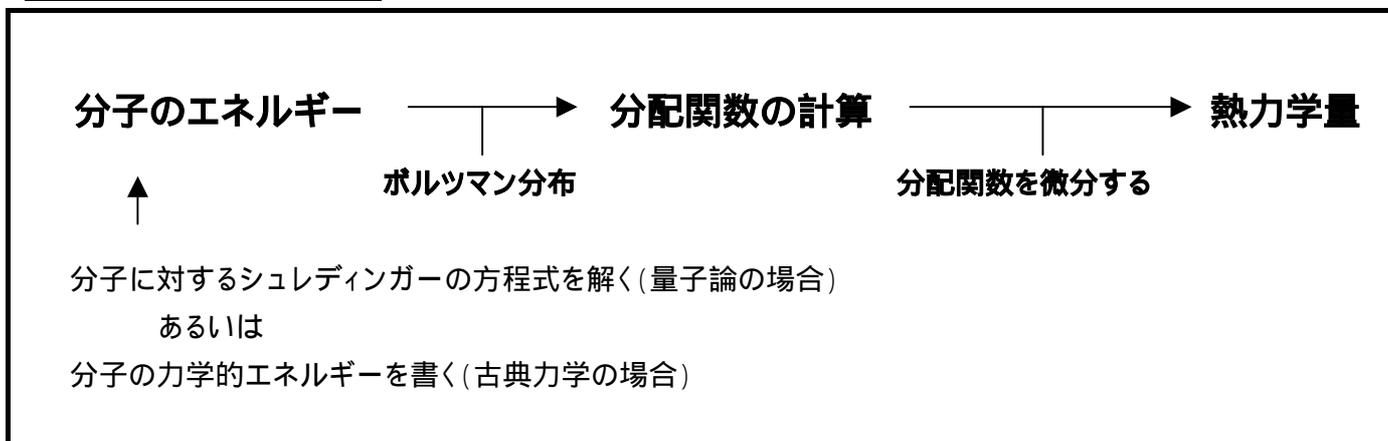


# 化学統計力学まとめ Ver.2003

注意：講義ノートと教科書を見返しながら必ず自力で空欄を埋めるように。

化学統計力学の目的は、分子のエネルギーをもとにして、ある温度、ある体積の分子の集まり(分子から成る体系)の熱力学量を計算する原理を修得することである。すなわち、



といったスキームができていたのである。

上のかこみのうちで、太字で書いていることが、化学統計力学のカバーしているところである。さて、結局半年の間勉強してきて、「一体何か『化学的な』ことを習ったかな？」と思うかもしれない。しかし、例えば、酸素気体の 298 K における内部エネルギーや熱容量、といったようなものはこれまで習ってこなかった。気体の熱力学といえば、これまでは理想気体の内部エネルギーや熱容量どまりであったし、その理想気体の内部エネルギーにしても、分子のエネルギーをもとにして議論したことは、この講義が始まる前には一度もない(いつも状態方程式とか、ピストンのなす『仕事』とかを考えてきた)。2回生までの熱力学では、内部エネルギー、エントロピー、自由エネルギーといった「熱力学量」を議論した時には、必ず「体系全体」を見てきたのであって、「個々の分子のエネルギー・ふるまい」について考えたことは一度もなかった(アトキンス上巻での熱力学の議論)。統計力学を使うと、何と、分子1個のエネルギーをもとに、ある温度・体積での体系の熱力学量がわかるのである。つまり、分子という「ミクロ」から、分子の集まり(体系)という「マクロ」への橋渡しのロジックがあるわけである。これはすごいことだ。例えば、地球上の人間一人一人のふるまいがわかれば、地球全体のふるまいがわかる、といったことにも似ている(実際はそういうことはわからないが(笑))。アボガドロ数は、地球の人口よりはるかに多いから、統計力学はこれより、もっとすごいことをやっているロジックなのかもしれない(?)。

さて、上のかこみに示した通り、はじめに分子のエネルギーを知る必要がある。このために、量子論(すなわち厳密な議論)では分子のシュレディンガーの方程式(電子に対してではなく、分子全体に対しての)を解く必要がある。しかし、これは2回生までに物理化学通論で習った範囲のことでもあるので、詳しくは触れない。簡単に言えば、温度が低くて、分子の質量が小さい時には、分子は「玉」のようなイメージではなくて「波」のような、あるいはもっとくだけていえば「雲」か「かすみ」かのような雰囲気としてとらえなければならなくなる。ちょうど、写真のピントがぼけたように、このかすみの度合いのことを「量子性」とか「波動性」とかいうが、それは、de Broglie 熱的波長

(1)

の長さで判別できる。この波長の長さが、「雲」の空間的な広がり(ピントのぼけぐあい)を表していると考えてもよい。つまり、逆に、温度が高くて、分子の質量が大きいときには、波長はとことん短くなり(ほとんどゼロで)、分子は「雲」ではなくて「玉」と考えてよい(写真のピントがぼけない感じ。シャープな映像)。この状況が、われわれがよく知っている「古典力学(ニュートン大先生のみつけた力学)」の世界である。ニュートン先生の世界では、分子の動きは、ニュートンの方程式

(2)

に従って動く。これは量子論のシュレディンガーの方程式に比べれば、ずいぶん簡単でわかりやすい。なぜなら、このニュートンの方程式の解は、例えば、普段わたしたちが目にする物体の運動の軌跡、そのもののことなのだから。まとめると、

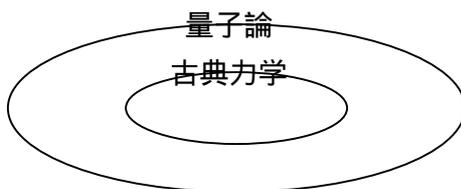
物体(われわれが興味があるのは 物体 = 「分子」 だが)のふるまいは、もともと、

低温、軽い物体(分子)      **量子論**に従うようになる      **シュレディンガー方程式**を解かなければならない  
= 物体は「雲」「かすみ」のようにぼやけてみえる。

高温、重い物体(分子)      **古典力学**に従うようになる      **ニュートン方程式**に従う  
= 物体はそのものの形でみえる。分子は玉のイメージでよい。

