03.7.23

化学統計熱力学(Ｉ）試験

（自筆の「まとめ」持ち込み可）

1. 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,・・・）、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。ここのk_BはBoltsmann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。

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

2. 体積Ｖの容器内での理想気体の古典力学分配関数は、

$$Z = \frac{1}{N!}\frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}}(2\pi m k_B T)^{3N/2}$$

で与えられる。但しmは、分子 1 個の質量である。また、$\log N! = N\log N - N$とする。Helmholtzの自由エネルギーおよび内部エネルギーを求めよ。

3. 多くの物質では、０Ｋ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≠０である場合が生じる。これを残余エントロピーという。
　一酸化炭素（Ｃ＝０）の結晶では、残余エントロピーはいくらになると予想されるか？Boltzmann定数k_Bを用いて答えよ。
　（ヒント：結晶中ではＣ＝ＯとＯ＝Ｃと配向が乱れることが考えられる。）

4.　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。