物理化学 B　　第 1 回小テスト　　学籍番号　　氏名　解答例

以下の**問 1** および**問 2** に解答せよ。ただし、アボガドロ数 $N_A = 6.02 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$、ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{JK^{-1}}$ とし、有効数字 3 桁で単位も含めて解答すること。

**問 1**．ボルツマン分布に従う二準位系を考える。

① 8.00 mol の分子のうち、L 状態が 6.00 mol、H 状態が 2.00 mol となるように分布させる配置の重みの自然対数 ln W、ならびに（第 3 法則）エントロピーの値 S を計算せよ。

② L 状態に比べて H 状態の 1 分子あたりのエネルギーが $\Delta E = 3.06 \times 10^{-21}$ [J] だけ大きいとして、①の分布となるときの分配関数 q の値ならびに温度 T を求めよ。

① $\ln W \approx N \ln N - n_0 \ln n_0 - n_1 \ln n_1$

$= (8.00 \times 6.02 \times 10^{23}) \times \ln(8.00 \times 6.02 \times 10^{23})$

$-(6.00 \times 6.02 \times 10^{23}) \times \ln(6.00 \times 6.02 \times 10^{23})$

$-(2.00 \times 6.02 \times 10^{23}) \times \ln(2.00 \times 6.02 \times 10^{23})$

$= \mathbf{2.71 \times 10^{24}}$

$S = k_B \ln W = 1.38 \times 10^{-23}\mathrm{JK^{-1}} \times 2.71 \times 10^{24} = \mathbf{37.4\ JK^{-1}}$

② $\frac{N_L}{N} = \frac{1}{q}$ より $q = \frac{N}{N_L} = \frac{8.00\ \mathrm{mol}}{6.00\ \mathrm{mol}} = \mathbf{1.33}$

$q = 1 + e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ より $-\frac{\Delta E}{kT} = \ln(q-1) = \ln 0.33$

$\therefore\ T = -\frac{\Delta E}{k \ln 0.33} = -\frac{3.06 \times 10^{-21}\mathrm{J}}{1.38 \times 10^{-23}\mathrm{JK^{-1}} \times \ln 0.33} = \mathbf{200\ K}$

**問 2**．A と B が化学平衡にあり、A および B の最安定エネルギーの差が $\Delta E = -3.74\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$ である（B の方が安定である）とする。300 K において、A および B の分配関数がそれぞれ $q_A = 2.12$, $q_B = 1.42$ であるとすると、この反応の 300 K における平衡定数 K = [B] / [A] はいくらになるか？

$$\mathrm{K} = \frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{A}]} = \frac{q_B}{q_A} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} = \frac{1.42}{2.12} \exp\left[-\frac{-3.74 \times 10^{3}\mathrm{Jmol^{-1}}}{8.31\mathrm{Jmol^{-1}K^{-1}} \times 300\mathrm{K}}\right] = \mathbf{3.00}$$