ということである。同じ分子でも、温度によって従う原理が違ってくるのである。例えば、水素の分子は温度が10 Kという低温だと量子論に従っているが、300 Kの室温では、古典力学で十分ふるまいを説明できるのである。また極端な話、電子の場合は、大変軽いので、あらゆる温度(何十萬度などという高温を別にすれば)で量子論に従うのである。だからこそ、分子の中の電子のふるまいはすべて量子論で議論してきた(電子は原子核のまわりを惑星のように回っているのではなく、1s, 2s, 2p などの軌道(波動関数)で表される)ことは、大学生の化学徒である諸君の常識になっているはずである。その波動関数と称するものの2乗が、電子「雲」を表していることもまた、すでに習っている。つまり、私のいいかかったことは、何も量子論を使うのは電子だけではないということ、つまり、量子論は物体一般に対して成り立つ原理だということである。極端に言えば、野球のボールだって、多少は「雲」に見えるのである(ただその雲の広がりがほとんどない、というだけのこと)。

量子論と古典力学の関係は、



のようなベン図であらわすことができる。つまり、古典力学は量子論に含まれている、ある特殊な状況(高温・重い物体)に対して成り立つ、量子論の「近似」と考えることもできるのだ。

「分子のエネルギー」を説明しようとして随分長くなってしまったが、もうこゝらあたりでやめようと思う。多分、そう簡単には納得できないような話だと思う。でもその釈然としない後味の悪さみたいなものは、大事にして欲しい。無理に丸呑みしようとはせずに。というのは、もともとそういう疑問がサイエンスの動機になるものだし、それに、世界中の人たちがやっぱり同様に釈然としないと思っているのである(悩んでいるのはあなただけではない)! ぶっちゃけたところ、そもそも、なぜこういうことになっているのか、その理由はわかっていない。しかし、この釈然としなさは、現在、世界の学者がそれを解決しようとして研究している類のものなのである。そういう話は、もし興味があればもっと上級生になったら教えてあげよう。

随分前置きが長くなってしまった。しかし、兎にも角にも、分子のエネルギー(力学的エネルギー)というものを  
 知ることはできる。一番わかりやすいイメージは、講義のはじめの頃に上映した、「水の分子運動のビデオ」であ  
 る。それを思い出してほしい。あそこでは、コンピューターで計算した、水の中の水分子の動きがアニメで示され  
 ていた。個々の水分子のエネルギーはアニメでは「色」で示していたが、いろいろな色が同時に存在し、また  
 次々色が変わっていったことは思い出せるだろう。さて、ここからが統計力学の出番である。

統計力学の基礎原理は、一言でいえる。次の一言に尽きるのだ。

「温度  $T$  で、ある1つの分子(または体系)が  $n$  個のとりうる状態のうちの一つの状態 ( $i$  番目の状態としよう) に  
 ある確率  $p_i$  は、

(3)

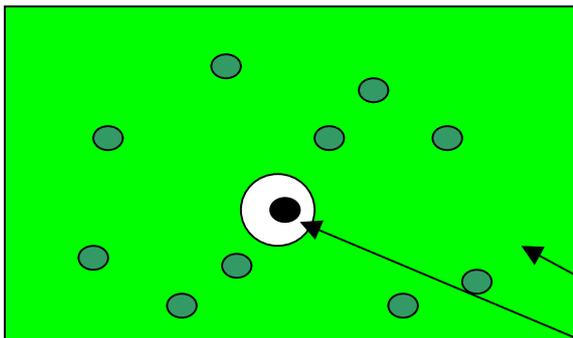
に比例する。ここで、 $n$  個の状態それぞれに対応して、それぞれの分子(または体系)のエネルギーがあり、 $i$  番  
 目の状態のエネルギーは、 $\epsilon_i$  (または  $E_i$ ) である。 $k_B$  は Boltzmann 定数である。」

この一言で終わりである。上の空欄を埋める際には、アトキンスの教科書では、対象が、

分子	であるか
体系(分子から成る体系)	であるかで

分けて考えていた。両者とも同じ類の表式であるが、一応、分けて考えておこう。絵で描けば下のようになる。

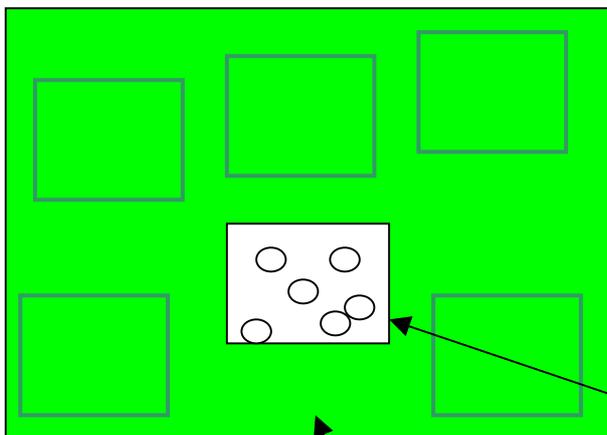
の場合:



箱の中には、 $N$ 個の分子が入っている。分子はお互いに多  
 少(ほんの多少)エネルギーを交換しており、その結果、どの  
 分子の温度も一定に保たれていると考えることができる。注  
 目している分子以外の、箱の中の分子( $(N - 1)$ 個)は、それ  
 ら全体で、一種の恒温槽になっているという考え方もできる。  
 たとえば、箱の中が”おしくらまんじゅう”状態になって  
 いるので、温度が一定に保たれていると考えることができる。

まわりの分子は恒温槽の役割を果たす  
 対象(着目する)分子

の場合:



の場合と同様の議論である。今度は、体系そのものが  
 いっぱい( $N$ 個)集まって、おしくらまんじゅうになってい  
 ると考える。すると、注目している体系以外の( $N - 1$ )個の  
 体系は恒温槽の役割を果たす。これで体系の温度が  $T$  に  
 保たれる。体系自体のおしくらまんじゅうなど、イメージし  
 にくいのが、一応結論の式(Boltzmann 分布)を得るために  
 そういうロジックを立てた、ということである。実際には、分  
 子のたくさん入ったフラスコ(体系)をどっぴりとプールの中  
 に浸けた、と考えてよい。

