

2024 年 11 月 20 日

2024 年度 化学統計熱力学Ⅱ-1 期末試験問題 (10:30～12:00)

加納博文

問題は未だ開かないでください。監督者の指示を待ってください。

最初に解答用紙に学生証番号と名前を記入してください。その後の備考欄にあなたが座っている座席番号を記入してください。

試験は教科書・ノート等何も見てはいけません。また、携帯電話等記憶可能な機能を有する計時装置も机に置いてはいけません。時間がわからない場合は監督者に尋ねてください。

設問（問 1～6）のすべてについて、解答用紙に答えなさい。

解答用紙は裏面も使ってください。そうでない場合は減点します。それでも用紙が足りない場合は監督者に連絡して解答用紙をもらってください。

30 分経過後、試験終了者は解答用紙を提出してから退出してかまいません。

次の設問（問 1～6）のすべてに答えよ。

ただし、 $T$ : 絶対温度,  $p$ : 圧力,  $V$ : 体積,  $E$ : (内部) エネルギー,  $A$ : ヘルムホルツの (自由) エネルギー,  $G$ : ギブズの (自由) エネルギー,  $H$ : エンタルピー,  $S$ : エントロピー,  $R$ : 気体定数,  $h$ : プランク定数,  $\hbar = h/2\pi$ ,  $W$ : 系においてミクロ状態が取りうる場合の数,  $q$ : 分子分配関数,  $Q$ : カノニカル分配関数,  $\Xi$ : グランドカノニカル分配関数,  $k_B$ : ボルツマン定数,  $N_A$ : アボガドロ定数および  $\beta = 1/k_B T$  とする。

問1 単原子完全気体のヘルムホルツエネルギーは、内部自由度はゼロで並進自由度のみなので、

$$A = -k_B T \ln Q = -Nk_B T \left\{ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + \ln \frac{V}{N} + 1 \right\} \text{で与えられる。}$$

1) これをもとに化学ポテンシャルを求めよ。

2) エントロピーを求めよ。

問2 グランドカノニカル分布について、以下の問いに答えよ。

$$\text{大きな分配関数は } \Xi(T, \mu) = \sum_N \sum_n \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} (E_n(N) - \mu N) \right] = \sum_N \exp \left( \frac{\mu N}{k_B T} \right) Q(N, T) \text{で与えられる。}$$

ここで、 $E_n(N)$ は粒子数  $N$  の量子状態  $n$  のエネルギーである。

$$1) \bar{N} = k_B T \left( \frac{\partial \ln \Xi(T, \mu)}{\partial \mu} \right)_T \text{となることを示せ。}$$

$$2) \overline{(N - \bar{N})^2} \text{を求め、} \overline{(N - \bar{N})^2} / (\bar{N})^2 \text{について、どれくらいのオーダーになるか、示せ。}$$

$$3) \text{古典統計力学に従う単原子理想気体について、} pV = k_B T \ln \Xi \text{となることを示せ。ここで区別}$$

$$\text{がつかない理想気体の分配関数を } Q = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} (2\pi m k_B T)^{\frac{3N}{2}} \text{、内部自由度のない単原子気体の}$$

$$\text{化学ポテンシャルを } \mu(T, p) = -k_B T \ln \left\{ \left( \frac{m k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{k_B T}{p} \right\} \text{とする。}$$

また、 $e^x = e^0 + e^0 \cdot x + e^0 \cdot x^2 / 2! + e^0 \cdot x^3 / 3! + e^0 \cdot x^4 / 4! + \dots + e^0 \cdot x^N / N!$  の関係を使ってもよい。

問3 2 原子分子 AB の回転分子系について古典統計力学で扱う。座標  $(\theta, \varphi)$  に共役な運動量

$$(p_\theta, p_\varphi) \text{とする。ハミルトニアンは } H = \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right) \text{となる。このとき自由度 } f = 2 \text{ なので、}$$

$$1 \text{ 分子の分配関数 } q \text{ は } q = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \exp \left[ -\frac{1}{2Ik_B T} \left( p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right) \right] dp_\theta dp_\varphi d\theta d\varphi \text{ である。}$$

