統計力学 解答(2004/06/01)

最終更新：2005/07/21(Thu)
田中 宗*

解答 1 (ツェータ関数と積分公式)

(a)

$$\int_0^\infty \frac{x^p}{e^x-1}dx = \int_0^\infty x^p e^{-x}\left(1-e^{-x}\right)^{-1}dx$$

ところで，等比級数の和を考えると，

$$e^{-x}\left(1-e^{-x}\right)^{-1} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx}$$

となる．故に，

$$\begin{aligned}\int_0^\infty \frac{x^p}{e^x-1}dx &= \sum_{n=1}^{\infty}\int_0^\infty x^p e^{-nx}dx \\ &= \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^{p+1}}\int_0^\infty t^p e^{-t}dt \\ &= \zeta(p+1)\,\Gamma(p+1)\end{aligned}$$

証明終

(b) $f(x) = x^2$ を $[-\pi:\pi]$ でフーリエ展開する．

$$f(x) \sim \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty}\left(a_n \cos nx + b_n \sin nx\right)$$

と，変数を置くことにすれば，

$$a_0 = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} x^2 dx = \frac{2}{3}\pi^2$$

$$a_n = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} x^2 \cos nx dx = \frac{4}{n^2}(-1)^n$$

となる．また，区間 $[-\pi:\pi]$ で明らかに $f(x)$ は原点に対して偶なので，$b_n = 0$ である．
よって，パーシバルの公式から，

$$\frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} x^4 dx = \frac{1}{2}\left(\frac{2}{3}\pi^2\right)^2 + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{16}{n^4}$$

$$\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^4} = \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$$

証明終

*居室：理学部１号館 938 号室　　shu-t@spin.phys.s.u-tokyo.ac.jp
統計力学演習の問題は次の WEB ページに掲載します。
http://spin.phys.s.u-tokyo.ac.jp/ ~shu-t/enshu/enshu.html

別解(オイラーの方法)
$\sin x = 0$ の解は n を整数として $x = n\pi$ であるから，

$$\sin x = ax \cdot \prod_{k=0}^{\infty} \left(1 - \frac{x^2}{k^2\pi^2}\right)$$

と展開できる．ただしここで，$\frac{\sin x}{x} \to 1$ より，$a = 1$ である．また，

$$\sin x = \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^{m+1} \frac{x^{2m+1}}{(2m+1)!}$$

とべき展開されるので，これらを比較する．x^3 の項を比較すると $\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}$ が示される．各自試みよ．
x^5 の項を比較することにより，$\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$ も示される．

comment

(b) のような問題は物理数学の講義でも取り上げられたはず．復習されたい．

解答 2 (調和振動子)

(a) 分配関数 Z は,

$$
\begin{aligned}
Z &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int \cdots \int \exp\left[\sum_{i=1}^{N} -\beta\left(\frac{1}{2m}\mathbf{p_i}^2 + \frac{m\omega^2}{2}\mathbf{x_i}^2\right)\right] d\mathbf{p_1}\cdots d\mathbf{p_N} d\mathbf{x_1}\cdots d\mathbf{x_N} \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \left[\int\int \exp\left(-\beta\frac{p^2}{2m} - \beta\frac{m\omega^2}{2}x^2\right) dxdp\right]^{3N} \\
&= \left(\frac{k_\mathrm{B}T}{\hbar\omega}\right)^{3N}
\end{aligned}
$$

となる．故に，ヘルムホルツの自由エネルギーは

$$
F = -3Nk_\mathrm{B}T\log\left(\frac{k_\mathrm{B}T}{\hbar\omega}\right)
$$

となる．また内部エネルギーは,

$$
E = \frac{\partial}{\partial\beta}(\beta F) = 3Nk_\mathrm{B}T
$$

比熱は,

$$
C = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nk_\mathrm{B}
$$

となる．

(b) 分配関数 Z は,

$$
\begin{aligned}
Z &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\beta\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\right] \\
&= \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}
\end{aligned}
$$

である．故に，ヘルムホルツの自由エネルギーは

$$
F = \frac{1}{2}\hbar\omega + k_\mathrm{B}T\log\left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right)
$$