対象(着目する)体系  
 まわりにある(と考える)体系のコピーは恒温槽の役割を果たす

、どちらの場合も、対象の周りが、温度  $T$  の「熱浴」または「恒温槽」になっている。このおかげで温度が一定になっていると考えてよい。この確率に比例する因子のことを Boltzmann 因子、といった。また、確率  $p_i$  は、比例係数を考えて書くと、

(4)

のように書ける。この比例係数は、確率は足したら1にならなければならないという、「規格化」のためにいるわけである。その比例係数の逆数のことを「分配関数」といった。その定義は、

「分子分配関数」(対象が分子):

(5)

「カノニカル分配関数」(対象が体系):

(6)

となっていたはずである。

なぜ、こういう確率分布ができたかということであるが、対象が分子である場合の議論では、配置の数  $W$

$$W = \sum_{\{n_i\}} \frac{N!}{n_0! n_1! n_2! \dots} e^{-\beta \sum_i n_i \epsilon_i} \quad (7)$$

ここで、 $n_0, n_1, n_2, \dots$  は、全部で  $N$  個の分子のうち、エネルギーが  $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots$  である分子の数。

を考えて、それが最大になるような状況を考えてのあった。その中で、Lagrange の未定乗数法というちょっと変わった算術を使ったりもした。対象が体系である場合にも、同様の議論が成立した。

あとは、すべて「確率・期待値」の計算に尽きるわけである。一番単純でかつ重要な計算をやってみよう。分子1個の平均のエネルギーを計算しよう。「平均の」というのがよくでてくるが、これは「期待値」ということであるので、わかりにくければ、そう読み替えてよい。 $i$  番目の状態の分子のエネルギーが  $\epsilon_i$  で、その確率が  $p_i$  なのだから、当然、その期待値  $\langle \epsilon \rangle$  は(小学生の確率・期待値の問題のレベルで! )、

(8)

と書ける。この平均のエネルギーのことを、熱力学では「内部エネルギー」と呼ぶのだ! 内部エネルギーとは平均の力学的エネルギーのことだったのだ! すなわち、上の空欄で求めたエネルギーは、温度  $T$  での、分子1個あたりの内部エネルギーなのだ。実は、わたしたちがマクロな実験(例えばピストンを圧縮したする実験)で観測する量とは、このような「平均量」「期待値」に他ならないのである。箱全体の内部エネルギー  $U$  は、箱に  $N$  個の分子が入っているのであれば、

(9)

となる。また、分子1個あたりの平均エントロピーは、p.880(14)式より、

(10)

であることもわかる。

統計力学でもう一つ大事な原理があった(さっき一つに尽きるといったけれども、もう一つある)。それは、Boltzmann 大先生の墓石にも刻んである、Boltzmann のエントロピーの式である。

(11)

つまり、この式はエントロピーが、配置の数  $W$  と関係していることを示している。エントロピーは熱力学を習った時には

(12)

のように定義したが、実は、Boltzmann の式のように定義してもそれと等価なのである(その説明も講義でやった)。どちらの定義がわかりやすいかといえば、それは当然 Boltzmann の式の方だろう。

そもそも、配置の数  $W$  とは、講義で説明したように、分子がいろいろなエネルギーをとる配置の数のことだった(ノートを復習せよ)から、一種、エネルギーの値の「ちらばり具合」あるいは「どの程度いろいろな(多様な)エネルギーを分子がとるか、その場合の数」といった風にも考えることができる。その対数がエントロピーに比例している、と、この式は言っているのだ。従って、「エントロピーとは、一種の『乱雑さ』『乱れ具合』を表している」と考えることができよう(あなたもそう思いますか?)。例えば、 $N$  個の分子から成る結晶があったとしよう。もし、この結晶の中で、分子の位置、配向、速度、など、あるゆるパラメーターがすべての分子の対して同じであれば、見た目、分子は結晶中で整然とそろっているであろう。また、すべての分子は同じエネルギーを持つ。その時には、配置の数  $W$  は

(13)

となり、Boltzmann のエントロピーの式によって、エントロピー  $S$  は

(14)

となる。

しかし、もし、結晶の中で、あるパラメーターに分子によって違いが出れば(見た目も整然としなくなってくると思われるが)、配置の数  $W$  は、 $W > 1$  となり、エントロピー  $S$  は 0 より大きくなる。練習問題として、 $N$  個の分子のうち 2 個の分子のみがある異なる一つのエネルギーを持った場合、その  $N$  個の分子から成る体系のエントロピーを計算せよ:

(15)

さて、前者の場合、すなわち、欠陥のない、整然とパラメーターのそろった結晶を「完全結晶」という。絶対零度では、前者のような状況であるので、そのような結晶のエントロピーはゼロとなる。この結論は

(16)

の法則の言っているところである。

以上のように、Boltzmann の式を使えば、エントロピーの意味が大変つかみやすい(少なくとも熱力学で習った時よりはわかりやすい)。

ここまでまとめると、「内部エネルギー  $U$ 」、「エントロピー  $S$ 」に対する理解が、去年に比べてはるかに深まったこ

とに気づくだろう。さて、 $U, S$ とくれば、次は、「自由エネルギー $A$  (Helmholtzの自由エネルギー)」の番である。熱力学で習ったように、Helmholtzの自由エネルギー $A$ の定義は、ある温度 $T$ のとき、 $U$ と $S$ を使って

(17)

と書ける。この式を意味するものを考えてみよう。例えば、熱力学では、体系が「安定」あるいは「平衡」にある、とは、自由エネルギーが「最小」であることなのであった(これを忘れた人は熱力学を復習せよ)。では、「安定」「平衡」であるとき、なぜ「内部エネルギー」が最小であるのでは、だめなのだろうか？なぜ自由エネルギーなどというよくわからないものが最小でなければならないのか？この理由は講義でも説明したがもう一度述べてみよう。

