統計力学演習解答 (2)

[1]

$$\eta = 1 - \frac{50+273}{400+273} \simeq 0.52 \qquad \text{(答)}$$

[2]

(1) $U = U(T,V)$ とすると、定積熱容量 C_V 及び演習問題 (1)[4] の恒等式を用いて

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \\ &= C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] dV \end{aligned}$$

ファンデルワールスの状態方程式より、

$$\begin{aligned} T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p &= T\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}\right] - \left[\frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}\right] \\ &= \frac{an^2}{V^2} \end{aligned}$$

したがって、

$$dU = C_V dT + \frac{an^2}{V^2} dV \qquad \text{(答)}$$

また、熱力学第一法則より

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV \\ &= \frac{1}{T}\left[C_V dT + \frac{an^2}{V^2} dV\right] + \frac{1}{T}\left[\frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}\right] dV \\ &= \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V-nb} dV \qquad \text{(答)} \end{aligned}$$

(2) (1) の結果から

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \ , \ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{an^2}{V^2}$$

内部エネルギーは状態量なので

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{an^2}{V^2}\right)\right)_V = 0 \qquad \text{(答)}$$

(3) (1) の結果より、両辺を積分して

$$U = C_V T - \frac{an^2}{V} + U_0 \quad \text{(答)}$$

$$S = C_V \ln T + nR \ln(V - nb) + S_0 \quad \text{(答)}$$

U_0、S_0 は積分定数。

(4) 準静的断熱過程であるから $S = const$ であるから、

$$\begin{aligned} S = C_V \ln T + nR \ln(V - nb) + S_0 &= const \\ \ln T^{C_V}(V - nb)^{nR} &= const \\ T(V - nb)^{nR/C_V} &= const \end{aligned} \quad \text{(答)}$$

(5) $V_1 \to V_2$ で $T_1 \to T_2$ になったとする。真空への断熱自由膨張であるから $U = const$ より、

$$U = C_V T_1 - \frac{an^2}{V_1} = C_V T_2 - \frac{an^2}{V_2}$$

したがって、

$$\Delta T \equiv T_2 - T_1 = \frac{an^2}{C_V}\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) \quad \text{(答)}$$

[3]

【期待値】

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{n} kP_k &= \sum_{k=1}^{n} kP_k \\ &= \sum_{k=1}^{n} \frac{n!}{(k-1)!(n-k)!} p^k (1-p)^{n-k} \\ &= np \sum_{k-1=0}^{n-1} \frac{(n-1)!}{(k-1)!((n-1)-(k-1))!} p^{k-1} (1-p)^{(n-1)-(k-1)} \\ &= np(p + (1-p))^{n-1} \\ &= np \end{aligned} \quad \text{(答)}$$

【標準偏差】

$$
\begin{aligned}
\sum_{k=0}^{n} k^2 P_k - \left(\sum_{k=0}^{n} k P_k\right)^2 &= \sum_{k=0}^{n} k^2 \frac{n!}{k!(n-k)!} p^k (1-p)^{n-k} - (np)^2 \\
&= \sum_{k=0}^{n} (k(k-1)+k) \frac{n!}{k!(n-k)!} p^k (1-p)^{n-k} - (np)^2 \\
&= \sum_{k=2}^{n} \frac{n!}{(k-2)!(n-k)!} p^k (1-p)^{n-k} + \sum_{k=0}^{n} k P_k - (np)^2 \\
&= n(n-1)p^2 \sum_{k-2=0}^{n-2} \frac{(n-2)!}{(k-2)!((n-2)-(k-2))!} p^{k-2} (1-p)^{(n-2)-(k-2)} + np - (np)^2 \\
&= n(n-1)p^2 (p + (1-p))^{n-2} + np - (np)^2 \\
&= n(n-1)p^2 + np - (np)^2 \\
&= np(1-p)
\end{aligned}
$$

以上より、標準偏差は $\sqrt{np(1-p)}$（答）

[4]

(1) 【期待値】

$$
\int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx
$$

【標準偏差】

$$
\sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} \left(x - \left(\int_{-\infty}^{\infty} x' f(x') dx' \right) \right)^2 f(x) dx}
$$

(2) 【期待値】

$$
\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} x \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2} \right] dx \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} (x-\mu) \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2} \right] dx + \mu \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2} \right] dx \\
&= \mu
\end{aligned}
$$

第 2 行第 1 項は被積分関数が $x-\mu=t$ の変換によって t の奇関数となることから 0、第 2 項は Gauss 積分を用いた。

【標準偏差】

$$\int_{-\infty}^{\infty} (x-\mu)^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] dx = \sigma^2$$

以上より、標準偏差は σ（答）
なお、計算には

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = -\frac{\partial}{\partial a}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = -\frac{\partial}{\partial a}\sqrt{\frac{\pi}{a}} = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}a^{-2/3}$$

を用いた。