問題 IV

全問を通して、T は絶対温度、R は気体定数、k_{B} は Boltzmann 定数を表すものとし、$\beta = 1/k_{\mathrm{B}}T$ とする。

問 1 ある同一分子からなる 1mol の理想気体が可動式のピストンがついた断熱シリンダに入っている。最初この気体は外部圧力 P_0 の下で平衡の体積 V_0 にあった。以下では定積モル比熱 C_V が温度、体積によらず一定であるとせよ。

1-1. 準静的かつ断熱的に外部圧力を P_0 から P_1 へ変化させたときの体積を V_1 とすると

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_0 V_0^{\gamma}, \quad ここで \gamma = \frac{C_V + R}{C_V}$$

が成り立つことを示せ。

1-2. 次に、最初の平衡状態 (P_0, V_0) に戻し、急に外部圧力を P_0 から P_1 へ変化させた後、断熱を保ちながら再び平衡状態になるのを待った。変数 P_0、P_1、V_0 を用いてこの変化後の体積 V_1' を表せ。

1-3. 上の **1-2** の変化後の体積 V_1' は、**1-1** で表される準静的断熱変化後の体積 V_1 よりも大きいこと、すなわち $V_1 < V_1'$ を示せ。

1-4. 一般に理想気体のエントロピー S が P、V の関数として

$$S(P, V) = S_0 + B \log \frac{PV^{\gamma}}{P_0 V_0^{\gamma}}, \qquad B \text{ は定数}$$

と表されることを示し、定数 B を求めよ。ここで S_0 は平衡状態 (P_0, V_0) におけるエントロピーである。また、これと **1-3** の結果から、$S(P_1, V_1') > S_0$ であること、したがって **1-2** の変化が不可逆過程であることを示せ。

問 2 同種粒子 N 個からなる理想気体を古典統計力学の立場で考察する。理想気体では系のハミルトニアンは $\mathcal{H}=\sum_{i=1}^{N}\frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m}$ と表される（m は粒子の質量)。ここで $\boldsymbol{p}_i$ は i 番目の粒子の運動量である。

2-1. この系が一定の体積 V の容器の中で温度 T の熱浴に接しているときの分配関数が次のように表されることを示せ。必要ならば積分公式 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}\mathrm{d}x=\pi^{\frac{1}{2}}$ を用いてよい。

$$Z(T,V,N)=\frac{\zeta^N V^N}{N!},\qquad \zeta=\left(\frac{2\pi m k_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

ここで h は Planck 定数である。

2-2. この系の Helmholz の自由エネルギー F を求め、それを用いて定積熱容量 C_V と圧力 P を得よ。必要ならば N が大きいときに適用できる Stirling の公式 $\log N!\simeq N\log N-N$ の近似を用いてよい。

2-3. 次に、外部圧力 P_{x} の下で体積可変の容器に入っている場合を考察する。この場合、体積 V は熱的に揺らいでいる。そこで V をひとつの確率変数と考えて $\widetilde{\mathcal{H}}=\mathcal{H}+P_{\mathrm{x}}V$ に対する分配関数

$$\widetilde{Z}(T,P_{\mathrm{x}},N)=\int_0^{\infty} Z(T,V,N)e^{-\beta P_{\mathrm{x}}V}\mathrm{d}V$$

を計算し、対応する Helmholz の自由エネルギー $\widetilde{F}$ の N に比例する項までを求めよ。また、それを用いて体積の熱平均値 $\langle V\rangle$ を得よ。

2-4. 上で求めた $\widetilde{F}$ が $P=P_{\mathrm{x}}$ としたときの Gibbs の自由エネルギー $G=F+P_{\mathrm{x}}V$ に等しいことを示し、それを用いて定圧熱容量 C_P を得よ。