

化学統計熱力学 I 2011 年度

各記号は、以下のとおりである。

V:体積、p:圧力、T:絶対温度、 k_B :Boltzmann 定数、R:気体定数、E:内部エネルギー、S:エントロピー、N:粒子数、n:モル数、m:粒子の質量

1 等温圧縮率 κ_T および体積膨張率 α は、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) 等温圧縮率および体積膨張率は、示強変数か示量変数か、各々について理由とともに述べよ。

(2) 理想気体 ($pV=nRT$) において κ_T および α を、それぞれ一種類の変数を用いて表せ。

(3) 定圧比熱および定積比熱を C_p および C_v とすると、

$$C_p - C_v = \alpha^2 VT / \kappa_T$$

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。

(4) 定圧比熱と定積比熱の大小関係を述べよ。

2 内部エネルギー $E(V, S)$ に対して、一般的に以下の関係が成り立つ。

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (a)$$

理想気体について(a)の値を求めよ。

この結果はどのような物理的現象を表しているか、『言葉』を用いて述べよ。(ヒント:左辺の意味を考えよ。)

3 1 個の調和振動子でゼロ点振動を省略すると、振動エネルギーは $E_n = n\hbar\omega$ で表される。

(1) 1 振動子の分配関数 (z) を求めよ。(ヒント: 等比級数)

(2) 振動子が N 個からなる系に拡張する。振動子間の相互作用がないとみなせる場合、系の分配関数 (Z) は、どのように表されるか。

(3) (2) で得た結果から、この系の Helmholtz の自由エネルギー (F) を求めよ。

(4) $\hbar\omega \ll k_B T$ の時、(3) で求めた式はどのように近似されるか? Taylor 展開の第 2 項までで、近似せよ。

(5) 古典論では

$$F = Nk_B T \log(\hbar\omega / k_B T)$$

で表される。(4) との関係性を論じろ。

4 空気の主成分は、酸素と窒素である。300Kにおける酸素分子と窒素分子の平均の速度を求めよ(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とする。また、必要ならば以下の値を用いよ。

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、 $\sqrt{2} = 1.4$ 、 $\sqrt{3} = 1.7$ 、 $\sqrt{7} = 2.6$

5 「熱力学の正方形」を覚えるための、上手い語呂合わせを考えてきた人は紹介せよ。最高20点のボーナス点として加算する。