

物理化学第 1 章演習問題

空気の約 20% を占める酸素は分子として存在する。この分子の運動の自由度とエネルギーの平均を考えることにする。次の文の () 内に適当な語句または数値を記入せよ。気体定数 $R = 8.3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, アボガドロ数 $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, プランク定数 $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ Js}$

分子の並進運動の自由度は () 個あり, 各自由度あたりの並進運動のエネルギーの平均値は () によれば, $kT/2$ である。ここで k は () 定数と呼ばれる。したがって, このようなエネルギーをもつ分子の質量, 速度を m, v とすれば, $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{()}{2}kT$ である。この式の両辺にアボガドロ数をかけると, $\frac{1}{2}Mv^2 = \frac{()}{2}RT$ となる。ここで, M は () で, () $\times 10^{-2} \text{ Kg}$, R は気体定数である。これより, 温度 25 (298.15 K) では酸素分子はほぼ () m/sec の速度で空間を飛びまわっていることがわかる。

量子力学によれば, 分子の並進運動のエネルギーは, 古典力学におけるように連続的に変化するのではなく, 離散的になっている。長さ a の線上を並進運動する酸素分子のエネルギーは $\varepsilon_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$ (n : quantum number) であたえられる。ここで, m および h は分子の質量およびプランク定数である。長さを 1.0 m とすると, 温度 25 の平均エネルギーに対応する量子数は $n = ()$ である。ここでのエネルギー準位の間隔を平均のエネルギーで割ったものは $\frac{\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n}{kT/2} \cong \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_{n-1}}{kT/2} \cong () \times 10^{-11}$ となる。これより並進運動に対しては, 量子力学的制約は () といえる。

温度 25 の平均エネルギーに対応する量子数が 4 以下となる長さを求めてみると a () m となる。

酸素分子の回転の自由度は () である。古典力学では, 並進運動の場合と同様, 1 自由度あたりの回転運動の平均のエネルギーは () kT である。量子力学では, 酸素分子の回転のエネルギーは $\varepsilon_J = BJ(J+1)$ で与えられる。ここで, B は回転定数であるが, 酸素分子では, $B/k = 2.07 \text{ K}$ である。また, J は回転の量子数といわれ, $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ である。統計力学によれば, 回転のエネルギーが ε_J を占める分子の数を全分子数で割ったもの, すなわち, 個々の分子が, このエネルギーを取る確率は ()

分布 $P(\varepsilon_J) = (2J+1)\exp(-\varepsilon_J/kT)/Z$, $Z = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)\exp(-\varepsilon_J/kT)$ で与えられる。こ

の式で、指数の前に、係数 $(2J+1)$ がつくのは、エネルギー準位が $2J+1$ 個のエネルギーの縮重よりなるためである。

古典力学の立場では、回転のエネルギーは連続的に変化し、酸素分子の回転の全エネルギーの平均は kT である。量子力学では、この回転のエネルギー ε_J が温度とともにどう変化するかを調べよう。 $T = 1\text{ K}$ のとき、 $\exp(-\varepsilon_J/kT) = \exp[-2.07J(J+1)]$ であるから、 $J = 2$ 以上の項は無視でき、このエネルギーの平均値： $\langle \varepsilon \rangle = \sum \varepsilon_J P(\varepsilon_J)$ は、

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{2B \times 3 \times 0.0159}{1 + 3 \times 0.0159} = 0.0911B = 0.189kK$$

と計算できる。したがって、この温度では $\langle \varepsilon \rangle / kT = (\quad)$ であり、古典力学的平均値と量子力学的平均値に大きな違いがある。 $T = 2\text{ K}$ のときには、量子力学的エネルギーの平均値は

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{2B \times 3 \times (\quad) + 6B \times 5 \times (\quad)}{1 + 3 \times (\quad) + 5 \times (\quad)} = (\quad)B = 0.609kT$$

となる。このように考えると、 $T = 5\text{ K}$ では $J = 3$ まで取ることが必要で、その平均値は $\langle \varepsilon \rangle = (\quad)B = (\quad) \times 5k = (\quad)kT$ となり、古典力学的平均値の8割以上に相当する。このような計算は、もっと高い温度に対しても同様に実行でき、その結果は古典力学的平均値に (\quad) ことが予想できる。これより、室温の気体では、回転エネルギーに関して量子力学的制約は (\quad) といえる。

酸素分子の振動エネルギー準位の間隔は 18.6 kJ mol^{-1} である。室温で、酸素分子が振動の励起状態にある確率を計算すると (\quad) と求まる。これより振動においては、ほとんどの分子が、 (\quad) であり、述べたエネルギー (\quad) は成立しないことが予測できる。

第1章演習問題解答

並進運動の自由度：3，エネルギー等分配則， k ：ボルツマン定数

$$\left\langle \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m v_y^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m v_z^2 \right\rangle = \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT = \frac{3}{2} kT$$

