

2.1

(1) 式 (2.7) より

$$\begin{aligned} \Sigma_{\text{自由状態数}} &\times e^{-\frac{\text{エネルギー差}}{kT}} \\ &= \int_0^L dq_x \int_0^L dq_y \int_0^L dq_z \int_{-\infty}^{\infty} dP_x \int_{-\infty}^{\infty} dP_y \int_{-\infty}^{\infty} dP_z \frac{1}{h^3} \exp\left(-\frac{\frac{1}{2m_e}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \epsilon}{kT}\right) \\ &= L^3 h^{-3} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{P_x^2}{2m_e kT}} dP_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{P_y^2}{2m_e kT}} dP_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{P_z^2}{2m_e kT}} dP_z \end{aligned}$$

ここで、ガウス積分

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}}$$

を用いると（後述の ガウス積分の証明参照）

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{P_x^2}{2m_e kT}} dP_x = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{P_y^2}{2m_e kT}} dP_y = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{P_z^2}{2m_e kT}} dP_z = (2\pi m_e kT)^{\frac{1}{2}}$$

よって、

$$\begin{aligned} \Sigma_{\text{自由状態数}} &\times e^{-\frac{\text{エネルギー差}}{kT}} = L^3 h^{-3} (2\pi m_e kT)^{\frac{2}{3}} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \\ &= (2.8) \end{aligned}$$

となり、導かれた。

ガウス積分の証明

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx \text{とする。} \\ I^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay^2} dy \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay^2} dy \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy \end{aligned}$$

ここで、 $x = r \cos \theta, y = r \sin \theta$ として、 $x^2 + y^2 = r^2, dx dy = r dr d\theta$ より

$$\begin{aligned} I^2 &= \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} e^{-ar^2} r dr d\theta \\ &= \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} r e^{-ar^2} dr \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= 2\pi \left[-\frac{e^{-ar^2}}{2a} \right]_0^\infty \\
&= \frac{\pi}{a} \\
I &= \int_{-\infty}^\infty e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{a} \right)^{\frac{1}{2}}
\end{aligned}$$

(2) (R2.4) より、

$$A(g) \rightleftharpoons A(c)$$

この平衡条件は、ギブスの自由エネルギーが最小であることである。

$$G(P, T, n_{A(g)}, n_{A(c)}) = \min.$$

ここで反応座標 ξ を導入する。

$A(g)$ が $A(c) \xrightarrow{n[\text{mol}]}$ 変化した場合、 $\xi = n$ と定義して

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = 0$$

また、 $\frac{\partial n_{A(g)}}{\partial \xi} = -1, \frac{\partial n_{A(c)}}{\partial \xi} = 1$ より

$$\begin{aligned}
\frac{\partial G}{\partial \xi} &= \frac{\partial G}{\partial n_{A(g)}} \frac{\partial n_{A(g)}}{\partial \xi} + \frac{\partial G}{\partial n_{A(c)}} \frac{\partial n_{A(c)}}{\partial \xi} \\
&= -\frac{\partial G}{\partial n_{A(g)}} + \frac{\partial G}{\partial n_{A(c)}} \\
&= -\mu_{A(g)} + \mu_{A(c)} \\
&= 0
\end{aligned}$$

よって、 $\mu_{A(g)} = \mu_{A(c)}$

2.2

(1) (2.15) の蒸気圧方程式より、

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{RT^2} P$$

ここで、100 °C での気化熱 $\Delta h = 2260[\text{J/g}] = 2260 \times 18[\text{J/mol}], P = 1[\text{atm}], T = 373[\text{K}], R = 8.31[\text{J/mol}\cdot\text{K}]$ を代入して

$$\begin{aligned}
\frac{dP}{dT} &= \frac{2260 \times 18}{8.31 \times (373)^2} \times 1 \\
&= 3.52 \times 10^{-2} [\text{atm/K}]
\end{aligned}$$

(2) (1) より、

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta h}{RT^2} dT$$

両辺積分して

$$\begin{aligned}\int \frac{dP}{P} &= \int \frac{\Delta h}{RT^2} dT \\ \log P &= -\frac{\Delta h}{RT} + C \quad (C \text{ は積分定数}) \\ P &= C' \exp\left(-\frac{\Delta h}{RT}\right) \quad (C' = e^C)\end{aligned}$$

問題(1)の値を代入して、

$$\begin{aligned}1 &= C' \exp\left(-\frac{2260 \times 18}{8.31 \times 373}\right) \\ C' &= \exp\left(\frac{2260 \times 18}{8.31 \times 373}\right) \\ &= 5.01 \times 10^5\end{aligned}$$

