

化学統計熱力学(I) 試験

(自筆の「まとめ」持ち込み可)

1. 等温圧縮率 κ_T および体積膨張率 α は、臨界現象を議論する上で重要な物理量であり、以下のように定義される。

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

- (1) 理想気体において κ_T および α を、それぞれ一種類の熱力学パラメータを用いて表せ。

- (2) 定圧比熱および定積比熱を C_p および C_V とすると、 $C_p - C_V = \frac{\alpha^2 VT}{\kappa_T}$ の関係がある。理想気体 1

モルあたりの定圧比熱と定積比熱の差を求めよ。

2. カノニカル分布にある系を考える。以下の問いに答えよ。

- (1) 系のとりうるエネルギーを E_n ($n = 1, 2, \dots$)、その状態にある確率を P_n とする。系の平均エネルギー E は、どのように表されるか？

- (2) 分配関数は、 $Z = \sum_n \exp(-E_n / k_B T) = \sum_n \exp(-E_n \beta)$ で与えられる。この k_B は Boltzmann 定

数、 T は絶対温度 $\beta = (1/k_B T)$ である。確率 P_n を分配関数 Z および β を使って表せ。

- (3) 以下の関係が成り立つことを証明せよ。

$$\bar{E} = -\frac{d}{d\beta} \log Z$$

3. 多くの物質では 0 K において、エントロピー (S) は 0 となる。(熱力学第三法則)

ところが $S \neq 0$ である場合が生じる。これを残余エントロピーという。六方晶系の氷 Ih ice の結晶では残余エントロピーはいくらになるか考えよう。

Ih ice 構造は、図 1 に示すような正四面体系に張り巡らされた水素結合のネットワークが出来ている。図中の \circ は酸素原子である。水素原子は図 2 に示すように一本の水素結合のうち、a、b どちらかに存在する。ただし、分子 N 個からなる結晶とする。

- (1) 酸素原子、水素原子の個数を示せ。
- (2) 水素原子は、 a 、 b どちらかに存在するとすると、分子数 N の場合、場合の数はどのように表されるか？
- (3) 水素がイオンになっていないとすると、(2)にはどのような条件が加わるか？（ヒント：1つの酸素原子の周りで H_4O^{2+} 、 H_3O^+ 、 H_2O 、 HO^- 、 O^{2-} のそれぞれの場合を考えよ。条件に合うのは、 H_2O の場合だけである。）
- (4) (3)の結果を用いて残余エントロピーを示せ。

