問題 II

問 1 以下の設問に答えよ。ただし、U は内部エネルギー、S はエントロピー、T は絶対温度、V は体積、p は圧力、N は全粒子数、また、μ は化学ポテンシャルである。

1-1. 1 気圧下で 1 モルの氷が解けて水になった。この時のエントロピー変化を求めよ。ただし、1 気圧下での氷の融解熱は 1436cal/mol である。

1-2. 0°C の低温熱源と 100°C の高温熱源との間で働く熱機関の最大効率を求めよ。

1-3. マクスウェルの関係式 $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ を証明せよ。

1-4. n モルの理想気体の状態方程式は $pV = nRT$ で与えられる。ただし R は気体定数である。**1-3** の関係式を利用して、この理想気体の内部エネルギーが体積に依存せず温度のみの関数であること、すなわち $(\partial U/\partial V)_T = 0$ を示せ。

1-5. 水蒸気と水が相平衡にある時、両相の温度 T、圧力 p、化学ポテンシャル μ は、それぞれ同じ値をとる。また、これら三つの示強変数は独立ではなく、ギブス-デュームの関係式

$$-SdT + Vdp - Nd\mu = 0$$

を満足する。これらのことを用いて、p-T 平面における水蒸気と水の相平衡曲線が、クラペイロン-クラウジウスの関係式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_g - V_l)}$$

に従うことを示せ。ここで、L は水 1 モルあたりの気化熱、V_g と V_l はそれぞれ水蒸気と水の 1 モルあたりの体積である。

問 2 粒子をやりとりできる熱浴と熱平衡にある系がある。この系がエネルギー E、粒子数 N をもつ確率 $p(E,N)$ は、$\exp[-(E-\mu N)/k_{\mathrm{B}}T]$ に比例する (ギブス分布)。ただし、T は絶対温度、μ は化学ポテンシャル、また、k_{B} はボルツマン定数である。このギブス分布を用いて、以下の設問に答えよ。

2-1. 相互作用のない同種粒子からなる理想気体を考える。その全エネルギー E と全粒子数 N を、一粒子状態のエネルギー ε_i $(i=1,2,\cdots)$ とその占有数 n_i を用いて表せ。ただし、i は一粒子状態を指定する量子数である。

2-2. フェルミ統計およびボーズ統計と、気体を構成する粒子のスピンの大きさとの関係を記せ。

2-3. フェルミ統計とボーズ統計のそれぞれにおいて、占有数 n_i としてどのような値が許されるか。

2-4. **2-1** を用いて大分配関数 Z が以下のようになることを示せ。

$$Z = \begin{cases} \displaystyle\prod_i \left[1+\mathrm{e}^{-(\varepsilon_i-\mu)/k_{\mathrm{B}}T}\right] & \text{：フェルミ統計} \\ \displaystyle\prod_i \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-(\varepsilon_i-\mu)/k_{\mathrm{B}}T}} & \text{：ボーズ統計} \end{cases}$$

2-5. 一粒子状態密度 $D(\varepsilon)$ が、$D(\varepsilon)=D_0\varepsilon^{\alpha}$ (D_0 と α は定数；$\varepsilon \geq 0$；$\alpha > -1$) で与えられる量子理想気体がある。この理想気体が、粒子の統計性に関わらず

$$pV = \frac{1}{\alpha+1}U$$

を満たすことを示せ。ただし、圧力 p と体積 V の積 pV は、大分配関数 Z を用いて $pV = k_{\mathrm{B}}T\ln Z$ と表され、また

$$U = \int_0^{\infty} D(\varepsilon)\frac{\varepsilon}{\mathrm{e}^{(\varepsilon-\mu)/k_{\mathrm{B}}T}\pm 1}d\varepsilon \qquad \begin{cases} + & \text{フェルミ統計} \\ - & \text{ボーズ統計} \end{cases}$$

は気体の内部エネルギーである。

2-6. 光子のエネルギー ε は、波数ベクトル $\boldsymbol{q}$ を用いて、$\varepsilon = \hbar c|\boldsymbol{q}|$ と表され、状態密度 $D(\varepsilon)=D_0\varepsilon^{\alpha}$ の α は 2 となる。係数 D_0 の表式を求めよ。

2-7. 温度 T で熱平衡にある光子気体の圧力 p とエントロピー S を求めよ。ただし、$\displaystyle\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}$ である。