そもそも、内部エネルギーは力学的エネルギー(運動エネルギー + ポテンシャルエネルギー)の平均であった。力学的エネルギーは物体の安定・不安定を議論するのによく使う。例えば、机の上にある花瓶より、床の上に置いた花瓶の方が(日常生活的な意味で)安定である。なぜなら、床の方が低いからポテンシャルエネルギー(位置エネルギー)が低いからだ。また、時速10kmで走ってる物体の方が、時速100kmで走っている物体より“安定”(安全?)だ。これは運動エネルギーが、10kmのときの方が小さいからだ。それならば、安定・不安定の議論は、力学的エネルギーやそれを反映した内部エネルギーを使ってすればいいはずである。では改めて問うが、なぜ自由エネルギーを考えるのか？

それは、物体がたくさん集まった時には、たくさん集まったときにはじめて生じる効果がでてくるためであるためなのだ。つまり1個の物体の安定・不安定を議論することと、 $M$ 個の(多数個の)物体の集まりの安定・不安定を議論することとはちょっと違うのである。例えば、自分の机の上に置いた鉛筆(多分10本ぐらいはあるだろう)を見て欲しい。これらの鉛筆はすべからず、日を追うにつれ『乱雑』に配置してしまうことはわたしたちの経験上よく知っている。『乱雑』に散らばった鉛筆が、日を追うにつれだんだんと“整然”と配置する、などということは自然には起こりそうもない(もちろん自分で片づければ別である)。そういうことが自然に起こるのだったら、掃除などする必要はない。ということは、「多数個の物体は自然に『乱雑』になりやすい」という原理があるようである(ことわざにも言う、「覆水盆に返らず」)。今の場合、鉛筆は散らばっていても整然と並んでいても、いずれも同じ高さの机の上にあって、かつ止まっている。つまり、どの鉛筆のポテンシャルエネルギー(位置エネルギー)も同じで、かつ、運動エネルギーも同じ(いずれもゼロ)である。つまり、散らばっていても整然としていても、10本の鉛筆の力学的なエネルギーは共に同じである。しかし、2つの状態で、「エントロピー」が違うではないか！エントロピーが『乱雑さ』の尺度であることは上で述べた。散らばっている状態での10本の鉛筆(これ全体を体系と考えよう)のエントロピーは大きく、整然としている状態でのエントロピーはそれに比べて小さい。このエントロピーに“- $T$ ”を掛ければ、上の自由エネルギーの定義式の第2項になるが、そうすると、この第2項(- $TS$ )は、乱雑であるほど小さく(より負に)、整然としているほど値が大きくなる(よりゼロに近く)なる。 $A$ の定義式をもう一度見直せば、同じ内部エネルギーを持っていても、このように散らばり具合(乱雑さ)で、 $A$ の値の大小が変化するのである。同じ内部エネルギーを持っていても、より乱雑な方が $A$ が小さくなる、つまり、より低いエネルギーを持つのである。従って「安定(=エネルギーは低いほど安定)」になるのである。これでわかっただろうか？

つまり、自由エネルギーとは「乱雑さ」の効果、「エントロピー」の効果を加味したエネルギーなのである。もちろん、安定であるためには内部エネルギー $U$ が低いにこしたことはないが、それだけではなく、エントロピーが大きい(乱雑)であることもまた、有利に働くのである。乱雑だとか整然としているだとかいうことは、物体が多数個あつまってはじめて現れる性質である(1個だけだと、乱雑も整然もない)。実際の分子から成る体系(例えば1molの酸素気体)でも、この鉛筆と同じようなことが起こっているのである。上の話で、「鉛筆」を「分子」に、「10本」を「アボガドロ数」に替えて、さらに、「高さで議論したポテンシャルエネルギー」の代わりに「分子間力によるポテンシャルエネルギー」を、「止まっている」代わりに「動き回っている」状況を当てはめればよい。

ところで、分配関数とこの Helmholtz の自由エネルギーの間には

分子分配関数の場合： (18)

カノニカル分配関数の場合： (19)

のような関係があった。分配関数の定義は、前にも書いたが

分子分配関数： (20)

カノニカル分配関数： (21)

であり、分子(または体系)のエネルギーが与えられれば、この式の通り、総和を求めれば計算できる。分配関数は、熱力学量の情報の宝庫であり、分配関数をいろいろ微分することによって、各種の熱力学量が得られる。例えば、内部エネルギーは、

分子分配関数から： (22)

カノニカル分配関数から： (23)

であり、エントロピーは

分子分配関数から： (24)

カノニカル分配関数から： (25)

という式で得られる。

次に、このようなストーリーの応用として、分子の自由度と内部エネルギー、熱容量の話をもとめておこう。まず、分子の自由度とは何であっただろうか？

自由度とは、 (26)

並進、振動、回転のうち、分子の振動は、実験的には \_\_\_\_\_ (27) \_\_\_\_\_ スペクトル・ \_\_\_\_\_ (28) \_\_\_\_\_ スペクトルのような手段で観測にかかる。さて、分子のいろいろな運動、すなわち、「並進」「回転」「振動」について自由度は1分子あたりいくつずつあったらうか？下表(29)を埋めよ。

	並進	回転	振動
単原子分子(例: Ar 原子)			
2原子分子(例: O <sub>2</sub> 原子)			
直線型多原子分子 (n原子分子) 例: CO <sub>2</sub>			
非直線型多原子分子 (n原子分子) 例: H <sub>2</sub> O			

さらに、それぞれ1自由度あたりの平均のエネルギー(すなわち内部エネルギー)は、温度  $T$  でいくらになっていたか？下表(30)を埋めよ。

並進	(古典極限)	
回転	(古典極限)	
振動	(古典極限)	(量子論)

3つの運動の形態のうち、並進運動に関しては、古典極限で考えてよい。なぜなら、並進運動のエネルギー準位(シュレディンガー方程式を解いて得られる)の間隔は狭く、ほとんど連続とみなせるから(間隔は約

\_\_\_\_\_ (31) \_\_\_\_\_ Jmol<sup>-1</sup> の程度)である。また大抵の場合、回転運動も古典極限で考えてよい。この場合も、回転のエネ

