

統計力学 II 演習問題

2008 年 12 月 16 日

[1] 粒子数 N が変化する場合の熱力学第一法則は

$$dE = d'Q - pdV + \mu dN \quad (1)$$

で与えられる。ここで E は内部エネルギー、 $d'Q$ は系に加えた微小熱量、 p は圧力、 V は体積、また μ は化学ポテンシャルである。一方、熱力学第二法則は、(i) 熱平衡状態の空間で「エントロピー」という状態量 S があること、および、(ii) 系の微小変化に対して

$$d'Q \leq TdS \quad (2)$$

が成立することを主張する。ここで T は温度であり、等号は可逆過程において成立する。

- (a) 可逆過程における内部エネルギーの微小変化 dE を dS を用いて表せ。
- (b) Legendre 変換 $\Omega = E - TS - \mu N$ を導入する。微小変化 $d\Omega$ の表式を書き下せ。
- (c) 前問より熱力学ポテンシャル Ω が (T, V, μ) の関数であることがわかり、その中で示量変数は V のみである。従って、系の相加性より、 $\Omega(T, xV, \mu) = x\Omega(T, V, \mu)$ が成立する。このことから Ω が圧力 p と体積 V を用いて $\Omega = -pV$ と表せることを示せ。

理想気体に対する Ω の統計力学的表式は、状態密度 $D(\varepsilon)$ を用いて

$$\Omega = \pm k_B T \int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon) \ln[1 \mp e^{-(\varepsilon - \mu)/k_B T}] d\varepsilon, \quad \begin{cases} \text{上符号:} & \text{ボーズ粒子} \\ \text{下符号:} & \text{フェルミ粒子} \end{cases}, \quad (3)$$

と表せる。また系の粒子数 N とエネルギー E は、それぞれ

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon) \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} \mp 1} d\varepsilon, \quad E = \int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} \mp 1} d\varepsilon, \quad (4)$$

で与えられる。状態密度が

$$D(\varepsilon) = A\varepsilon^{\alpha-1}\theta(\varepsilon), \quad A > 0, \alpha > 0, \quad \theta(\varepsilon) = \begin{cases} 1 & : \varepsilon > 0 \\ 0 & : \varepsilon < 0 \end{cases}, \quad (5)$$

で与えられる場合について、以下の問いに答えよ。

- (d) $pV = \frac{1}{\alpha}E$ が成立することを示せ。
- (e) この系の高温における圧力 p の表式を、量子補正の最低次まで考慮して、 T と N の関数として求めよ。特に古典極限の状態方程式が $pV = Nk_B T$ と表せることを示せ。
- (f) 低温のフェルミ粒子系について、圧力 p の表式を T^2 のオーダーまで求めよ。