内部エネルギーは,

$$
E = \frac{\partial}{\partial\beta}(\beta F) = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}
$$

比熱は,

$$
C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{-1}{k_\mathrm{B}T^2}\frac{\partial E}{\partial\beta} = \frac{1}{k_\mathrm{B}T^2}\frac{(\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{\left(e^{\beta\hbar\omega}-1\right)^2}
$$

となる．

comment

これは基本的な問．講義の中間試験とほぼ同一問題．これくらいの問題は何も見ずにできなければならない．また，(a) におけるエネルギーの表式は等分配則から得られる．等分配則に関しては前回の問題を参照のこと．

解答 3 (空洞放射)

(a) 自由な質点に対するラグランジャンは,

$$\mathcal{L} = -mc^2\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$$

である．よって,

$$\mathbf{p} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{v}} = \frac{m\mathbf{v}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$$

また,

$$\mathcal{E} = \mathbf{p}\cdot\mathbf{v} - \mathcal{L} = \frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$$

ところで,

$$\begin{cases} p^2 = \frac{m^2v^2}{1-\frac{v^2}{c^2}} \\ \mathcal{E}^2 = \frac{m^2c^4}{1-\frac{v^2}{c^2}} \end{cases}$$

であるから,

$$\mathcal{E} = c\sqrt{p^2+m^2c^2} \tag{A-1}$$

一方で,

$$\mathbf{p} = \mathcal{E}\frac{\mathbf{v}}{c^2}$$

であるから，$v \to c$ で $p \to \infty$ である．よって，質量を $m \to 0$ とすれば,

$$\mathcal{E} = c|\mathbf{p}|$$

(b) 光子気体の化学ポテンシャルは 0 である．よって，無限個の何かの集まりで書けることはすぐに分かる．その「何か」とは何か，以下に示す．
古典的に示そう．真空中のマクスウェル方程式は,

$$\begin{cases} \vec{\nabla}\times\vec{E}(\vec{r},t) + \frac{\partial}{\partial t}\vec{B}(\vec{r},t) = 0 \\ \vec{\nabla}\cdot\vec{B}(\vec{r},t) = 0 \\ \vec{\nabla}\times\left(\frac{1}{\mu_0}\vec{B}(\vec{r},t)\right) - \frac{\partial}{\partial t}\left(\epsilon_0\vec{E}(\vec{r},t)\right) = 0 \\ \vec{\nabla}\cdot\left(\epsilon_0\vec{E}(\vec{r},t)\right) = 0 \end{cases}$$

境界条件として，壁面に垂直なベクトルを $\vec{n}$ とすると，壁面上で,

$$\begin{cases} \vec{n}\times\vec{E}(\vec{r},t) = 0 \\ \vec{n}\cdot\vec{B}(\vec{r},t) = 0 \end{cases}$$

が成立する．
ここで，ベクトルポテンシャル $\vec{A}(\vec{r},t)$ を

$$\begin{cases} \vec{E}(\vec{r},t) = -\frac{\partial}{\partial t}\vec{A}(\vec{r},t) \\ \vec{B}(\vec{r},t) = \vec{\nabla}\times\vec{A}(\vec{r},t) \end{cases}$$

とする．また，次のようにゲージを定めれば，ベクトルポテンシャル $\vec{A}(\vec{r},t)$ はマクスウェル方程式を満たす．各自確かめよ．

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{A}(\vec{r},t) = 0$$

境界条件より，$x = 0,L$ では,

$$A_y(\vec{r},t) = A_z(\vec{r},t) = 0$$

また，ベクトルポテンシャルに課したゲージより，$x = 0,L$ では,

$$\frac{\partial A_x(\vec{r},t)}{\partial x} = 0$$

が成立する．同様にして，$y = 0,L$ と $z = 0,L$ に対して,

$$\begin{aligned} A_x(\vec{r},t) &= 0 \\ A_y(\vec{r},t) &= 0 \end{aligned}$$

が成立する．故に，ベクトルポテンシャルの各成分は,

$$\begin{cases} A_x(\vec{r},t) = \sum_{\vec{s}} Q_x(\vec{s},t) \cos\frac{\pi s_x x}{L} \sin\frac{\pi s_y y}{L} \sin\frac{\pi s_z z}{L} \\ A_y(\vec{r},t) = \sum_{\vec{s}} Q_y(\vec{s},t) \sin\frac{\pi s_x x}{L} \cos\frac{\pi s_y y}{L} \sin\frac{\pi s_z z}{L} \\ A_z(\vec{r},t) = \sum_{\vec{s}} Q_z(\vec{s},t) \cos\frac{\pi s_x x}{L} \cos\frac{\pi s_y y}{L} \sin\frac{\pi s_z z}{L} \end{cases}$$

