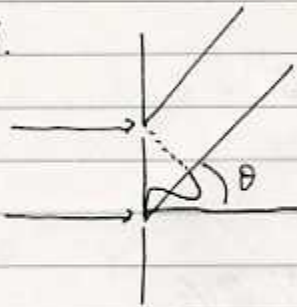


演習 解答.

2.17.



$$d = 0.113 \text{ mm} = 0.113 \times 10^{-3} \text{ m}.$$

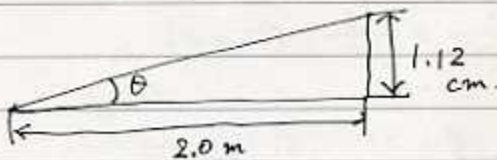
$$\sin \theta = \frac{1.12 \text{ cm}}{2.00 \text{ m}} = \frac{0.0112}{2} = 0.0056.$$

干渉の条件は

$$d \sin \theta = n \lambda$$

だから

$$\lambda = \frac{0.113 \times 10^{-3}}{1} \times 0.0056 = 0.0006328 \text{ m}$$



$$= 6.33 \times 10^{-7} \text{ m}.$$

$$= 633 \text{ nm}.$$

2.18 また、同じように スリット間隔 d を求めよ.

$$\sin \theta = \frac{14.6 \text{ cm}}{2.00 \text{ m}} = \frac{0.146}{2} = 0.073$$

干渉の条件より

$$d \sin \theta = n \lambda$$

$$\therefore d = \lambda / \sin \theta = 632.8 \text{ nm} / 0.073 = 8668 \text{ nm}$$

$$= 8.67 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$= 0.00867 \text{ mm} = 8.67 \text{ } \mu\text{m}.$$

2.19. (a) 50 kV で加速された電子のエネルギー

$$E = 1.60 \times 10^{-19} \times 50 \times 10^3 = 8.0 \times 10^{-15} \text{ J}$$

$$\therefore \frac{1}{2}mv^2 = E \quad \text{より}$$

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}} = \sqrt{\frac{2 \times 8 \times 10^{-15}}{9.109 \times 10^{-31}}} = 1.33 \times 10^8 \text{ m/s}$$

$$\begin{aligned} \therefore \lambda &= \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{9.109 \times 10^{-31} \times 1.33 \times 10^8} = 5.47 \times 10^{-12} \text{ m} \\ &= 5.5 \text{ pm.} \end{aligned}$$

$$(b) \quad \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298 = 6.16 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT \quad \text{より}$$

$$\begin{aligned} mv &= \sqrt{3mkT} = \sqrt{3 \times \frac{0.028}{6.02 \times 10^{23}} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298} \\ &= 2.395 \times 10^{-23} \text{ kg m/s.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \lambda &= \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{2.395 \times 10^{-23}} = 2.77 \times 10^{-11} \text{ m} \\ &= 27.7 \times 10^{-12} \text{ m} = 27.7 \text{ pm.} \end{aligned}$$

$$(c) \quad \text{中性子の質量 } m_n = 1.675 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}kT \quad \text{より}$$

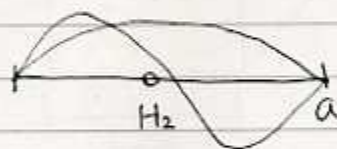
$$mv = \sqrt{mkT}$$

$$\begin{aligned} \therefore \lambda &= \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{mkT}} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{\sqrt{1.675 \times 10^{-27} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298}} \\ &= 2.53 \times 10^{-10} \text{ m} = 2.53 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.253 \text{ nm} \end{aligned}$$

(d) $100 \text{ km/h} = 100 \times 10^3 \text{ m/h} = 10^5/3600 \text{ m/s}$

$$\therefore \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{0.046 \times 10^5/3600} = 5.19 \times 10^{-34} \text{ m}$$

2.20.



定常波の条件.

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

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$\therefore \text{より} \frac{2a}{n} = \frac{h}{mv} \quad E_n = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

H_2 分子は 分子量 2. $T = 0^\circ\text{C}$ $m = \frac{2 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} \text{ kg}$

$$E_n = \frac{(6.63 \times 10^{-34})^2 n^2}{8 \times \frac{2 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} \times (0.1)^2} = 1.65 \times 10^{-39} n^2 \text{ (J)}$$

(a) 最小の並進エネルギー $n=1$ として $E = 1.65 \times 10^{-39} \text{ J}$

(b) $1.65 \times 10^{-39} n^2 = \frac{1}{2} kT$ とおいて.

$$n^2 = \frac{1}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298 / 1.65 \times 10^{-39} = 1.25 \times 10^{18}$$

$$\therefore n = 1.1 \times 10^9$$

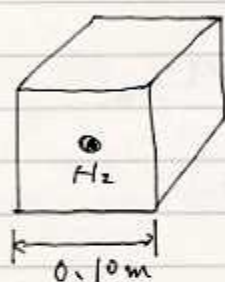
(c) $\Delta E = E_{n+1} - E_n = \{(n+1)^2 - n^2\} \frac{h^2}{8ma^2}$

$$\approx 2n \times \frac{h^2}{8ma^2}$$

$$\Delta E = 2 \times 1.1 \times 10^9 \times 1.65 \times 10^{-39}$$

$$= 3.7 \times 10^{-30} \text{ J}$$

2.21



25°C

$$\Delta E = \frac{h^2}{8ma^2}$$

$$= \frac{(6.63 \times 10^{-34})^2}{8 \times \frac{2 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} \times (0.1)^2}$$

$$= 1.65 \times 10^{-39} \text{ J}$$

並進エネルギーが熱エネルギーに等しいと

$$\frac{n^2 h^2}{8ma^2} = \frac{3}{2} kT$$

$$\therefore 1.65 \times 10^{-39} n^2 = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298$$

$$\therefore n^2 = 373.8 \times 10^{16} \quad (\because n = 19.3 \times 10^8)$$

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \quad \text{より} \quad n_x = n_y = n_z \text{ とする}$$

$$n_x^2 = \frac{n^2}{3} = 124 \times 10^{16}$$

$$\therefore n_x = 11.1 \times 10^8$$

$$\therefore n_x \approx n_x + 1 \text{ の } \left| \frac{\partial E}{\partial n_x} \right| \text{ は}$$

