総合職試験 物理学

問題 5

熱力学的系を考え，系の状態が ℓ のときのエネルギーを E_ℓ，状態 ℓ が実現する確率を p_ℓ とする．このとき，ギブスエントロピーは次式で定義される．

$$S = -k_{\mathrm{B}} \sum_{\ell} p_\ell \log p_\ell \tag{i}$$

ただし，k_{B} はボルツマン定数であり，log は自然対数を表す．以下の問に答えよ．

(1) 系が熱浴に接して温度 T の熱平衡状態にあるとき，系の分配関数は，$\beta = \dfrac{1}{k_{\mathrm{B}}T}$ として次式で与えられる．

$$Z = \sum_{\ell} \exp(-\beta E_\ell) \tag{ii}$$

このとき，系のエントロピーを，k_{B}，Z，E_ℓ，β を用いて表せ．

(2) 前問で導出したエントロピーが，式 (i) と等価であることを説明せよ．

(3) 系が孤立系の場合，p_ℓ が一定，すなわち状態 ℓ に依存しないことを示せ.（ラグランジュの未定乗数法を用いよ.）

(4) 異なる状態の実現確率が，独立事象である系がある．この系の状態 ℓ が実現する確率を p_ℓ として，系のエントロピー S が，p_ℓ の関数として

$$S = \sum_{\ell} p_\ell f(p_\ell) \tag{iii}$$

と書けると仮定する．ここで $f(x)$ は未定の関数である．系を熱力学的系 1 と熱力学的系 2 の 2 つの部分系に分け，系 1 において状態 n が実現する確率を $p_n^{(1)}$，系 2 において状態 m が実現する確率を $p_m^{(2)}$ とする．系 1 と系 2 のエントロピーをそれぞれ $S^{(1)}$，$S^{(2)}$ とすると，エントロピーの相加性より，$S = S^{(1)} + S^{(2)}$ である．また，$S^{(1)}$ および $S^{(2)}$ は，式 (iii) と同様の式を用いて書くことができるとする．系 1 が状態 n，系 2 が状態 m にある確率 $p_{n,m}$ について $p_{n,m} = p_n^{(1)} p_m^{(2)}$ が成り立つとき，未定の関数 $f(x)$ を求め，式 (i) を導出せよ．ただし，$f'(1) = -k_{\mathrm{B}}$ とする．