とできる．ここで，ベクトルポテンシャルに課したゲージのために，$\vec{Q}(\vec{s},t)$ が満たすべき条件は,

$$\vec{Q}(\vec{s},t) \cdot \vec{s} = 0$$

であるから，$\vec{s}$ に直交する 2 つの単位ベクトル $\vec{e_1}(\vec{s})$,$\vec{e_2}(\vec{s})$ を用意して,

$$\vec{Q}(\vec{s},t) = q^{(1)}(\vec{s},t)\, \vec{e^{(1)}}(\vec{s}) + q^{(2)}(\vec{s},t)\, \vec{e^{(2)}}(\vec{s})$$

となる．よって，マクスウェル方程式より,

$$\frac{d^2}{dt^2} q^{(i)}(\vec{s},t) + \omega_s^2 q^{(i)}(\vec{s},t) = 0$$

だから,

$$q^{(i)}(\vec{s},t) = a^{(i)}(\vec{s}) \cos\left(\omega_s t + \delta^{(i)}(\vec{s})\right)$$

となり，明らかに単振動．故に調和振動子の集まりだということがわかる．

証明終

発展(量子論的な話)
電場，磁場を次のように定める．

$$\begin{cases} E_x(\vec{r},t) = E_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r} - i\omega t} + E_0^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r} + i\omega t} \\ B_y(\vec{r},t) = B_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r} - i\omega t} + B_0^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r} + i\omega t} \end{cases}$$

ここで，波数ベクトル $\vec{k}$ は，$\vec{k} = (0,0,k_z)$ であり，z 方向に向かうとする．また，電磁気学から分かるように,

$$B_0 = \sqrt{\epsilon_0 \mu_0} E_0 = \frac{E_0}{c}$$

という関係が成立する．ここで，体積 V の立方体内で電磁場のエネルギーを考える．周期境界条件を課す．いま，$\mathcal{E} = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\epsilon_0 V}}$ という電場の次元を持つ量を考えると，電場，磁場は,

$$\begin{cases} E_x(\vec{r},t) = i\mathcal{E}\left(a e^{i\vec{k}\cdot\vec{r} - i\omega t} - a^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r} + i\omega t}\right) \\ B_y(\vec{r},t) = i\frac{\mathcal{E}}{c}\left(a e^{i\vec{k}\cdot\vec{r} - i\omega t} - a^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r} + i\omega t}\right) \end{cases}$$

となる．エネルギーは,

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}\int_V \left[\epsilon_0 E_x^2\left(\vec{r},t\right) + \frac{1}{\mu_0}B_y^2\left(\vec{r},t\right)\right] d^3r \tag{A-2}$$

いま，境界条件により，波数の値には制限があり，n を整数として，$k = \frac{2\pi}{L}n$ であるから,

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}\hbar\omega\left(a^* a + a a^*\right)$$

となる．ところで,

$$\begin{cases} a e^{-i\omega t} \equiv \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}}\left(\omega q + ip\right) \\ a^* e^{i\omega t} \equiv \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega}}\left(\omega q - ip\right) \end{cases}$$

であるから,

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}\left(p^2 + \omega^2 q^2\right)$$

である．ところで，量子力学的に考えると (p や q を量子力学的な演算子とする)，$[\hat{q},\hat{p}] = i\hbar$ で,

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2}\left(\hat{p}^2 + \omega^2\hat{q}^2\right)$$

である．また,

$$\left[\hat{a},\hat{a}^\dagger\right] = \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} = 1$$

