統計力学2演習A
『熱統計物理学演習、その22』の Q22-5

藤井淳太朗

最終更新日
2021年7月20日

※本問題は小問に分かれているため、小問ごとに問題文を掲載する。

Q22-5(ｉ)

プリント、その２０：「大正準集団の理論による理想気体の計算」の紹介した物理的な考察の適当な場所を引用して、理想気体が古典的になる条件は次のように書けることを確認して下さい：

$$
\begin{aligned}
\text{「理想気体が古典的である。」}\underbrace{\Longleftrightarrow}_{a} & \frac{N}{V}V_Q \ll 1 \\
\underbrace{\Longleftrightarrow}_{b} & e^{\beta\mu} \ll 1 \\
\underbrace{\Longleftrightarrow}_{c} & e^{-\beta\mu} \gg 1
\end{aligned}
\tag{1}
$$

特に、量子体積 V_Q に含まれる平均粒子数 $\frac{N}{V}V_Q$ は $\frac{N}{V}V_Q = e^{\beta\mu}$ という等式を一般に満たすことを注意しておきます。また、理想気体が古典的ならば、化学ポテンシャル μ は負であるのでした ($\mu < 0$)。

(a) について、『熱統計物理学演習、その20』の22式である、

$$
\begin{aligned}
\text{「理想気体が古典的である。」} &\Longleftrightarrow \text{「熱運動している各粒子の量子力学的広がりは重なりあっていない。」} \\
&\Longleftrightarrow \frac{N}{V}V_Q \ll 1 \\
&\Longleftrightarrow \frac{N}{V}\left(\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m}\right)^{3/2} \ll 1\text{。}
\end{aligned}
\tag{2}
$$

から満たされる。また (b) は『熱統計物理学演習、その20』の26式である、

$$
\mu = \frac{1}{\beta}\ln\left[\frac{N}{V}V_Q\right]\text{。} \tag{3}
$$

から、

$$
\frac{N}{V}V_Q = e^{\mu\beta} \tag{4}
$$

が得られるから、満たされる。最後の (c) であるが、明らかな式変形を行うことで確かめられる。

Q22-5(ii)

理想気体が古典的ならば、

$$e^{\beta(\epsilon-\mu)} \gg 1 \quad (\epsilon \geq 0) \quad \text{(古典的理想気体)} \tag{5}$$

が成り立つことを示してください。

前問で明らかになった関係式

$$e^{-\beta\mu} \gg 1 \tag{6}$$

の両辺に $e^{\beta\mu}$ をかける。$\beta\epsilon > 0$ より $e^{\beta\epsilon} > 1$ となるから、

$$e^{\beta\epsilon}e^{-\beta\mu} \gg e^{\beta\epsilon} > 1 \Longleftrightarrow e^{\beta(\epsilon-\mu)} \gg 1 \tag{7}$$

となる。よって、5 式は示された。

Q22-5(iii)

理想気体が古典的ならば、近似的等式

$$\begin{cases} f^{\text{Bose}}_{\beta,\mu}(\epsilon) \approx e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \ll 1 \\ f^{\text{Fermi}}_{\beta,\mu}(\epsilon) \approx e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \ll 1 \end{cases} \quad (\epsilon \geq 0) \qquad \text{(古典的理想気体)} \tag{8}$$

が非常に良い精度で成り立つことを示して下さい。今後、この近似的等式 $\approx$ は通常の等式 $=$ であるとみなします。8 式は、理想気体が古典的である場合においては、理想気体を構成する粒子が Bose 粒子であるか、Fermi 粒子であるかという差異は意味を失うことを示しています。

Fermi・Bose 分布関数は『熱統計物理学演習、その 22』の 23 式である、

$$\begin{cases} f^{\text{Bose}}_{\beta,\mu}(\epsilon) = \dfrac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} \\ f^{\text{Fermi}}_{\beta,\mu}(\epsilon) = \dfrac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}。 \end{cases} \tag{9}$$

