演習問題

*印，**印は本文の補足的なもので，やや難しい発展的問題。

1 容器の壁にあけられた面積 A の微小な穴から真空中へ気体が噴出する場合，単位時間あたりの分子流（p.6の問2と同じ）とエネルギー流を求めよ。ただし，容器内の温度を T，圧力を P，分子の質量を m とし，噴出による分子数の減少を無視できる程度の短時間の範囲で考えよ。

［**ヒント．** A に衝突するはずの分子がすべて飛び出すと考えればよい。エネルギー流は，圧力の場合の運動量の代わりに $m{v_i}^2/2$ をかけた平均値である。］

2 温度，圧力がそれぞれ (T_1, P_1)，(T_2, P_2) の気体を壁で隔てておき，壁に微小な穴をあけたとき，穴の両側からの分子流が釣り合って正味の分子流を生じないための条件を求めよ。ただし，小穴の面積を A，分子の質量を m とせよ。T_1，T_2 は一定に保たれているとする。この状態でのエネルギー流はどうなるか？

3 体積 $2V$ の容器が半分ずつに仕切られ，一方は真空で，他方に温度 T，圧力 P，分子の質量 m の気体が入れられている。仕切に面積 A の小穴をあけたあと，両側における圧力は時間的にどのように変化するか？ただし壁の両側とも温度 T は常に一定に保たれているとする。p.6の問1と違い，前問と同様に逆流があることに注意せよ。

［**ヒント．** ここでは噴出により分子数が減る分だけ圧力も減っていくことを考慮して時間変化を考えよ。］

*4 前問で，もし容器が断熱容器であって温度は一定に保たれていない場合には，容器の両側における温度変化の様子を定性的に論じよ。

［**ヒント．** 問題1の結果を用いて考えよ。実際の計算は難しいが，1分子あたりのエネルギーの時間変化率の式を導くことは可能である。一方が無限に広い真空なら比較的簡単である。］

*5 質量 m_1，m_2 の2種類の分子1，2から成る混合気体における異種分子間の相対速度 w_{12} の大きさの平均値を温度 T を用いて表せ。また，分子1，2の半径を a_1，a_2，分子数密度を n_1，n_2 とするとき，各分子の平均自由行路を求めよ。

［**ヒント．** p.5脚注の式を，質量が異なる場合に適用せよ。］

*6 温度 T，分子数密度 n，分子の質量 m の気体中を，半径 R，質量 $M(\gg m)$ の小さな円板が面に垂直な方向に，分子の平均の速さ $\overline{v}$ に比べてゆっくりとした速さ u で動くときに受ける抵抗力を求めよ。また，円板が面内の中心軸のまわりに角速度 ω でゆっくり回転するときに受ける抵抗力のモーメントを求めよ。「ゆっくり」というのは，これらの運動によって分子の速度分布が乱されないという意味である。

［**ヒント．** 円板が x の負の方向に速さ u で動くとき，衝突するのは $v_x > -u$ を満たす分子であり，衝突により与える力積は $2m(v_x + u)$ である。後半の計算においては，円板の中心を原点とし，円板内に x 軸，y 軸をとるとき，$\int x^2 \mathrm{d}S = \int y^2 \mathrm{d}S = \int (x^2+y^2)\mathrm{d}S = \pi R^4/4$ であることを用いよ。］

7 容器とともに一様な角速度 ω で回転している温度 T の気体中の圧力分布を求めよ。重力の影響は考えなくてもよい。気体が質量 m_1，m_2 の2種類の分子から成る場合に，分子数の比は場所によってどのように変化するか？

8 単原子分子の理想気体における圧力 P とエネルギー密度 u の関係 $P = 2u/3$ を用いて，準静的断熱過程において $PV^{5/3} =$ 一定 が成り立つことを熱力学により導け。

9 $x = 0$ と $x = L$ に置かれた壁の間の x-軸上を，壁と弾性衝突を繰り返しながら速さ v で往復運動している質量 m の質点の運動を考える。まず，位相空間（x-p 平面）の軌道が囲む面積を求めよ。次に，$x = L$ に置かれた壁を v に比べてゆっくりとした速さ u で $\mathrm{d}L$ だけ移動したとき，新しい軌道の囲む面積は移動前と変わらないことを示せ。（**断熱定理**）

*10 実際の気体では衝突により速度の交換が行われるため，準静的変化では3成分の間のエネルギー等分配則は維持される。したがって上の断熱定理は「μ 空間の6次元体積が不変」と理解すべきである。単原子分子の理想気体を準静的に断熱圧縮して体積を λ 倍にしたとき，断熱定理によれば分子の運動エネルギーの平均値は何倍になるか？この結果より，断熱過程においては $TV^{2/3} =$ 一定 が成り立つことを示せ。

*11 固定した小さなリングに通した軽い糸の下端に質量 m の質点を結びつけた単振子において，糸を振子の振動に比べてきわめてゆっくりと引き上げて振子の長さ l を短くするとき，振子のエネルギー E と角振動数 ω の比 E/ω が不変量であることを示せ。ただし，E は最下点における位置エネルギーを除いた振子の力学的エネルギーである。