ところで，今までの議論を演算子に書き直して計算すれば,

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \frac{1}{2}\hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger\right) \\ &= \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

となり，調和振動子の量子力学的ハミルトニアンと等価であることが示された．

(c) 電磁場が一辺 L の立方体に閉じ込められている．いま，周期境界条件を課す†．シュレーディンガー方程式を解くと，波数は,

$$k_i = \frac{2\pi}{L}n_i \qquad (i = x,y,z)$$

となる．ただし，n_i は任意整数を取る．故に波数空間の単位体積内には，$2\cdot\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3$ 個の状態がある．ここで 2 を乗じたのは，光の偏光方向が 2 つあるからである．
故に，$k \sim k + dk$ 球殻内には,

$$\mathcal{D}\left(k\right)dk = \frac{V}{4\pi^3}4\pi k^2 dk = \frac{Vk^2}{\pi^2}dk$$

個の状態がある．また，分散関係

$$\omega = c\cdot k$$

より,

$$\mathcal{D}\left(\omega\right)d\omega = \frac{V}{\pi^2}\frac{\omega^2}{c^3}d\omega$$

となる．

† 境界条件に最終結果は依らない．今回は省略するが，補足ノートを作成するときにこの点については詳しく述べるので，そちらを参照されたい．

(d) 単位体積当たりのエネルギー期待値は,

$$\begin{aligned}
\frac{E}{V} &= \frac{1}{V}\int_0^\infty \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\mathcal{D}(\omega)\,d\omega \\
&= \frac{\hbar}{\pi^2c^3}\int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \\
&= \frac{\hbar}{\pi^2c^3}\frac{1}{(\beta\hbar)^4}\int_0^\infty \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi}-1} \\
&= \frac{(k_{\mathrm{B}}T)^4}{\pi^2c^3\hbar^3}\Gamma(4)\,\zeta(4) \\
&= \frac{\pi^2k_{\mathrm{B}}^4T^4}{15c^3\hbar^3}
\end{aligned}$$

となる．これを**シュテファン・ボルツマンの法則**という．

comment

(a),(b) でやや発展的な解答を示したが，現段階で理解できなくとも，例えば，量子力学第三の講義のあとにこの解答を読めば，理解できるだろう．また，脚注にも書いたように，この部分については，ノートを掲載します．中間試験でこの範囲の問題の正答率が異常に低かったので…….

解答 4 (固体の比熱)

(a) 先の問題と同様の議論ができる．ただし，$\frac{3}{2}$ 倍だけ先の結果と異なる点に留意せよ．これは，先のフォトンのときは横波の 2 成分だけカウントすれば良かったが，今度はフォノンなので，縦波 1 成分，横波 2 成分の計 3 成分存在する点が異なる．また，(b) で明らかになるが，フォノンの数には制限があるので，各原子の持つ自由度 3 の計 $3N$ 以上の自由度を持てない．このことは原子間の距離より短い波長の波を考えても無意味であるということに対応する．

(b) (a) で述べた数の制約より，

$$\int_0^{\omega_{\mathrm{D}}} \mathcal{D}(\omega)\, d\omega = 3N$$

を解けば，デバイ振動数 $\omega_{\mathrm{D}} = v\left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$ となる．

(c) 問題 2 と同様にして，

$$\begin{aligned}\frac{E}{V} &= \frac{3}{2}\frac{(k_{\mathrm{B}}T)^4}{\pi^2 v^3 \hbar^3}\int_0^{\beta\hbar\omega_{\mathrm{D}}} \frac{\xi^3}{e^{\xi}-1} d\xi \\ &= \frac{3}{2}\frac{(k_{\mathrm{B}}T)^4}{\pi^2 v^3 \hbar^3}\int_0^{\frac{\theta_{\mathrm{D}}}{T}} \frac{\xi^3}{e^{\xi}-1} d\xi\end{aligned}$$

