cdot kT = 2.3 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298 = 0.95 \times 10^{-20} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(c)



参考

2原子分子の場合.

$$E_{\text{vib}} = \left(v + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

k : バネ定数

3.46 厳密に解く方.

(a) Einsteinの熱容量の式 $\bar{C}_v = 3R x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$

1 molのKClでは原子数は $2N_A$ である。
熱容量は

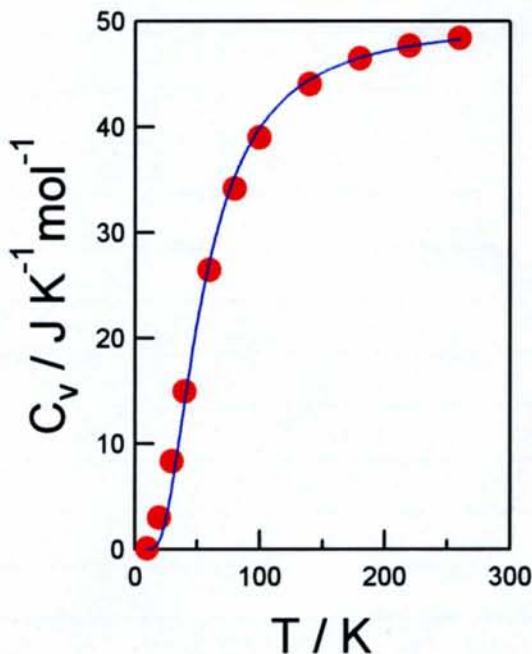
$$C_v = 6R \left(\frac{hc\bar{\nu}}{kT} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{hc\bar{\nu}}{kT}\right)}{\left\{ \exp\left(\frac{hc\bar{\nu}}{kT}\right) - 1 \right\}^2}$$

この式中の $\bar{\nu}$ をパラメータとして実験値と fitting を行う。

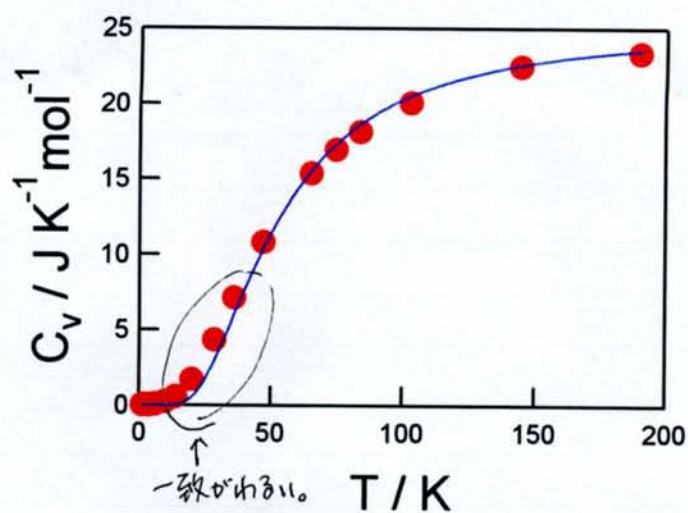
最小自乗法によって処理すると $\bar{\nu} = 114.7 \text{ cm}^{-1}$ が最適。

(b) Einsteinの式から得られる $\bar{\nu} = 115 \text{ cm}^{-1}$ は平均値。
Debyeの理論の $\bar{\nu}_{\text{max}} = 157 \text{ cm}^{-1}$ は最大値。

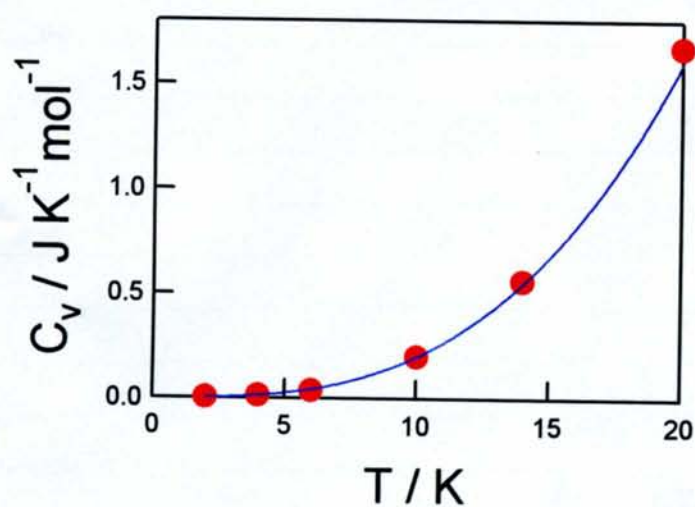
(c) 下図のとおり。



3.47



青の曲線は $\bar{\nu} = 110 \text{ cm}^{-1}$
で計算した。



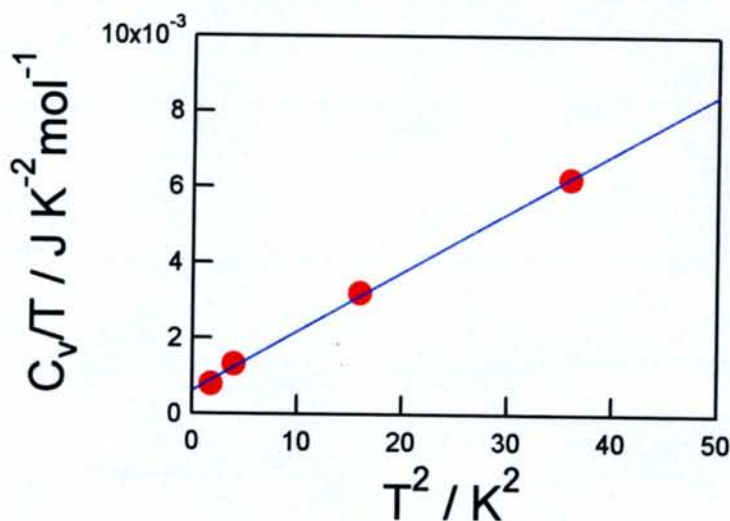
$$\bar{C}_v = \alpha T^3$$

$$(\alpha = 2 \times 10^{-4})$$

で計算した。

よく一致している。

3.48



$$\bar{C}_v = \alpha T^3 + \gamma T$$

$$\frac{\bar{C}_v}{T} = \alpha T^2 + \gamma$$

$$\frac{\bar{C}_v}{T} \propto T^2 \text{ になる。}$$

$$\text{切片から } \gamma = 0.0006 \text{ J} \cdot K^{-2} \cdot mol^{-1}$$

と求められる。

3.49 Fermi エネルギーは $E_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi a^3} \right)^{\frac{2}{3}}$ となる。

いくつかの金属について計算してみる。

$\frac{N}{a^3}$ は 単位体積あたりの原子数なので。

金属の密度を d とすると

$$\frac{N}{a^3} = \frac{Nad}{M} \quad \text{が成り立つ。} \quad (M \text{ は金属のモル質量})$$

	d ($10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\frac{N}{a^3}$ (m^{-3})	E_F (J)
Na	0.971	23	25.4×10^{27}	5.05×10^{-19}
K	0.862	39	13.3×10^{27}	3.28×10^{-19}