統計力学演習　第3回　ボルツマンの公式

2011年5月10日

問題1　[理想気体の内部エネルギー]

質量 m の分子 N 個からなり、温度 T で熱平衡にある気体を考える。分子の速度が $\vec{v}$ と $\vec{v}+\mathrm{d}\vec{v}$ の間にある確率は、マックスウェル分布に従うとすると、

$$\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \mathrm{d}\vec{v} \tag{1}$$

と書ける。ここで、$v^2 = |\vec{v}|^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ である。

分子の速さ v が v と $v+\mathrm{d}v$ の間になる確率を $p(v)\mathrm{d}v$ とする。速度空間におけるこの領域の体積は、半径が v と $v+\mathrm{d}v$ の球面に挟まれた球殻の体積 $4\pi v^2 \mathrm{d}v$ であるので、

$$p(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) 4\pi v^2 \tag{2}$$

となる。

(1-1) $p(v)$ のグラフの概形を書け。

(1-2) 確率の規格化条件 $\int_0^\infty p(v)\mathrm{d}v = 1$ を確認せよ。

(1-3) 速さ v の n 乗の期待値

$$\langle v^n \rangle = \int_0^\infty v^n p(v)\mathrm{d}v \tag{3}$$

をガンマ関数を使って表せ。

(1-4) この気体の内部エネルギー E は、気体を構成する分子の運動エネルギーの総和 $E = N\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle$ であると考えられる。これを計算することにより、

$$E = \frac{3}{2}Nk_B T \tag{4}$$

を示せ。

(1-5) 気体分子の熱速度 v_t を、$v_t = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ で定義する。27 ℃の酸素分子の熱速度を計算せよ。ただし、酸素分子の質量数を 32、アボガドロ数を 6×10^{23}、ボルツマン定数 $k_B = 1 \times 10^{-23}$[J/K] とする。有効数字１桁程度の大雑把な見積もりでよい。

$\boxed{\text{問題 2}}$ [ボルツマンの公式]

熱平衡状態にある系のエントロピー S が、その熱平衡状態を実現するような（巨視的には区別できない）微視的状態数 W の関数として $S = S(W)$ と書けると仮定し、その関数形を求めてみよう。

今、全体の系を任意に系 1 と系 2 に分けて考え、そのエントロピーを S_1, S_2 とし、微視的状態数を W_1, W_2 とする。エントロピーは示強性状態量なので $S = S_1 + S_2$ となり，微視的状態数は組合せの数なので $W = W_1 W_2$ となる。

(2-1) $WS'(W) = W_1 S_1'(W_1) = W_2 S_2'(W_2)$ を示せ。

系 1 と系 2 の分け方は任意であるのに、常に $W_1 S_1'(W_1) = W_2 S_2'(W_2)$ が成り立つということは、これが定数であることを意味する。

(2-2) このことから、$S(W)$ は $S(W) = \alpha \log W + \beta$ (α, β は定数) という形に書けることを示せ。

絶対零度の極限で $W = 1$, $S = 0$ となることから、$\beta = 0$ がわかる。次に、理想気体の等温膨張過程によるエントロピー変化を考えることによって、定数 α を決定する。

(2-3) 理想気体のエントロピー S を温度 T と体積 V の関数 $S(T, V)$ とみなしたとき、その全微分が

$$\mathrm{d}S = \frac{3}{2} N k_B \frac{\mathrm{d}T}{T} + N k_B \frac{\mathrm{d}V}{V} \tag{5}$$

と書けることを示せ。

(2-4) 等温膨張過程により、体積が $V_1 \to V_2$、エントロピーが $S_1 \to S_2$、状態数が $W_1 \to W_2$ と変化したとする。$S_2 - S_1 = N k_B \log(V_2/V_1)$ を示せ。

次に、体積 V と状態数 W の関係を考える。全体の体積 V を微小体積 v の小部屋に分け、そこに N 個の気体分子を配置する場合の数は $W = (V/v)^N$ となる。

(2-5) 前に得られた式 $S(W) = \alpha \log W$ と比較することにより、$\alpha = k_B$ を示し、ボルツマンの公式

$$S = k_B \log W \tag{6}$$

を示せ。