気化熱が一定 ($\Delta h = 2260 \times 18$ [J/mol]) として以上より、

$$\begin{aligned}P &= 5.01 \times 10^5 \times \exp\left(-\frac{\Delta h}{RT}\right) \\ &= 5.01 \times 10^5 \times \exp\left(-\frac{2260 \times 18}{8.31 \times (273 + 88)}\right) \\ &= 0.646 \quad [\text{atm}]\end{aligned}$$

(3) (2) で求めた式より、0,50,150,200,250,300 での水蒸気圧を求める。

以下にその計算値と理科年表の値を示す。

温度 [K]	水蒸気圧の計算値 [atm]	理科年表値 [atm]
0	8.17×10^{-3}	5.98×10^{-3}
50	1.31×10^{-1}	1.21×10^{-1}
150	4.72	4.68
200	16.0	15.3
250	43.1	39.1
300	97.6	84.5
350	194	163

計算値と年表値を比較すると、温度が高くなる程差が大きくなっている。また、計算値は年表値よりも常に大きい値となっている。これは、気化熱が一定だとして、100 での気化熱の値を計算で使っている為だと考えられる。気化熱は実際には T によって変化するので一定にはならない。よって、誤差を小さくするには、それぞれの温度における気化熱を用いればよい。

2.3

(1) 水分子 1 個が気化するのに必要なエネルギーは

$$\begin{aligned}\frac{\Delta h}{N_A} &= \frac{2260 \times 18}{6.02 \times 10^{23}} = 6.76 \times 10^{-20} \quad [\text{J}] \\ &= \frac{6.76 \times 10^{-20}}{1.602 \times 10^{-19}} = 0.422 \quad [\text{eV}] \\ &= 0.42 \times 1.16 \times 10^4 = 4.89 \times 10^3 \quad [\text{K}]\end{aligned}$$

(2) 状態方程式より、 $PV = nRT$

体積 V 中に水分子が N 個あるとすると

$$\begin{aligned}PV &= \frac{N}{N_A} RT \\ P &= \frac{N}{V} \frac{RT}{N_A} = n_{Ag} \frac{RT}{N_A}\end{aligned}$$

ここで、蒸気の数密度が (2.16) 式に従うので

$$\begin{aligned}n_{Ag} &= \frac{1}{h^3} (2\pi m_A kT)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_c}{kT}} \\ P &= \frac{1}{h^3} (2\pi m_A kT)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_c}{kT}} \\ &= \frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi m_A RT}{N_A} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_c N_A}{RT}} \cdot \frac{RT}{N_A} \\ &= \left(\frac{2\pi m_A}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{RT}{N_A} \right)^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_c N_A}{RT}}\end{aligned}$$

$\left(\frac{2\pi m_A}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{R}{N_A} \right)^{\frac{5}{2}} = a$ とおいて

$$\begin{aligned}P &= a T^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_c N_A}{RT}} \\ \frac{dP}{dT} &= \frac{5}{2} a T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_c N_A}{RT}} + \frac{a \varepsilon_c N_A}{R} e^{-\frac{\varepsilon_c N_A}{RT}} \\ &= e^{-\frac{\varepsilon_c N_A}{RT}} \left(\frac{5}{2} a T^{\frac{3}{2}} + \frac{a \varepsilon_c N_A}{R} T^{\frac{1}{2}} \right)\end{aligned}$$

また (2.15) の蒸気圧方程式 $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{RT^2} P$ より

$$\begin{aligned}e^{-\frac{\varepsilon_c N_A}{RT}} \left(\frac{5}{2} a T^{\frac{3}{2}} + \frac{a \varepsilon_c N_A}{R} T^{\frac{1}{2}} \right) &= \frac{\Delta h}{RT^2} \cdot a T^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_c N_A}{RT}} \\ \Delta h &= \frac{5}{2} RT + \varepsilon_c N_A\end{aligned}$$

レポート 講評 …(by 倉本)

• ガウス積分

2.1(1) にはガウスの積分公式を使う。この公式は確率統計の分野でも瀕出するのでこの際導き方と合わせて覚えて欲しい。

• 別解法

大抵どんな問題も違った解き方がある。2.3(2) は以下のように考えると少し計算が楽である。まず蒸気圧方程式を変形して

$$\Delta h = RT^2 \frac{d \ln P}{dT}$$

とする。この右辺に $P = n_{A_g} kT$ を代入すると

$$\Delta h = RT^2 \left(\frac{d \ln n_{A_g}}{dT} + \frac{1}{T} \right)$$

この式に (2.16) を代入する。

• 考察

「考察せよ」というタイプの問題は唯一の正解があるわけではない。自らの知識・経験・論理力を表現することが望まれている。最低限必要なのは根拠と結論を明解に記した論理的な文章になっていることである。