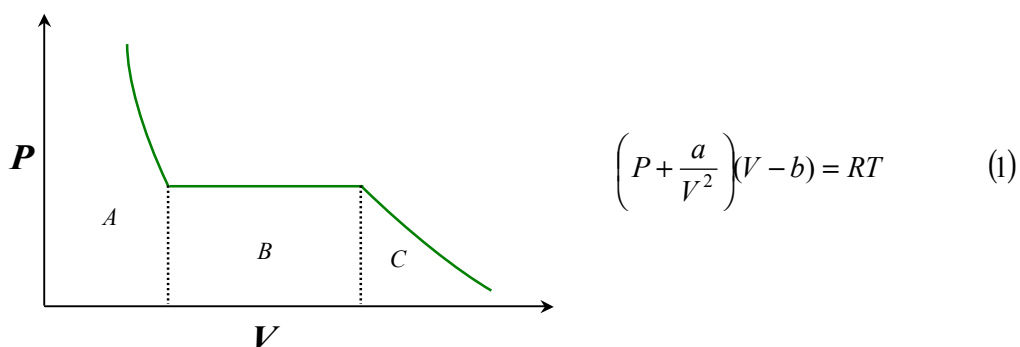


純物質の気-液平衡に関する問題で、図として、ある温度で、下に示す物質の P - V 図が与えられていて、領域 A および C では P - V の間には、式(1)の関係がある。 a は分子間引力を、 b は排除体積を表わす。



与えられた条件に基づき、いくつかの問題に答えるものであった。その主なものを挙げておく。

- (i) 図の領域、 A , B , C は、物質のどのような状態を示すか。
- (ii) 温度が高くなると、図の曲線はどのように変化するか。
- (iii) モル熱容量の差、 $C_P - C_V$ を P , V , T を用いて表わせ。

ただし $(\partial U / \partial V)_T$ は無視できるものとする。

- (iv) 与えられた式(1)を用いて、 $C_P - C_V$ を求めよ。

回答内容

問題の図および式は *van der Waals* の状態方程式なので、式(1)がどのような考えに基いて導かれるかを、学生に尋ねながら、説明した後、設問に順次答えていった。特に(iii)、(iv)については式を誘導する上で、基本的に大切な考え方が含まれているので、順次式を誘導しながら、説明した。(iii)、(iv)についてその要点を以下に記しておく。

- (iii) 熱容量(比熱)の定義から式(2)、(2')が導かれる。

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2)$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2')$$

その誘導は、以下のように行えばよい。

$$H = U + PV$$

熱容量の定義： $\frac{\delta q}{\delta T}$ (過程によらない)

$$\delta U = \delta q - PdV \Rightarrow (\delta U)_V = \delta q \Rightarrow (\delta U)_V / (\delta T)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \equiv C_V \quad (3)$$

$$H = U + PV \Rightarrow \delta H = \delta U + PdV + VdP \quad (4)$$

$$= \delta q - PdV + PdV + VdP \\ = \delta q + VdP \Rightarrow (\delta H)_P = (\delta q)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \equiv C_P \quad (5)$$

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2)$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2')$$

$$dU(V, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad \text{、ここ} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{と仮定すると、} \\ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (6)$$

$$C_P - C_V = P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (7) \Rightarrow \text{理想気体では、} C_P - C_V = R$$

(iv)については、上の式(7)から、 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ を式(1)について求めればよいことがわかる。もっとも直接的には式(1)の両辺を T で偏微分 (P 一定) すればよいのだが、偏微分になれていなければ、

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{(\delta V)_P}{(\delta T)_P} = \frac{1}{\frac{(\delta T)_P}{(\delta V)_P}} = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P} \quad (8)$$

式(8)の関係があるので、式(1)は $RT = \left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b)$ であるので、これから $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$ を計算し、その逆数を答えればよい。その計算は自分でしておくように言った。

説明の補足として、

(iii)の答を求めるのに、問題では $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ を仮定しているが、これは内部圧力がゼロであることを意味し、理想気体に対して成り立つ前提なので、*van der Waals* の状態方程式に対しては、本来成り立たない前提(何故なら $a \neq 0$)であること、 $C_P - C_V$ を表わす一般式の導出には物理化学の問題・解答集の **3-96** を参考にするように言った。

以上

質問内容

一定ポテンシャル場を運動する電子のエネルギー準位、固有関数に関する問題で、ポテンシャル場として位置エネルギーゼロの半径 r の円環と、円環を直鎖状に引き伸ばした長さ $2\pi r$ の 1 次元の箱型ポテンシャルを考える。それぞれ *Schrödinger* の波動方程式と波動関数(下の式(1)-(4))が与えられていて、

