10.29/2013　学修相談実施報告

来室学生

　三回生　　男子　一名

　計一名

質問内容

　調和振動の固有関数のところをいま習っている。 授業では、振動の量子数が$v=0$の場合に、固有関数が波動方程式を満たすことを確かめた。 $v=1$、$v=2$についても、それぞれの固有関数が波動方程式を満たすことを示すよう課題で出されたが、理解が十分でないので教えてほしい。できれば最初から教えてほしい。

回答内容

　およそ次のような説明をした。

　力学の運動方程式を解くということは、位置座標（たとえばx）を時間の関数として表すことである。たとえば人工衛星の軌道など。 一方、系がド・ブロイ波の波長程度の大きさになると、力学は破綻し、量子力学を用いなければならない。 それは波動方程式を解くことになる。 原子・分子の化学で通常用いられる時間に依存しない波動方程式では、その解は定常状態を表していて、ある特定の状態しか定常状態として許されない。 その状態を固有状態といい、それを表す関数を固有関数、固有関数を指定する特定の数値を量子数と呼ぶ。

　波動方程式を形式的に導くには、演算子という考えになれるとよい。 たとえば、エネルギーは運動エネルギーTと位置エネルギーVで表され、 力学では全エネルギーは

$$E=T+V=\frac{1}{2m}\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)+V(x,y,z)$$

と表されるが、定常状態の波動方程式を得るには、運動量p_x, p_y, p_zをそれぞれの演算子でおきかえればよい。 位置座標はそのままでよい。

$$p_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x},\ \ p_y=-i\hbar\frac{\partial}{\partial y},\ \ p_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$$

このように覚えておくと、全エネルギー $T+V$ の演算子であるハミルトニアン　は次のように書くことができる。

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(x,y,z)$$

したがって、一次元の調和振動子の場合にはハミルトニアン　は次式で表され、

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{1}{2}kx^2$$

波動方程式は下式のようになり、

$$H\varphi = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2\varphi = E\varphi$$

固有値（エネルギー）としては振動の量子数υを用いて次の値だけが許される。

$$E = \left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)h\nu,\ \ \upsilon = 0,\ 1,\ 2,\ 3\ \ \cdots$$

量子数υに対応する固有関数をφ_υと書くと、φ_υはエルミート多項式を用いて表される。したがって、課題の答えは$\upsilon = 1,\ 2$について次式が成り立つことを示せばよい。φ_υの具体的な形はテキストに記載されている。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\varphi_\upsilon}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2\varphi_\upsilon = \left(\frac{1}{2} + \upsilon\right)\varphi_\upsilon$$

　ここまで説明した後、学生は、φ_1、φ_2が波動方程式をみたすことは自分で計算してみると答えた。

　関連する質問で、一次元の調和振動の運動方程式の解が次式で表されることを示せ、という問題にはどう答えればよいかと聞かれたが、

$$x(t) = c_1\,sin\,\omega t + c_2\,cos\,\omega t$$

上式を運動方程式に代入して、等式が成り立つことを示せばよい、テキストの問題 5-1 の解答も同様である。係数は初期条件で決まる、と回答した。

11.01/2013　学修相談実施報告

来室学生

　一回生　　男子　一名

　計一名

質問内容

物理化学の教科書 p. 103 の例題の解答を読んでもわからないので教えてほしい。

例題では下記の反応の標準エンタルピーが与えられていて、この反応を等圧断熱的に行い、反応熱は総てCO_2に吸収されると仮定すると、生成するCO_2の温度は何度になっているか、を求められている。

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$$

回答内容

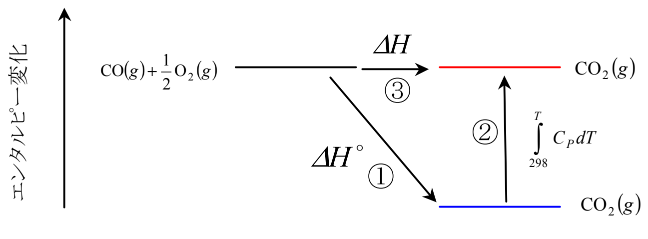
（1） 断熱過程ではエンタルピー変化 ΔH がゼロ、すなわち $\Delta H=0$ となることがよく理解できていないので、等圧過程では $\Delta H=\Delta Q$、つまり $\Delta H=0$ と $\Delta Q=0$ は同義であることを説明した。 エンタルピーはじめ種々の熱力学関数を定義するにはルジャンドル変換を覚えておくとよいので、それについて簡単に説明した（その方法についてはこれまでに何度か報告したので記載省略)。 一般的には断熱過程は $dS=0$ で定義されるが、直接的には $\delta Q=0$ である。 $\Delta H=0$ が断熱過程を表しているわけではないので注意がいる、と回答した。

（2） CO_2 の温度を求めるのに、$\Delta H=0$ を用いているが、過程をどのような経路に分けて考えているか、わかりにくいので、標準状態で反応を行い、反応熱($=-\Delta H^\circ$)が総て 1 モルの CO_2 に吸収されるとして考えればよいのではないか。 そうすれば到達温度を T とすると、下式が得られ、これから温度が求められる。

$$-\Delta H^\circ=\int_{298}^{T} C_P dT=36(\mathrm{J/K\cdot mol})\times(T-298)$$

しかし、上式から答として得られる温度は非常な高温で、そこでは、当然 CO_2 の分解反応（その他種々の反応）が起こるので、この問題の前提は合理的とはいえない、と回答。

（テキストの解答を読んで後で考えると、下の図のような経路を考え、①→②→③→①の変化に伴うエンタルピー変化はゼロとして到達温度を計算させる問題かもしれないが、平衡にない系（CO_2 が単独に存在）に熱力学量の保存則を用いることができるのか、疑問に思うので、前述のような説明にとどめておくことにします。）



（以上）