12 信号を受け取ったときに得られる知識の量，すなわち無知の減少量が，信号のもたらした情報量である。n 種類の文字（数字あるいは記号でもよい）を使って長さ N の信号を作る場合，信号は何通りできるか？この信号が全て等確率で発生するとすれば，1つの信号がもたらす情報量はどれくらいと考えればよいか？

［**ヒント．** 情報量は信号の長さ（文字情報なら字数あるいは印刷した紙の枚数）に比例すると考えるのが自然であろう。］

13 x 軸上を τ 秒に1回，1/2ずつの確率で右または左へ距離 a だけ飛び移る粒子の運動（**ランダムウォーク**）を考える。原点から出発して t 秒後に位置 x にいる確率を求め，母関数の方法を用いて x^2 の平均値が t に比例することを示せ。時間が十分たったとき，この確率分布は正規分布に近づくことを示せ。

［**ヒント．** $N = t/\tau$ ステップのうち n ステップは右へ，残りの $N - n$ ステップは左へ，という組み合わせ数を求めればよい。このとき，$x = [n - (N - n)]a = (2n - N)a$ である。］

14 長さが a, b の2つの状態をとる分子 N 個が直線状に結合した高分子がある。2つの状態でエネルギー差 ϵ_0 があるとき，平均長からの「のび」x と両端に加えなければならない張力 $X = (\partial F/\partial x)_T$ の関係を求めよ。エネルギー差が $\epsilon_0 = 0$ の場合にも張力が必要なのはなぜか？

15 エネルギー ϵ が運動量の大きさに比例して $\epsilon = cp$ で与えられ，古典統計に従う粒子から成る理想気体の状態方程式を求め，このような粒子では圧力とエネルギー密度の関係は $P = u/3$ となることを示せ。また，モル比熱 C_V，C_P を求めよ。相対論的なエネルギー $\epsilon = c\sqrt{(mc)^2 + p^2}$ に対して，$\epsilon = cp$ となるような粒子を**超相対論的粒子**という。

［**ヒント.** カノニカル分布の方法で計算せよ。実は $\epsilon = p^2/2m$ の場合より計算は格段に易しい。だから*はついていない。］

*16 気体の状態方程式を求めるには，分子間の相互作用の位置エネルギーを $\Phi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, ...)$ として，分配関数の座標部分

$$Q_N(V,T) = \frac{1}{N!}\int \mathrm{e}^{-\Phi/kT}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2...$$

だけ計算すればよい。実在気体では分子は大きさ（剛体的な核，ハードコア）を持っており，また，分子間に弱い引力が働く。この2つの要件を以下のようにして具現した気体モデルの状態方程式を求めよ。

(1) 容器の体積 V を1単位あたりの体積 b の格子で分割する。分子は格子点にしか存在できず，1つの格子点には2個以上の分子は滞在できない。

(2) 分子の配置には関係なく，全ての分子は分子数の平均密度 N/V に比例する負の位置エネルギー $-2Na/V$ $(a > 0)$ を持つ。

［**ヒント.** V/b 個の格子点に N 個の古典粒子を配置する配分法を数え上げよ。もちろん，$V \gg Nb$，$kT \gg Na/V$ の極限では理想気体の状態方程式が得られることを確かめよ。］

*17 2次元クーロン力を及ぼしあう正負の点電荷 $\pm Q$ 各 N 個，計 $2N$ 個から成る全体としては中性の2次元荷電気体が，一辺の長さ L（体積 $V = L^2$）の正方形容器に閉じ込められている。荷電粒子はすべて質量 m を持つ質点であり，古典統計に従うとして，以下の設問に答えよ。2つの点電荷 Q_1, Q_2 の間に働く2次元クーロン相互作用のエネルギーは，点電荷間の距離を r_{12} として，$U_{12} = aQ_1Q_2\ln(1/r_{12})$ とすればよい。a は正の定数である。

(1) 温度 T の熱平衡状態におけるこの荷電気体の圧力を求めよ。

(2) (1) で求めた結果は，ある温度で $P = 0$ になる形をしているが，実はこれよりも高いある温度 T_C 以下では分配関数が発散して定義されず，荷電気体としては存在できない。この臨界温度 T_C を求めよ。

(3) $T \leq T_\mathrm{C}$ では系はどのような状態になると考えられるか？この場合の状態方程式を求め，$T > T_\mathrm{C}$ とあわせて温度-圧力の関係を図示せよ.