$\langle \rangle$ ：平均を表す記号

$M = N_A m$, $R = N_A k$, N_A ：アボガドロ数， M ：分子量 = 3.2×10^{-2} kg for O_2

$$v^2 = \frac{3RT}{M} = \frac{3 \times 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{3.2 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}} = 232403 \text{ J kg}^{-1} \quad \text{J kg}^{-1} = \text{m}^2 / \text{s}^2$$

$$v = 482 \text{ m/s}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} kT &= \frac{n^2 h^2}{8ma^2}, \quad n^2 = \frac{4ma^2 kT}{h^2} = \frac{4Ma^2 RT}{N_A^2 h^2} \\ &= \frac{4 \times 32 \times 10^3 \text{ kg mol}^{-1} \times 1^2 \text{ m}^2 \times 8.3145 \times 298.15 \text{ J mol}^{-1}}{6.0221^2 \times 10^{46} \text{ mol}^{-2} \times 6.6261^2 \times 10^{-68} \text{ J}^2 \text{ s}^2} = 19.928 \times 10^{20} \end{aligned}$$

$$n = 4.46 \times 10^{10}$$

$$\frac{\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n}{kT/2} = \frac{\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n}{\varepsilon_n} = \frac{(n+1)^2 - n^2}{n^2} \cong \frac{2}{n}, \quad \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_{n-1}}{kT/2} = \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_{n-1}}{\varepsilon_n} = \frac{n^2 - (n-1)^2}{n^2} \cong \frac{2}{n}$$

$$\frac{2}{n} \cong 0.448 \times 10^{-10} = 4.5 \times 10^{-11}$$

エネルギー準位は実質上連続的になっており，わざわざ量子力学的計算をする必要はない。

$$\begin{aligned} \frac{kT}{2} &\leq \frac{16h^2}{8ma^2} \\ a^2 &\leq \frac{4h^2}{mkT} = \frac{4N_A^2 h^2}{MRT} = \frac{4 \times 6.0221^2 \times 10^{46} \text{ mol}^{-2} \times 6.6261^2 \times 10^{-68} \text{ J}^2 \text{ s}^2}{32 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \times 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} \\ &= 0.0803 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \end{aligned}$$

$$a \leq 0.9 \times 10^{-10} \text{ m}$$

，酸素分子の回転運動の自由度は2である。エネルギー等分配の法則から，回転運動の運動エネルギーの平均値は1分子あたり kT となることが予測される。低温ではこの古典力学の法則が成立しないこと，温度が高くなるにつれて，エネルギー等分配則が成立するようになることを理解させるための問題である。

$$T = 1\text{K}; \quad \exp(-\varepsilon_1/kT) = e^{-4.14} = 0.0159, \quad \exp(-\varepsilon_2/kT) = e^{-12.42} = 0.000004 \approx 0$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\varepsilon_0 \times 1 + \varepsilon_1 \times 3 \exp(-\varepsilon_1/kT)}{1 + 3 \exp(-\varepsilon_1/kT)} = \frac{2B \times 3 \times 0.0159}{1 + 3 \times 0.0159} = 0.0911B = 0.189kK$$

$$\frac{\langle \varepsilon \rangle}{kT} = \frac{0.189kK}{1kK} = 0.189$$

上式第 2 行最後の項は問題文では，単に 0.189k となっているが，0.189 が温度の単位を持つことを明らかにするために，このように表しておいた方がよかったかもしれない。

$$T = 2\text{K}; \quad \exp(-\varepsilon_1/kT) = e^{-2.07} = 0.1262, \quad \exp(-\varepsilon_2/kT) = e^{6.21} = 0.0020$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{2B \times 3 \times 0.1262 + 6B \times 5 \times 0.0020}{1 + 3 \times 0.1262 + 5 \times 0.0020} = 0.5885B = 1.218kK$$

$$\frac{\langle \varepsilon \rangle}{kT} = \frac{1.218kK}{2kK} = 0.609$$

$$T = 5\text{K}; \quad \exp(-\varepsilon_J/kT) = \exp\left\{-\frac{BJ(J+1)}{5k}\right\} = \exp\left\{-\frac{2.07}{5k} J(J+1)\right\} \equiv \alpha_J$$

$$\alpha_1 = 0.4369, \quad \alpha_2 = 0.0834, \quad \alpha_3 = 0.0070, \quad \beta_J \approx 0 (J \geq 4)$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{2B \times 3\alpha_1 + 6B \times 5\alpha_2 + 12B \times 7\alpha_3}{1 + 3\alpha_1 + 5\alpha_2 + 7\alpha_3} = 2.0569B = 4.2578kK$$

$$\frac{\langle \varepsilon \rangle}{kT} = \frac{4.2578kK}{5kK} = 0.8516$$

このように，温度が高くなるにつれて，大きな J まで和を取ることが必要になり，回転エネルギーの平均値は kT に近づく。実際回転エネルギーの平均値の計算で，和を積分に置き換えると，答は kT になる。（確かめてみよ）

振動が（第一）励起状態（振動の最低のエネルギー準位よりも 1 つ上の振動エネルギー準位）にある確率の計算

$$\exp\left(\frac{-\Delta\varepsilon}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-N_A\Delta\varepsilon}{N_AkT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right); \quad \Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0, \quad N_A: \text{Avogadro number}$$

$$\Delta E = 18.6\text{kJ mol}^{-1}, \quad RT = 8.3145\text{kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 298.15\text{K} = 2.479\text{kJ mol}^{-1}$$

$$\exp\left(\frac{-\Delta\varepsilon}{kT}\right) = e^{-7.503} = 0.00055$$

室温では，ほとんどの分子は最低の振動状態（振動の基底状態）にある。