

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. 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。

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

- (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。

3. 完全結晶では原子が規則的に並んでいるが、現実には様々な欠陥がある。

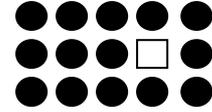
その一例は原子が本来あるべき位置から失われた原子空孔と呼ばれるものである。下の図で原子空孔を□で表している。単体の結晶の原子空孔について次の設問に答えよ。

(1) N 個の原子からなる完全結晶に n 個の原子空孔を作ったときの
エントロピー変化は、

$$\Delta S = k_B \{ N \log N - (N - n) \log(N - n) - n \log n \} \quad (\text{a})$$

となることを証明せよ。ただし \log は自然対数。

スターリングの近似式 ($\log N! = N \log N - N$) を必要なら用いよ。



(2) 原子空孔一個あたりのエンタルピー変化(原子空孔一個つくるのに必要なエネルギー)を ε として、このときの Gibbs の自由エネルギー変化 ΔG を上記の(a)式と ε を用いて表せ。

(3) ΔG を n の関数として考え、温度・圧力一定で熱平衡の条件を ΔG を用いて表せ。

(4) 熱平衡のとき、以下の式が成立することを示せ。

$$\frac{n}{N-n} = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

(5) ε が 1 eV のとき、室温 (300K) での原子空孔の濃度 n/N を概算し、 10^x の形で表せ。この条件では、 n は N に比べ十分に小さいので、 $n / (N - n)$ は n/N と近似できるとする。必要ならば以下の数値を用いよ。

素電荷 $e=1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ 、 $k_B=1.4 \times 10^{-23} \text{J K}^{-1}$ 、 $1 \text{eV}=1 \text{J}$ 、 $\log_{10} 10=2.3$