

2009 年度 統計力学 II 宿題 1 (4 月 15 日出題、22 日提出) 解答

吉森 明

[問題 1.] 粒子数を N 、質量を m 、 i 番目の粒子の運動量を \mathbf{p}_i として、今ハミルトニアン H が

$$H = \sum_i^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} \quad (1)$$

と書けている。

- (a) 温度 T 、体積 V 、 N が与えられている時、カノニカル分布から分配関数
- (b) 温度 T 、体積 V 、化学ポテンシャル μ が与えられている時、グランドカノニカル分布から大分配関数

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、

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int dx_1 \dots dp_{Nz} \exp[-\beta \sum_i^N \frac{1}{2m} |\mathbf{p}_i|^2] \quad (2)$$

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

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

$$= \frac{1}{N!} Z_1^N \quad (5)$$

ここで、 Z_1 は、1 粒子の分配関数で、

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

座標に関する積分は体積を与えるので、

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

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

運動量の積分は、P56 の脚注の積分公式を使うと、

$$= \frac{1}{h^3} V \left(\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right)^3 = \frac{V(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \quad (9)$$

(5) 式に代入すると、

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

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、

$$\Xi = \sum_N z^N Z(T, V, N) \quad (11)$$

$$= \sum_N z^N \frac{1}{N!} Z_1^N \quad (12)$$

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

指数関数の展開公式 $e^x = \sum_n x^n/n!$ を使うと、

$$= \exp[z Z_1] \quad (14)$$

[問題 2.] 理想気体と考えられるものを授業で説明したもの以外にあげ、理由を述べなさい。

[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

$$p = ck_{\text{B}}T \quad (15)$$

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。