$T \ll \theta_{\mathrm{D}}$ なる低温領域では，$\frac{\theta_{\mathrm{D}}}{T} \to \infty$ となり，先と同様にして，

$$E = \frac{3}{5}\frac{N k_{\mathrm{B}} \pi^4}{\theta_{\mathrm{D}}^3} T^4$$

となる．また，$T \gg \theta_{\mathrm{D}}$ なる高温領域では，$\beta \to 0$ であるから，$\xi \to 0$ とできて，

$$\begin{aligned}\frac{E}{V} &\simeq \frac{3(k_{\mathrm{B}}T)^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3}\int_0^{\beta\hbar\omega_{\mathrm{D}}} \xi^2 d\xi \\ &= \frac{3N k_{\mathrm{B}} T}{V}\end{aligned}$$

となる．

(d) 1 次元のとき，$\frac{2\pi}{L}$ 内に 1 つの状態があるから，単位長さ当たりには，$\cdot\frac{L}{2\pi}$ 個の状態が在る．すると，

$$\mathcal{D}(k) = \frac{L}{2\pi} dk$$

だから，

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{L}{2\pi v} d\omega$$

となる．デバイ振動数は，

$$\int_0^{\omega_{\mathrm{D}}} \mathcal{D}(\omega)\, d\omega = N$$

を解けばよく，$\omega_{\mathrm{D}} = \frac{2\pi v}{L} N$ となる．よって，単位長さ当たりのエネルギーの期待値は，

$$\begin{aligned}\frac{E}{L} &= \frac{1}{L}\int_0^{\omega_{\mathrm{D}}} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\frac{L}{2\pi v} d\omega \\ &= \frac{(k_{\mathrm{B}}T)^2}{2\pi v \hbar}\int_0^{\beta\hbar\omega_{\mathrm{D}}} \frac{\xi}{e^{\xi}-1} d\xi\end{aligned}$$

$T \ll \theta_{\mathrm{D}}$ なる低温では，$\beta\hbar\omega_{\mathrm{D}} \to \infty$ として，

$$\frac{E}{L} = \frac{(k_{\mathrm{B}}T)^2}{2\pi v \hbar}\Gamma(2)\zeta(2)$$

となり，T^2 に比例する．また，高温領域では，先と同様に，

$$E = Nk_{\mathrm{B}}T$$

となる．同様に，２次元のときは，$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$ 内に１つの状態があるから，波数空間の単位面積当りには，$2\cdot\left(\frac{L}{2\pi}\right)^2$ 個の状態がある．故に，

$$\mathcal{D}\left(k\right)dk = 2\cdot\left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 2\pi kdk = \frac{L^2}{\pi}kdk$$

だから，

$$\mathcal{D}\left(\omega\right)d\omega = \frac{L^2\omega}{\pi v^2}d\omega$$

となる．ここで，デバイ振動数は，

$$\int_0^{\omega_{\mathrm{D}}}\mathcal{D}\left(\omega\right)d\omega = 2N$$

を解けば，$\omega_{\mathrm{D}} = v\left(\frac{4\pi N}{L^2}\right)^{\frac{1}{2}}$ となる．以上から，単位面積当たりのエネルギー期待値は，

$$\begin{aligned}\frac{E}{L^2} &= \frac{1}{L^2}\int_0^{\omega_{\mathrm{D}}}\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\cdot\frac{L^2\omega}{\pi v^2}d\omega \\ &= \frac{\hbar}{\pi v^2}\int_0^{\omega_{\mathrm{D}}}\frac{\omega^2}{e^{\beta\hbar\omega}-1}d\omega \\ &= \frac{\hbar\left(k_{\mathrm{B}}T\right)^3}{\pi v^2\hbar^3}\int_0^{\beta\hbar\omega_{\mathrm{D}}}\frac{\xi^2}{e^{\xi}-1}d\xi \qquad \text{(A-3)}\end{aligned}$$

である．$T \ll \theta_{\mathrm{D}}$ のとき，

$$\frac{E}{L^2} = \frac{\left(k_{\mathrm{B}}T\right)^3}{\pi v^2\hbar^2}\Gamma\left(3\right)\zeta\left(3\right)$$

となり，T^3 に比例する．また，$T \gg \theta_{\mathrm{D}}$ のとき，

$$\frac{E}{L^2} = \frac{\left(k_{\mathrm{B}}T\right)^3}{\pi v^2\hbar^2}\int_0^{\beta\hbar\omega_{\mathrm{D}}}\xi d\xi = \frac{2Nk_{\mathrm{B}}T}{L^2}$$

