

問題 1-1 (アボガドロ定数と分子密度のゆらぎ (標準偏差) の大きさ)

N をアボガドロ定数 N_A と同程度の数とする。 N 個の分子が、体積 V の箱の中に入っていると
する。分子は箱の中に一様に分布しているとすれば、一つの分子が、箱の中の体積 V_1 の領域に存
在する確率 p は、 $p = V_1/V$ とおくことができる。このとき、 N 個の分子のうち、 n 個が体積 V_1
の領域に入っている確率は、

$$P_n = {}_N C_n p^n (1-p)^{N-n}, \quad {}_N C_n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

となる。以下の問いに答えよ。ただし、2 項展開についての公式、

$$\sum_{n=0}^N {}_N C_n p^n q^{N-n} = (p+q)^N \quad (1)$$

$$\sum_{n=0}^N n {}_N C_n p^n q^{N-n} = Np(p+q)^{N-1} \quad (2)$$

$$\sum_{n=0}^N n^2 {}_N C_n p^n q^{N-n} = N(N-1)p^2(p+q)^{N-2} + Np(p+q)^{N-1} \quad (3)$$

を用いてよい¹。

- (1) 体積 V_1 の領域に存在する分子の個数 n の平均値 $\langle n \rangle$ を求めよ。
- (2) 体積 V_1 の領域に存在する分子の個数 n の分散 $\langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle$, および、標準偏差 $\Delta n = \sqrt{\langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle}$
を求めよ。
- (3) $\Delta n / \langle n \rangle$ が 10^{-12} 程度の値になることを確かめよ。

問題 1-2 (液体温度計の使用可能範囲)

水銀、アルコールの凝固点、沸点は、それぞれ、何 であるか。これらの値より、水銀温度計、
アルコール温度計の使用可能な温度の範囲は、どのくらいになるといえるか。

問題 1-3 (孤立系の例)

孤立系の例をあげよ。

問題 1-4 (気体定数 R の値)

1 mol の気体は、0 , 1 気圧の下で、22.4 L の体積を占める。これより、気体定数 R の値は
 $R = 8.31 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ となることを示せ。

問題 1-5 (気体の密度)

温度 0 , 1 気圧における窒素の密度を求めよ。

¹公式 (2) は、公式 (1) を p について微分した後、 p をかけることで得られる。同様に、公式 (3) は、公式 (2) を p
について微分した後、 p をかけることで得られる。

問題 1-6 (空気の平均分子量)

水蒸気を含まない空気は、窒素 N_2 、酸素 O_2 、アルゴン Ar が 質量比 75.53 : 23.14 : 1.28 で混合している気体である。空気の平均分子量を求めよ。ただし、 N_2 、 O_2 、 Ar の分子量は、それぞれ 28.01、32.00、39.94 とする。

問題 1-7 (ファン・デル・ワールスの状態方程式)

1 モルの気体に対するファン・デル・ワールスの状態方程式は

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (4)$$

で与えられる。 V - p 平面上で、いろいろな温度 T に対して等温曲線を描け。

問題 1-8 (CO_2 ファン・デル・ワールス気体の臨界温度)

二酸化炭素 CO_2 が、ファン・デル・ワールスの状態方程式を満たすものとして、表 1 に与えられた CO_2 のファン・デル・ワールス定数から、 CO_2 の臨界温度をもとめよ。

表 1: ファン-デル-ワールス定数

	$a (\times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa cm}^6 \text{ mol}^{-2})$	$b (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$
He	0.0341×10^6	23.7
Ne	0.212×10^6	17.1
H_2	0.244×10^6	26.6
N_2	1.39×10^6	39.1
O_2	1.36×10^6	31.8
CO	1.49×10^6	39.9
CO_2	3.59×10^6	42.7
H_2O	5.46×10^6	30.5
N_2O	3.79×10^6	44.1
NH_3	4.17×10^6	37.1
CH_4	2.25×10^6	42.8

問題 1-9 (ゴムの張力)

市販のゴムひもの張力を測定して、状態方程式 $X = a(l)T$ における係数 $a(l)$ の値を概算せよ。また、ゴムひもの張力の温度変化を、適当なおもりをつり下げた状態で、ゴムひものをドライヤーで熱することで調べてみよ。

問題 1-10 (食塩水の浸透圧)

1.0 L の水に、30 g の塩化ナトリウム $NaCl$ (食塩) を溶かした水溶液の浸透圧を求めよ。ただし、温度は 25 とする。

問題 1-11 (光子気体の圧力)

$T = 2000\text{K}$ における、光子気体の圧力を求めよ。

(1) 分子の個数 n の平均値 $\langle n \rangle$ は,

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n P_n = \sum_{n=0}^N n {}_N C_n p^n (1-p)^{N-n}$$

