統計力学演習　第2回　熱力学の復習

2011年4月26日

$\boxed{\text{問題1}}$　[熱力学関数]

体積 V の箱に閉じ込められ、温度 T で熱平衡にある気体を考える。気体の圧力を p, エントロピーを S とすると、気体の内部エネルギー E の全微分は $\mathrm{d}E = -p\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S$ で与えられる。

(1-1) エンタルピー $H = E + pV$, ヘルムホルツの自由エネルギー $F = E - ST$, ギブスの自由エネルギー $G = F + pV$ の全微分を書け。

(1-2) マックスウェルの関係式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S, \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \tag{3}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \tag{4}$$

を導け。

(1-3) エントロピー S がエネルギー E と体積 V の関数として $S = S(E, V)$ と与えられている時、系の絶対温度 T が

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V \tag{5}$$

で表されることを示せ。

(1-4) ギブス・ヘルムホルツの式

$$E = -T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)\right]_V \tag{6}$$

を示せ。

$\boxed{\text{問題 2}}$ [マックスウェルの速度分布則-1]

体積 V の箱に閉じ込められた、N 個の分子からなる気体を考える。位置が (x, y, z) と $(x + \mathrm{d}x, y + \mathrm{d}y, z + \mathrm{d}z)$ の間にあり、速度が (v_x, v_y, v_z) と $(v_x + \mathrm{d}v_x, v_y + \mathrm{d}v_y, v_z + \mathrm{d}v_z)$ の間にある分子の数を $f(x, y, z, v_x, v_y, v_z)\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$ とする。対称性の議論だけから、分布関数 f の関数形が $f(v^2) = \alpha e^{-\lambda v^2}(\alpha, \lambda$ は正の定数) と決定されることを示す。

まず、気体分子の速度分布は場所によらないとすると、$f = f(v_x, v_y, v_z)$ と書ける。さらに、空間的にはどの方向も同等であるため、分布関数は速度ベクトル $\vec{v}$ の大きさ $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ だけによるはずであり、$f = f(v^2)$ となる。

(2-1) 3 方向の速度成分の分布が独立であると仮定すると、それぞれの変数について変数分離でき、分布関数は $f(v^2) = g(v_x)g(v_y)g(v_z)$ と 3 方向の積で書ける。このとき、関数 g は f を使って $g(u) = af(u^2)(a$ はある定数) という形に書けることを示せ。

(2-2) 関数方程式 $f(u + v + w) = a^3 f(u)f(v)f(w)$ を示せ。

(2-3) 微分方程式 $f''(u) = bf(u)(b$ はある定数) を示せ。

(2-4) 物理的要請により、分布関数は $f \geq 0$ かつ発散しない $|f| < \infty$ という条件を満たす必要がある。これを考慮すると、$f(v^2) = \alpha e^{-\lambda v^2}(\alpha, \lambda$ は正の定数) という形に書けることを示せ。

$\boxed{\text{問題 3}}$ [マックスウェルの速度分布則-2]

問題 2 で得られた分布関数 $f(v^2) = \alpha e^{-\lambda v^2}$ における正の定数 α, λ を決定する。

(3-1) 分布関数の規格化条件は、$N = \int_0^L \mathrm{d}x \int_0^L \mathrm{d}y \int_0^L \mathrm{d}z \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v_x \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v_y \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v_z f(v^2)$ である。ただし、気体分子は一辺 L の立方体に閉じ込められているとし、体積は $V = L^3$ である。積分を実行し、$N/V = \alpha(\pi/\lambda)^{3/2}$ を示せ。

(3-2) 次に、$v_x > 0$ の分子が $x = L$ の面に衝突することにより、面に及ぼす圧力を考える。底面積 $\mathrm{d}S$、高さ v_x の円柱内にいて、速度が (v_x, v_y, v_z) と $(v_x + \mathrm{d}v_x, v_y + \mathrm{d}v_y, v_z + \mathrm{d}v_z)$ の間にある分子は単位時間内に面積 $\mathrm{d}S$ の部分に必ず衝突する。円柱の体積は $v_x\mathrm{d}S$ であるから、この分子数は $(v_x\mathrm{d}S)f(v^2)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$ となる。これらの分子は衝突によって $-2mv_x$ だけ運動量が変化するので、単位時間当たりの全体の運動量変化 $\mathrm{d}P$ は $\mathrm{d}P = \int_0^{\infty} \mathrm{d}v_x \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v_y \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v_z (-2mv_x)(v_x\mathrm{d}S)f(v^2)$ となる。これは面積 $\mathrm{d}S$ の部分が分子に及ぼす力に等しいので、気体の圧力 p は

$$p = -\mathrm{d}P/\mathrm{d}S = 2m \int_0^{\infty} \mathrm{d}v_x \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v_y \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v_z \, v_x^2 \, f(v^2) \tag{7}$$

となる。積分を実行することにより、$p = \frac{mN}{2\lambda V}$ を示せ。

(3-3) 理想気体の状態方程式 $pV = Nk_BT$ から、定数 α, λ を決定し、ボルツマン因子が現れること $f \propto e^{-\beta e}$(運動エネルギー：$e = mv^2/2$, 逆温度：$\beta = 1/k_BT$) を確かめよ。