ルギー準位間隔が狭いから連続とみなせるからである(間隔は約 (32)  $\text{kJmol}^{-1}$  の程度)。振動はエネルギー準位間隔が一番広く、約 (33)  $\text{kJmol}^{-1}$  の程度である。場合によって量子論による取り扱いが必要になる。しかし、その古典極限(十分高温で分子が重い場合)には、1自由度あたり (34) の平均エネルギーを持っている。これはちょうど、並進、回転の平均エネルギーのちょうど倍になっていることは興味深い。

具体例としては、例えば、水蒸気1molの内部エネルギーは、この表を用いて

(35)

と計算できる。また、定積熱容量  $C_V$  は

(36)

のような内部エネルギーとの関係を使って、容易に、水蒸気1molに対しては

(37)

と計算される。

3つの運動と電子のエネルギー準位の概略を示した図をもう一度見よ(講義ノート)。絶対零度から温度を少しずつ上げてゆくと、エネルギー準位の間隔が密なものから次第に満たされてゆく。すなわち、並進、回転、振動、電子、の順番で励起エネルギー準位まで分布が生じるようになる。電子について励起状態の分布を生じさせるには温度を分子が分解する以上にまで上げる必要がある(なぜならエネルギー準位の間隔が非常に広い)。だからそれは実際上は不可能である。

最後に、気体分子運動論についてまとめておく。この場合も、Boltzmann 分布の原理さえわかっているならば、なんら新しいことはない。気体(理想気体)は分子の運動エネルギーは、分子の質量が  $m$  で、速さが  $v$  であれば

(38)

とかける。気体では、ポテンシャルエネルギーは無視できる(分子間力が無視できる)ので、これが分子の(力学的)エネルギーである。すると、例えば、 $x$  方向の運動に関して、

(39)

$$f(v_x) =$$

のような分布が存在することになる。これは統計力学の基本原則だと述べた Boltzmann 分布のある形そのものである(分子のエネルギーが  $(1/2)mv^2$  である場合の式に過ぎない)。この確率分布を特に、Maxwell-Boltzmann 分布という。 $y$  方向、 $z$  方向についても同様である。

また、速さ  $v$  についての(確率)分布は、このMB分布をもとにヤコビアンを使った変数変換で得られるが、簡単に結論だけを書けば、

(40)

$$f(v) =$$

のようになる。この確率分布を用いれば、平均の2乗速さ、などをやはり期待値の問題として計算することができる。事例は最後の演習問題で示そう。

## 理解のための復習課題

注意: 必要に応じて、以前の科目のノートや教科書を参照して、自分自身で課題をこなすこと。

### 課題1. (熱力学の簡単な復習)

熱力学の3法則、内部エネルギー、エンタルピー、自由エネルギー (Helmholtz, Gibbs)、エントロピーの概念を見直せ。その後、以下の課題に取り組み。

- (1) 熱力学第一法則は何をいわんとする法則か。
- (2) 定積条件下での発熱(吸熱)量は内部エネルギー変化に相当することを、熱力学第一法則を用いて式で示せ。
- (3) 定圧条件下での発熱(吸熱)量はエンタルピー変化に相当することを、熱力学第一法則とエンタルピーの定義を用いて式で示せ。
- (4) エンタルピーを用いることの便利さを、(2)(3)をもとに考えよ。(ヒント: たいいていの実験は大気圧下での定圧条件で行われる。また、化学便覧等のデータベースでは、例えば、物質の融解熱は“ $\Delta H_m$ ”のように、「エンタルピー変化」として表示してある。)
- (5) 自由エネルギーの定義(Helmholtz, Gibbs)を述べた後、それぞれどのような場合に使い分けられるかを述べよ(ヒント: 定積条件、定圧条件)。
- (6) 平衡とは自由エネルギーがどういう状況にあるといえる状態か述べよ。
- (7) 自由エネルギーはエネルギーの一種であるが、平衡を議論する上では、なぜ平衡と内部エネルギーやまたはエンタルピーではなくて、平衡と自由エネルギーの関係を第一に考えるのか、理由を考えよ。そもそも自由エネルギーはどのような物理的意味あいがあると考えられるか。
- (8) 平衡定数と自由エネルギー変化との関係を述べよ。その関係を何の式というか。

### 課題2. (量子論の簡単な復習)

ミクロな空間にあるミクロな粒子(電子や小さい原子・分子)は古典力学の法則(ニュートン力学)に従わずに、量子力学の原理で表される挙動を示すことが知られている。

- (1) 粒子が量子力学の原理に従う場合、その挙動は一言で言うと、“波”ないしは“波動”の性質をもつ。その度合いは、de Broglieの熱的波長で簡単に見ることができる。de Broglieの熱的波長の式を書き、質量が小さくなったり、温度が低い場合にこの波長が長くなること、すなわち、“波”としての性質がより際立ってくることを確かめよ。
- (2) 池の水面に石ころを上から落とすと、落ちた地点から、波が同心円状に広がる。さらにもう一箇所に石を落としても同様に同心円状に波が広がるが、これら二つの波が出会うと、波の強めあいと弱めあい、すなわち“干渉”という現象が発生する。これは波の性質の最も際立った特徴である。例えば、池の水面に赤インクを一滴落とすと、インクはやはり落ちた地点から円状に広がってゆく。また別の一点にインクをたらしても同じように円状に広がってゆく。しかし、二つの地点から広がったインクの“雲”が出会っても、インクの濃度の“打ち消しあい”のようなことは起こらない(インクの濃度は単純にそれらの和になる)。すなわち、インクの場合には“干渉”性がない。これらの事実を再確認せよ。
- (3) 粒子の波としての挙動(定常波(定常波とは時間変化のない定常状態にある波のことをいう)の挙動)は、量子力学では、シュレディンガーの方程式で表される。シュレディンガーの方程式に現れる“ハミルトニアン”とは、もともとはその粒子の力学的エネルギーである。力学的エネルギーとは  エネルギーと  エ