によってあたえられる。公式 (2) において, $q = 1-p$ とおけば, $(p+q)^{N-1} = 1$ となるから,

$$\sum_{n=0}^N n {}_N C_n p^n (1-p)^{N-n} = Np$$

となる。これより,

$$\langle n \rangle = N \frac{V_1}{V}$$

を得る。

(2) 分散 $\langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle$ は

$$\langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2$$

となる。公式 (3) より, 同様にして,

$$\sum_{n=0}^N n^2 {}_N C_n p^n (1-p)^{N-n} = N(N-1)p^2 + Np$$

を得る。これより,

$$\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = Np(1-p) = N \frac{V_1}{V} \left(1 - \frac{V_1}{V} \right)$$

したがって, 標準偏差は

$$\Delta n = \sqrt{N \frac{V_1}{V} \left(1 - \frac{V_1}{V} \right)}$$

となる。

(3) 問 (1), (2) の結果から

$$\frac{\Delta n}{\langle n \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{V}{V_1} - 1}$$

を得る。 $N \simeq 6.02 \times 10^{23}$ であるから,

$$\frac{\Delta n}{\langle n \rangle} \simeq 10^{-12}$$

体積 V_1 の領域にある気体分子の平均モル数は, $\langle n \rangle / N_A$ で与えられる。この平均モル数の標準偏差は, $\Delta n / N_A$ となるから, 上記の結果から, この平均モル数は 10^{-12} の精度で確定していることになる。また, この結果は, 個々の分子の振る舞いの違いの効果は, 10^{-12} の精度の測定によって, 初めて, 観測できることを示唆している。実際に分子の存在を示す実験では, コロイド粒子のブラウン運動という, ミクロとマクロをつなぐ中間的なスケールの現象が重要な役割を果たしている。

ここでは, すべての気体分子について, 一様に, 箱の中の体積 V_1 の領域に存在する確率 p を $p = V_1/V$ と仮定した。この仮定は, 等確率の原理の, ごく簡単な例になっている。等確率の原理に基づいて, 熱平衡状態の性質を理解することが平衡統計力学の主題になっている²。

²例えば, 講談社基礎物理学シリーズ 第8巻『統計力学』や, 岩波講座 物理の世界 統計力学 2 マクロな体系の論理 熱・統計力学の原理 吉岡大二郎著 を参照のこと。

[解答例] 問題 1-2 (液体温度計の使用可能範囲)

1 気圧の下，水銀の凝固点 (融点) は -38.8 ，沸点は 357 である。水銀温度計は，およそ -39 から 200 の範囲で使用される。エチルアルコールの凝固点 (融点) は -115 ，沸点は 78.3 であり，アルコール温度計はおよそ -100 から 78 の範囲で使用される。

[解答例] 問題 1-3 (孤立系の例)

密閉された水熱量計の内部の系は孤立系とみなすことができる。ただし，攪拌棒の操作によっては，外界からの仕事加わるから，この操作は行うことはできない。また，密閉された断熱ポットの内部の系も孤立系である。

一般に，外界と熱，仕事，物質のやり取りのある系であっても，相互作用を及ぼし合う系をまとめて考えることによって，孤立系とみなすことができる。

[解答例] 問題 1-4 (気体定数 R の値)

$T = 273.15 \text{ K}$ (0) , $p = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 気圧) の下で， $V = 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ (22.4 L) の体積を占める気体は， $n = 1 \text{ mol}$ であるから，理想気体の状態方程式より，

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{(1.013 \times 10^5) \times (22.4 \times 10^{-3})}{1 \times 273.15} = 8.31 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} / \text{K} \cdot \text{mol}$$

となる。 $\text{m}^3 \cdot \text{Pa} = \text{m}^3 \cdot \text{N} / \text{m}^2 = \text{Nm} = \text{J}$ なので， $R = 8.31 \text{ J} / \text{K} \cdot \text{mol}$ となる。

[解答例] 問題 1-5 (気体の密度)

窒素 N_2 を理想気体とみなす。窒素 N_2 のモル密度は，状態方程式より，

$$\frac{n}{V} = \frac{1.013 \times 10^5}{8.31 \times 273.15} = 44.6 \text{ mol} / \text{m}^3 \left(= \frac{1}{22.4 \times 10^{-3}} \text{ mol} / \text{m}^3 \right)$$

となる。窒素 N_2 の分子量は 28 であるから，密度は，

$$\rho = 28 \times 44.6 = 1250 \text{ g} / \text{m}^3 = 1.25 \text{ kg} / \text{m}^3$$

[解答例] 問題 1-6 (空気の平均分子量)

