

統計力学II 演習問題II

- (*) : 復習問題 : 1 ポイント

1. (*) N 個の元素 A の原子が体積 V の箱の中に閉じこめられて温度 T の熱平衡状態にある。この系を古典単原子理想気体とみなし、グランドカノニカル分布で取り扱い、大分配関数 Ξ 、グランドポテンシャル J 、化学ポテンシャル μ 、状態方程式を求めよ。
2. 2 原子分子 AB からなる古典 2 原子理想気体について前問と同じ計算を行え。ただし、2 原子分子の慣性モーメントを I とする。
3. 温度 T で単体の A 原子、B 原子を混ぜた時、その一部は結合して 2 原子分子 AB になり、平衡状態では 3 種の分子が共存するとする (化学平衡)。全 A 原子の総数を N_{A0} 、全 B 原子の総数を N_{B0} 、単体の A 原子の個数を N_A 、B 原子の個数を N_B 、AB 分子の数を N_{AB} とする。また、単体の A 原子、B 原子の化学ポテンシャルを μ_A 、 μ_B 、AB 分子の化学ポテンシャルを μ_{AB} とする。
 - (a) この系全体をカノニカル分布で扱い、一般に $\mu_{AB} = \mu_A + \mu_B$ を導け。
 - (b) 熱平衡状態で N_{AB} の満たす式を求めよ。ただし、AB 分子の結合エネルギーを ϵ とする。(静止状態で AB 分子のエネルギーの方が静止状態で A 原子と B 原子のエネルギーより ϵ だけ低い。)
 - (c) $\epsilon > 0, N_{A0} > N_{B0}$ の場合に、 N_{AB} の低温および高温での近似式を求め、温度依存性の概略を図示せよ。(低温ではほとんどすべての B 原子が AB 分子になるので、 $N_{AB} \lesssim N_{B0}$ と近似してよい。高温では、ほとんどが解離するとして $N_{AB} \ll N_{A0}, N_{B0}$ と近似してよい。ただし得られた結果がこれらの不等号を満たしているための温度に対する条件を確認すること)
4. (*) 固体表面に n_0 個の吸着点 (まわりにある気体原子を吸着することの出来る点) がある。各吸着点は原子が吸着している時 $-\epsilon (< 0)$ 、していないとき 0 のエネルギーを持つとする。
 - (a) この面に、温度 T で n 個の気体原子が吸着している。このとき、被覆比 $\theta = n/n_0$ を吸着原子の化学ポテンシャル μ を用いて表わせ。
 - (b) 4(a) の表面に 1 の理想気体が接して熱平衡にある。このとき、被覆比 θ を T, m, p, ϵ を用いて表せ。また、被覆比 n/n_0 の p 依存性の概略を図示せよ (温度は一定とする)。

- (c) 一定の圧力のもとで被覆比 n/n_0 の温度依存性の概略を図示せよ。特に、圧力を変えると曲線がどう変化するか説明せよ。
5. 問4を気体 + 吸着原子系を1つの系と考えてカノニカル分布で解くことを考える。
- (a) 気体原子の総数が $N - n$ である時の気体の Helmholtz の自由エネルギー $F_G(N - n)$ を求めよ。
- (b) 吸着原子数が n の時の吸着原子のエネルギー E とエントロピー S を n を用いて表し、吸着原子の Helmholtz の自由エネルギー $F_a(n)$ を求めよ。
- (c) 全系の自由エネルギーを最小にするように n を定めよ。また、この条件が気体と吸着原子の化学ポテンシャルが等しいという条件と等価であることを確かめよ。
6. 問4において、各吸着点にいくつでも原子が吸着できる場合を考える、吸着点に n 個原子が吸着しているときのエネルギーを $-n\epsilon$ (< 0) とする (吸着していないときはエネルギーは0とする)。このとき、問4と同じ問に答えよ。また、結果の物理的意味についても考察せよ。
7. 質量 m の単原子分子 N_s 個からなる固体において、各原子はポテンシャルエネルギーの極小点 (極小値 $-\phi_0$) のまわりで角振動数 ω の単振動をしているものとする (アインシュタイン模型) この系をグランドカノニカル分布で取り扱い、大分配関数 Ξ 、グランドポテンシャル J 、化学ポテンシャル μ を求めよ。
8. 前問の固体が同じ単原子分子からなる理想気体と接して平衡状態にあるときを考える。
- (a) この気体の圧力 p を求めよ。ただし、気体状態では原子のポテンシャルエネルギーは0とする。
- (b) (a) $k_B T \ll \hbar\omega$ 、(b) $\hbar\omega \ll k_B T \ll \phi_0$ 、(c) $\phi_0 \ll k_B T$ での p の近似式を導き、 p の温度依存性の概略を図示せよ。ただし、(c) の領域は現実的にはあまり意味がない。なぜか。