

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. 体積 V の容器内での理想気体の古典力学分配関数は、

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

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、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。
 一酸化炭素 ($C=O$) 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. 空気の主成分は、酸素と窒素である。27°Cにおける酸素分子と窒素分子の平均速度を求めよ (有効数字 2 桁)。ただし、この状態で、それぞれの気体は理想気体とみなせるものとする。また必要なら以下の数字を用いよ。

Boltzmann constant $k_B = 1.4 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, Avogadro 数 $N_A = 6.0 \times 10^{23}$

酸素の原子量: 16、窒素の原子量: 14、 $\sqrt{2} = 1.4$ 、 $\sqrt{3} = 1.7$ 、 $\sqrt{7} = 2.6$