

問題 5. 状態数の計算

ボルツマンはエントロピーを以下の式のように、系が取り得る微視的な状態の数 W を用いて定義した。

$$S = k_B \ln W$$

ただし、 k_B はボルツマン定数である。ここでは注目する系と外界の間に粒子やエネルギーの出入りはないとし、系は一定の温度で平衡状態にあると仮定する。さらに、気体分子は理想気体として振る舞うとする。

問 1 から問 7 で、上式の定義に従って気体分子のエントロピーについて調べてみよう。

壁で隔てられた二つの領域、A と B にそれぞれ 4 個と 6 個、計 10 個の分子が入っているとす。この微視的状态を、(4, 6) と表すことにする。

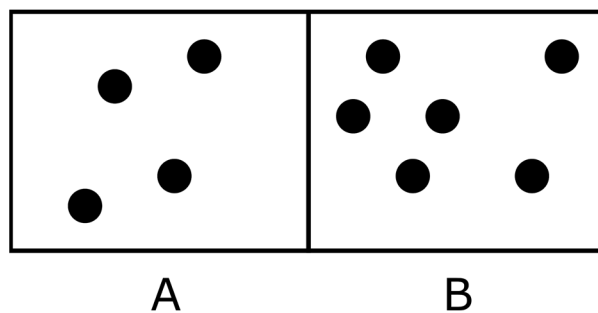


図 1. 10 個の分子が 2 つの領域に分配されている微視的状态の例

10 個の区別可能な分子が (4, 6) に分配される場合の数は以下のように計算される。

$$W(4,6) = {}_{10}C_4 = 10!/6!4! = 210$$

(5, 5) の場合は以下のようになる：

$$W(5,5) = {}_{10}C_5 = 10!/5!5! = 252$$

よって $W(5,5)$ は $W(4,6)$ より大きい。この系においてこの場合の数は、気体分子の 2 領域へのある分配に対する状態数を表している。

1. $W(40,60)$ と $W(50,50)$ を、以下の階乗の近似公式を用いて有効数字 2 桁で計算せよ。

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$$

(訳注：階乗に関して以下の不等式が成立する。

$$\sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n < n! < \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n e^{\frac{1}{12n}}$$

例えば $n = 40$ のとき $e^{\frac{1}{480}} = 1.002$ なので、上記の近似式は有効数字 3 桁以上の精度を持っている。)

図 1 の 2 領域を隔てる壁を取り除くと気体分子は容器全体を動けるようになる。壁を取り除いた直後に分子が領域 A と B にどのように分配されているか測定可能であるとする。この測定を十分多く繰り返すと、ある分配 (n, m) が観測される確率が計算できる。

2. $N=10$ と 100 の場合について、分配 $(n, N-n)$ の中で発生確率の最も高いものを求め、その分配の確率を求めよ。また、このときの n を n^* とする。さらに、 $N=10$ と 100 の場合について、 n が $n^* - 0.02N \leq n \leq n^* + 0.02N$ を満たす分配 $(n, N-n)$ を観測する確率を求めよ。

体積 ΔV の小領域によって分割されている体積 V_1 の領域 A 内の空間を考えよう。任意の時刻においてある領域 A 内の分子は小領域のどれか一つに存在しているので、分子が存在し得る場所の個数 W_A は $W_A = V_1/\Delta V$ で与えられる。同様に、体積 V_2 の容器全体を移動できる分子が存在し得る場所の個数は $W_{AB} = V_2/\Delta V$ と書ける。よって：

$$\frac{W_{AB}}{W_A} = \frac{V_2/\Delta V}{V_1/\Delta V} = \frac{V_2}{V_1}$$

今、領域 A には n モルの気体分子が入っており、領域 B には分子が存在せず真空であったとする（状態 1）。その後境界の壁を取り除いたところ、領域 A 内の気体が一定温度で自発的に容器全体へ膨張した（状態 2）。

