

練習問題 4: 「カノニカル分布の導出」

大きな熱浴 (系 II) に接している系 I の統計力学はカノニカル分布で記述できることを以下の手順に従って示せ。各設問には答えだけでなく、その理由も明確に記すこと。

1. 全系 I+II は孤立しているものとして、そのミクロな状態には等重率を仮定する。また、簡単のためにエネルギー状態は離散的になっているとする。全系のエネルギー $E_{\text{tot}} (= E_I + E_{II})$ の時の状態数を $W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})$ とする。また、熱浴の状態数を $W_{II}(E_{II})$ とすると、系 I のエネルギーが E_I^α のあるミクロ状態 α の実現する確率 p_I^α を W_{tot}, W_{II} を用いて表せ。

2. 熱浴のエネルギーが、系 I のエネルギーよりも十分大きい ($E_{\text{tot}} \gg E_I$) として、確率 p_I^α が

$$p_I^\alpha \propto \exp(-CE_I^\alpha)$$

となることを示せ。比例定数 C も求めよ。

3. ミクロな状態数とエントロピーの関係 (Boltzmann の関係式)

$$S(E) = k_B \log W(E)$$

と熱力学関係式

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

を用いて、カノニカル分布を導け。ここで、 T は温度、 k_B はボルツマン定数である。

4. 確率 p_I^α を規格化せよ。

5. 系 I のエネルギーのその分布に関する期待値と前問の規格化定数との関係を示せ。

練習問題 5: 「統計力学的なエントロピーについて」:

1. 2つの系 1, 2 からなる結合系 (1+2) のエントロピーを考える。系 1 のエネルギーが E_1 のときのミクロな状態数を $W_1(E_1)$ 、同様に系 2 のエネルギーが E_2 のときのミクロな状態数を $W_2(E_2)$ とする。結合系 (1+2) のエントロピー S_{1+2} を W_1, W_2 を用いて表せ。

2. 結合系 (1+2) のエントロピーは、2つの系 1, 2 のエントロピーの和で書けることを示せ。(ヒント: 最も確からしいエネルギー分配を考えよ。)

3. 2つの系 1, 2 を最初離しておいて、温度の異なる別々の熱浴に接触させて、平衡状態に達しているとする。このときの温度はそれぞれ T_1, T_2 であったとする。この2つの系を接触させて、十分長い時間が経過した後で、2つの温度は一致した。このとき、全系エントロピーは、最初の状態から増大していることを示せ。

練習問題 6 : 「コインの統計力学的なエントロピー」: 確率 p で表を向くコインが N 枚ある. この系の統計力学的エントロピーを求めよ. また, このエントロピーを最大にする p はいくつか?

練習問題 7 : 「合成系の分配関数と自由エネルギー」: ほぼ独立な系 A,B,C の分配関数を Z_A, Z_B, Z_C とし, その自由エネルギーを F_A, F_B, F_C とする. それらの合成系の分配関数 Z_{A+B+C} と自由エネルギー F_{A+B+C} がそれぞれ,

$$\begin{aligned}Z_{A+B+C} &= Z_A \cdot Z_B \cdot Z_C \\F_{A+B+C} &= F_A + F_B + F_C\end{aligned}$$

と表せることを示せ.

練習問題 8 : 「Maxwell の速度分布」:

1. 理想気体について, マクスウエルの速度分布を求めよ.
2. また, 平均速度と温度の関係を求めよ.
3. 酸素分子を理想気体とみなしたとき, 20°C における平均速度を求めよ.
4. それは妥当な値か?

練習問題 9 : 「ギブスのパラドックス」:

温度 T , 体積 V , 粒子数 N が等しい二種類の理想気体 A,B(それぞれ質量を m_A, m_B) を混合したときに起こることを, カノニカル分布を用いて考える. 以下の問いに答えよ.

1. 一般に分配関数 Z を用いて, ヘルムホルツの自由エネルギーは $F = -k_B T \log Z$ と表せる. エントロピー S を分配関数を用いて表す公式を求めよ.
2. 二種類の理想気体はそれぞれ区別ができない気体と考え, 混合前の平衡状態での二種類の理想気体の分配関数 Z_A, Z_B をそれぞれ求めよ. また, その時のヘルムホルツ自由エネルギー F_{before} を求めよ.
3. 気体 A と B は区別できるとして, 混合後の分配関数とヘルムホルツの自由エネルギー F_{after} を求めよ.
4. 混合前後での気体の圧力を比較せよ.
5. 混合前後でのエントロピーの変化分 ΔS を求めよ.
6. 気体 A と B は区別できないとしたときの, 混合によるエントロピーの変化分を求めよ.
7. 問 5, 6 の違いの物理的意味を解釈せよ.