［**ヒント.** 前問同様に分配関数の座標部分だけ計算せよ。変数変換により各座標の積分区間を $[0, L]$ から $[0, 1]$ へ変換することにより，L 依存性を取り出すことができる。実際に手をつけてみると意外に易しい。］

18 古典統計に従う単原子分子理想気体の大分配関数および化学ポテンシャルを求めよ。

**19 カノニカル分布の分配関数 $Z_N(T, V)$ は $(\partial \log Z_N/\partial V)_T = P/kT$ を満たすことを,（この結果として得られるヘルムホルツ自由エネルギーの定義，$F = -kT\log Z_N$, $P = -(\partial F/\partial V)_T$ を用いることなく）直接示せ。

［**ヒント.** ビリアル係数を計算したときと同じように，壁の位置を $x = L$ として各分子が壁から受ける力の位置エネルギー $\xi(x_i - L)$ を用いて圧力を表現せよ。なお，$\partial\xi(x_i - L)/\partial x_i = -\partial\xi(x_i - L)/\partial L$ である。最後に分配関数を計算する際には，$\xi(x - L) = 0$ $(x < L)$, $\xi(x - L) = +\infty$ $(x \geq L)$ とすればよい。］

20 質量 m_{A}，m_{B} の2種類の分子A，Bそれぞれ N_{A}，N_{B} 個から成る混合理想気体の自由エネルギーおよびエントロピーを求めよ。次に，A，Bが反応して分子ABを形成する場合，結合エネルギーを ϵ_0 として，平衡状態における各分子のモル濃度の間に成り立つ関係を求めよ。

［**ヒント.** 後半については，A，B，ABの3種類の分子の混合気体と考え，拘束条件 $N_{\mathrm{A}}+N_{\mathrm{AB}}=$ 一定，$N_{\mathrm{B}}+N_{\mathrm{AB}}=$ 一定 のもとで $\log Z$ を最大にする組み合わせ（$N_{\mathrm{A}}, N_{\mathrm{B}}, N_{\mathrm{AB}}$）を求めよ。］

*21 1次元の古典的調和振動子のポテンシャルに微小な3次の項が加わり，$\phi(q) = cq^2/2 - bq^3$ $(b > 0)$ の形になっているとき，q の期待値を求めよ。ただし，振幅の平均を $a(\simeq \sqrt{kT/c})$ として，$ba^3 \ll ca^2/2$ の条件が成り立っているとせよ。

［**ヒント.** カノニカル分布関数を展開せよ。調和振動子では，このような項がない限り $\overline{q} = 0$ であり，熱膨張を示さない。］

22 ミクロカノニカル集団を用いて，最も確からしい組み合わせとしてマクスウェル-ボルツマン分布を得たのと同じ方法により，ボーズ分布，フェルミ分布を求めよ。

23 ボーズ粒子，フェルミ粒子の理想気体でも，回転などの内部自由度を持たない質点系の場合には，古典気体と同じく $P = 2u/3$ が成り立つことを示せ。

［**ヒント.** $PV = kT \log \Xi$ を計算せよ。$\sqrt{\epsilon} = (2/3)\mathrm{d}\epsilon^{3/2}/\mathrm{d}\epsilon$ を利用して部分積分せよ。］

24 光子は典型的なボーズ粒子である。問題22の方法を適用して，光子気体では化学ポテンシャルは $\mu = 0$ であることを示せ。

25 光子はもちろん相対論的粒子（問題15）である。光子気体では $P = u/3$ が成り立つことを，問題23と同様にして $\log \Xi$ を計算することにより導け。

*26 超相対論的電子気体（問題15参照）で縮退が強いときの化学ポテンシャル，エネルギーおよび比熱を求めよ。

［**ヒント.** 状態密度は $g(\epsilon)\mathrm{d}\epsilon = 2 \cdot V 4\pi p^2 \mathrm{d}p/h^3 = V(8\pi/c^3h^3)\epsilon^2 \mathrm{d}\epsilon$ となる。］

**27 電子はスピンの値 $\sigma = \pm 1/2$ に応じてスピン磁気モーメント $\mp\eta_{\mathrm{B}}$ を持つため，磁場 H 中では位置エネルギー $\pm\eta_{\mathrm{B}}H$ を持ち，エネルギー準位は $\epsilon = p^2/2m \pm \eta_{\mathrm{B}}H$ となる。（η_{B} はボーア磁子と呼ばれる磁気モーメントの最小単位で，普通は μ_{B} と書かれるが，ここでは化学ポテンシャルとの混乱を避けた。）これを用いて $T = 0$ で完全に縮退している場合の磁化率を求めよ。

［**ヒント.** 磁気モーメント $\pm\eta_{\mathrm{B}}$ に応じて電子は $p = 0$ から $p_{\pm}$ の準位までを占拠するとし，それぞれのフェルミ準位 $p_{\pm}^2/2m \mp \eta_{\mathrm{B}}H$ が同じ値になるように $p_{\pm}$ を決めればよい。］

*28 問題20の後半において，結合前のA，B分子はフェルミ粒子（スピン縮退なしとする），結合後のAB分子はボーズ粒子であるとき，$T = 0$ における各分子の構成比を求めよ。簡単のため $m_{\mathrm{A}} = m_{\mathrm{B}} (= m)$，$N_{\mathrm{A}} = N_{\mathrm{B}} (= N)$ とする。

［**ヒント.** 結合エネルギー ϵ_0 の値に応じて，(i) 全部結合してボーズ粒子になりボーズ凝縮してしまう，(ii) 全く結合しないでフェルミ粒子のまま，(iii) 一部分だけ結合する，の3通りの場合がある。］