物理化学 II まめテスト (2020. 1. 19)

学籍番号＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿ 氏名＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

確認問題

固体表面に吸着した気体は、2 次元の理想気体とみなされる場合がある。そのエネルギー準位が

$$\varepsilon^{\mathrm{trans}} = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2) \tag{1}$$

で表せるとする。この系の分子分配関数 q を、

$$q = \sum \exp(-\beta\varepsilon) \tag{2}$$

から算出すると、

$$q = \frac{2\pi m}{h^2\beta}A \tag{3}$$

が得られる。h はプランク定数、k_{B} はボルツマン定数、A は $A = a^2$ で系の面積、$\beta = \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}$ である。

(3) 式の導出について示しておきます。[答えるべき解答は次ページ]

(2) 式の ε に (1) 式を代入。量子数が 2 種類 (n_x, n_y) あることに注意して

$$q = \sum_{n_x}\sum_{n_y} \exp\left\{-\beta\frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2)\right\} = \sum_{n_x} \exp(-\beta\frac{h^2 n_x^2}{8ma^2}) \cdot \sum_{n_y} \exp(-\beta\frac{h^2 n_y^2}{8ma^2})$$

どの方向も同じ準位の分布を持つとすると

$$q = \left\{\sum_{n} \exp(-\beta\frac{h^2 n^2}{8ma^2})\right\}^2$$

積分に置き換える

$$q = \left\{\int_0^\infty \exp(-\beta\frac{h^2 n^2}{8ma^2})\mathrm{d}n\right\}^2$$

ガウス型の分布なので、公式

$$\int_0^\infty \exp(-\alpha n^2)\ \mathrm{d}n = \left(\frac{\pi}{4\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}$$

を使って ($\alpha = \frac{h^2\beta}{8ma^2}$)

$$q = \frac{2\pi m a^2}{h^2\beta} = \frac{2\pi m}{h^2\beta}A = \frac{2\pi m k_{\mathrm{B}}T}{h^2}A$$

$$Q = \frac{q^N}{N!} \tag{4}$$

$$\langle E \rangle = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V} \tag{5}$$

を用いて、この系の $\langle E \rangle$ を求めよ。Q は系の分配関数、N は系に含まれる分子数、E は系のエネルギー、$\langle E \rangle$ は系のエネルギーの平均値である。

(3) 式を (4) 式に代入

$$Q = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^N A^N$$

(5) 式に合うよう、対数を取る

$$\ln Q = N \ln\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}A\right) - \ln N!$$

β で微分するので、β を含む項と β に依存しない項の和の形にする

$$\ln Q = -N \ln \beta + N \ln\left(\frac{2\pi m}{h^2}A\right) - \ln N!$$

これを β で微分する。第 2 項以降は β を含んでいないので (β が変化しても一定値)、β で微分すると 0 になる。その後、$\beta = \frac{1}{k_\mathrm{B}T}$ を書き戻して

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V} = -N\frac{\mathrm{d}\ln\beta}{\mathrm{d}\beta} = -\frac{N}{\beta} = -Nk_\mathrm{B}T$$

これを (5) 式に代入すると

$$\langle E \rangle = Nk_\mathrm{B}T$$

が得られる。

この結果は、表面上の分子の並進の自由度が 2 であると考えると、1 自由度当たり $\frac{1}{2}k_\mathrm{B}T$ が割り当てられる「エネルギー等分配則」と対応している。

今後の予定 物化 II 1/27(月) 通常授業 (質問等受付)、2/3(月) 物化 II 試験、
2/14(金)16:20 追試験 (予定, 対象者のみ)
化学コース 2/4(火) 研究室紹介 (3 年生向け, 2 年生も聴講可能)、2/12(水) 修論発表会、2/20(木) 卒研発表会