空気のモル数を n ，質量を M とすれば，平均分子量 m は，次の関係を満たすものとして定義される。

$$n = \frac{M}{m}$$

空気のモル数 n は， N_2 ， O_2 ， Ar のモル数を n_1 ， n_2 ， n_3 とすれば，

$$n = n_1 + n_2 + n_3$$

とあたえられる。 n_i ($i = 1, 2, 3$) は，それぞれ， N_2 ， O_2 ， Ar の質量 M_i ($i = 1, 2, 3$) と分子量 m_i ($i = 1, 2, 3$) とから， $n_i = M_i / m_i$ とあたえられるから，結局，

$$\frac{M}{m} = \sum_{i=1}^3 \frac{M_i}{m_i}$$

が成り立つ。ここで，窒素 N_2 ，酸素 O_2 ，アルゴン Ar の分子量は，それぞれ 28.01，32.00，39.94 とする。これより，空気の平均分子量 m は

$$\begin{aligned} m &= \frac{M}{\sum_{i=1}^3 \frac{M_i}{m_i}} \\ &= \frac{0.9995}{\frac{0.7553}{28.01} + \frac{0.2314}{32.00} + \frac{0.0128}{39.94}} = 28.97 \end{aligned}$$

[解答例] 問題 1-7 (ファン・デル・ワールスの状態方程式)

式 (4) を圧力 p について解くと

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (5)$$

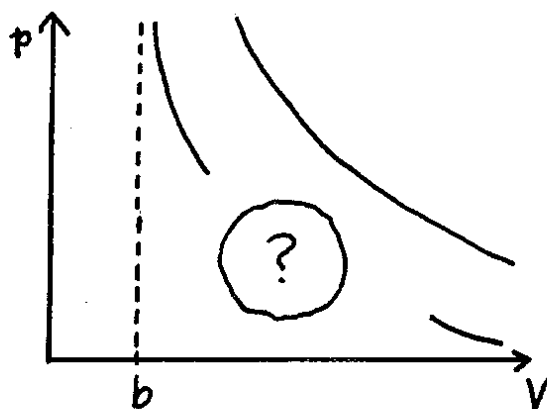
p が正の値をとるためには， $V \geq b$ が必要である． $V \rightarrow b$ のとき， p は無限大になる：

$$p \simeq \frac{RT}{V-b} \rightarrow \infty \quad (V \rightarrow b). \quad (6)$$

また， V が b に比べて十分大きく ($V \gg b$)， RT が a/V よりも十分大きければ ($RT \gg a/V$)，式 (5) は理想気体の状態方程式に帰着する：

$$p \simeq \frac{RT}{V}. \quad (7)$$

これらの振る舞いから，体積 V が小さい領域，体積 V が大きい領域，及び，温度 T が大きい領域での $V-p$ 図の概略は，理想気体の場合によく似たものになることがわかる：



一般的には，式 (4) は与えられた圧力 p に対して体積 V の 3 次方程式になっている：

$$pV^3 - (RT + pb)V^2 + aV - ab = 0. \quad (8)$$

体積 V について解を求めると，1) 実根が 3 つ，あるいは，2) 実根 1 つ，虚根 2 つ，のいずれかである．

温度 T が高いときには，理想気体の状態方程式に帰着するので，与えられた圧力 p に対して体積 V は一意的に決まる．すなわち，2) 実根 1 つ，虚根 2 つ の場合に対応する．

温度 T が低いとき、仮に、1) 実根が 3 つ の場合になるものとする、途中、2) 実根 1 つ、虚根 2 つの場合から 1) 実根が 3 つの場合に転じるときに、3 重根が現れる。このときの温度を T_c 、圧力を p_c 、体積を V_c とすると、式 (8) は 3 重根を持つので、次の関係が成り立つ：