エネルギーの和であり、古典力学の場合は、前者は運動量  $p$  を用いて、と表すことができる。量子力学のハミルトニアン(シュレディンガーの方程式に現れるハミルトニアン)はその  $p$  を と置き換えたものである。ここに虚数単位  $i$  が現れるが、虚数単位が現れるということが、波動性のエッセンスとなっている。例えば、 $e^{ix} = \cos x + i \sin x$  なる公式に注意したい(波は  $\sin$ ,  $\cos$  の三角関数で表されるが、三角関数は虚数単位を伴う指数関数と同等)。シュレディンガーの方程式の解は、一つは波動関数(固有関数)、もう一つはエネルギー(準位)(または固有エネルギー)である。固有関数、固有エネルギーは線型代数学でいう「固有ベクトル」「固有値」と等価(数学的に)である。エネルギーの値が、飛び飛びの値になること(不連続な値しか許されない)ということが、量子論の重要な結論である。古典力学ではエネルギーの値に不連続さはない。これらの事実を教科書・ノートを見ながら再確認せよ。

(4) 1次元の箱の中にある粒子に対して、シュレディンガーの方程式を解け。さらにそのエネルギー準位がアトキンス(下巻) p. 629 の根拠 19.4 の中にある式であることを確認せよ。

さらに、箱の一辺の長さが無限大に長くなると、エネルギー準位間の間隔がゼロになる、すなわち、エネルギーの値が連続になりうることを示せ。これは古典力学が成り立つ状況である。つまり、ミクロな粒子といっても狭い空間(ミクロな空間)に閉じ込めるようなことをしなければ、古典力学に従うのである。

(5) 同様に、2次元の箱の中の粒子、3次元の箱の中にある粒子についてシュレディンガーの方程式を解け。

(6) 調和振動子(単振動する物体)に対してシュレディンガーの方程式を解く手順を復習せよ(必ずしも独力で解けなくてもよい)。エネルギー準位が、 $\epsilon_\nu = (\nu + \frac{1}{2})\hbar\omega$  となることを確かめよ。 $\nu = 0$  の振動を特に、零点振動、そのエネルギーを零点エネルギーという。

### 課題3.(振動スペクトルの復習)

(1) 赤外吸収スペクトル、ラマン散乱スペクトルとは何を観測したものなのか、復習せよ。

(2) 基準振動について復習せよ。

(3) 赤外活性・ラマン活性について復習せよ。

(4) 分子の振動のエネルギー準位もまた、シュレディンガー方程式の解(この場合は分子に対する)である。このことを対応する教科書の記述を通じて確認せよ。

## 演習問題

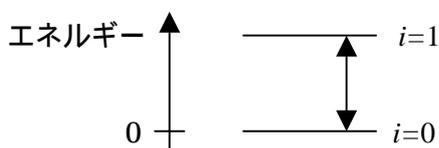
注意: 答を見る前に、必ず自力で解いてみる。答は、

<http://www.chem.nara-wu.ac.jp/~kinugawa/>

の“化学統計力学の受講者の皆さんへ”のコーナーに掲載。

### 問題1.[基本問題:分子分配関数と分子の平均量]

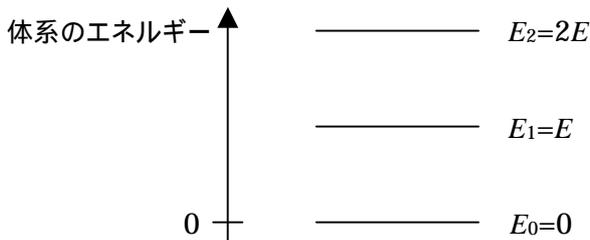
分子が  $N$  個集まった体系(箱)がある。温度は  $T$  に保たれているとする。分子は、下図に示すような2つのエネルギー準位を持っており、その間隔は  $\epsilon$  であるとする。



- (1) 分子分配関数を書け。
- (2) 各分子がこの温度で各エネルギー準位にある確率  $p_0, p_1$  を求めよ。下の準位(基底状態)にある分子数と上の準位(励起状態)にある分子数を求めよ。
- (3) 体系の内部エネルギーを求めよ。
- (4) 体系のエントロピーを求めよ。
- (5) (3)(4)より、体系の Helmholtz 自由エネルギーを求めよ。それが、(1)の対数から求めた値と一致するか確かめよ。
- (6) 体系の定積熱容量を求めよ。
- (7) 温度を上げると、基底および励起準位にある分子数はそのように変化するかを考えよ。例えば、高温極限(無限大の高温)の場合、絶対零度の場合それぞれどうか。
- (8) もし、このモデルでエネルギー準位の間隔が  $k_B T$  の程度の大きさ(ただし、 $T=300[\text{K}]$ とする)であったとすると、それは現実に存在する分子では、何の自由度のエネルギー準位に相当すると考えられるか。また、 $= k_B T$  の場合の  $p_0, p_1$  と体系の内部エネルギーを求めよ。
- (9) このモデルは非現実的である。現実に存在する分子を表すためには、このモデルをどのように改変すればよいか述べよ。

問題2 . [基本問題:カノニカル分配関数と体系の平均量]

$N$ 個の分子の入った箱が温度  $T$  で熱平衡にある。この体系(箱)の全エネルギーは3つの値をとることができるとする。その3つのエネルギー準位が下図のようであるとき、問題1に似た以下の問いに答えよ。



- (1) カノニカル分配関数を書け。
- (2) 体系がこの温度で各エネルギー準位にある確率  $p_0, p_1, p_2$  を求めよ。一番下の準位(基底状態)にある分子数とそれ以外の準位(励起状態)にある分子数を求めよ。
- (3) 体系の内部エネルギーを求めよ。
- (4) 体系のエントロピーを求めよ。
- (5) (3)(4)より、体系の Helmholtz 自由エネルギーを求めよ。それが、(1)の対数から求めた値と一致するか確かめよ。
- (6) 体系の定積熱容量を求めよ。

問題3 . [過去の試験問題: MB 則]

気体分子の並進運動の速さの分布は、Maxwell-Boltzmann 分布則

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$$

で表される。ここで、 $m$  は分子の質量、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。 $f(v)$  は、全分子数のうち、速さが  $v$  である分子数の割合を表している。このとき下の各問に答えよ。必要ならば、公式

$$\int_0^{\infty} x^4 \exp(-ax^2) dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{8a^{\frac{5}{2}}},$$

