6 月 1 日(2021）学修相談実施報告

Zoom on-line 参加者

　四回生　　男子 一名

　計一名

質問内容

1. 前回の質問への回答で、自分で計算して確かめておくように言われた式の導出をしたので、それでよいか、みてほしい。

　式は $C_P - C_V = P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ で、その右辺を状態方程式 $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$ について求めるものである。

2. 1次元の箱の中の粒子の量子化について、自分で少し勉強してみたが、もう一度最初から説明してほしい。

回答内容

1. 質問学生のおこなった計算を、画面越しに確かめながら、その正しいことを確認した。以下に計算の流れを示しておく。

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \qquad (1)$$

式(1)の両辺を P 一定として、T で偏微分すると、式(2)が得られる。これを計算して纏めると、求める答が得られる。

$$(V-b)\left\langle \frac{\partial}{\partial T}\left(P + \frac{a}{V^2}\right)\right\rangle_P + \left(P + \frac{a}{V^2}\right)\left\langle \frac{\partial}{\partial T}(V-b)\right\rangle_P = R \qquad (2)$$

$$(V-b)\left(-\frac{2a}{V^3}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(P + \frac{a}{V^2}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R$$

$$\left(P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R \ \Rightarrow\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R\Big/\left(P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}\right) \qquad (3)$$

式(3)において、$a = 0,\ b = 0$ (理想気体)とすると、$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$ が得られ、これから $C_P - C_V = R$ という既知の結果が得られるので、一応、式(3)の正しいことがチェックできる。

2. *Schrödinger* の波動方程式の形式的な導き方を、運動量の演算子 $p_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ （$\hbar = \frac{h}{2\pi}$）を用いて、１次元の場合に説明し、全エネルギーについて得られた微分方程式を *Schrödinger* の波動方程式と呼んでいること、微分方程式をエネルギーの演算子と考え、それをハミルトニアンと称し、演算子の固有値を、固有エネルギー、その関数を固有関数と呼ぶ、といったことを説明した上で、

$\left\{-\frac{h^2}{8m\pi^2}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right\}\varphi(x) = E\varphi(x)$ が自分で書き下せると、波動方程式に馴染みができてくるのではないか。

固有関数の性質として、規格化と直交性があるので、1 次元の箱の中の電子の固有関数として与えられている式（１）の関数について、規格化定数を求め(式（1）の b の値)、直交関係の式（2）が成立していること自分で確かめるように言った。

$$\int_0^{2\pi} b^2 \cdot \sin^2\left(\frac{n\phi}{2}\right) d\phi = 1 \qquad (1)$$

$$\int_0^{2\pi} \sin\left(\frac{m\phi}{2}\right) \cdot \sin\left(\frac{n\phi}{2}\right) d\phi = 0, m \neq n \qquad (2)$$

以上

6 月 3 日(2021) 学修相談実施報告

Zoom on-line 参加者

四回生　男子 一名

計一名

質問内容

1. 前回の質問時に、確かめるように言われた、固有関数の規格・直交関係を確かめたのでみてほしい。
2. 新たな質問で、気体分子 A, B の気相平衡に関する問題を解いているがわからないところがあるのでみてほしい。

具体的には、A, B はいずれも理想気体であるとして、下記の気相平衡について、主に以下の問題にどう答えるかであった。

$$\mathrm{A} \rightleftarrows 2\mathrm{B}$$

(i) 全圧 P が与えられているとき、各気体の分圧 P_A, P_Bを、A の解離度αと初期モル数 n_0を用いて表わせ。

(ii) 平衡定数が$K = P_\mathrm{B}^2 / P_\mathrm{A}\, P^\circ$（$P^\circ$は基準圧力）で与えられているとき、解離度$\alpha$を全圧 P を用いて表わせ。

(iii) 温度一定で全圧を 3 倍にしたとき、解離度はどのように変化するか。

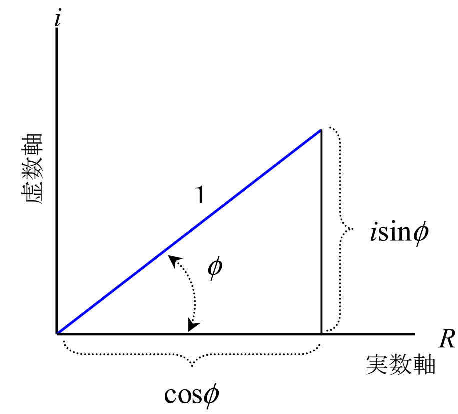
(iv) 平衡定数の温度変化から、この反応の反応エンタルピーを求めよ。

回答内容

1. 三角関数の加法定理で、積を和で表す公式、和を積で表わす公式に基いて、規格・直交関係の積分を書き直し、正しく積分値が求められていた。 ただ、これらの公式は忘れてしまいがちなので、公式を覚えなくても、必要な式が使えるように、三角関数の指数表示について以下の説明をしておいた。

三角関数の指数関数表示

$$\left.\begin{aligned} e^{i\phi} &= \cos\phi + i\sin\phi \\ e^{-i\phi} &= \cos\phi - i\sin\phi \end{aligned}\right\} \Rightarrow \begin{aligned} \cos\phi &= \frac{1}{2}(e^{i\phi} + e^{-i\phi}) \\ \sin\phi &= \frac{1}{2i}(e^{i\phi} - e^{-i\phi}) \end{aligned}$$



加法定理 （指数関数表示を用いれば容易に導かれます）

$$\begin{aligned} e^{-i(\phi+\theta)} &= \cos(\phi+\theta) - i\sin(\phi+\theta) \\ &= e^{-i\phi} \times e^{-i\theta} \\ &= (\cos\phi - i\sin\phi)\times(\cos\theta - i\sin\theta) \\ &= \cos\phi\cos\theta - \sin\phi\sin\theta - i(\sin\phi\cos\theta + \cos\phi\sin\theta) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \cos(\phi\pm\theta) &= \cos\phi\cos\theta \mp \sin\phi\sin\theta \\ \sin(\phi\pm\theta) &= \sin\phi\cos\theta \pm \cos\phi\sin\theta \end{aligned} \Rightarrow \begin{aligned} \cos^2\theta &= \frac{1}{2}(1+\cos2\theta) \\ \sin^2\theta &= \frac{1}{2}(1-\cos2\theta) \end{aligned}$$

倍角の公式

2．設問の順番に沿って説明していった。

(i),(ii) は、A、B 共に理想気体としていいので、全圧と分圧の関係、分圧の表わし方を確認して、解離度から、A、B のモル数を求めれば、平衡定数を解離度と全圧を用いて表わされること、それを解離度について解けばよいこと、を説明。

(iii)は、解離定数は温度だけの定数になっているので、与えられた条件を代入して計算すればよい。ただ、実際の計算では、近似式を用いるようになっているので、それに従えばよい。

(iv)は(i)－(iii)とは全く無関係で、平衡定数と自由エネルギー、エンタルピーの関係式を理解していれば、その式に数値を代入するだけで、答えは求められる。

計算は自分でやっておくように、その確認は次回にしてはどうか、と回答。

なお、下線部を正しく説明するには、統計力学の知識が必要になるので、説明は省き、事実だけを強調しておいた。

以上