

10 固体・気体の相転移のモデル

固体の体積は気体に対して十分[]で無視。 V (固体) = []。
 固体のエネルギーは低い(固体中の粒子数 N_s)。 U (固体) = [] ($\epsilon > 0$)
 固体の状態数は一つ \Rightarrow エントロピー S (固体) = []。

熱平衡の条件： 温度 T のとき、 N_s と N_g はどうなるか？ 気体：エントロピー大 固体：エネルギー小
 \Rightarrow 自由エネルギー $F = []$ 最小で決まる。 $F = - [] + 3/2 [] - kN_g T []$
 ($nQ \equiv (2\pi m kT)^{3/2} / h^3$) 量子濃度。 この F を最小にする N_g を求めるため 微分
 $dF/dN_g = [] = 0$, 変形すると $N_g = []$ (1)
 $N_g \leq N$ (2) が成り立つなら 圧力 P は $-\partial F/\partial V$ から $P = kN_g T/V = []$ 。
 (2)式が成り立たないなら $N_g = N$ より $P = kN_g T/V = []$ 以上2つより相図 (p125)

実在気体のファン・デル・ワールスの状態方程式 $(P + []) \cdot (V - []) = kNT$ (2)

マクスウェルの規則 : $P(V, T) = - \{F(V, T) - []\}$ (3)

潜熱 $L = T \{S(\text{気体}) - S(\text{液体})\}$ | 1モル = $RT \log([])$ (1)

$L = \{U(\text{気体}) - U(\text{液体})\} + P([])$ (2) $U = U(\text{理想気体}) - []$ 。

クラウジウス・クラペイロンの公式 $G_1(T, P, N) = G_2(T, P, N)$ (3)

$F_1 + PV_1 = F_2 + PV_2$ $dG/dT = \partial G/\partial T$ $P + dP/dT \cdot \partial G/\partial P$ $T = -S + V \cdot dP/dT - S_1 + V_1 \cdot dP/dT$
 $= -S_2 + V_2 \cdot dP/dT \Rightarrow dP/dT = (S_1 - S_2)/V_1 - V_2 = L/T([])$

復習 Q&A (4) 1モルの単原子理想気体が2つの過程(1) 準静断熱膨張 (2) 準静等温膨張で体積が2倍になったとき気体のエントロピーの変化 ΔS を $R=8.3$, $\log 2=0.69$ として有効数字2桁でそれぞれ計算せよ。(1) 断熱だから $\Delta'Q=T\Delta S = []$ つまり $\Delta S = []$ (2) 温度一定で体積以外の変化が無いので $\Delta S = kN \log([]/V) = [] R \log 2 = 8.3 \times \sim 5.8$ (J/K) Q&A (5) 2モルの単原子理想気体が 2つの過程(1) 準静断熱膨張 (2) 準静等温膨張 で体積が3倍になったとき気体のエントロピーの変化 ΔS を $\log 3=1.1$ として有効数字2桁で計算せよ。(1) $\Delta S = []$ (2) $\Delta S = kM \log([]/V) = [] \log [] = 2 \times 8.3 \times [] \sim 18$ J/K。

Q テーラー展開と指数関数： 一般に $f(x)$ を $x=a$ でテーラー展開すると $f(x) \sim \exp(x) = e^x$
 $x=0$ でテーラー展開すると $\exp(x) \sim [] + x^2/2 + \dots + x^n/n! + \dots$ 。

Q ガウス関数の積分

$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx$ ここで $ax^2 = z^2$ とすると 積分は $= \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-z^2) dz$ [] = []。

Q 統計物理の基本 エントロピー $S(E)$ の定義とは？ : $S(E) = []$ 。
 熱平衡状態 $\Rightarrow P, S, \rho$ は []。

Q 温度 T での分配関数 Z とは？ 全ボルツマン因子の和。
 系の微視的な i 番目のエネルギー E_i とし、全部で n 状態ある時 $Z(T) = []$ となる

Q: 8原子分子の自由度は？ 並進 [] 回転 [] 振動 [] 変角 [] ねじれ角 []、全部で []。

Q: 高温極限で各自由度に分配されるエネルギーは []。 Q: $T=50K$ のとき水素分子の凍結される運動は []。

Q 解離と平衡の移動： 水素分子の生成反応： $H+H \rightarrow H_2$ $\Delta \nu = []$ 。 $n(H_2)/n^2(H) = [] \exp\{- (\Delta E - T\Delta S) / RT\}$ 。

例題 2000K で1気圧の H_2 の解離度 α は0.12%とすると全圧が0.1気圧では α は何%か？
 $P(H) = x \cdot []$, $P(H_2) = y \cdot []$ α (1気圧) = $\{x/2\} / \{y+x/2\} = 0.0012 \Rightarrow x \sim 2y \cdot [] \sim 0.0024 \Rightarrow$
 平衡定数： $K = y/[] = 1.74 \times 10^5$ 全圧 0.1気圧 $= x+y$ の時 $K = ([])/x^2 = 1.74 \times 10^5$ を解くと $x = 7.55 \times 10^{-5}$ よって α (1気圧) = $(x/2) / \{(0.1-x) + x/2\} \sim [] / 0.2 \sim 0.0038 = [] \%$

Q: 沸点上昇の計算： 0.02モルの溶質を含む、ある溶液の沸点 T が100Kで蒸発熱が0.1kJのとき、元の沸点 T_0 は？
 $T - T_0 = (RT^2/L) x$ より、 $T_0 = [] = 100(1 - 0.02 \cdot 8.3 \cdot 100 / []) \sim 83.4$ K