化学統計力学まとめ 解答

(1) $\lambda = \sqrt{\dfrac{h^2}{2\pi k_B T m}}$ (アトキンス p.875 (10)式)

(2) $F = ma$

(3) $e^{-\beta \varepsilon_i}$ (分子) または $e^{-\beta E_i}$ (体系), ここで $\beta = \dfrac{1}{k_B T}$

(4) $p_i = \dfrac{1}{q} e^{-\beta \varepsilon_i}$ (分子) または $p_i = \dfrac{1}{Q} e^{-\beta E_i}$ (体系) cf. p.870 p.883

(5) $q = \sum_i^n e^{-\beta \varepsilon_i}$ p.870(7)

(6) $Q = \sum_i^n e^{-\beta E_i}$ p.883(16)

(7) $W = \dfrac{N!}{n_0! n_1! n_2! \cdots}$ p.866(1)

(8) $\langle \varepsilon \rangle = \sum_i \varepsilon_i p_i$ (cf. p.876)

(9) $U = N \langle \varepsilon \rangle = N \sum_i \varepsilon_i p_i = \dfrac{N}{q} \sum_i \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}$ (cf. p.876)

(10) $S = -N k_B \sum_i p_i \log p_i$

(11) $S = k_B \log W$ p.880(13)

(12) $dS = \dfrac{dq_{rev}}{T}$ (p.130(42)) (熱力学では主としてエントロピー"変化"について議論した)

(13)

$$W = \frac{N!}{N!} = 1$$

(14) $S = k_B \log W = k_B \log 1 = 0$

(15) $$W = \frac{N!}{(N-2)!\,2!} = \frac{N(N-1)}{2}$$

$$\therefore S = k_B \log W = k_B \log \frac{N(N-1)}{2}$$

(16) 熱力学第3法則

(17) $A = U - TS$

(18) $q = e^{-\beta A/N}$, (19) $Q = e^{-\beta A}$ (どちらの場合も Aは体系全体のHelmholtz自由エネルギー)

あるいは $A(0)$ を考慮して

(18) $\dfrac{A - A(0)}{N} = -\dfrac{1}{\beta}\log q$, (19) $A - A(0) = -\dfrac{1}{\beta}\log Q$

こちらの方が正確です.

cf. p.896

(20) $q = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}$ (21) $Q = \sum_i e^{-\beta E_i}$

(22) $U = -N\left(\dfrac{\partial \log q}{\partial \beta}\right)_V$ あるいは $U(0)$ を考慮に $U - U(0) = -N\left(\dfrac{\partial \log q}{\partial \beta}\right)_V$

cf. p.896
p.877 (11a)(11b)

(23) $U = -\left(\dfrac{\partial \log Q}{\partial \beta}\right)_V$ あるいは $U(0)$ を考慮に $U - U(0) = -\left(\dfrac{\partial \log Q}{\partial \beta}\right)_V$

cf. p.885 (18), p.895, p.896.

(24) $S = \dfrac{U - U(0)}{T} + Nk_B \log q$ p. 881 (15)

(U(0)=0の場合を考えると、上の式はわかりやすい)

(25) $S = \dfrac{U - U(0)}{T} + k_B \log Q$ p. 885 (20), p. 895 (16)

(26) 物体(分子)の配置を決める独立な座標の数

(27) 赤外吸収 (28) ラマン散乱

(29)

	並進	回転	振動	計
単原子分子	3	0	0	3
2原子分子	3	2	1	6
直線型 n原子分子	3	2	$3n-5$	$3n$
非直線型 n原子分子	3	3	$3n-6$	$3n$

自由度の計は全て $3n$ (n:原子の数) になっている。

(30) 並進 $\frac{1}{2}k_B T$ (古典)

回転 $\frac{1}{2}k_B T$ (〃)

振動 $k_B T$ (〃) ; $\dfrac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}$ (量子論)

(cf. 例題20.8) cf. p. 909 (14)

(31) ~ 0 (32) 数 $J\,mol^{-1}$ (kJではない) (33) $\sim 10\ kJ\,mol^{-1}$ (34) $k_B T$

(35)

$$U = N_A\Big(\underbrace{3\times\frac{1}{2}k_BT}_{\text{並進の自由度}} + \underbrace{3\times\frac{1}{2}k_BT}_{\text{回転の自由度}} + \underbrace{(3\times3-6)\times k_BT}_{\text{振動の自由度}}\Big)$$

N_A：アボガドロ数

$$= N_A k_B T \times \left(\frac{3}{2}+\frac{3}{2}+3\right)$$

$$= 6\underbrace{N_A k_B}_{=R} T$$

$$= 6\underbrace{R}_{\text{気体定数}}T$$

(36) $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ ~~$= 6R$~~

(37) $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 6R$

$$= 6\times 8.31$$

$$= 49.9\ (\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}})$$ (cf. 例題20.9)

(例題20.9ではT＝100(°C)でまだ温度が低く、この温度では振動の寄与がない(振動の励起準位にまで分布が生じない)状況を考えている。このプリントの(35)の答は、もっとはるかに高い温度(≳6000[K])での場合で、振動の寄与が存在する場合の答である。
Think of it!!)

