

問1 以下の文章を読み、問いに答えよ。

分子がエネルギー $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \dots$ の状態を取りうる場合、それぞれの状態に $N_0, N_1, \dots$ 個の分子が存在するとする。分子の総数 $N = N_0 + N_1 + \dots = \sum_i N_i$ とする。このとき、配置 $\{N_0, N_1, \dots\}$ の重み W は

$$W = \frac{N!}{N_0! N_1! \dots}$$

である。いま、分子の総数 $N = \sum_i N_i$ および系全体のエネルギー $E = \sum_i N_i \varepsilon_i$ が一

定の束縛条件の下、 $\ln W$ が最大値をとるという条件から、ボルツマン分布式を以下の手順で導く。

1) $\frac{\partial \ln W}{\partial N_i}$ を求めよ。

2) ラグランジュの未定乗数法により、 $\frac{N_i}{N} = e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}$ を導け。ただし、上記束縛条件の変分にかかる乗数

を、それぞれ α および $-\beta$ とする。

3) ボルツマン分布式 $\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}}$ を導け。

問2 分子の平均エネルギーについて、以下の問いに答えよ。

1) 分子の平均エネルギー $\langle \varepsilon \rangle = - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V$ (ただし、 $\varepsilon_{gs} = 0$ とする) を示せ。

2) 回転の分子分配関数 $q^R = \frac{k_B T}{hc B}$ のとき、平均エネルギー $\langle \varepsilon^R \rangle$ を求めよ。

問3 分子が調和振動しているとする、振動エネルギー準位は $\varepsilon = hc \bar{\nu}$ のはしご型準位となる。以下の問いに答えよ。

1) 分子分配関数 q^V を求めよ。

2) 平均エネルギー $\langle \varepsilon^V \rangle$ を求めよ。ただし、ゼロ点エネルギーは考えなくてよい。

3) 振動子の集団がカノニカル分布している場合、1モル当たりの定容熱容量 $C_{V,m}^V = \left(\frac{\partial U_m^V}{\partial T} \right)_V$ を求めよ。

4) $T \rightarrow 0\text{K}$ のとき、 $C_{V,m}^V \rightarrow 0$ になることを示せ。

問4 分子の並進運動を考える。1次元は箱型ポテンシャル(長さ X)の中の粒子のエネルギー準位は

$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mX^2}$ で表される。ここで $n = 1, 2, 3, \dots$ 。 E_1 にある状態から E_n の状態のエネルギー差は、

$\varepsilon_n = (n^2 - 1) \frac{h^2}{8mX^2} = (n^2 - 1)\varepsilon$ となる。ここで、 $\varepsilon = \frac{h^2}{8mX^2}$ である。以下の問いに答えよ。

1) $\varepsilon_n \ll k_B T$ の条件で、分子分配関数 $q_X^T = \frac{X}{\Lambda}$ となることを示せ。ここで、 $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$

2) 3次元における並進運動の平均エネルギー $\langle \varepsilon^T \rangle$ を求めよ。

問5 相互作用のない区別のつかない完全気体分子の集団(カノニカル集団)に対して、以下の問いに答えよ。

1) $S(T) = \frac{U(T) - U(0)}{T} + N k_B \ln \frac{qe}{N}$ を示せ。ここで内部エネルギーは

$U(T) = U(0) + N \langle \varepsilon \rangle$ 、および配置の重み W は $\ln W = -\sum_i N_i \ln \frac{N_i}{N} - \ln N!$ である。

2) ヘルムホルツのエネルギーの差 $A(T) - A(0)$ をカノニカル分配関数 Q を用いて表せ。

3) 圧力 p を Q を用いて表せ。

4) ギブズエネルギーの差 $G(T) - G(0)$ を Q を用いて表せ。

問6 n モルの区別のつかない単原子完全気体について、以下の問いに答えよ。

1) この系のエントロピーが $S = nR \ln \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2} V e^{5/2}}{n N_A h^3}$ となることを示せ。

2) カノニカル分配関数 Q を求め、完全気体の状態方程式を導け。