

統計力学1 第4回練習問題

1. Maxwell-Boltzmann の運動量分布 $f(\vec{p}) = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{\frac{3}{2}} N \exp[-\frac{\beta}{2m}\epsilon(\vec{p})]$ から運動エネルギー $\epsilon(\vec{p}) = \vec{p}^2/2m$ の期待値を求めよ。
2. (1) の結果と、授業でやった Lagrange の未定乗数法で導いた α, β の値を $S/k_B = (1 + \alpha)N + \beta E$ に代入し、エントロピーの表式を導け。
3. (2) で導いた表式には実は問題がある。導いたエントロピーの表式が負になってしまう条件を書け。またそのエントロピーが負になってしまう状況下で、(2) を導出するまでに (授業中に) 用いた条件・仮定のうち、どれが破綻したためにこのような問題が生じるのかを考察せよ。

$$\begin{aligned}
 (1) \quad \langle E \rangle &= \int d^3p \frac{p^2}{2m} f(p) \\
 &= 4\pi N \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty dp \, p^2 \frac{p^2}{2m} \exp\left[-\frac{\beta p^2}{2m}\right] \\
 &= \quad \quad \cdot 2m \cdot \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \left(\int_0^\infty dp \exp\left[-\frac{\beta p^2}{2m}\right] \right) \\
 &= \quad \quad 2m \cdot \frac{1}{2} \sqrt{2m\pi} \cdot \frac{3}{4} \beta^{-\frac{5}{2}} \\
 &= \frac{3}{2} N \beta^{-1} = \frac{3}{2} N R_B T
 \end{aligned}$$

$$(2) \quad e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad \beta = \frac{1}{R_B T} \quad \text{と求む } T = ?$$

$$S/R_B = N \left(\ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{m R_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + 1 \right) + \frac{3}{2} N$$

$$\Rightarrow S = N R_B \left(\ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{m R_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{5}{2} \right)$$

$$(3) \quad S \leq 0 \quad \text{と仮定する。}$$

$$e^{-\frac{S}{N R_B}} \geq \frac{V}{N} \left(\frac{m R_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \Rightarrow \quad R_B T \leq \frac{2\pi\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot e^{-\frac{S}{N R_B}} \quad \text{--- ④}$$

粗視化してエネルギー単位 E_e に属する粒子数 N_e が、

エネルギー単位 E_e における状態数 M_e に対し、 $N_e \ll M_e$ という仮定を置く。

低温においては、 $f(p)$ の関数形より、低エネルギー単位に粒子数が集中するので、 $N_e \ll M_e$ が破綻し、④が満たされ、エントロピーが負となる。

また、粒子数密度 $\frac{N}{V}$ が大きい場合も $N_e \ll M_e$ が破綻するので、

④が満たされ、エントロピーが負となる。