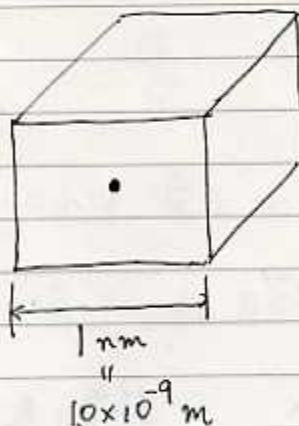
$$\Delta E = \left[\{ (n_x + 1)^2 + n_y^2 + n_z^2 \} - (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right] \frac{h^2}{8ma^2}$$

$$\approx 2n_x \times \frac{h^2}{8ma^2}$$

$$= 2 \times (11.1 \times 10^8) \times 1.65 \times 10^{-39}$$

$$= 3.66 \times 10^{-30} \text{ J}$$

2.22



並進のエネルギー間隔は

$$\frac{h^2}{8ma^2} \quad \text{2倍。}$$

電子の場合

$$m = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg. } T=6.3$$

$$\frac{h^2}{8ma^2} = \frac{(6.63 \times 10^{-34})^2}{8 \times 9.109 \times 10^{-31} \times (10^{-9})^2}$$

$$= 6.03 \times 10^{-20} \text{ J.}$$

水素分子

$$m = \frac{2 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} = 0.33 \times 10^{-26} \text{ kg.}$$

$$\frac{h^2}{8ma^2} = \frac{(6.63 \times 10^{-34})^2}{8 \times 0.33 \times 10^{-26} \times (10^{-9})^2} = 1.67 \times 10^{-23} \text{ J.}$$

窒素分子

$$m = \frac{0.028}{6.02 \times 10^{23}} = 4.65 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\frac{h^2}{8ma^2} = \frac{(6.63 \times 10^{-34})^2}{8 \times 4.65 \times 10^{-26} \times (10^{-9})^2} = 1.18 \times 10^{-24} \text{ J}$$

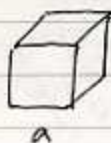
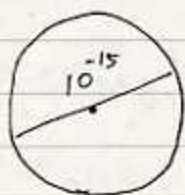
2.23. 問題の条件設定より.
2.21のような場合を考へる.

$$\Delta E = 3.66 \times 10^{-30} \text{ J} \text{ と仮定}$$

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{3.66 \times 10^{-30}}{6.63 \times 10^{-34}} = 5.5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.0 \times 10^8}{5.5 \times 10^3} = 5.4 \times 10^4 \text{ m} \quad \text{非常に長波長.}$$

2.24. (a) 原子核の大きさ. 10^{-15} m と仮定.



これと同体積の立方体と考へる.

$$\frac{4}{3}\pi \left(\frac{10^{-15}}{2}\right)^3 = a^3$$

$$\therefore a = 0.806 \times 10^{-15} \text{ m.}$$

よって

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} = \frac{(6.63 \times 10^{-34})^2 n^2}{8 \times 9.109 \times 10^{-31} \times (0.806 \times 10^{-15})^2}$$

$$= 9.28 \times 10^{-8} n^2 \text{ J}$$

従って最小エネルギーは

$$E = 9.28 \times 10^{-8} \times 3$$

$$= 27.8 \times 10^{-8} \text{ J.}$$

このエネルギーに対応する質量は

$$\frac{E}{c^2} = m = \frac{27.8 \times 10^{-8}}{(3.0 \times 10^8)^2} = 3.1 \times 10^{-24} \text{ kg.}$$

これは電子の質量 $9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ の 10^6 倍以上。

従って核反応で生ずる β 粒子は核由来では無い。

(b) について。中性子・陽子の質量 $1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 。

よって

$$E_{n=3} = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} = \frac{3^2 (6.63 \times 10^{-34})^2}{8 \times (1.67 \times 10^{-27}) \times (0.806 \times 10^{-15})^2}$$

$$= 1.52 \times 10^{-10} \text{ J.}$$

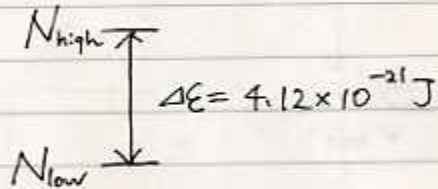
これに対応する質量は

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{1.52 \times 10^{-10}}{(3 \times 10^8)^2} = 1.69 \times 10^{-27} \text{ kg.}$$

よってこれは核反応

章末問題

2.25.

