

復習問題3

問1. (1) 3 個の玉を、1, 1, 1 のような分布にする配置の重みを計算せよ。

(2) 10 個の玉を、2, 3, 0, 1, 3, 1, 0 のような分布にする配置の重みを計算せよ。

(3) 3.00 mol の分子を、1.00 mol と 2.00 mol の二つに分布させる配置の重みの自然対数を計算せよ。

問2. 問1の (1)~(3) ような配置の(第 3 法則)エントロピーの値をそれぞれ求めよ。

問3. (1) エネルギー $E = 0$ および ε の二準位(L と H)の系において、 N 個の分子が T [K] でボルツマン分布に従うとき、この系の分配関数 q を求めるとともに、 $\varepsilon = 2.76 \times 10^{-21}$ [J], $T = 100$ [K], $N = 6.02 \times 10^{23}$ [個] として、それぞれの準位の占有数 n_L, n_H の具体的な数値を求めよ。

(2) このような二準位系において、Hの占有数がLのちょうど半分になる温度 $T_{0.5}$ 、および同数になる温度 $T_{1.0}$ を求めよ。

問4. (発展問題) エネルギー $E = 0, \varepsilon, \text{ および } 1.5\varepsilon$ の三準位(L, M, および H)の系において、 N 個の分子が T [K] でボルツマン分布に従うとき、この系の分配関数 q を求めるとともに、 $\varepsilon = 1.38 \times 10^{-21}$ [J], $T = 100$ [K], $N = 6.02 \times 10^{23}$ [個] として、それぞれの準位の占有数 n_L, n_M, n_H の具体的な数値を求めよ。

問5. (1) 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 $\Delta E = 5.74$ [kJ mol⁻¹] である(A 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 $q_A = 1.05, q_B = 1.10$ であるとする、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？

(2) 同様の系で、 $\Delta E = -8.31$ [kJ mol⁻¹](B の方が安定)、 $q_A = 1.02, q_B = 1.05$ の場合の平衡定数 $K = [B] / [A]$ はいくらになるか？

復習問題3 解答例

問1. (1) 3個の玉を、1, 1, 1 のような分布にする配置の重みを計算せよ。

$$W = \frac{3!}{1! 1! 1!} = \frac{3 \times 2 \times 1}{1 \times 1 \times 1} = \underline{\underline{6}}$$

(2) 10個の玉を、2, 3, 0, 1, 3, 1, 0 のような分布にする配置の重みを計算せよ。

$$W = \frac{10!}{2! 3! 0! 1! 3! 1! 0!} = \frac{10 \times 9 \times 8 \times 7 \times 6 \times 5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1}{(2 \times 1) \times (3 \times 2 \times 1) \times 1 \times 1 \times (3 \times 2 \times 1) \times 1 \times 1}$$

$$= \underline{\underline{50400}}$$

(3) 3.00 mol の分子を、1.00 mol と 2.00 mol の二つに分布させる配置の重みの自然対数を計算せよ。

$$\ln W = N \ln N - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2$$

$$= (3.00 \times 6.02 \times 10^{23}) \ln (3.00 \times 6.02 \times 10^{23}) - (1.00 \times 6.02 \times 10^{23}) \ln (1.00 \times 6.02 \times 10^{23})$$

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

$$= \underline{\underline{1.15 \times 10^{24}}}$$

問2. 問1の (1)~(3) ような配置の(第3法則)エントロピーの値をそれぞれ求めよ。

$$(1) S = k \ln W = 1.38 \times 10^{-23} \times \ln 6 = \underline{\underline{2.47 \times 10^{-23} \text{ [JK}^{-1}\text{]}}}$$

$$(2) S = k \ln W = 1.38 \times 10^{-23} \times \ln 50400 = \underline{\underline{1.49 \times 10^{-22} \text{ [JK}^{-1}\text{]}}}$$

$$(3) S = k \ln W = 1.38 \times 10^{-23} \times 1.15 \times 10^{24} = \underline{\underline{15.9 \text{ [JK}^{-1}\text{]}}}$$

問3. (1) エネルギー $E=0$ および ε の二準位(LとH)の系において、 N 個の分子が T [K] でボルツマン分布に従うとき、この系の分配関数 q を求めるとともに、 $\varepsilon = 2.76 \times 10^{-21}$ [J], $T = 100$ [K], $N = 6.02 \times 10^{23}$ [個] として、それぞれの準位の占有数 n_L, n_H の具体的な数値を求めよ。

$$q = e^{-\frac{0}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = \underline{\underline{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}}$$