のように計算される。5 式の条件が成り立つとき、

$$e^{\beta(\epsilon-\mu)} \pm 1 \simeq e^{\beta(\epsilon-\mu)} \tag{10}$$

と近似することができる。よって、Bose・Fermi 分布関数は

$$f^{Z}_{\beta,\mu}(\epsilon) \approx e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \ll 1 \quad (Z = \text{Fermi, Bose}) \tag{11}$$

となり、8 式が示された。

Q22-5(iv)

理想気体が古典的ならば、エネルギー E と粒子数 N が次のように表されることを示して下して下さい：

$$\begin{cases} E = \displaystyle\int_0^\infty d\epsilon \epsilon e^{-\beta(\epsilon-\mu)} D(\epsilon) \\ N = \displaystyle\int_0^\infty d\epsilon e^{-\beta(\epsilon-\mu)} D(\epsilon) \end{cases} \quad \text{（古典的理想気体）。} \tag{12}$$

『熱統計物理学演習、その 22』の 22 式である、

$$\begin{cases} E = \int_0^\infty d\epsilon \epsilon f^Z_{\beta,\mu}(\epsilon) D(\epsilon) \\ N = \int_0^\infty d\epsilon f^Z_{\beta,\mu}(\epsilon) D(\epsilon) \end{cases} \quad (Z = \text{ Bose, Fermi }) 。 \tag{13}$$

に、8 式を代入することで、12 式が得られる。

Q22-5(v)

さらに、1 粒子固有エネルギーの分布密度 $D(\epsilon)$ としてならした分布密度 $D^{\mathrm{smooth}}(\epsilon)$ を用いることにします：

$$D(\epsilon) := D^{\mathrm{smooth}}(\epsilon)。 \tag{14}$$

すると、エネルギー E, N がただちに計算されることを示して下さい（計算は自分の道を自由に通って下さい。)。：

$$\begin{cases} E = \dfrac{3\pi^{3/2}}{16} \dfrac{e^{\beta\mu}}{\epsilon_0^{3/2}} \beta^{-5/2} \\ N = \dfrac{\pi^{3/2}}{8} \dfrac{e^{\beta\mu}}{\epsilon_0^{3/2}} \beta^{-3/2} \end{cases} \quad (\text{古典的理想気体}) 。 \tag{15}$$

※答え自体は、『熱統計物理学演習、その 22』のプリントに書いてあるので、どのような手続きでこの結果が得られるかについてを説明します。

$D^{\mathrm{smooth}}(\epsilon)$ は『熱統計物理学演習、その 22』の 21 式である、

$$D^{\mathrm{smooth}}(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\pi}{4} \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \tag{16}$$

となることを用いる。

E について、

$$\begin{aligned} E \underbrace{=}_{13\text{式},16\text{式}} & \int_0^\infty d\epsilon \epsilon e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\pi}{4} \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \\ \underbrace{=}_{\text{ガンマ関数の定義式に変形}} & \frac{\pi}{4} \frac{e^{\beta\mu}}{\epsilon_0^{3/2}} \beta^{-5/2} \int_0^\infty d(\beta\epsilon) (\beta\epsilon)^{5/2-1} e^{-\beta\epsilon} \\ \underbrace{=}_{\text{積分をガンマ関数に書き換える}} & \frac{\pi}{4} \frac{e^{\beta\mu}}{\epsilon_0^{3/2}} \beta^{-5/2} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \\ \underbrace{=}_{\text{ガンマ関数の計算}} & \frac{\pi}{4} \frac{e^{\beta\mu}}{\epsilon_0^{3/2}} \beta^{-5/2} \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \\ \underbrace{=}_{\text{式変形}} & \frac{3\pi^{3/2}}{16} \frac{e^{\beta\mu}}{\epsilon_0^{3/2}} \beta^{-5/2}。 \end{aligned} \tag{17}$$