(38) $\frac{1}{2}mv^2$

(39) $f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}\, e^{-\frac{\frac{1}{2}mv_x^2}{k_BT}}$ (p. 1100 (5))

(40) $$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T}}$$ (p. 1101 (6))

演習問題 解答（略解）

問題1.

(1) 定義より、$q = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} = e^{-\beta \varepsilon_0} + e^{-\beta \varepsilon_1}$

$= 1 + e^{-\beta \varepsilon}$, 但し $\beta = \frac{1}{k_B T}$

この但し書きを忘れないこと！（問題では "T" のみを与えているから、勝手に "β" を使ってはいけない）

(2) $p_0 = \frac{1}{q} e^{-\beta \varepsilon_0} = \frac{1}{q} = \frac{1}{1 + e^{-\beta \varepsilon}}$

$p_1 = \frac{1}{q} e^{-\beta \varepsilon_1} = \frac{e^{-\beta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \varepsilon}}$

基底状態にある分子数 $N_0 = N p_0 = \frac{N}{1 + e^{-\beta \varepsilon}}$

励起状態にある分子数 $N_1 = N p_1 = \frac{N e^{-\beta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \varepsilon}}$

(3) $U = N \langle \varepsilon \rangle$

$\langle \varepsilon \rangle$：平均の分子のエネルギー

$\langle \varepsilon \rangle = \sum_i p_i \varepsilon_i = p_0 \varepsilon_0 + p_1 \varepsilon_1 = \frac{\varepsilon e^{-\beta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \varepsilon}}$

$\therefore U = \frac{N \varepsilon e^{-\beta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \varepsilon}}$

(4) $U(0) = \varepsilon_0 = 0$

$\therefore S = \frac{U - U(0)}{T} + N k_B \log q = \frac{U}{T} + N k_B \log q$ $\xrightarrow{\text{つづく}}$

$$= \frac{N\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{T(1+e^{-\beta\varepsilon})} + Nk_B \log(1+e^{-\beta\varepsilon})$$ 」

(5) $A = U - TS = -Nk_BT\log(1+e^{-\beta\varepsilon})$ 」

(1)より直接,

$$A = -Nk_BT\log g = -Nk_BT\log(1+e^{-\beta\varepsilon})$$

となり両者は当然一致する.

(6)
$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{d\beta}{dT}\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_V$$

$\beta = \frac{1}{k_BT}$ ゆえ, $\frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{k_BT^2}$

一方, (3)より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_V = N\varepsilon\frac{-\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}(1+e^{-\beta\varepsilon}) - e^{-\beta\varepsilon}(-\varepsilon)e^{-\beta\varepsilon}}{(1+e^{-\beta\varepsilon})^2}$$

$$= -\frac{N\varepsilon^2 e^{-\beta\varepsilon}}{(1+e^{-\beta\varepsilon})^2}$$

(微分の公式 $\left(\frac{f}{g}\right)' = \frac{f'g - fg'}{g^2}$ と使用)

$$\therefore C_V = \frac{1}{k_BT^2}\frac{N\varepsilon^2 e^{-\beta\varepsilon}}{(1+e^{-\beta\varepsilon})^2}$$ 」」

(7) (2)のN_0, N_1を用いて議論すればよい.

$\frac{dN_0}{dT}$, $\frac{dN_1}{dT}$ のような"温度変化"を求めればより詳細な議論ができる.

(2)より,

$T\to\infty$; $\beta\to 0$のとき, $N_0 \to \frac{N}{2}$, $N_1 \to \frac{N}{2}$ となり同数の分布となる.

$T\to 0$; $\beta\to\infty$のとき, $N_0\to N$, $N_1 \to 0$ となり基底状態のみに分布する.