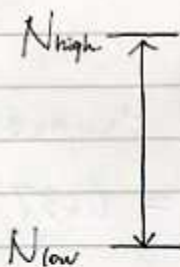


$$a) \frac{N_{high}}{N_{low}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{4.12 \times 10^{-21}}{1.38 \times 10^{-23} \times 0}} = e^{-\infty} = 0$$

$$b) \frac{N_{high}}{N_{low}} = e^{-\frac{4.12 \times 10^{-21}}{1.38 \times 10^{-23} \times 298}} = 0.367$$

$$c) \frac{N_{high}}{N_{low}} = e^{-\frac{4.12 \times 10^{-21}}{1.38 \times 10^{-23} \times 1000}} = 0.742$$

2.26



1 mol 当たりのエネルギーに注意する。
(上の場合の値にアボガドロ数が乗じられた。)

$$\Delta E' = 1 \text{ kJ/mol} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta E' = N_A \cdot \Delta E \quad \therefore \Delta E = \frac{\Delta E'}{N_A}$$

$$\begin{aligned} \frac{N_{high}}{N_{low}} &= e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{\Delta E'}{N_A kT}} = e^{-\frac{\Delta E'}{RT}} \\ &= e^{-\frac{10^3}{8.314 \times T}} = \frac{1}{10} \quad \text{とすると} \end{aligned}$$

$$T = 52.2 \text{ K}$$

2.27. 一次元の並進エネルギーについて

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$= \frac{2^2 \cdot h^2}{8ma^2} - \frac{1^2 \cdot h^2}{8ma^2} = \frac{3h^2}{8ma^2}$$

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = 0.01 \quad \text{と仮定すると } a \text{ を計算できる。}$$

質量 m は N_2 分子について

$$m = \frac{28}{6.02 \times 10^{23}} = 4.65 \times 10^{-26} \text{ g} = 4.65 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

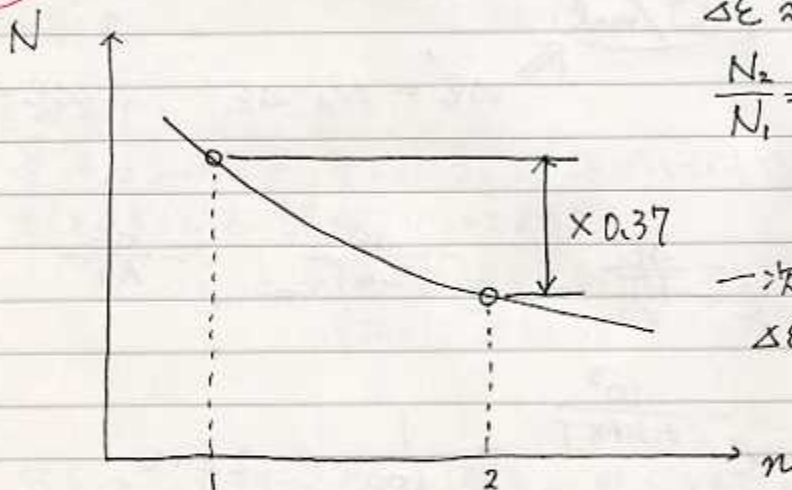
$$T = 298 \text{ K とし}$$

$$e^{-\frac{8.617/a^2}{\times 10^{-22}}} = 0.01$$

$$\therefore a^2 = 1.87 \times 10^{-22} \text{ m}^2$$

$$a = 1.37 \times 10^{-11} \text{ m} = 13.7 \text{ pm.}$$

補足



$$\Delta E \approx kT \text{ 程度と仮定}$$

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-1} = 0.37$$

一次元並進では $\Delta E \ll kT$ だと (10^{-9})

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-(10^{-9})}$$

$$= 0.99 \dots$$



一次元の箱のサイズを小さくして $\Delta E \ll kT$ の関係を作ることが必要である。

B.

2.28



$\frac{h^2}{8ma^2} = 0.1 kT$ とする 5% に多数の
粒子が $\lambda, 2, 1$ (並進の4Eを考慮)。

$$(a) \quad \Delta E_{\text{trans}} = \frac{h^2}{8ma^2} \{ (1^2 + 2^2 + 3^2) - (1^2 + 1^2 + 1^2) \}$$

$$= \frac{11h^2}{8ma^2} = 11 \times 0.1 kT$$

$$\therefore g_i = 1 \text{ 5%}$$

$$\frac{N_{\text{high}}}{N_{\text{low}}} = e^{-\frac{11 \times 0.1 kT}{kT}} = 0.33$$

(b) n_x, n_y, n_z とは各値が規定された n_x, n_y, n_z に注意する。

$$\frac{N_{\text{high}}}{N_{\text{low}}} = \frac{6}{1} e^{-\frac{11 \times 0.1 kT}{kT}} = 2.0$$

②

n_x, n_y, n_z が 3, 2, 1 の数の組から成る場合
 $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 14$ という $\epsilon_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$ が同じ状態
 でも n の中身が異なる場合が合計でも通りあることに
 注意する

宿

2.29.

最も確率の高... 運2 $\Rightarrow$ 最も確率の高... 分布の場合に
与えられる。

$$\frac{N_n}{N_0} = \frac{g_n}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad \text{であり}$$

$$g_0 = 1, \quad g_n = \frac{1}{2} n^2 \pi \quad \text{より}$$

$$\frac{N_n}{N_0} = \frac{1}{2} \pi n^2 e^{-\frac{(n^2-3)h^2}{8ma^2kT}}$$

最も確率の高... 分布 を与える n を求める。 (微分 = 0)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dn} \left(\frac{N_n}{N_0} \right) &= \pi n e^{-\frac{(n^2-3)h^2}{8ma^2kT}} + \frac{1}{2} \pi n^2 e^{-\frac{(n^2-3)h^2}{8ma^2kT}} \times \left(\frac{h^2 \cdot 2n}{8ma^2kT} \right) \\ &= \pi \left(n - \frac{n^3 h^2}{8ma^2kT} \right) e^{-\frac{(n^2-3)h^2}{8ma^2kT}} = 0. \quad \text{より} \end{aligned}$$