またガンマ関数の計算は

$$\Gamma(\frac{5}{2}) = \frac{3}{2}\frac{1}{2}\Gamma(\frac{1}{2}) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi} \tag{18}$$

とした。

N について、

$$
\begin{aligned}
N \underbrace{=}_{13\text{式},16\text{式}} & \int_0^\infty d\epsilon e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \frac{1}{\epsilon_0}\frac{\pi}{4}\left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0}\right)^{1/2} \\
\underbrace{=}_{\text{ガンマ関数の定義式に変形}} & \frac{\pi}{4}\frac{e^{\beta\mu}}{\epsilon_0^{3/2}}\beta^{-3/2}\int_0^\infty d(\beta\epsilon)(\beta\epsilon)^{3/2-1}e^{-\beta\epsilon} \\
\underbrace{=}_{\text{積分をガンマ関数に書き換える}} & \frac{\pi}{4}\frac{e^{\beta\mu}}{\epsilon_0^{3/2}}\beta^{-3/2}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \\
\underbrace{=}_{\text{ガンマ関数の計算}} & \frac{\pi}{4}\frac{e^{\beta\mu}}{\epsilon_0^{3/2}}\beta^{-3/2}\frac{1}{2}\sqrt{\pi} \\
\underbrace{=}_{\text{式変形}} & \frac{\pi^{3/2}}{8}\frac{e^{\beta\mu}}{\epsilon_0^{3/2}}\beta^{-3/2}\text{。}
\end{aligned}
\tag{19}
$$

またガンマ関数の計算には、

$$
\Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{1}{2}\Gamma(\frac{1}{2}) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi} \tag{20}
$$

とした。これらの計算から 15 式が得られる。

Q22-5(vi)

15 式より次の式を導いてください。:

$$
E = \frac{3}{2}\cdot N \cdot \beta^{-1} = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}T \tag{21}
$$

$$
\frac{E}{N} = \left(\frac{3\pi^{3/2}}{16}\Big/\frac{\pi^{3/2}}{8}\right)\cdot\left(\frac{e^{\beta\mu}}{\epsilon_0^{3/2}}\Big/\frac{e^{\beta\mu}}{\epsilon_0^{3/2}}\right)\cdot\left(\beta^{-5/2}/\beta^{-3/2}\right) = \frac{3}{2}\beta^{-1} \tag{22}
$$

となるから、$\beta = 1/k_{\mathrm{B}}T$ に注意し、21 式である、

$$
E = \frac{3}{2}\cdot N \cdot \beta^{-1} = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}T \tag{23}
$$

を得る。

Q22-5(vii)

今、$f^{\mathrm{Bose}}_{\beta,\mu}(\epsilon) \approx f^{\mathrm{Fermi}}_{\beta,\mu}(\epsilon) \approx e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \equiv f^{\mathrm{classical}}_{\beta,\mu}(\epsilon) \ll 1$ であるので、エントロピー S は次のように表されることを示してください。:

$$
S \approx k_{\mathrm{B}}N + \frac{1}{T}(E-\mu N) \quad \text{(古典的理想気体)。} \tag{24}
$$

エントロピー S の表式は、『熱統計物理学演習、その 21』の 122 式である、

$$
\begin{cases}
S = k_{\mathrm{B}}\int_{\mathbb{R}} d\epsilon \left[\left\{f^{\mathrm{Bose}}_{\beta,\mu}(\epsilon)+1\right\}\ln\left\{1+f^{\mathrm{Bose}}_{\beta,\mu}(\epsilon)\right\} - f^{\mathrm{Bose}}_{\beta,\mu}(\epsilon)\ln f^{\mathrm{Bose}}_{\beta,\mu}(\epsilon)\right]D(\epsilon) & \text{(Bose 粒子系)} \\
S = k_{\mathrm{B}}\int_{\mathbb{R}} d\epsilon \left[\left\{f^{\mathrm{Fermi}}_{\beta,\mu}(\epsilon)-1\right\}\ln\left\{1-f^{\mathrm{Fermi}}_{\beta,\mu}(\epsilon)\right\} - f^{\mathrm{Fermi}}_{\beta,\mu}(\epsilon)\ln f^{\mathrm{Fermi}}_{\beta,\mu}(\epsilon)\right]D(\epsilon) & \text{(Fermi 粒子系)}
\end{cases}
\tag{25}
$$