を使ってよい。

- (1) ある温度では分子の速さは0から無限大まで分布しているが、どの速さの分子が最も多いか、計算によって求めよ。
- (2)  $v$ を横軸に、 $f(v)$ を縦軸にとって、低温の場合と高温の場合のそれぞれの分布曲線の概形を、同じグラフ上にその違いがわかるように描け。
- (3) 上の分布則を用いて、分子の平均の並進運動エネルギーを計算せよ。
- (4) (3)の結果は何という法則の結果といえるか。また、この法則を説明せよ。
- (5) (3)より、理想気体 1 mol の内部エネルギー  $U$  と定積熱容量  $C_v$  を求めよ (アボガドロ数  $N_A$ , 気体定数  $R$ )。
- (6) 絶対温度が2倍になった場合、分子の平均の運動エネルギーは何倍になるか。一方分子の質量  $m$  が2倍になった場合、分子の平均の運動エネルギーは何倍になるか。
- (7) 一般の多原子分子は並進以外の運動の自由度をも持つ。例えば、二酸化炭素分子の並進および回転の平均の運動エネルギーは1 mol あたりそれぞれいくらになることが知られているか、それぞれの自由度を説明しつつ述べよ (積分計算で示す必要はない)。

問題4 . [過去の試験問題: 絶対エントロピーと第3法則]

熱力学第3法則を Boltzmann の公式 " $S = k_B \log W$ " を使って説明せよ。

問題5 . [過去の試験問題]

$N$  個の調和振動をする単原子分子が温度  $T$  で箱の中に入っている。これはアルゴンの結晶のモデルであるとも考えることもできる (アルゴン原子は結晶中では平衡点のまわりに振動している)。この分子には振動の自由度しかないものとする。このとき以下の問に答えよ。

なお、調和振動子 (単振動をする物体) のエネルギー準位は、シュレディンガー方程式の解として

$$\varepsilon_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

で与えられることが知られている ( $h$  はプランク定数、 $\nu$  は振動数)。縮退はない。

- (1) 分子分配関数  $q$  を調和振動子のエネルギー準位  $\varepsilon_n$  を用いて書け。なお、 $\beta = \frac{1}{k_B T}$  (但し、 $k_B$  はボルツマン定数) とせよ。
- (2) (1) の分子分配関数  $q$  は無限等比級数である。等比級数の公式を用いて  $q$  を計算せよ。  
(ヒント: 初項  $a$ 、公比  $r$  の無限等比級数の和  $S$  は、 $S = \frac{a}{1-r}$  である。)
- (3) (a)  $n$  番目の準位を占める分子数  $N_n$  の、基底状態 ( $n = 0$ ) を占める分子数  $N_0$  に対する比を示せ。  
(b) さらに、この比が絶対零度ではゼロになることを示せ (すなわち、絶対零度では分子の状態は基底状態しかとりえない)。

(c) その結果、絶対零度での内部エネルギー  $U(0)$  はいくらになるか？

(4) 一般の温度での体系の内部エネルギーを求めよ。なお、必要ならば公式

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

を用いてよい。

(5) 温度が十分高い場合(古典極限)の体系の内部エネルギーは、近似的に  $\frac{N}{\beta}$  である。これを(4)の

結果を近似することによって導出せよ。計算の過程を示せ。

(ヒント: 温度が十分高い場合は、調和振動子のエネルギー準位の間隔  $h\nu$  に比べて、 $k_B T$  がはるかに大きい。このとき、 $\beta h\nu \ll 1$  であるから、(4)の結果に表れる指数関数を1次までの展開式で表すことができる( $x \ll 1$ ならば、 $e^x \approx 1+x$ )。)

(6) (5)の結果は「エネルギー等分配の法則(均分定理)」の予言する結論である。この法則をこの体系に限らず、一般に説明せよ。さらに、一般のM原子分子(直線型・非直線型)の並進・回転・振動の自由度を説明し、それらとこの法則との関連について説明せよ。

#### 問題6.[過去の試験問題]

分子式ABで表される2原子分子がN個集まった分子性結晶を考える。温度はTに保たれているとする。この結晶では分子は例えば下図に示すように配列することがある。すなわち、個々の分子には、下図で左から右に“AB”となる配向と“BA”となる配向の、2通りの並び方(状態)の可能性がある。この分子は強い極性を持っているために配向によって分子のエネルギーに違いが生じ、“AB”型の配向では分子のエネルギーは0、“BA”型の配向では分子のエネルギーは  $\varepsilon (> 0)$  であることがわかっている。なお、分子の状態はほかの分子の状態によって影響を受けない(分子は独立である)とする。

このとき以下の各問に答えよ。なお、解答は  $\beta$  ( $\equiv \frac{1}{k_B T}$ , ここで  $k_B$  は Boltzmann 定数)を用いて答えよ。

計算が必要な問題は、計算過程も答案に示すこと。なお、もし必要ならば末尾に掲げた公式を使用してかまわない。

AB	AB	AB	BA	BA	AB
AB	BA	AB	AB	BA	BA
AB	AB	BA	AB	BA	AB
AB	AB	AB	AB	AB	AB

図. 物質ABの結晶中のある分子配置の模式図.

(1) この物質に限らず、分子のエネルギーに対する Boltzmann 分布一般について説明せよ。

(2) この物質の (a) 分子分配関数、(b) 体系の内部エネルギー、(c) 体系のエントロピーを計算せよ。

- (3) 温度を無限に高くしても、“BA”型配向の分子が全体の半数を超えることはない。この理由を式を使って説明せよ。但し、この物質はどれだけ高温でも相転移を起こさず結晶のままであると仮定せよ。
- (4) (2)の結果を用いて、絶対零度での体系のエントロピーを求めよ。
- (5) 絶対零度で“AB”型配向、“BA”型配向にある分子の数をそれぞれ求めよ。
- (6) (5)の結論をもとに、絶対零度において、配置の数  $W$  と体系の絶対エントロピー  $S$  を求めよ。また、そのようにして求めた  $S$  は、(4)の結果と一致しているか。
- (7) (5)と(6)の結論を用いて、熱力学第3法則とともにこの結晶の状況を説明せよ。

公式群:

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

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + Nk_B \ln q$$

問題7.

