

化学統計熱力学(II) 試験

1 理想気体とみなせる2種の気体 a (分子数 N_a) と気体 b (分子数 N_b) が体積 V_a 、 V_b の2つの容器に入っている。2種の気体の温度・圧力は等しい。容器の仕切りを取った場合、混合のエントロピーは

$$\Delta S = -k_B (N_a \log c_a + N_b \log c_b)$$

となることを証明しなさい。ただし、

$$N = N_a + N_b, \quad \alpha_a = N_a / N, \quad \alpha_b = N_b / N$$

である。体積 V 、粒子数 N 、温度 T の気体の Helmholtz の自由エネルギー F は以下のように与えられる。

$$F = -Nk_B T \left\{ \frac{3}{2} \log \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) + \log \left(\frac{V}{N} \right) + 1 \right\}$$

2 圧力と温度で示した図において、固体、液体、気体の3重点近傍では、固体-気体共存曲線のほうが、液体-気体共存曲線より大きな勾配 (勾配は dp/dT) を持つことが多い。その理由を説明しなさい。

(ヒント) 固体-気体、および、液体-気体の間でのクラペイロン-クラウジウスの式を書き、それぞれの相のエントロピー、体積の大小関係から議論する。

3 室温での種々の気体の1モルあたりの定積比熱 (C_v) の理論値と実験値を表に示した。

1) 理論値が気体定数 R を使って表のように表されることを気体別に説明しなさい。

2) 定圧比熱の理論値をそれぞれの気体について気体定数 R を用いて答えなさい。

3) 表に示すように室温付近では、定積比熱の理論値と実験値は比較的良い一致を示している。高温にするとどのようになるか、理由をも含めて述べなさい。(最初は一般論として説明しなさい。さらに個別の気体の性質についても説明できればより良い。)

	理論値 C_v (J/mol K)	実験値 C_v (J/mol K)
Ar	$(3/2) R=12.48$	12.54
O ₂	$(5/2) R=20.79$	21.07
NH ₃	$3R=24.95$	27.4