$$n^2 = \left(\frac{h^2}{8ma^2kT} \right)^{-1} = (2.87 \times 10^{-20})^{-1}$$

$$n = 5.9 \times 10^9$$

C
2.30

(a) 分配関数 z の定義から

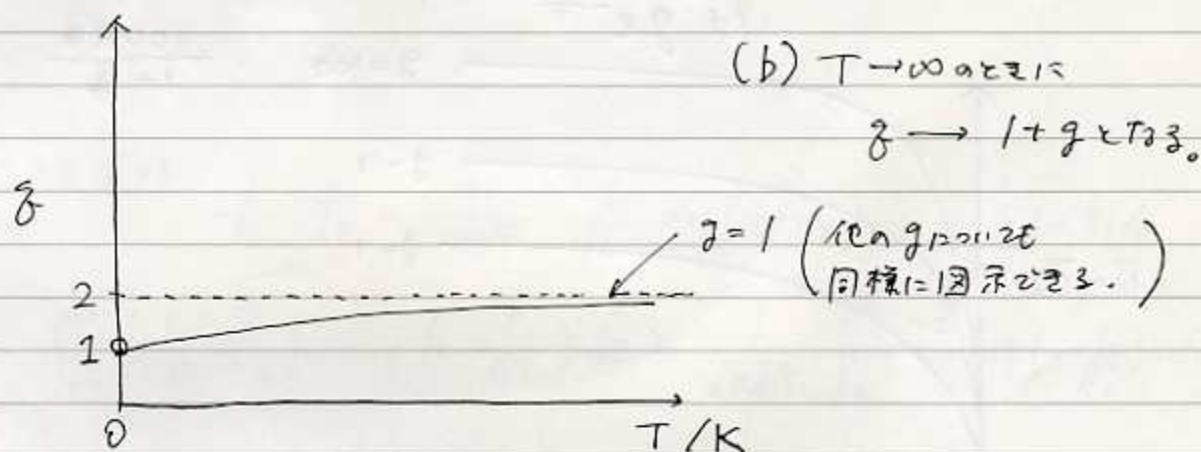
$$z = \sum g \exp\left(-\frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{RT}\right)$$

$$= 1 + g \exp\left(-\frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{RT}\right)$$

∴ $\epsilon_1 - \epsilon_0 = 1.38 \times 10^{-21} \text{ J} = 10^2 \times k \cdot \text{Tran}$

$$z = 1 + g \exp\left(-\frac{100}{T}\right)$$

∴ $g = 1, 3, 10$ に応じて z の値を計算する。



C

2.31

I 2.11 2.2

$$\bar{U} - \bar{U}_0 = \frac{R}{g} T^2 \cdot \frac{dg}{dT}$$

2.2

$$g = 1 + g e^{-\frac{100}{T}} \quad \text{sy}$$

$$\frac{dg}{dT} = g \cdot e^{-\frac{100}{T}} \times \left(\frac{100}{T^2} \right)$$

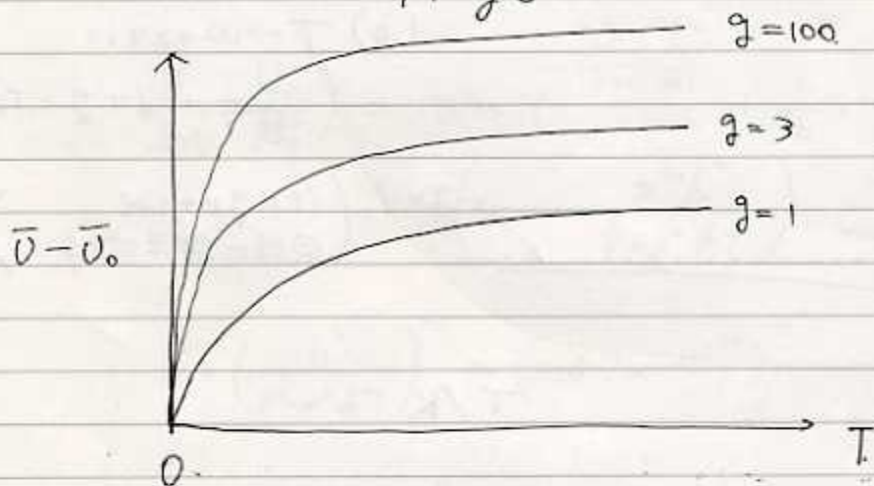
5.2

$$\bar{U} - \bar{U}_0 = \frac{R}{g} T^2 \cdot g \cdot e^{-\frac{100}{T}} \left(\frac{100}{T^2} \right)$$

$$= \frac{100 R g e^{-\frac{100}{T}}}{1 + g e^{-\frac{100}{T}}} \quad (d)$$

 $T \rightarrow \infty$

$$\frac{100 R g}{1 + g}$$



B

2.32

 g の定義から

$$g = \sum_{i=1}^{\infty} g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{kT}\right)$$

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

この式を各温度について計算する

T/K	298	1000	2000	0	∞
g_{elec}	4	4	4.008	4	6

宿

2.33

2.39 式

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{d\epsilon} = \frac{1}{\sqrt{\pi kT}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \quad \dots \text{分子の割合}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi kT}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) d\epsilon = \frac{1}{\sqrt{\pi kT}} \int_0^{\infty} \epsilon^{-\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \cdot d\epsilon$$

ここで $\int_0^{\infty} f(x) \cdot g(x) \cdot dx = [f(x)g(x)]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} f(x) \cdot g'(x) \cdot dx$ を用いる (部分積分法)

$$f \cdot f' = \frac{1}{\sqrt{\pi kT}} \left\{ \left[2\epsilon^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} 2 \cdot \epsilon^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \cdot \left(-\frac{1}{kT}\right) d\epsilon \right\}$$

積分公式 $\int_0^{\infty} \sqrt{x} e^{-nx} \cdot dx = \frac{1}{2n} \sqrt{\frac{\pi}{n}}$ を用いると。 ($n = \frac{1}{kT}$ とする)

$$f \cdot f' = \frac{1}{\sqrt{\pi kT}} \left(0 + \frac{2}{kT} \cdot \frac{kT}{2} \cdot \sqrt{\pi kT} \right)$$

$$= 1 \quad \dots \text{規格化されている}$$

C

の関係

2.34. v と分子の割合を求めると.

