

以下の問1および問2に解答せよ。ただし、アボガドロ数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ 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 9.00 mol の分子のうち、L 状態が 6.00 mol、H 状態が 3.00 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 $\Delta E = 2.87 \times 10^{-21} \text{ [J]}$ 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。

$$\begin{aligned} \text{① } \ln W &\approx N \ln N - n_0 \ln n_0 - n_1 \ln n_1 \\ &= (9.00 \times 6.02 \times 10^{23}) \times \ln(9.00 \times 6.02 \times 10^{23}) \\ &\quad - (6.00 \times 6.02 \times 10^{23}) \times \ln(6.00 \times 6.02 \times 10^{23}) \\ &\quad - (3.00 \times 6.02 \times 10^{23}) \times \ln(3.00 \times 6.02 \times 10^{23}) \\ &= 3.45 \times 10^{24} \\ S &= k_B \ln W = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 3.45 \times 10^{24} = 47.6 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{② } \frac{N_L}{N} = \frac{1}{q} \text{ より } q = \frac{N}{N_L} = \frac{9.00 \text{ mol}}{6.00 \text{ mol}} = 1.50$$

$$q = 1 + e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \text{ より } -\frac{\Delta E}{kT} = \ln(q - 1) = \ln 0.50$$

$$\therefore T = -\frac{\Delta E}{k \ln 0.5} = -\frac{2.87 \times 10^{-21} \text{ J}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times \ln 0.5} = 300 \text{ K}$$

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 $\Delta E = -2.49 \text{ kJ mol}^{-1}$ である（B の方が安定である）とする。273 K において、A および B の分配関数がそれぞれ $q_A = 2.40$, $q_B = 1.20$ であるとする、この反応の 273 K における平衡定数 $K = [B] / [A]$ はいくらになるか？

$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{q_B}{q_A} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} = \frac{1.20}{2.40} \exp \left[-\frac{-2.49 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 273 \text{ K}} \right] = 1.50$$