統計力学演習　第2回　熱力学の復習

2012年4月24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。

(1-5) 逆温度 β を

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \tag{7}$$

で定義する。ただし、$k_B = R/N_A$ はボルツマン定数である (N_A はアボガドロ数、R は気体定数)。逆温度を使うとギブス・ヘルムホルツの式は

$$E = \left[\frac{\partial}{\partial \beta}(\beta F)\right]_V \tag{8}$$

となることを示せ。

$\boxed{\text{問題 2}}$ [理想気体の内部エネルギー]

温度 T で熱平衡にある理想気体を考える。気体分子の質量を m、分子数を N とする。気体分子の速度分布がマックスウェル分布に従うとすると、分子の速度が $\vec{v}$ と $\vec{v}+\mathrm{d}\vec{v}$ の間にある確率は、

$$\exp\left(-\beta\frac{mv^2}{2}\right)\mathrm{d}\vec{v} \tag{9}$$

に比例する。ここで、β は問題 1 で導入した逆温度である。また、$v=|\vec{v}|=\sqrt{v_x^2+v_y^2+v_z^2}$ である。

分子の速さ v が v と $v+\mathrm{d}v$ の間にある確率を $p(v)\mathrm{d}v$ 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、

$$p(v)=C\exp\left(-\beta\frac{mv^2}{2}\right)4\pi v^2 \tag{10}$$

となる。C はある定数である。

(2-1) $p(v)$ のグラフの概形を書け。

(2-2) 確率の規格化条件 $\int_0^\infty p(v)\mathrm{d}v=1$ から、定数 C を決定せよ。

(2-3) 速さ v の n 乗の期待値

$$\langle v^n\rangle=\int_0^\infty v^n p(v)\mathrm{d}v \tag{11}$$

をガンマ関数を使って表せ。

(2-4) 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、

$$E=\frac{3}{2}Nk_BT \tag{12}$$

を示せ。

(2-5) 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
$k_B=1\times10^{-23}$[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。