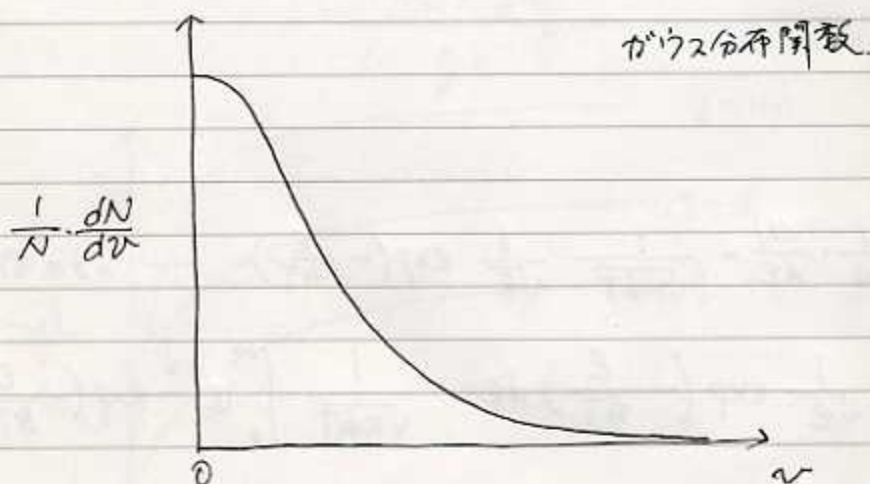
$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dv} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad \dots \text{3次元}$$

$$= \left(\frac{2m}{\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad \dots \text{1次元}$$

H_2 の分子量 2.0, $T = 298 \text{ K}$ とし $m = \frac{2.0 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} = 3.32 \times 10^{-27} \text{ kg}$

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dv} = 7.17 \times 10^{-4} \exp(-4.04 \times 10^{-7} v^2)$$

これを図示する

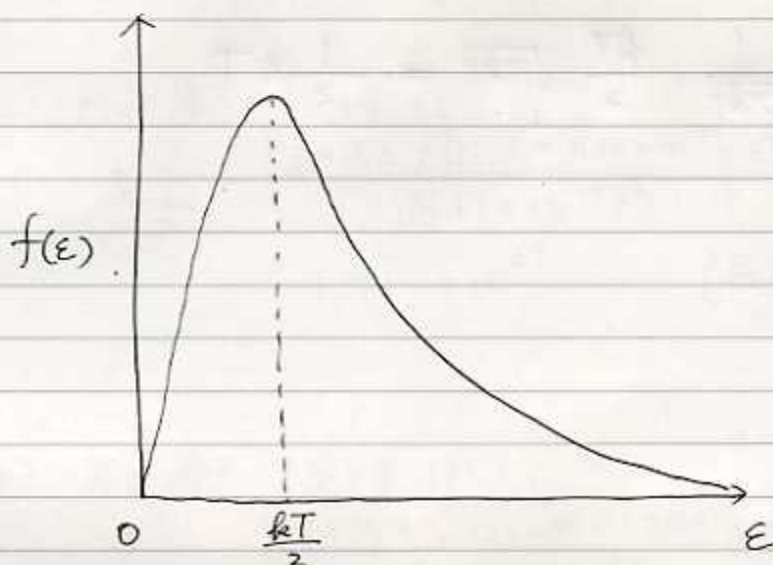


2.35. 2.39 同様

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{\pi kT}} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

$$f(\varepsilon) = \varepsilon \times \frac{1}{N} \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{\pi kT}} \sqrt{\varepsilon} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

このグラフを書く



$$f'(\varepsilon) = 0 \text{ とする } \varepsilon \text{ は}$$

$$\frac{1}{2} \varepsilon^{-\frac{1}{2}} - \frac{\sqrt{\varepsilon}}{kT} = 0$$

or 222

$$\frac{1}{4\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{k^2 T^2}$$

$$\varepsilon^2 = \frac{k^2 T^2}{4}$$

$$\therefore \varepsilon = \frac{kT}{2}$$

$$\text{この面積は } S = \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \cdot d\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{\pi kT}} \cdot \frac{kT}{2} \cdot \sqrt{\pi kT} = \frac{kT}{2} //$$

宿

2.36. p. 95 の解説において $N=1$ として計算を実行したものと同時に示す。

$$\bar{E}(\text{1分子}) = \int_0^{\infty} \frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{dE} \times E \cdot dE$$

$$= \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi kT}} \cdot \sqrt{E} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE$$

積分公式
(2.33と同じ) ↓

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi kT}} \cdot \frac{kT}{2} \cdot \sqrt{\pi kT} = \frac{1}{2} kT.$$

2.37

25°C, 1 bar (10⁵ Pa) における 1 mol の体積 V は

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{8.314 \times 298}{10^5} = 0.02478 \text{ m}^3$$

三次元並進エネルギーの分配関数は

$$q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \quad T \text{ の } 2^{\text{nd}}$$

(a) He 原子 (分子量 4.0)

$$q_{\text{trans}} = \left\{ \frac{2 \times \pi \times \frac{4.0 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298}{(6.63 \times 10^{-34})^2} \right\}^{\frac{3}{2}} \times 0.02478$$
$$= 1.91 \times 10^{29} \quad (\text{無次元}) \dots \text{単位なし}$$

(b) Xe 原子 (分子量 131.3)

$$q_{\text{trans}} = \left\{ \frac{2 \times \pi \times \frac{131.3 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298}{(6.63 \times 10^{-34})^2} \right\}^{\frac{3}{2}} \times 0.02478$$
$$= 3.60 \times 10^{31}$$

$$(c) (U - U_0)_{\text{trans}} = \frac{3}{2} RT \quad T \text{ の } 2^{\text{nd}}$$

