統計物理学II 演習問題 (1)　[紺谷]　　2020年度前期

1. (a) (基本問題) 熱力学第一法則を、系の内部エネルギーの変化 dE と系に流入する熱エネルギー δQ、外部から系になされた仕事 δW を用いて表せ。

   (b) (基本問題) 熱力学第二法則を、上記の δQ と系のエントロピーの変化 dS、外界の温度 T_R を用いて不等式で表せ。

   (c) 等温変化の場合にヘルムホルツの自由エネルギー $F = E - TS$ の変化 dF と外部から系になされた仕事 δW の間に成り立つ関係を示し、さらに、等温・等積の系に不可逆変化が起これば必ずヘルムホルツ自由エネルギーは減少する（従って、等温・等積の系の熱平衡条件はヘルムホルツ自由エネルギーが最小である）ことを示せ。

2. N 個の量子力学的な1次元調和振動子からなる系がある。各振動子間に相互作用はない。ひとつの調和振動子のエネルギーは、$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$, $(n = 0, 1, 2, 3, \cdots)$ である。系全体のエネルギー E は、

$$E = \frac{N\hbar\omega}{2} + M\hbar\omega, \qquad (M = \sum_{i=1}^{N} n_i),$$

と与えられる。$N, M \gg 1$ として、以下の問に答えよ。

   (a) (基本問題) 系のエネルギーが E のときの微視的状態数が $W(M, N)$ であるとする。ボルツマンの公式より、エントロピー $S(E)$ を k_B と $W(M, N)$ を用いて表せ。

   (b) エネルギー E を与える微視的状態数 $W(M, N)$ を求めよ。

   (c) エントロピー $S(M, N)$ を求めよ。ただし、Stirling の公式 $\ln N! \simeq N \ln N - N$ を用いよ。

   (d) エネルギー E を温度 T の関数として求めよ。

   (e) （発展問題）比熱を求め、高温極限、低温極限の振る舞いを調べ図示せよ。

3. N 個の原子が規則正しくならんだ結晶がある。これらの原子のうちのひとつが結晶内部から結晶の表面に移ると、格子欠陥ができる。ひとつの格子欠陥を作る（原子ひとつを結晶内部から表面に移す）のに要するエネルギーを $\epsilon(> 0)$ とする。

   (a) （基本問題）n 個の格子欠陥ができたときのエネルギー E を、n と ϵ を用いて表せ。

   (b) n 個の格子欠陥ができたときのミクロな状態の数（＝格子欠陥の配置の場合の数）W を n、N を用いて表せ。また、エントロピーを E の関数として表せ。ただし $N \gg n \gg 1$ とする。

(c) 温度 T における格子欠陥の数を求め、温度の関数として図示せよ。$N \gg n$ であるための条件は何か？

注: この問題ではどの程度厳密に結晶「内部」の格子点の数、結晶「表面」の格子点の数を考えるかによって、多少異なる（途中）結果が得られる。しかし、$N \gg n(\gg 1)$ という条件の下では同じ結果になる。

4. 一モルのファンデルワールス気体の状態方程式は $(P + a/V^2)(V - b) = RT$ である。

(a) $(\partial P/\partial V)_T = (\partial^2 P/\partial V^2)_T = 0$ の条件より、臨界圧力 T_c、臨界体積 V_c、臨界温度 $_c$ を定数 a, b を用いて表せ。

(b) 無次元量 $v = V/V_c$, $p = P/P_c$, $t = T/T_c$ を導入すると、ファンデルワールス方程式は $(p + 3/v^2)(v - 1/3) = (8/3)t$ と与えられることを示せ。その上で、$t = 1.0$ 前後における p-v 図を描け。

(c) $(\partial U/\partial V)_T = a/V^2$ が成り立つことを示し、理想気体の場合と比較せよ。

(d) 関係式 $C_P = C_V + \left\{\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right\}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ を用いて、$C_p - C_V$ を求めよ

レポート問題：古典単原子分子理想気体（3 次元、分子数 N、体積 V）について

1. 系の微視的状態は、$6N$ 次元位相空間 Γ 中の一点で指定される。d 次元空間中の半径 R の超球の体積の公式 $V_d(R) = \dfrac{\pi^{d/2}}{\frac{d}{2}\Gamma(d/2)} R^d$ を用いて、エネルギー E 以下の Γ 空間の体積 $\omega(E, V, N)$ を求めよ。

2. エネルギー領域 $(E, E+\Delta E)$ に対応する微視的状態数は、$W(E, V, N) = \dfrac{1}{N!}\dfrac{1}{h^{3N}}\dfrac{d\omega}{dE}\Delta E$ である。ここで h はプランク定数である。等重率の原理より、エントロピー $S(E, V, N)$ を $W(E, V, N)$ を用いて導け。

3. 温度 T とエネルギー E の関係を示し、定積比熱を求めよ。

4. 圧力 p を求めよ。

5. エントロピーを温度の関数として表し、$S(T, V, N)$、結果をグラフにし、どのような温度領域で古典近似が有効か議論せよ。平均粒子間隔 $\ell = (V/N)^{1/3}$、熱的ドブロイ波長 $\lambda(T) = 2\pi\hbar/\sqrt{2\pi m k_{\mathrm{B}} T}$ を用いるとよい。

6. $W(E, V, N) = \dfrac{1}{h^{3N}}\dfrac{d\omega(E, V, N)}{dE}\Delta E$ とした場合、ギブスのパラドクス（$=S$ が示量変数にならない）が生じることを確認し、その理由を説明せよ。