02.07.24

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、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（$pV = Nk_BT$）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. １個の調和振動子を考える。ゼロ点振動を省略して考えると、振動エネルギーは$E_n = n\hbar\omega$で表される。

(1) １振動子の分配関数（z）を求めよ。（ヒント：等比級数）

(2) 振動子Ｎ個からなる系を考える。振動子間の相互作用がないとみなせる場合、系の分配関数（Z）は、どのように表されるか。

(3) (2)で得た結果からは、この系の Helmholtz の自由エネルギー（F）を求めよ。

(4) $\hbar\omega << k_BT$ のとき、（３）で求めた式はどの様に近似されるか？Taylor 展開の第２項まで近似せよ。

(5) 古典論では、

$$F = Nk_BT\log(\hbar\omega / k_BT)$$

で表される。（４）との関連性を論ぜよ。

3. 絶対 0 度の結晶中では分子は完全に整列している。（熱力学の第 3 法則）。しかし、温度が上昇すると乱れが生じた方が安定である。図に示すように、完全結晶の内部に位置していた分子が表面に出てくる場合を考えよう。結晶全体の分子の数をＮ、表面に出た分子の数をｎとして以下の問いに答えよ。

(1) 乱れを生じた場合、場合の数ＷはＮとｎを用いてどのように表されるか？
（ヒント：全体の席の数はいくつになるか？）

(2) (1)のエントロピー変化を求めよ。（ただし、以下のスターリングの公式を用いよ。）
$\log N! = N\log N - N$　　（Ｎが十分に大きい場合）

(3) 表面に分子１個が出ていくのに必要なエネルギーをεとする。εと（２）の結果を用い、Helmholtz の自由エネルギーを表せ。

(4) 温度Ｔにおける平衡状態において、ｎ はどのように表されるか？まず熱平衡条件について述べ、(3)の結果を用いて計算せよ。