

## 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  $\kappa_T$  および体積膨張率  $\alpha$  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  $\kappa_T$  および  $\alpha$  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。

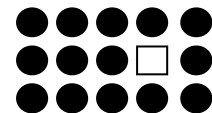
2. 完全結晶では原子が規則的に並んでいるが、現実には様々な欠陥がある。その一例は原子が本来あるべき位置から失われた原子空孔と呼ばれるものである。下の図で原子空孔を□で表している。単体の結晶の原子空孔について次の設問に答えよ。

- (1)  $N$  個の原子からなる完全結晶に  $n$  個の原子空孔を作ったときの  
 エントロピー変化は、

$$\Delta S = k_B \{ N \log N - (N - n) \log(N - n) - n \log n \} \quad (\text{a})$$

となることを証明せよ。ただし  $\log$  は自然対数。

スターリングの近似式 ( $\log N! = N \log N - N$ ) を必要なら用いよ。



- (2) 原子空孔一個あたりのエンタルピー変化(原子空孔一個つくるのに必要なエネルギー)を  $\varepsilon$  とし、このときの Gibbs の自由エネルギー変化  $\Delta G$  を上記の(a)式と  $\varepsilon$  を用いて表せ。  
 (3)  $\Delta G$  を  $n$  の関数として考え、温度・圧力一定で熱平衡の条件を  $\Delta G$  を用いて表せ。  
 (4) 熱平衡のとき、以下の式が成立することを示せ。

$$\frac{n}{N-n} = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

(5)  $\varepsilon$ が1 eV のとき、室温 (300K) での原子空孔の濃度  $n/N$ を概算し、 $10^x$ の形で表せ。この条件では、 $n$ は $N$ に比べ十分に小さいので、 $n/(N-n)$ は $n/N$ と近似できるとする。必要ならば以下の数値を用いよ。

素電荷  $e=1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ 、 $k_B=1.4 \times 10^{-23} \text{J K}^{-1}$ 、 $1 \text{C V}=1 \text{J}$ 、 $\log_{10}e=0.43$

3. 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  $\beta$  を使って表せ。

(3) 以下の関係が成り立つことを証明せよ。

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

4. アーク放電 (ガスと電極を封入し、電極間に高電圧をかけ瞬時にガスにエネルギーを供給) で、 $N_2$  分子が熱せられている。分光学的に励起振動順位の占有数の比が以下のように決定された。(但し、 $v$  は振動の量子数) 瞬時に加熱された  $N_2$  分子が、振動エネルギーに関して熱平衡状態にあるか否かを調べたい。与えられた以下のデータをどのように処理すればよいか、筋道を述べよ。具体的に計算する必要はない。

(ヒント：熱平衡状態にあるとき、準位のエネルギーを含んだ式を思い出せ。)

$v$	0	1	2	3	4
$f_v / f_0$	1.000	0.200	0.040	0.008	0.002