以下の問いに答えよ。

$$1) \text{この } q \text{ を計算すると } q = \frac{2Ik_B T}{\hbar^2} \text{ となることを示せ。}$$

2) 1 分子当たりのヘルムホルツエネルギー  $\phi$ 、エントロピー  $s$ 、エネルギー  $\epsilon$  をそれぞれ求めよ。

問4 混合のエントロピーについて、次の問いに答えよ。

1)  $p, T$  が等しく、体積  $V_a$  に  $N_a$  モルの理想気体 A が、体積  $V_b$  に  $N_b$  モルの理想気体 B がそれぞれ入っていて、間仕切りで仕切られており、平衡状態になっている。その間仕切りをとると自発的

に気体 A と B は混合し、熱平衡状態となる。混合前の気体 A のヘルムホルツエネルギー  $A_a$  が、

$$A_a = -N_a k_B T \left\{ \ln \left( \frac{m_a k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} + \ln \frac{V_a}{N_a} + 1 \right\} \text{式で表されるとき、理想気体の混合の自由エネルギー変化 } \Delta A \text{ が } \Delta A = k_B T (N_a \ln c_a + N_b \ln c_b) \text{ となることを示せ。ただし、} c_a \text{ と } c_b \text{ はそれぞ}$$

れの成分のモル分率である。

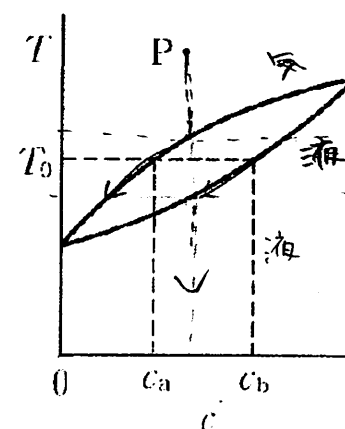
2) 混合のエントロピー  $\Delta S$  を求めよ。

問5 右図は成分 A と B の混合系のある圧力の下での相図である。

図の縦軸は温度  $T$ 、横軸は成分 B のモル分率  $c$ 、

$$c = \frac{N_B}{N_A + N_B}, \quad (N_A, N_B \text{ は A, B の分子数}) \text{ である。2}$$

つの曲線は、例えば温度  $T_0$  では  $c_a$  の気体と  $c_b$  の液体が共存することを示している。点 P の状態にある気体を、圧力を一定に保ったままゆっくり冷やしていったときに起こることを、相図に必要なパラメータを追加して説明せよ。



問6 2 相平衡の熱力学について、以下の問いに答えよ。

1) 図 3-1 において温度一定下で、相 C, D はそれぞれ純粋物質の低圧な相、高圧で安定な相を表す。この物質の化学ポテンシャル  $\mu$  が図 3-1 のような曲線を描くことを 1 粒子あたりの体積や等温圧縮率を表す式なども用いて、説明せよ。

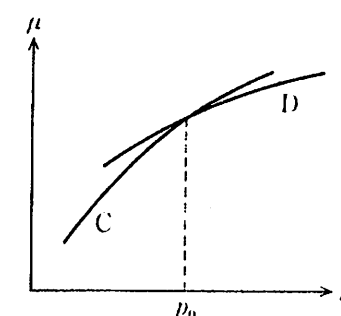


図 3-1 2 相 A, B の化学ポテンシャルの圧力変化 (温度一定)

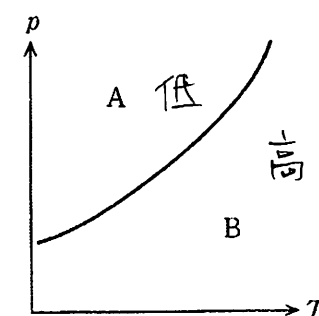


図 3-2 2 相 A, B の共存線

2) 図 3-2 において、相 A, B はそれぞれ純粋物質の低温相、高温相を表す。クラウジウス-クラペイロン式をまず示し、A 相から B 相への相変化に伴うエントロピー変化と体積変化を用いて、図 3-2 に示されるような共存線を与える条件について、説明せよ。