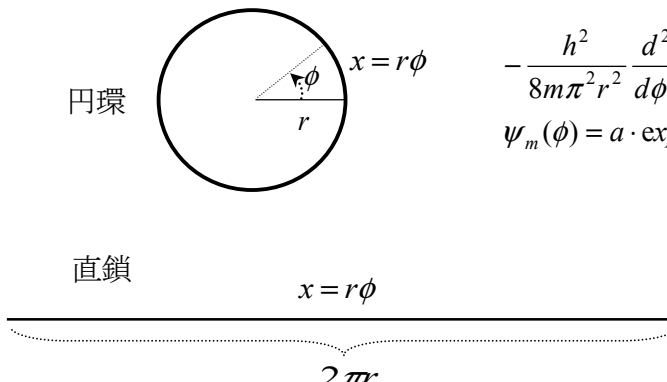
(i)それぞれの固有関数の規格化定数 a , b を求める、

(ii)それぞれの固有エネルギー E_m , E_n を求める、

(iii) 得られたエネルギー準位に 10 個の電子を充填し、最高被占準位の電子密度の概形を描く、

(iv) それぞれのポテンシャル場の電子について、 $r = 0.55 \text{ nm}$ として、最高被占準位と最低励起準位の間隔を求める、

等々であった。



$$-\frac{h^2}{8m\pi^2 r^2} \frac{d^2}{d\phi^2} \psi_m(\phi) = E_m \psi_m(\phi) \quad (1)$$

$$\psi_m(\phi) = a \cdot \exp(im\phi) \quad (2)$$

$$\left\{ -\frac{h^2}{8m\pi^2 r^2} \frac{d^2}{d\phi^2} + V(\phi) \right\} \varphi_n(\phi) = E_n \varphi_n(\phi) \quad (3)$$

$$\varphi_n(\phi) = b \cdot \sin\left(\frac{n\phi}{2}\right) \quad (4)$$

$$V(\phi) = 0, \quad 0 < \phi < 2\pi, \quad V(0) = \infty, \quad V(2\pi) = \infty$$

回答内容

直鎖の場合は、これまでに習っているよく知られた 1 次元の箱の中の粒子(電子)の固有関数と固有エネルギーを求める問題に解答できれば、質問の問題には簡単に答えられる。変数に角度 ϕ を用いているので、一瞬戸惑うかもしれないが、 $x = r\phi$ であるので、式(3)は下に示す式(3')を解くのと同じで、 $V(x) = 0$ のところでは式(3')は式(3'')になるので、固有関数が式(4')で表わされることが先ずわか

ればよい。それには、*Schrödinger* の波動方程式が式(3')のように書き下せること、波動方程式は2階の微分方程式になっているので、固有関数が具体的な形に定まるためには、境界条件と呼ばれる条件式が2つあることに注意する。1次元の箱型ポテンシャルの場合には、2回微分すれば符号が逆転してもとの関数が得られるものとは、どんな関数かを考えればよい。それらは $\sin$ や $\cos$ 関数であるので、波動方程式(3')の一般解は式(4')のように表わされ、境界条件から解は式(3)で与えられることになる。固有関数は1に規格化されているので、固有関数の2乗を全領域で積分して、その値が1になるように比例定数を定めればよい、と回答。

具合的な計算は、先ず直鎖の場合について、自分で出来るとこまでやってみて、わからないところがあれば、再度聞きに来るように言った。円環の場合には、回転について右回転と左回転があること、関数が複素関数であること、だけに触れておいた。

説明に用いた式の一部を下に示しておく。

$$\left\{ -\frac{h^2}{8m\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right\} \varphi_n(x) = E_n \varphi_n(x) \quad (3')$$

$$\left\{ -\frac{h^2}{8m\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} \right\} \varphi_n(x) = E_n \varphi_n(x) \Rightarrow \frac{d^2 \varphi_n(x)}{dx^2} = -A \varphi_n(x) \quad (3'') \quad A = -\frac{8m\pi^2 E_n}{h^2}$$

$$\varphi_n(x) = \alpha \cdot \sin(\sqrt{A} \cdot x) + \beta \cdot \cos(\sqrt{A} \cdot x) \quad (4')$$

$$\beta \cdot \cos(\sqrt{A} \cdot 0) = 0$$

$$\alpha \cdot \sin(\sqrt{A} \cdot 2\pi r) = 0$$

$$\sqrt{A} \cdot 2\pi r = n\pi \Rightarrow \sqrt{A} = \frac{n}{2r}$$

$$\beta = 0$$

$$\varphi_n(x) = \alpha \cdot \sin(\sqrt{A} \cdot x) = \alpha \cdot \sin\left(\frac{n}{2r} \cdot r\phi\right) = \alpha \cdot \sin\left(\frac{n \cdot \phi}{2}\right) \quad (3) \text{ (問題の式(3)と同じ)}$$

以上