となる．

解答 5 (化学ポテンシャル)

(a)

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mE}} \sim \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_{\mathrm{B}}T}}$$

より，密度は，$\left(\frac{mk_{\mathrm{B}}T}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$ となる．また，自由エネルギーは,

$$F = -Nk_{\mathrm{B}}T\left(\log n_{\mathrm{Q}} + \log\frac{V}{N} + 1\right)$$

であるから，化学ポテンシャルは,

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = k_{\mathrm{B}}T\left(\frac{n}{n_{\mathrm{Q}}}\right)$$

となる．

(b) 内部化学ポテンシャルは,

$$\mu_{\mathrm{int}} = k_{\mathrm{B}}T\log\left(\frac{n\,(h)}{n_{\mathrm{Q}}}\right)$$

外部ポテンシャルは,

$$\mu_{\mathrm{ext}} = Mgh$$

である．故に全化学ポテンシャルは,

$$\mu = k_{\mathrm{B}}T\log\left(\frac{n\,(h)}{n_{\mathrm{Q}}}\right) + Mgh \tag{A-4}$$

となる．平衡状態において，μ は h によらず一定だから,

$$k_{\mathrm{B}}T\log\left(\frac{n\,(h)}{n_{\mathrm{Q}}}\right) + Mgh = k_{\mathrm{B}}T\log\left(\frac{n\,(0)}{n_{\mathrm{Q}}}\right) \tag{A-5}$$

より,

$$n\,(h) = n\,(0)\exp\left(-\frac{Mgh}{k_{\mathrm{B}}T}\right)$$

となる．これは**大気圧方程式**である．

(c) 吸着分子が無い状態を 0，在る状態を i で表し，エネルギーをそれぞれ 0，ϵ_i とする．このとき，大分配関数は,

$$\begin{aligned}\Xi &= \left[1 + \lambda\sum_{i=1}^{\infty}\exp\left(\frac{\epsilon_i}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\right]^{N_0} \\ &= (1+\lambda a)^{N_0}\end{aligned}$$

となる．ただし，λ は絶対活動度であり，$\lambda = \exp\left(\frac{\mu}{k_{\mathrm{B}}T}\right)$ である．

$$N = \lambda\frac{\partial\log\Xi}{\partial\lambda} = N_0\frac{\lambda a}{1+\lambda a}$$

より，$\lambda a = \frac{N}{N_0 - N}$ となる．よって,

$$\mu = k_{\mathrm{B}}T\left(\log\frac{N}{N_0 - N} - \log a\right)$$

comment

量子濃度という考え方が示されている書は極めて少ないし，それに関する質問も受けたので，この部分に興味がある人は，演習の HP の 6/1 出題分の感想と回答のページを参照してください.

解答 6 (カルノーサイクル) カルノーサイクルの各過程をそれぞれ次のように定義する．

等温膨張 状態 1 $(P_1, V_1, T_\mathrm{h}) \to$ 状態 2 (P_2, V_2, T_h)

断熱膨張 状態 2 $(P_2, V_2, T_\mathrm{h}) \to$ 状態 3 (P_3, V_3, T_l)

等温圧縮 状態 3 $(P_3, V_3, T_\mathrm{l}) \to$ 状態 4 (P_4, V_4, T_l)

断熱圧縮 状態 4 $(P_4, V_4, T_\mathrm{l}) \to$ 状態 1 (P_1, V_1, T_h)

さて，それぞれに対し，仕事及び熱量を計算すると，定積熱容量を C_V とすれば，

$$\begin{cases} W_{1\to2} = Q_2 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{Nk_\mathrm{B}T_\mathrm{h}}{V} dV = Nk_\mathrm{B}T_\mathrm{h} \log \frac{V_2}{V_1} \\ W_{2\to3} = C_\mathrm{V}\left(T_\mathrm{h} - T_\mathrm{l}\right) \\ Q_1 = W_{3\to4} = Nk_\mathrm{B}T_\mathrm{l} \log \frac{V_3}{V_4} \\ W_{4\to1} = C_\mathrm{V}\left(T_\mathrm{l} - T_\mathrm{h}\right) \end{cases}$$