(8) $T = 300$ [K] のときは

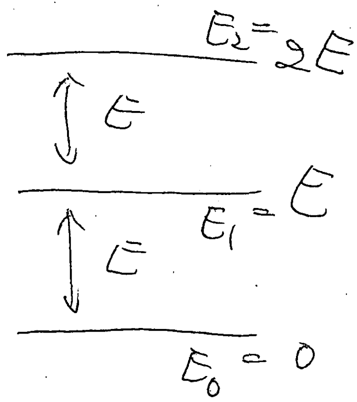
$$N_A \varepsilon = RT = 8.31 \times 300 \sim 2.4\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

1モルあたりエネルギー準位間隔が 2.4 kJ mol^{-1} となる。これは回転のエネルギー準位間隔よりやや大きく、振動のエネルギー準位間隔よりやや小さい。

$\varepsilon = k_B T$ の場合の p_1, p_2, U は (2)(3) の式に現れる ε に、$\varepsilon = \frac{1}{\beta}$ ($= k_B T$) を代入すれば得られる。

(9) エネルギー準位は2準位のみでなく、一般に無限個の準位がある。さらに、エネルギー準位の種類に、並進、回転、振動、電子の4種類があり、その特徴的なエネルギー準位間隔が存在する。

問題 2.



(1) カノニカル分配関数 Q

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

$$= 1 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E}$$

(分子分配関数を求めることはできない)

(2) $$p_0 = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_0} = \frac{1}{(1 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E})}$$

$$p_1 = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_1} = \frac{e^{-\beta E}}{1 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E}}$$

$$p_2 = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_2} = \frac{e^{-2\beta E}}{1 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E}}$$

$$N_0 = N p_0 = \cdots$$

$$N_1 = N p_1 = \cdots$$

$$N_2 = N p_2 = \cdots$$

(3) $$U = \sum_i E_i p_i = \frac{E e^{-\beta E} + 2E e^{-2\beta E}}{1 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E}}$$

(4) $$S = \frac{U}{T} + k_B \log Q$$

$$= \frac{E e^{-\beta E} + 2E e^{-2\beta E}}{T(1 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E})} + k_B \log(1 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E})$$

(5) $A = -k_B T \log Q = -k_B T \log\left(1 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E}\right)$

(6)
$$C_V = -\frac{1}{k_B T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_V$$

$$(E e^{-\beta E} + 2E e^{-2\beta E})\,(-E e^{-\beta E} - 2E e^{-2\beta E})$$

(5)より,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_V = \frac{(-E^2 e^{-\beta E} - 4E^2 e^{-2\beta E})(1 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E})}{(1 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E})^2}$$

$$= \frac{-E^2(e^{-\beta E} + 4e^{-2\beta E})(1 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E}) + E^2(e^{-\beta E} + 2e^{-2\beta E})^2}{(1 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E})^2}$$

$$= \frac{-E^2(e^{-\beta E} + 4e^{-2\beta E} + e^{-2\beta E} + 4e^{-3\beta E} + e^{-3\beta E} + \cancel{4e^{-4\beta E}} - e^{-2\beta E} - 4e^{-3\beta E} - \cancel{4e^{-4\beta E}})}{(1 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E})^2}$$

$$= \frac{-E^2(e^{-\beta E} + 4e^{-2\beta E} + e^{-3\beta E})}{(1 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E})^2}$$

$$\therefore C_V = \frac{E^2}{k_B T^2}\,\frac{e^{-\beta E} + 4e^{-2\beta E} + e^{-3\beta E}}{(1 + e^{-\beta E} + e^{-2\beta E})^2}$$

Fin!

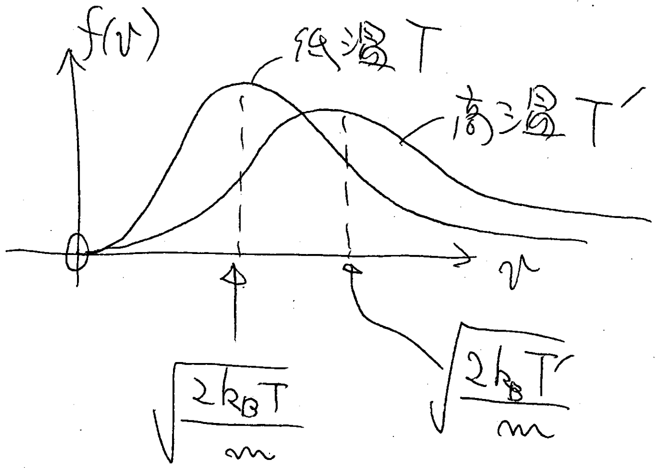
問題3.