$$p_c V^3 - (RT_c + p_c b)V^2 + aV - ab = p_c(V - V_c)^3 = 0. \quad (9)$$

V の各べきを比較すると、

$$RT_c + p_c b = 3p_c V_c, \quad (10)$$

$$a = 3p_c V_c^2, \quad (11)$$

$$ab = p_c V_c^3. \quad (12)$$

これより、 V_c 、 p_c 、 T_c が実際に次のように得られる：

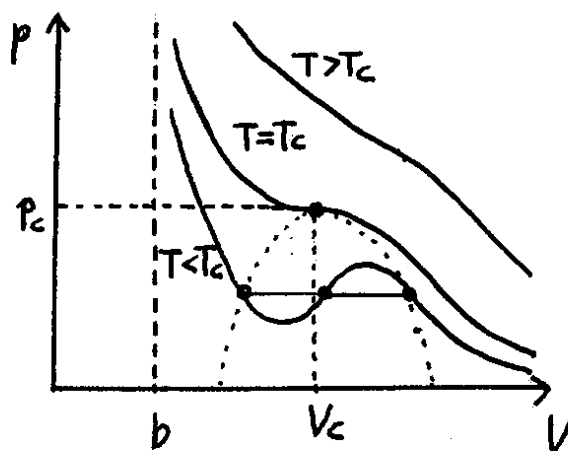
$$V_c = 3b, \quad (13)$$

$$p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad (14)$$

$$RT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}. \quad (15)$$

したがって、温度 T が T_c よりも低いとき、与えられた圧力 p に対して体積 V には 3 つの解があることがわかる。

以上の考察より、 $V - p$ 図の概略は次のようになる。



[解答例] 問題 1-8 (CO_2 ファン・デル・ワールス気体の臨界温度)

問題 1-2 解答例より、ファン・デル・ワールス気体の臨界温度 T_c は、

$$T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b} R^{-1} \quad (16)$$

と与えられる。これより、 CO_2 の場合、 T_c の値は次のように求まる：

$$T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b} \frac{1}{R} = \frac{8 \times (3.59 \times 10^6)}{27 \times 42.7} \times \frac{1}{8.31 \times 10^6 / 1.013 \times 10^5} = 302.7 \text{ K} \quad (17)$$

[解答例] 問題 1-9 (ゴムの張力)

温度 24 °C の室内で、幅 21.0 mm、厚さ 1.0 mm、長さ 20.0 cm のゴムひもを長さ 25.0 cm まで引き延ばしたところ、500 g 重の張力が必要であった。これより、

$$\begin{aligned} a(l)|_{l=0.250\text{m}} &= \left. \frac{X_{\text{ゴム}}(T, l)}{T} \right|_{l=0.250\text{m}, T=297.15\text{K}} \\ &= \frac{0.500 \times 9.8}{297.15} = 0.016 \text{ N/K} \end{aligned}$$

ゴムの統計力学理論³の結果によると、ゴムひもの長さを l 、自然長を l_0 としたとき、 $a(l)$ は

$$a(l) = a_0 \left(\frac{l}{l_0} - \frac{l_0^2}{l^2} \right)$$

と表すことができる。今の場合、 a_0 は、

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{a(l)}{\left(\frac{l}{l_0} - \frac{l_0^2}{l^2} \right)} \\ &= \frac{0.016}{0.25/0.20 - 0.20^2/0.25^2} = 0.026 \text{ N/K} \end{aligned}$$

となる。

おもりをつり下げた状態で、ゴムひもをドライヤー等で熱すると、わずかながら、ゴムひもは縮んで、おもりが上昇する様子を観測することができる。このとき、ゴムひもの張力 $X(T, l)$ はおもりに働く重力と釣り合っており、熱することによって変化はしていない。張力 $X(T, l)$ の、温度上昇に伴う変化と収縮に伴う変化が相殺していると考えられる。 $X(T, l) = a(l)T$ として、上記の $a(l)$ の理論式を仮定すれば、

$$\Delta X(T, l) = a_0 \left(1 + 2 \frac{l_0^3}{l^3} \right) \frac{\Delta l}{l_0} T + a_0 \left(\frac{l}{l_0} - \frac{l_0^2}{l^2} \right) \Delta T = 0. \quad (18)$$

したがって、

$$\Delta l = -l \frac{\left(1 + 2 \frac{l_0^3}{l^3} \right)}{\left(1 - \frac{l_0^3}{l^3} \right)} \frac{\Delta T}{T} \simeq -l \frac{\Delta T}{T} \quad (l \gg l_0). \quad (19)$$

例えば、 $T = 300\text{K}$ から 3 度程度の温度上昇で 1 パーセント程度の収縮が見られる計算になる。

[解答例] 問題 1-10 (食塩水の浸透圧)

塩化ナトリウム NaCl の分子量は、 $23.0 + 35.5 = 58.5$ であるが、塩化ナトリウムは強電解質であるため、ほぼ完全に Na^+ 、 Cl^- に電離している。そのため、モル濃度は

$$\frac{30}{58.5} \times 2$$

となる。従って、浸透圧は

$$\begin{aligned} \Pi &= \frac{n}{V} RT \\ &= \frac{30}{58.5} \times 2 \times \frac{1}{1.0 \times 10^{-3}} \times 8.31 \times 298.15 = 2.54 \times 10^6 \text{ (Pa)} \end{aligned}$$

³例えば、『ゴム弾性』久保亮五著 裳華房 (1996, 復刻版) を参照のこと。

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{3} a T^4 \\ &= \frac{1}{3} \times 7.57 \times 10^{-16} \times (2000)^4 = 4.04 \times 10^{-3} \text{ Pa} \end{aligned}$$