統計力学演習解答 (5)

[1]

(a)

$$
\begin{aligned}
Z &= \frac{1}{N!}\prod_{i=1}^{N}\int \frac{d^3p_i d^3x_i}{(2\pi\hbar)^3}\mathrm{e}^{-\beta H} \\
&= \frac{1}{N!}\prod_{i=1}^{N}\int \frac{d^3p_i d^3x_i}{(2\pi\hbar)^3}\mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2m}p_1^2}\mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2m}p_2^2}\cdots\mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2m}p_N^2} \\
&= \frac{1}{N!}\left[\int \frac{d^3p d^3x}{(2\pi\hbar)^3}\mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2m}p^2}\right]^N \\
&= \frac{1}{N!}\left[\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\int dp_x \mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2m}p_x^2}\int dp_y \mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2m}p_y^2}\int dp_z \mathrm{e}^{-\frac{\beta}{2m}p_z^2}\right]^N \\
&= \frac{1}{N!}\left[\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}\right]^N \\
&= \frac{1}{N!}V^N\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2}
\end{aligned}
$$

(b)

$$
\begin{aligned}
F &= -kT\ln Z \\
&= -NkT\left(\frac{3}{2}\ln\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}+\ln\frac{V}{N}+1\right)
\end{aligned}
$$

ここで，Stirling の公式 $\ln N! \approx N\ln N - N$ を用いた。

(c)

$$
\begin{aligned}
S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \\
&= Nk\left(\frac{3}{2}\ln\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}+\ln\frac{V}{N}+1\right)+NkT\frac{3}{2}\frac{1}{T} \\
&= Nk\left(\frac{3}{2}\ln\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}+\ln\frac{V}{N}+\frac{5}{2}\right) \\
p &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T.N} \\
&= NkT\left(\frac{V}{N}\right)^{-1}\frac{1}{N} = \frac{NkT}{V}
\end{aligned}
$$

(d) 準静的断熱過程ではエントロピーは変化しないので

$$
S = Nk\left(\frac{3}{2}\ln\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}+\ln\frac{V}{N}+\frac{5}{2}\right) = \mathrm{const.}
$$

とかける。よって，

$$
\begin{aligned}
&\frac{3}{2}\ln T+\ln V = \mathrm{const.} \\
&TV^{2/3} = \mathrm{const.}
\end{aligned}
$$

$T = pV/Nk$ より

$$pV^{5/3} = \text{const.}$$

となる。

[2]

$x^2 + y^2 = 1$ の条件のもとでの $f(x,y)$ の最大化は Lagrange の未定乗数を λ として $\tilde{f}(x,y) = f(x,y) + \lambda(1 - x^2 - y^2) = x + y + \lambda(1 - x^2 - y^2)$ の停留点を探せばよい。

$$\left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial x}\right) = 1 - 2\lambda x = 0$$
$$\left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial y}\right) = 1 - 2\lambda y = 0$$

ゆえに，$x = y$ を得る。したがって，求めるべき (x,y) の組は $(x,y) = (\pm 1/\sqrt{2}, \pm 1/\sqrt{2})$ の 2 組（復号同順）であり，この中で $f(x,y)$ を最大にするのを探すと $x = y = 1/\sqrt{2}$ で最大値 $\sqrt{2}$ を取ることがわかる。

[3]

(a) 全エネルギーは

$$E = \varepsilon \times n + 0 \times (N - n) = \varepsilon n$$

とかける。また，$W(n)$ は N 個から n 個を選ぶ場合の数であるから

$$W(n) = {}_N C_n = \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

とかける。

(b) $W(n)$ を ε, E, N で表現すると

$$W(n) = \frac{N!}{\left(\frac{N\varepsilon - E}{\varepsilon}\right)!\left(\frac{E}{\varepsilon}\right)!}$$

である。以上から，エントロピー S は

$$\begin{aligned}
S &= k \ln W(n) \\
&= k \ln \frac{N!}{\left(\frac{N\varepsilon - E}{\varepsilon}\right)!\left(\frac{E}{\varepsilon}\right)!} \\
&= k \left[N \ln N - N - \frac{N\varepsilon - E}{\varepsilon} \ln \frac{N\varepsilon - E}{\varepsilon} + \frac{N\varepsilon - E}{\varepsilon} - \frac{E}{\varepsilon} \ln \frac{E}{\varepsilon} + \frac{E}{\varepsilon} \right] \\
&= k \left[N \ln N - \frac{N\varepsilon - E}{\varepsilon} \ln \frac{N\varepsilon - E}{\varepsilon} - \frac{E}{\varepsilon} \ln \frac{E}{\varepsilon} \right]
\end{aligned}$$

と計算できる。したがって

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right) = \frac{k}{\varepsilon} \ln \frac{N\varepsilon - E}{E} \quad \longrightarrow \quad T = \frac{\varepsilon}{k \ln \frac{N\varepsilon - E}{E}}$$

となる。

(c) (b) の結果を E について解くと

$$E = \frac{N\varepsilon}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1}$$

となる。また，$C \equiv \partial E/\partial T$ は

$$C = \frac{N\varepsilon^2}{kT^2} \frac{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon}{kT}}}{(\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1)^2}$$

と計算できる。グラフは以下のようになる。

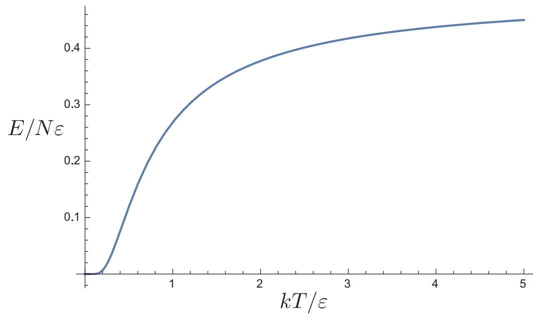

図 1: E の温度依存性

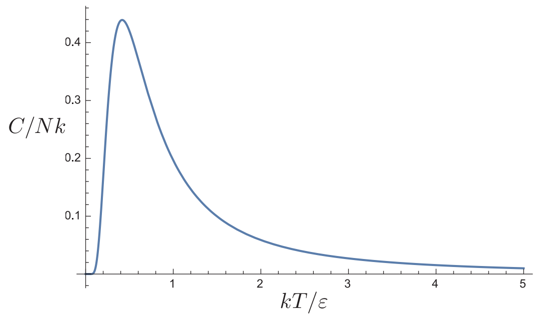

図 2: C の温度依存性