$\frac{df(v)}{dv}=0$ となる v

(1) $f(v)$ を v で微分し、~~極大値~~を求めればよい。

答は、$v=\sqrt{\frac{2k_BT}{m}}$ (cf. p.1103)

(2)



(3) $\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \int_0^\infty \frac{1}{2}mv^2 f(v)\,dv$ (重み付き平均の期待値)

と計算すればよい。与えられた公式 $\left(a=\frac{m}{2k_BT}\right)$ を利用せよ。

答は、$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{3}{2}k_BT$

(4) エネルギー等分配則の法則

並進の自由度に対しては1自由度あたり平均 $\frac{1}{2}k_BT$ のエネルギーを持つ。今の場合、並進は x, y, z の3自由度なので $\frac{3}{2}k_BT$ である。(回転、振動についても言及せよ)

(この問題には含まれていないが)

(5). $U = N_A\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{3}{2}N_A k_B T = \frac{3}{2}RT$

(理想気体は運動エネルギーのみ) $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R$

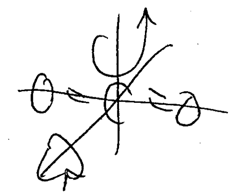
(11)

(6) (3)より、Tが2倍になると、$\langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle$も2倍

mが 〃 になっても 〃 は変わらない。

(7) CO_2 並進 $\frac{3}{2}RT$ $\left(= 3 \times \frac{1}{2} N_A k_B T\right)$

回転 RT $\left(= 2 \times \frac{1}{2} N_A k_B T\right)$



説明は略。図示して説明する必要がある。

問題4. 略 各自で考えよ(cf. 講義ノート.
p. 914 – 915
p. 125 – 126)

問題5.

(1) $q = \sum_n e^{-\beta \varepsilon_n} = \sum_n e^{-\beta (n+\frac{1}{2})h\nu}$

(2) $q = e^{-\beta \cdot \frac{1}{2}h\nu} + e^{-\beta \frac{3}{2}h\nu} + e^{-\beta \frac{5}{2}h\nu} + \cdots$

初項が $e^{-\beta \frac{1}{2}h\nu}$、公比が $e^{-\beta h\nu}$

$$\therefore q = \frac{e^{-\beta \frac{1}{2}h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$ 等比級数の(公式利用)

$$= \frac{e^{\frac{1}{2}\beta h\nu}}{e^{\beta h\nu} - 1}$$ //

(cf. p.903、但し、教科書では"零点準位からエネルギーを測る"としているが、その必要はない)

(3) (a) $N_n = p_n \cdot N$

$p_n = \frac{1}{q} e^{-\beta \varepsilon_n} \cancel{= \frac{e^{\beta h\nu}-1}{e^{\frac{1}{2}\beta h\nu}} \cdot e^{-\beta(n+\frac{1}{2})h\nu}}$

$N_0 = p_0 N$

$\therefore \frac{N_n}{N_0} = \frac{p_n \cancel{N}}{p_0 \cancel{N}} = \frac{\frac{1}{q} e^{-\beta \varepsilon_n}}{\frac{1}{q} e^{-\beta \varepsilon_0}} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_n}}{e^{-\beta \varepsilon_0}}$

$= \frac{e^{-\beta(n+\frac{1}{2})h\nu}}{e^{-\beta \cdot \frac{1}{2} h\nu}}$

$= e^{-\beta n h\nu}$ //

(b) $T \to 0$ は $\beta \to \infty$

$\beta \to \infty$ で $\frac{N_n}{N_0} = e^{-\beta n h\nu} \to 0$ となる.

(c) この結果, $T=0$ では全ての分子が基底状態にあることになる.

$\therefore U(0) = N\varepsilon_0 = N \cdot \frac{1}{2} h\nu = \frac{1}{2} N h\nu$ //

(4) $\ln q \overset{(2)}{=} \ln e^{\frac{1}{2}\beta h\nu} - \ln(e^{\beta h\nu} - 1) = \frac{1}{2}\beta h\nu - \ln(e^{\beta h\nu} - 1)$

$\therefore \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta}\right)_V = \frac{1}{2} h\nu - \frac{h\nu e^{\beta h\nu}}{e^{\beta h\nu} - 1}$

$$\therefore U = U(0) - N\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta}\right)_V$$

$$= \frac{1}{2}Nh\nu - \frac{1}{2}Nh\nu + \frac{Nh\nu e^{\beta h\nu}}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

$$= \frac{Nh\nu e^{\beta h\nu}}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

(5) (4) より

$$U = \frac{Nh\nu}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

$$e^{-\beta h\nu} \simeq 1 - \beta h\nu$$

$$\therefore U \simeq \frac{Nh\nu}{1 - (1 - \beta h\nu)} = \frac{Nh\nu}{\beta h\nu} = \frac{N}{\beta}$$

(6) 略