体積  $V$  の箱の中に分子質量  $m$  の単原子気体Aをつめて温度を  $T$  に保った。箱の中には分子が  $N$  個入っているとせよ。単原子気体のカノニカル分配関数は、

$$Q = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}}$$

と与えられる。ここで、 $h$  は Planck 定数、 $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$  である ( $k_B$  は Boltzmann 定数)。このとき以下の問いに答えよ。なお、解答は  $\beta$  を使って答えてよい。計算の過程も省かずに記せ。また、必要に応じて教科書の公式群や熱力学の関係式を使ってよい。

- (1) カノニカル分配関数  $Q$  より、体系の Helmholtz の自由エネルギー  $A$  (すなわち温度  $T$ 、体積  $V$  の単原子気体の Helmholtz の自由エネルギー) を求めよ。なお、 $\ln N! \cong N \ln N - N$  を使え。
- (2) (1)で得られた Helmholtz の自由エネルギーから熱力学関係式を使って体系の圧力  $P$  を導け。その結果は  $P = \frac{Nk_B T}{V}$  となる。すなわち気体の状態方程式が得られる。
- (3) エネルギー等分配の法則によると、この体系の内部エネルギーはいくらであることが知られているか(計算で示す必要はない)。また、もしこの気体が2原子分子気体であった場合には、内部エネルギーはいくらになるかを、分子の自由度とエネルギー等分配の法則を説明しながら述べよ。

問題8.(問題7の類題)

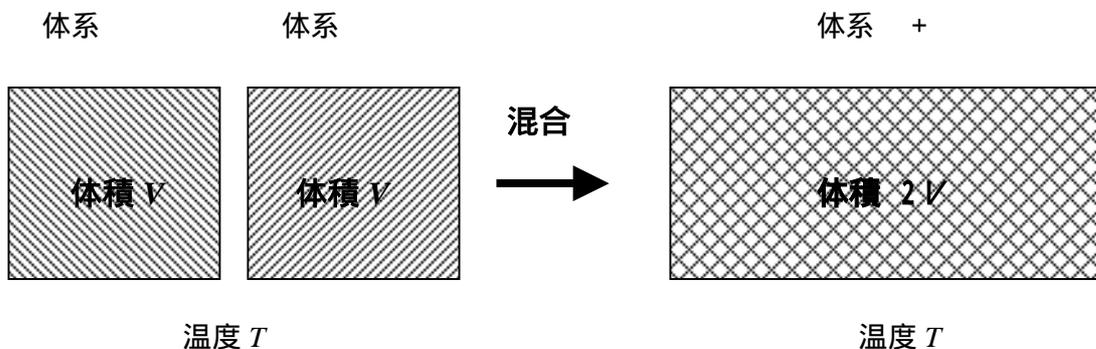
体積  $V$  の箱の中に分子質量  $m$  の単原子気体Aをつめて温度を  $T$  に保った。箱の中には分子が  $N$  個入っているとせよ。この体系を「体系」と呼ぶことにする。単原子気体のカノニカル分配関数は、

$$Q = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}}$$

と与えられる。ここで、 $h$  は Planck 定数、 $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$  である ( $k_B$  は Boltzmann 定数)。このとき以下の問いに答えよ。なお、解答は  $\beta$  を使って答えてよい。計算の過程も省かずに記せ。また、必要に応じて教科書の公式群や熱力学の関係式を使ってよい。

- (1) カノニカル分配関数  $Q$  より、体系の Helmholtz の自由エネルギー  $A$  (すなわち温度  $T$ 、体積  $V$  の単原子気体の Helmholtz の自由エネルギー) を求めよ。
- (2) 体系のエントロピー  $S$  を求めよ。
- (3) 体系の内部エネルギー  $U$  を求めよ。(ヒント: 絶対零度での内部エネルギーへの寄与は0である)。
- (4) 体系の圧力が  $P = \frac{Nk_B T}{V}$  となること、すなわち気体の状態方程式を導出せよ。

次に、もう一つ同じ大きさの箱を持ってきて、その中に分子質量が  $m'$  の別の単原子気体Bを封入し、やはり温度を  $T$  に保った。この中にはやはり分子  $N$  個が入っている。この体系を「体系」と呼ぶ。次に、体系と体系をつなげ、お互いに気体が自由に行き来できるように箱の隔壁を取り除いた(下図参照)。気体AとBが十分に混じりあった状態で温度を  $T$  に保った。このとき、次の問いに答えよ。



- (5) 混合前の体系と体系の合計(全体系)の Helmholtz の自由エネルギー  $A_I + A_{II}$  はいくらか。
- (6) 結合した「全体系 +」(混合後の状態)の Helmholtz の自由エネルギー  $A_{I+II}$  はいくらになるか。  
(ヒント: 気体A, Bはそれぞれお互いに邪魔されずに体積  $2V$  の空間を占めること、全体系の自由エネルギーは気体A, Bの自由エネルギーの和であることに注意せよ)。
- (7) (5)、(6)より、全体系の Helmholtz の自由エネルギー、内部エネルギー、エントロピーのそれぞれの混合に伴う変化量  $\Delta A$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta S$  はいくらであるか。また、この結果をもとに、このような気体の混合過程が不可逆の自発的变化であることを詳しく説明せよ。

### 問題9.(問題6の類題)

分子式 $AB$ で表される2原子分子が $N$ 個集まった分子性結晶を考える。温度は $T$ に保たれているとする。この結晶では分子は例えば問題6の図に示すように配列することがある。すなわち、個々の分子には、下図で左から右に“ $AB$ ”となる配向と“ $BA$ ”となる配向の、2通りの並び方(状態)の可能性がある。この問題の場合は問題6と異なり、分子は配向によってエネルギーが異ならず、“ $AB$ ”型の配向も“ $BA$ ”型の配向も、ともに分子のエネルギー値は同じであることがわかっている。なお、分子の状態はほかの分子の状態によって影響を受けない(分子は独立である)とする。

(1) この物質は、絶対零度でも絶対エントロピーはゼロにならない。その事実を、残余エントロピーを計算することによって示せ。

(2) もし、分子が“ $AB$ ”“ $BA$ ”型の配向以外にあと2通り(すなわち計4通り)の同じエネルギーの配向をとれるとすると、その場合この物質の残余エントロピーはいくらになるか。