20067 度統計力学 II 宿題 1 (4 月 11 日出題、18 日提出) 解答

吉森 明

[問題 1.] 古典原子理想気体

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{|\vec{p_i}|^2}{2m} \tag{1}$$

について、温度 T、体積 V のカノニカル分布の分配関数を求めなさい。ただし、N は粒子数、m は質量、$|\vec{p_i}|$ は i 番目の粒子の運動量です。また、T、V、化学ポテンシャル μ のグランドカノニカル分布の大分配関数を求めなさい。

[解答] **カノニカル分布**(教科書 P56〜57 を参照のこと。)

(4.20) 式に問題の H を代入すると、分配関数 $Z = Z(T, V, N)$ は、

$$Z = \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}}\int \ldots \int dx_1 \ldots dp_{Nz} \exp[-\beta \sum_{i}^{N} \frac{1}{2m}|\mathbf{p}_i|^2] \tag{2}$$

$$= \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}}\prod_i \int \ldots \int dx_i \ldots dp_{iz} \exp[-\beta \frac{1}{2m}|\mathbf{p}_i|^2] \tag{3}$$

$$= \frac{1}{N!}\left(\frac{1}{h^3}\int \ldots \int dx \ldots dp_z \exp[-\beta \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)]\right)^N \tag{4}$$

$$= \frac{1}{N!} Z_1^N \tag{5}$$

ここで、Z_1 は、1 粒子の分配関数で、

$$Z_1 = \frac{1}{h^3}\int \ldots \int dx \ldots dp_z \exp[-\beta \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)] \tag{6}$$

座標に関する積分は体積を与えるので、

$$= \frac{1}{h^3} V \int \ldots \int dp_x dp_y dp_z \exp[-\beta \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)] \tag{7}$$

$$= \frac{1}{h^3} V \left(\int dp \exp[-\beta \frac{1}{2m} p^2]\right)^3 \tag{8}$$

運動量の積分は、P56 の脚注の積分公式を使うと、

$$= \frac{1}{h^3} V \left(\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right)^3 = \frac{V (2\pi m k_{\mathrm{B}} T)^{3/2}}{h^3} \tag{9}$$

(5) 式に代入すると、

$$Z = \frac{1}{N!} \left\{ \frac{V (2\pi m k_{\mathrm{B}} T)^{3/2}}{h^3} \right\}^N \tag{10}$$

グランドカノニカル分布(教科書 P82 を参照のこと。)

(5) 式を教科書 (5.9) 式に代入すると、大分配関数 $\Xi = \Xi(T, V, \mu)$ は、

$$\Xi = \sum_N z^N Z(T, V, N) \tag{11}$$

$$= \sum_N z^N \frac{1}{N!} Z_1^N \tag{12}$$

$$= \sum_N \frac{1}{N!} (z Z_1)^N \tag{13}$$

指数関数の展開公式 $e^x = \sum_n x^n / n!$ を使うと、

$$= \exp[z Z_1] \tag{14}$$

[問題 2.] 理想気体と考えられるものを授業で挙がったもの以外に挙げ、理由も答えなさい。

[解答] 例

- 希薄な溶液
  理由: 溶質の濃度が小さければ、溶質分子どうしの距離は十分大きくなり、相互作用を無視できる。また、溶質分子と溶媒分子の相互作用が小さくて無視できると考えれば、溶質分子のハミルトニアンは、1

分子のハミルトニアンの和でかけるので、授業で言うところの理想気体と見なせる。実際、気体の状態方程式同様の

$$p = ck_{\mathrm{B}}T \tag{15}$$

が成り立つ。c は、溶質分子の数を全体の体積で割った濃度、p は浸透圧を表す。