

演習問題 4 のヒントと解説

問題 4.1

- 内部エネルギーが、分配関数の $\beta (= 1 / k_B T)$ に関する微分で表現されることを確認する問題です。

問題 4.2

- 並進と回転の内部エネルギーの式を、それぞれの分配関数から導く問題です。
- 一般に、分配関数が $q = C (k_B T)^n$ (C は定数) の形をしている場合、 $\ln q = \ln C - n \ln \beta$ なので $d \ln q / d \beta = -n / \beta = -n k_B T$ です。これから、

$${}^mU = nRT$$

となることが示されます。

問題 4.3 (1)

- 振動については一般に古典近似が成立しないので、モル熱容量は温度の関数になります。演習 2, 3 同様、以下の k_B を使いましょう。

$$k_B = 0.69503 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- ${}^mC_{V, \text{vib}} / R$ はおよそ以下ようになります。

T / K	${}^mC_{V, \text{vib}} / R$	
	N_2	H_2O
300	< 0.01	< 0.05
600	$0.1 \sim 0.2$	$0.3 \sim 0.5$
1200	$0.3 \sim 0.6$	$1.1 \sim 1.6$
3000	$0.9 \sim 1.1$	$2.1 \sim 2.8$

問題 4.3 (2)

- 極限值の定理などを用いて導出します。
- 古典極限の意味について、考えてみましょう。

問題 4.3 (3)

- H_2O は非直線分子です。

発展課題 4 (オプション) のヒントと解説

問題 4.4

- (1) 酸素 (O_2) の基底電子状態は三重項です。
- (2) エントロピーの計算値はこの「精密な値」とよく一致するはずです。