どこの原子に同じ

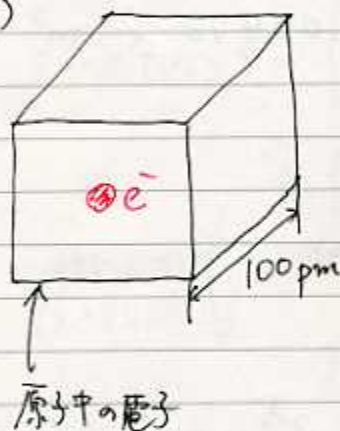
$$(U - U_0)_{\text{trans}} = \frac{3}{2} \times 8.314 \times 298$$

$$= 3.72 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

A

2.38 電子のエネルギーの分配はどんな様子ですか？

(a)



$$g_{elec} = \sum_{i=1}^{\infty} g_i \exp\left(-\frac{E_i - E_1}{kT}\right)$$

$$= g_1 + g_2 \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right)$$

$$\therefore \begin{cases} g_1 = 1 & (n_x = n_y = n_z = 1) \\ g_2 = 3 & (n_x, n_y, n_z \text{ のどこか1つは } 2) \\ & \text{残り2は } 1 \end{cases}$$

$$\therefore E_2 - E_1 = \frac{(6-3)h^2}{8ma^2} \quad \text{2.3.1'}$$

$$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}, \quad a = 10^2 \times 10^{-12} \text{ m} = 10^{-10} \text{ m} \quad \text{2.3.1.3'}$$

$$E_2 - E_1 = \frac{3 \times (6.63 \times 10^{-34})^2}{8 \times 9.109 \times 10^{-31} \times 10^{-20}} = 1.81 \times 10^{-17} \text{ J}$$

$$\therefore \frac{E_2 - E_1}{kT} = 4.4 \times 10^3$$

$$\therefore g_{elec} = 1 + 3 \times e^{-4400} \quad \begin{matrix} 1.81 \times 10^{-17} \\ -4400 \end{matrix}$$

$$\approx 1$$

(b) ほとんど $g_{min} = g_1 = 1$ 2.3.3.

B

2.39

$$(a) \quad m = \frac{28.0 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} = 4.65 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

このとき

$$\begin{aligned} g_{\text{trans}} &= \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \\ &= \left\{ \frac{2\pi \times 4.65 \times 10^{-26} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298}{(6.63 \times 10^{-34})^2} \right\}^{\frac{3}{2}} \times (0.1)^3 \\ &= 1.43 \times 10^{29} \end{aligned}$$

(b) g_{trans} は P には無関係 T の二乗
理想気体とあり限り変化しない。

C

2.40. 1 mol の H_2O (分子量 18.0)1 bar (10^5 Pa) における g_{trans} に対する V の値

$$25^\circ\text{C} \text{ での } V_{25} = \frac{RT}{P} = \frac{8.314 \times 298}{10^5} = 0.02478 \text{ m}^3$$

$$100^\circ\text{C} \text{ での } V_{100} = \frac{RT}{P} = \frac{8.314 \times 373}{10^5} = 0.03101 \text{ m}^3$$

b (1.5)

$$(a) \quad g_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi \times \frac{18.0 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 0.02478$$

$$= 1.83 \times 10^{30}$$

$$(b) \quad g_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi \times \frac{18.0 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 373}{(6.63 \times 10^{-34})^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 0.03101$$

$$= 3.20 \times 10^{30}$$

宿

2.41

2.48 から 出 発 する

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

T の 2 で 微小な 区 間 $d\varepsilon$ に 在 る 分 子 の 割 合 は

$$\frac{1}{N} \cdot dN = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{1}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \varepsilon^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \cdot d\varepsilon$$

と 在 る。 従 っ て 平 均 エ ネ ル ギ ー は

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon \cdot dN}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{1}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \varepsilon^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon$$

$$\therefore \text{この積分公式} \int_0^{\infty} x^{\frac{3}{2}} e^{-ax} dx = 3\sqrt{\pi} / (4a^{\frac{5}{2}}) \text{ より}$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 3\sqrt{\pi} / (4 \cdot kT^{\frac{5}{2}})$$

$$= \frac{3}{2} kT$$

B

2.42 Maxwell-Boltzmann 式を用いる.

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

(a) 分子の数の比を調べる際、分子の割合の比でも同じ.

$$v_{\text{most}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$f v_{\text{most}} = f \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

1.5の2乗が2kTと等しい

$$R_a = \frac{(f v_{\text{most}})^2}{v_{\text{most}}^2} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{m \cdot f^2 v_{\text{most}}^2}{2kT}\right)}{\exp\left(-\frac{m v_{\text{most}}^2}{2kT}\right)}$$

$$= f^2 \cdot \exp\left(\frac{-m f^2 v_{\text{most}}^2 + m v_{\text{most}}^2}{2kT}\right)$$

$$= f^2 \exp\left\{\frac{m v_{\text{most}}^2}{2kT} (1 - f^2)\right\}$$

1.5

$$= f^2 \exp(1 - f^2)$$

(b) 全く同様に

$$R_b = f^2 \cdot \exp\left\{\frac{m \bar{v}^2}{2kT} (1 - f^2)\right\} = f^2 \exp\left\{\frac{4}{\pi} (1 - f^2)\right\}$$

$$\bar{v}^2 = \frac{8kT}{\pi m} \quad \text{54} \quad \frac{4}{\pi}$$

$$R_c = f^2 \cdot \exp\left\{\frac{m \sqrt{v}^2}{2kT} (1 - f^2)\right\} = f^2 \exp\left\{\frac{3}{2} (1 - f^2)\right\}$$