3. エントロピー変化 $\Delta S = S_2 - S_1$ を n 、気体定数 R 、 V_1 、 V_2 を用いて表せ。
4. 領域 A にははじめ 0.30 mol の酸素分子が入っていたとする。 $V_1 = 0.10 \text{ m}^3$ と $V_2 = 0.40 \text{ m}^3$ を用いて等温膨張におけるエントロピー変化を計算せよ。

図 2 のように、状態 1 は体積が等しい容器 A と B にそれぞれ異なる種類の気体分子が入っている状態である。等温過程によってこれらの気体が容器 A や B と等しい体積の容器へと混合されたとする（状態 2）。

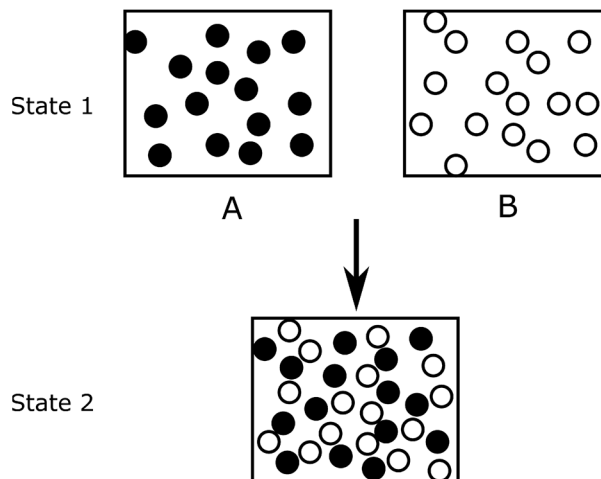


図 2. 等体積の容器内の異なる気体分子の等温混合過程

5. 混合過程によるエントロピー変化を計算せよ。

図 3 のように、二種類の気体分子 α (n_α モル) と β (n_β モル) がそれぞれ領域 A (体積 V_A) と領域 B (体積 V_B) に入れられていたとする。このとき温度と圧力はどちらも T と P であった（これを状態 1 とする）。また、二領域の境界の壁を取り除き気体分子が完全に混合した状態を状態 2 とする。

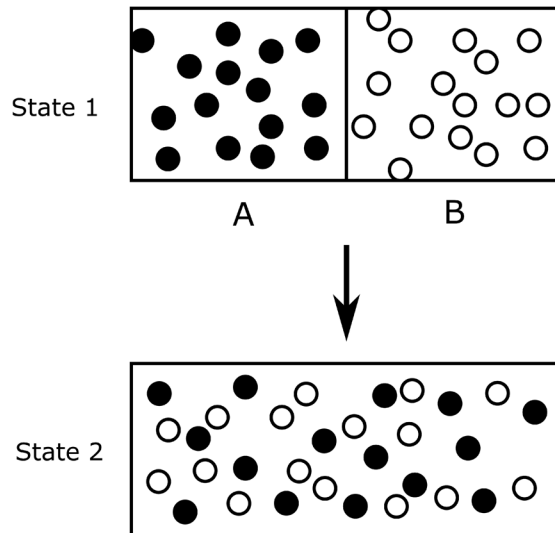


図 3. 異なる気体分子の膨張を伴う混合過程

6. 状態 1 から状態 2 へのエントロピー変化 $\Delta S = S_2 - S_1$ を R 、 n_α 、 n_β を用いて表せ。
7. 問 6 で領域 B が気体分子 β ではなく、気体分子 α (n_β モル) で満たされていたとする (状態 1)。境界の壁を取り除いたあとの状態を状態 2 とするとき、状態 1 から状態 2 へのエントロピー変化を計算せよ。

問 8 と問 9 では結晶内の分子の配向によるエントロピーを考察する。

熱力学の第 3 法則によると、純粋で完全な結晶は絶対温度が 0 K に近づくとエントロピーは 0 に近づく。しかし実際の分子結晶では、結晶内の分子は低温度でも完全には配列しない。よって絶対温度が 0 K に近づいた場合でも結晶は有限で 0 でないのエントロピー値を持っている。これを残余エントロピーという。例えば一酸化炭素 (CO) は異核二原子分子であるため、 CO 分子は CO 結晶内で決まった配向を持っている。図 4A はいくつかの分子の配向が乱れている CO 結晶を表している。 CO 分子は結晶内で 2 種類の配向を取れるので、もし結晶内で配向が完全にランダムであったとしたら 1 モル当たりの残余エントロピーは、

$$S = k_B \ln 2^{N_A} = R \ln 2 = 5.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$
 となる。

