統計力学演習　第3回　ボルツマンの公式

2012年5月8日

問題1 [エントロピーの関数形の決定]

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、その関数形を求める。

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。系全体のエントロピーを S_T, 微視的状態数を W_T とすると、エントロピーは示量性状態量なので $S_T = S_1 + S_2$ となり, 微視的状態数は組合せの数なので $W_T = W_1 W_2$ となる。上で定義した関数 $S(W)$ を用いると、$S_1 = S(W_1)$, $S_2 = S(W_2)$, $S_T = S(W_T)$ と書ける。

(1-1) $W_T S'(W_T) = W_1 S'(W_1) = W_2 S'(W_2)$ を示せ。

系1と系2の分け方は任意であるのに、常に $W_1 S'(W_1) = W_2 S'(W_2)$ 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。

(1-2) 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。

(1-3) 絶対零度の極限で $W = 1$, $S = 0$ となることから、定数 β を決定せよ。

問題2 [熱力学による理想気体のエントロピーの計算]

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。

(2-1) 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

$$\mathrm{d}S = \frac{3}{2} N k_B \frac{\mathrm{d}T}{T} + N k_B \frac{\mathrm{d}V}{V} \tag{1}$$

と書けることを示せ。

(2-2) 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。

問題3 [ボルツマンの公式]

気体分子ひとつひとつの空間的配置による微視的状態数 W を数え上げる。

(3-1) 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 W を計算せよ。

(3-2) 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

$$S = k_B \log W \tag{2}$$

を示せ。