$$(\sqrt{v})^2 = \frac{3kT}{m} \quad \text{54} \quad \frac{3}{2}$$

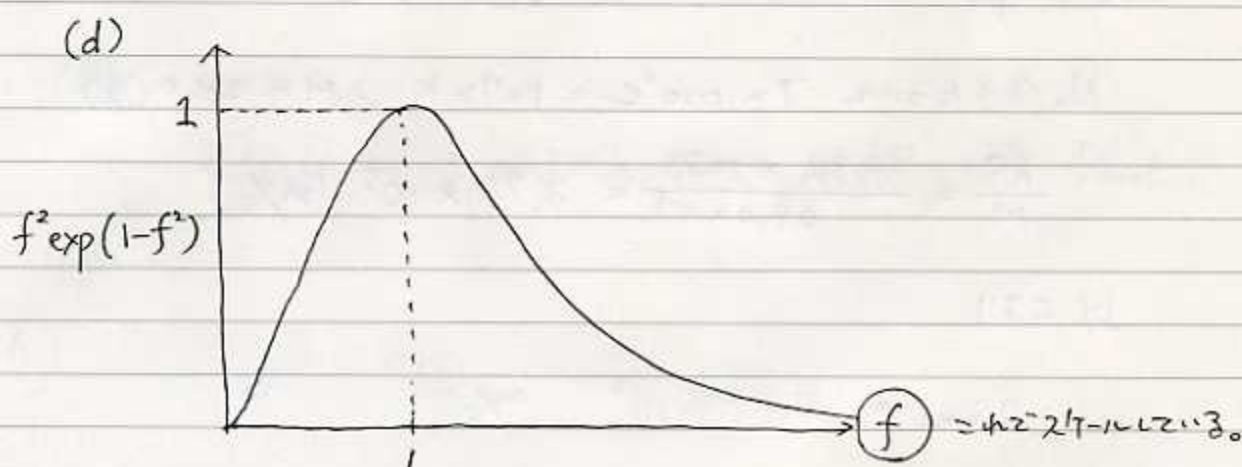
(c) $F(f) = f^2 \exp(1-f^2)$ とある

$$F'(f) = 2f \cdot \exp(1-f^2) + f^2 \exp(1-f^2) \cdot (-2f)$$

$$= 2f \exp(1-f^2) \times (1-f^2)$$

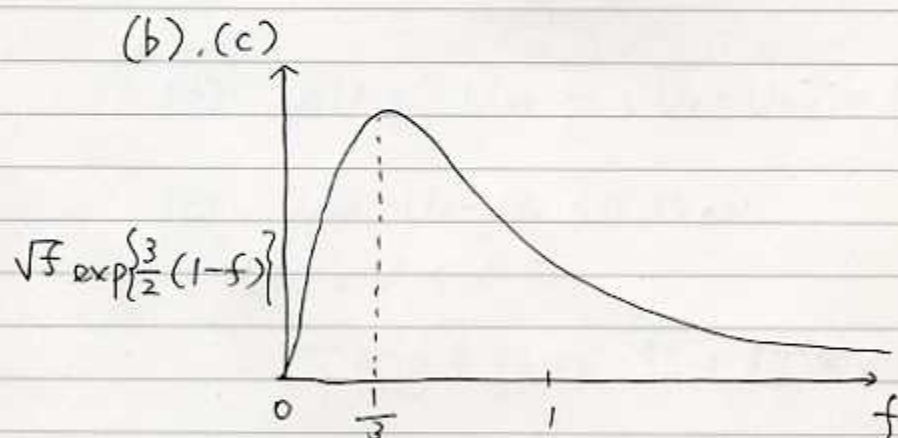
$$F'(f) = 0 \text{ とするならば } f = 1 \text{ である.}$$

同様に他の場合について求めると $f = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$, $\sqrt{\frac{2}{3}}$ である。



2.43 (a). 2.42 と同様である. $\varepsilon = \frac{3}{2} kT$ である.

$$\frac{\sqrt{f} \varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}} \exp\left(\frac{-f\varepsilon + \varepsilon}{kT}\right) = \sqrt{f} \cdot \exp\left\{\frac{3}{2}(1-f)\right\}$$



$$F'(f) = \frac{1}{2} f^{-\frac{1}{2}} \cdot \exp\left\{\frac{3}{2}(1-f)\right\}$$

$$+ \sqrt{f} \exp\left\{\frac{3}{2}(1-f)\right\} \times \left(-\frac{3}{2}\right)$$

$$= \exp\left\{\frac{3}{2}(1-f)\right\} \left\{ \frac{1}{2\sqrt{f}} - \frac{3}{2}\sqrt{f} \right\}$$

5.1

$$F'(f) = 0 \text{ である}$$

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = 3\sqrt{f}$$

$$f = \frac{1}{3}$$

C

2.44

最も確率の高い速さ $v_{\text{most}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$

平均の速さ $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$

根平均二乗の速さ $\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

全て $\frac{RT}{M}$ の項を含むので 先に計算しておく。

N_2 分子について $T = 1000^\circ\text{C} = 1273\text{ K}$, $M = 28.0\text{ (g)}$

$$\frac{RT}{M} = \frac{8.314 \times 1273}{28.0 \times 10^{-3}} = 3.78 \times 10^5 \text{ (m/s)}^2$$

以上より

$$v_{\text{most}} = 8.69 \times 10^2 \text{ m/s}$$

$$\bar{v} = 9.81 \times 10^2 \text{ m/s}$$

$$\sqrt{v^2} = 10.65 \times 10^2 \text{ m/s}$$

2.45

内部エネルギーとして 並進と回転のみを 考えればよい。

$$\begin{aligned}\bar{U} - \bar{U}_0 &= (\bar{U} - \bar{U}_0)_{\text{trans}} + (\bar{U} - \bar{U}_0)_{\text{rot}} \\ &= \frac{3}{2}RT + RT = \frac{5}{2}RT.\end{aligned}$$