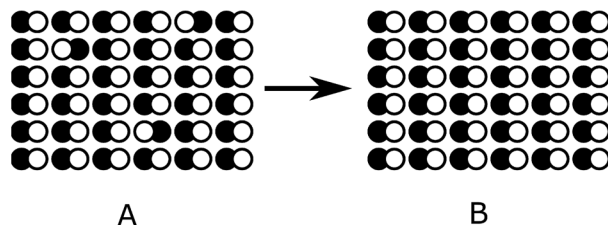


図 4. CO 結晶の分子配向の乱雑さを示す概念図。A：いくつかの CO 分子が逆方向に配向している。B：分子配向に全く乱雑さがない理想の結晶

8. 結晶中でメタン (CH_4) 分子はいずれも 4 つのメタン分子に四面体状に囲まれている。分子が完全にランダムに配向するとき、同位体でラベルされたメタン H_3CD のモル残余エントロピーを計算せよ。

図5は氷（ H_2O の固体）の分子配置である。この場合は中央の水分子の周りに四面体状に4つの水分子が配位している。

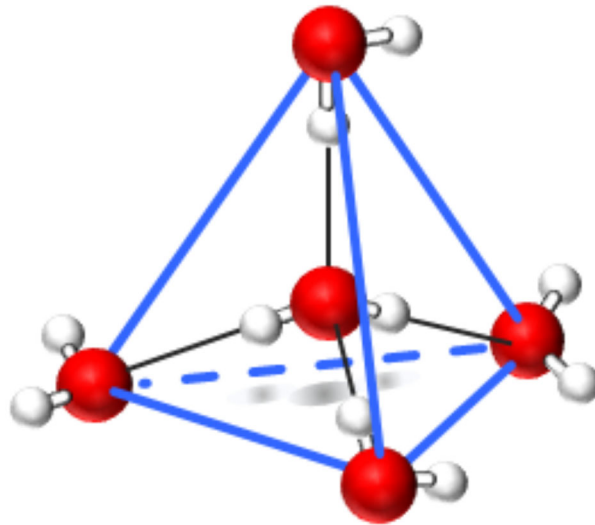


図5. 氷結晶内での水分子の配置

結晶中の全ての水分子は下記の‘ice rules’に従って並んでいる。

- (1) 全ての水素原子は二つの隣接する酸素原子の間に位置している。
- (2) それぞれの酸素原子を囲む4つの水素原子のうち、2つの水素原子はその酸素原子との距離が反対側の酸素原子との距離より小さく、残り2つの水素原子はその酸素原子との距離より反対側の酸素原子との距離の方が小さい。

9. それでは氷のモル残余エントロピーを以下の手順に従って計算しよう。

9-1. 隣接する酸素原子間に、水素原子が入る安定なサイトは2か所ある。‘ice rules’の条件を無視するとき、1モルの水（ N_A 個の分子）で形成されている結晶内での水素原子の配置の場合の数を求めよ。

9-2. 図5で中央の酸素原子のまわりの4つの水素原子が取り得る配置の数を求めよ。（訳注：‘ice rules’は無視）

9-3. 3つの水素原子が中央の酸素原子の最近接に位置している(H_3O^+)のように、問9-2で計算した配置のうちいくつかは‘ice rules’を満たしていない。‘ice rules’を満たしていない配置の化学式を全て挙げ、それぞれの化学種に対して取りうる場合の数を求めよ。その後、‘ice rules’を満たしている配置の数を求めよ。

9-4. 以上のことから、氷の中で水分子の配向が完全にランダム（訳注：‘ice rules’は満たしている）であった場合のモル残余エントロピーを計算せよ。