各数値を代入すると $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = \exp\left(-\frac{2.76 \times 10^{-21}}{(1.38 \times 10^{-23}) \times 100}\right) = e^{-2} = 0.1353$, $q = 1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = 1.1353$

とTから

$$n_L = N \times \frac{e^{-\frac{0}{kT}}}{q} = 6.02 \times 10^{23} \times \frac{1}{1.1353} = \underline{\underline{5.30 \times 10^{23}}}, \quad n_H = N \times \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{q} = 6.02 \times 10^{23} \times \frac{0.1353}{1.1353} = \underline{\underline{7.18 \times 10^{22}}}$$

(2) このような二準位系において、Hの占有数がLのちょうど半分になる温度 $T_{0.5}$ 、および同数になる温度 $T_{1.0}$

を求めよ。

$$\frac{n_H}{n_L} = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \quad \text{とTから} \quad \ln \frac{n_H}{n_L} = -\frac{\varepsilon}{kT} \quad \text{より} \quad T = -\frac{\varepsilon}{k \ln(n_H/n_L)}$$

$$T_{0.5} = -\frac{2.76 \times 10^{-21}}{(1.38 \times 10^{-23}) \times \ln(1/2)} = \underline{\underline{289 \text{ [K]}}}$$

$$T_1 = -\frac{2.76 \times 10^{-21}}{(1.38 \times 10^{-23}) \times \ln(1/1)} = \underline{\underline{\infty}} \quad (\because \ln 1 = 0)$$

問4. (発展問題) エネルギー $E=0, \varepsilon$, および 1.5ε の三準位(L, M, および H)の系において、 N 個の分子が T [K] でボルツマン分布に従うとき、この系の分配関数 q を求めるとともに、 $\varepsilon = 1.38 \times 10^{-21}$ [J], $T = 100$ [K], $N = 6.02 \times 10^{23}$ [個] として、それぞれの準位の占有数 n_L, n_M, n_H の具体的な数値を求めよ。

$$q = e^{-\frac{0}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{1.5\varepsilon}{kT}} = \underline{\underline{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{1.5\varepsilon}{kT}}}}$$

各数値を代入すると

$$e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = \exp\left(-\frac{1.38 \times 10^{-21}}{(1.38 \times 10^{-23}) \times 100}\right) = e^{-1} = 0.3679$$

$$e^{-\frac{1.5\varepsilon}{kT}} = \exp\left(-\frac{1.5 \times 1.38 \times 10^{-21}}{(1.38 \times 10^{-23}) \times 100}\right) = e^{-1.5} = 0.2231$$

$$q = 1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{1.5\varepsilon}{kT}} = 1 + 0.3679 + 0.2231 = 1.591 \quad \text{であるから}$$

$$n_L = N \times \frac{e^{-\frac{0}{kT}}}{q} = 6.02 \times 10^{23} \times \frac{1}{1.591} = \underline{\underline{3.78 \times 10^{23}}}$$

$$n_M = N \times \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{q} = 6.02 \times 10^{23} \times \frac{0.3679}{1.591} = \underline{\underline{1.39 \times 10^{23}}}$$

$$n_H = N \times \frac{e^{-\frac{1.5\varepsilon}{kT}}}{q} = 6.02 \times 10^{23} \times \frac{0.2231}{1.591} = \underline{\underline{8.44 \times 10^{22}}}$$

- 問5. (1) 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 $\Delta E = 5.74 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$ である(A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 $q_A = 1.05$, $q_B = 1.10$ であるとする、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？

$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{q_B}{q_A} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$
$$= \frac{1.10}{1.05} \exp\left(-\frac{5.74 \times 10^3}{8.31 \times 300}\right) = \underline{\underline{1.05 \times 10^{-1}}}$$

- (2) 同様の系で、 $\Delta E = -8.31 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$ (Bの方が安定)、 $q_A = 1.02$, $q_B = 1.05$ の場合の平衡定数 $K = [B] / [A]$ はいくらになるか？

$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{q_B}{q_A} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$
$$= \frac{1.05}{1.02} \exp\left(-\frac{-8.31 \times 10^3}{8.31 \times 300}\right) = \underline{\underline{28.9}}$$