(a) 298 K とき

$$\bar{U} - \bar{U}_0 = \frac{5}{2} \times 8.314 \times 298 = 6.19 \times 10^3 \text{ J/mol.}$$

(b) 1000 K とき

$$\bar{U} - \bar{U}_0 = \frac{5}{2} \times 8.314 \times 1000 = 2.08 \times 10^4 \text{ J/mol.}$$

2.46.



$$(a) \quad U_A = U_{A,0} + \frac{3}{2}RT$$

$$U_B = U_{B,0} + \frac{3}{2}RT$$

$$U_{AB} = U_{AB,0} + \frac{3}{2}RT + RT$$

$$(b) \quad \Delta U = U_{AB} - (U_A + U_B) = \underbrace{(U_{AB} - U_A - U_B)}_{T=0 \text{ K ときの結合エネルギー}} - \frac{1}{2}RT$$

$$(c) \quad U_{AB} - U_A - U_B < 0 \text{ となる}$$

常に $\Delta U < 0$

T が上昇するほど 熱はより多く放出される。

$$2.47. \text{HCl } 2885 \text{ cm}^{-1} \longleftrightarrow 5.73 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$\text{Br}_2 \text{ } 322 \text{ cm}^{-1} \longleftrightarrow 0.64 \times 10^{-20} \text{ J}$$

HCl $\nu = 2112$

$$\Delta E_{\text{vib}} / kT = 5.73 \times 10^{-20} / 1.38 \times 10^{-23} \cdot 298$$

$$= 13.9$$

$$g_{\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-13.9}} \approx 1.00$$

Br₂ $\nu = 2112$

$$\Delta E_{\text{vib}} / kT = 0.64 \times 10^{-20} / 1.38 \times 10^{-23} \cdot 298$$

$$= 1.56$$

$$g_{\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-1.56}} = 1.27$$

2.48 $g_{\text{vib}} = 1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots$ $x = 13.9$

HCl $\nu = 2112$ $x = 13.9$ $\nu = 2112 \text{ cm}^{-1}$

$$g_{\text{vib}} = 1 + e^{-13.9} + e^{-2 \times 13.9} + e^{-3 \times 13.9} + \dots$$

$$= 1 + 9.2 \times 10^{-7} + 8.4 \times 10^{-13} + \dots$$

$$\approx 1$$

Br₂ $\nu = 2112$ $x = 1.56$

$$g_{\text{vib}} = 1 + e^{-1.56} + e^{-2 \times 1.56} + \dots$$

$$= 1 + 0.21 + 0.044 + \dots$$

$$\approx 1.25$$

249.

 $\text{SO}_2 = \text{非直線分子. 振動の自由度 } 3n-6 = 9-6 = \underline{3}.$

1つづつ計算していく.

$$x_1 = \Delta E_1 / kT = 1.03 \times 10^{-20} / 1.38 \times 10^{-23} \cdot 298 = 2.50$$

$$x_2 = \Delta E_2 / kT = \quad \quad \quad = 5.57$$

$$x_3 = \Delta E_3 / kT = \quad \quad \quad = 6.59$$

従って

$$g_1 = \frac{1}{1 - e^{-2.50}} = 1.089$$

$$g_2 = \frac{1}{1 - e^{-5.57}} = 1.004$$

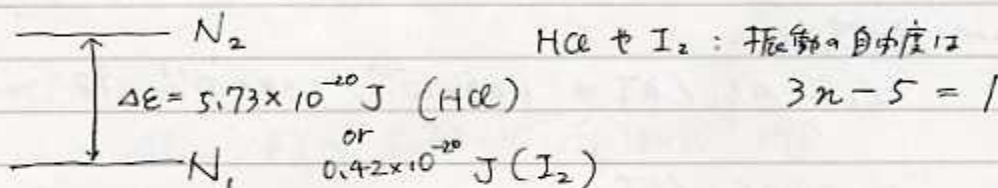
$$g_3 = \frac{1}{1 - e^{-6.59}} = 1.001$$

総積は全分配関数と与える. ($\because E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3$ より)

$$g = g_1 g_2 g_3 = 1.094$$

$$\begin{aligned} g &= \sum e^{-\frac{E}{kT}} = \sum e^{-\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3}{kT}} \\ &= \sum e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} \cdot \sum e^{-\frac{\epsilon_2}{kT}} \cdot \sum e^{-\frac{\epsilon_3}{kT}} \\ &= g_1 \cdot g_2 \cdot g_3 \quad \text{となり.} \end{aligned}$$

2.50. 分子比はボルツマン分布から求められる。



HCl
$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{5.73 \times 10^{-20}}{1.38 \times 10^{-23} \times 298}} = 8.9 \times 10^{-7}$$

I₂
$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{0.42 \times 10^{-20}}{1.38 \times 10^{-23} \times 298}} = 0.36$$

2.51. 自由度を比べてみる

自由度
↓
F振動は
 $3n - 5$ 又は $3n - 6$
↑ ↑
CO₂ SO₂

	CO ₂	SO ₂	
並進	3	3	同じ。
回転	2	3	$g_{\text{rot}} \approx 10$ ↑ 117 K 程度。
振動	4	3	$g_{\text{vib}} \approx 1.0 < 3.11$

おそらく

SO₂ の方が $g_{\text{rot}} \cdot g_{\text{vib}}$ は 大きい。

2.52.

並進 $\Rightarrow$ 分子の重心の移動。(有限の容積を必要とする。)

(回転
振動) $\Rightarrow$ 体積の変化はほとんど必要ない。