となる．全過程の仕事は，

$$W = W_{1\to2} + W_{2\to3} - W_{3\to4} - W_{4\to1} = W_{1\to2} - W_{3\to4} = Q_2 - Q_1$$

である．ところで，理想気体の状態方程式から，

$$\begin{cases} P_1V_1 = P_2V_2 \\ P_3V_3 = P_4V_4 \end{cases}$$

である．また，断熱過程においては，比熱比 $\gamma = \frac{C_\mathrm{p}}{C_\mathrm{V}}$ を定義して，

$$\begin{cases} P_2V_2^\gamma = P_3V_3^\gamma \\ P_4V_4^\gamma = P_1V_1^\gamma \end{cases}$$

である．これらから，

$$V_1V_3 = V_2V_4$$

である．よって，全過程の仕事 W は，

$$W = Q_2 - Q_1 = Nk_\mathrm{B}\left(T_\mathrm{h} - T_\mathrm{l}\right) \log \frac{V_2}{V_1}$$

よって，カルノー効率 η は，

$$\eta = 1 - \frac{T_\mathrm{l}}{T_\mathrm{h}}$$

である．

次に光子気体について考える．熱力学第一法則より，

$$TdS = dE + pdV$$

また，シュテファン・ボルツマンの放射法則より，

$$\frac{E}{V} = \frac{\pi^2 k_\mathrm{B}^4 T^4}{15\hbar^3 c^3}$$

である．体積一定のとき，$dV = 0$ であり，また，

$$dE = \frac{4\pi^2 k_\mathrm{B}^4 T^3}{15\hbar^3 c^3} V dT$$

(A-6)

より，

$$dS=\frac{4\pi^2k_{\mathrm{B}}^4T^2}{15\hbar^3c^3}VdT$$

となるから，

$$S\left(T\right)=\frac{4\pi^2k_{\mathrm{B}}^4T^3}{45\hbar^3c^3}V$$

いま，

$$\begin{cases}S_2\left(T_{\mathrm{h}}\right)=S_3\left(T_{\mathrm{h}}\right)=S_{\mathrm{h}}\\S_1\left(T_{\mathrm{l}}\right)=S_4\left(T_{\mathrm{l}}\right)=S_{\mathrm{l}}\end{cases}$$

だから，

$$\begin{cases}V_3=\left(\frac{T_{\mathrm{h}}}{T_{\mathrm{l}}}\right)^3V_2\\V_4=\left(\frac{T_{\mathrm{h}}}{T_{\mathrm{l}}}\right)^3V_1\end{cases}$$

これらの結果を用いて，各過程における仕事，熱量を計算すると，

$$\begin{cases}Q_{1\to2}=T_{\mathrm{h}}\int_{S_{\mathrm{l}}}^{S_{\mathrm{h}}}dS=\frac{4\pi^2k_{\mathrm{B}}^4}{45\hbar^3c^3}T_{\mathrm{h}}^4\left(V_2-V_1\right)\\W_{1\to2}=-\frac{Q_{\mathrm{h}}}{4}\\W_{2\to3}=\frac{\pi^2k_{\mathrm{B}}^4T_{\mathrm{h}}^3}{15\hbar^3c^3}\left(T_{\mathrm{l}}-T_{\mathrm{h}}\right)V_2\\W_{4\to1}=\frac{\pi^2k_{\mathrm{B}}^4T_{\mathrm{h}}^3}{15\hbar^3c^3}\left(T_{\mathrm{h}}-T_{\mathrm{l}}\right)V_1\\Q_{3\to4}=\frac{4\pi^2k_{\mathrm{B}}^4}{45\hbar^3c^3}T_{\mathrm{l}}^4\left(V_4-V_3\right)\\W_{3\to4}=\frac{T_{\mathrm{l}}}{T_{\mathrm{h}}}\frac{Q_{\mathrm{h}}}{4}\end{cases}$$

よって，効率は，

$$\eta=\frac{T_{\mathrm{h}}-T_{\mathrm{l}}}{T_{\mathrm{h}}}$$

となる．