となる。ただし Bose と Fermi での違いを明らかにするために若干式変形を加えている。

いま、$f^{\mathrm{Bose}}_{\beta,\mu}(\epsilon) \approx f^{\mathrm{Fermi}}_{\beta,\mu}(\epsilon) \approx e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \equiv f^{\mathrm{classical}}_{\beta,\mu}(\epsilon) \ll 1$ が成り立つから、

$$f^{\mathrm{Bose \cdot Fermi}}_{\beta,\mu} \pm 1 \approx f^{\mathrm{classical}}_{\beta,\mu} \pm 1 \approx \pm 1、 \tag{26}$$

$$\ln\left(1 \pm f^{\mathrm{Bose \cdot Fermi}}_{\beta,\mu}\right) \approx \pm f^{\mathrm{classical}}_{\beta,\mu}(\epsilon) \tag{27}$$

のように近似される。よって、25 式は、古典系として、

$$S \approx k_{\mathrm{B}} \int_{\mathbb{R}} d\epsilon \left[f^{\mathrm{classical}}_{\beta,\mu}(\epsilon) - f^{\mathrm{classical}}_{\beta,\mu}(\epsilon) \ln f^{\mathrm{classical}}_{\beta,\mu}(\epsilon) \right] D(\epsilon) \tag{28}$$

となる。12 式を使うと、

$$\begin{aligned} S &\approx k_{\mathrm{B}} \int_0^\infty d\epsilon f^{\mathrm{classical}}_{\beta,\mu}(\epsilon) D(\epsilon) - k_{\mathrm{B}} \int_0^\infty d\epsilon f^{\mathrm{classical}}_{\beta,\mu}(\epsilon) \ln f^{\mathrm{classical}}_{\beta,\mu}(\epsilon) D(\epsilon) \\ &= k_{\mathrm{B}} N - k_{\mathrm{B}} \int_0^\infty d\epsilon f^{\mathrm{classical}}_{\beta,\mu}(\epsilon) \{-\beta(\epsilon-\mu)\} D(\epsilon) \\ &= k_{\mathrm{B}} N + \frac{1}{T} \left\{ \int_0^\infty d\epsilon \epsilon f^{\mathrm{classical}}_{\beta,\mu}(\epsilon) D(\epsilon) - \mu \int_0^\infty d\epsilon f^{\mathrm{classical}}_{\beta,\mu}(\epsilon) D(\epsilon) \right\} \\ &= k_{\mathrm{B}} N + \frac{1}{T}(E - \mu N) \quad (\text{古典的理想気体})。 \end{aligned} \tag{29}$$

と得られる。なお 29 式は、『熱統計物理学演習、その 22』の 33 式を引用した。

Q22-5(viii)

確認してください。:

$$-PV = J = E - TS - \mu N =^N k_{\mathrm{B}} T \tag{30}$$

つまり、

$$PV = N k_{\mathrm{B}} T \quad (\text{古典的理想気体})。 \tag{31}$$

29 式から、

$$E - TS - \mu N = -N k_{\mathrm{B}} T \tag{32}$$

となる。さらに、『熱統計物理学演習、その 19』の 168 式である、

$$\begin{aligned} J &= F - \mu N \\ &= E - TS - \mu N。 \end{aligned} \tag{33}$$

と、同 176 式である、

$$J = -PV。 \tag{34}$$

から、

$$-PV = -N k_{\mathrm{B}} T \tag{35}$$

が得られる。よって、31 式の

$$PV = N k_{\mathrm{B}} T \tag{36}$$

が導かれた。