

化学統計熱力学(II) 試験

(自筆の「まとめ」持ち込み可)

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。

1) 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

$$\Delta S = -k_B (N_a \log c_a + N_b \log c_b) \quad (1)$$

となることを証明せよ。

ただし、 $N=N_a+N_b$ 、 $c_a=N_a/N$ 、 $c_b=N_b/N$ 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) c_a を c と表すことにする。(1) 式を c 、 N 、 k_B だけを使って表せ。

3) 混合のエントロピー ΔS が最大になる c を求めよ。(ヒント：2) の結果を用いよ。)

2 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

3 理想気体の状態方程式を実在気体に発展させるために、分子間相互作用を考慮しよう。分子間相互作用を、2体間のポテンシャルエネルギー $v(r)$ で表されるとしよう。

$$v(r) \left\{ \begin{array}{l} = \infty (r < \sigma) \\ = -\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 (r > \sigma) \end{array} \right\}$$

1) ポテンシャルエネルギー $v(r)$ を横軸を分子間距離 r としたグラフで概略を示せ。状態方程式を、数密度 n でビリアル展開すると、

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 + Bn + \dots$$

であり、第2ビリアル係数 B は、

$$B = -\frac{1}{2} \int f(r) 4\pi r^2 dr \quad f(r) = \exp[-v(r)/k_B T] - 1$$

- 2) 十分高温の時、 $f(r)$ はどのように近似されるか。
- 3) 2) の結果を用いて、十分高温のときの B を求めよ。