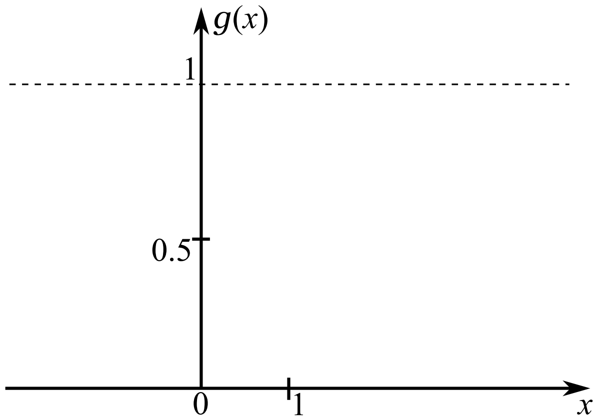
期末試験 1　内部エネルギー U，圧力 P，体積 V により定義される物理量 $H = U + PV$ を考える．エントロピーを S とするとき，$(\partial H/\partial P)_S$ を求めよ．ただし，（粒子数一定の系での）熱力学第 1 法則 $dU = TdS - PdV$（T は絶対温度）は既知とせよ．

期末試験 2　絶対温度を T，体積を V，化学ポテンシャルを μ，ボルツマン定数を k_{B} とすると，単原子分子理想気体の大分配関数は $\Xi = \exp\left[e^{\frac{\mu}{k_{\mathrm{B}}T}} V\left(\alpha T\right)^{\frac{3}{2}}\right]$（ただし，$\alpha$ は定数）で表される．系の粒子数が N であるとき，μ を求めよ．ただし，粒子数の期待値が $\left\langle \hat{N} \right\rangle = k_{\mathrm{B}}T\dfrac{\partial}{\partial \mu}\log \Xi$ で表されることは既知とせよ．

期末試験 3　10 個の相互作用しない粒子からなる系を考える．系のある瞬間に，粒子に番号をつけてそれぞれのエネルギー固有状態を観測すると，以下の表のようになった．エネルギー固有状態 j（ただし，$j = 1, 2, \ldots$）でのエネルギー固有値を ϵ_j とするとき，系のエネルギーを求めよ．

粒子番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
固有状態	3	1	1	2	1	1	1	1	4	2

期末試験 4　フェルミ分布関数 $f^{(\mathsf{F})}_{\beta,\mu}(\epsilon)$ に関して，$x = \epsilon/\mu$ とした関数 $g(x) = \dfrac{1}{e^{\beta\mu(x-1)}+1}$ を考える．$\beta\mu = 1$ のときの $g(x)$ のグラフを描け．ただし，$\left(e^{-1}+1\right)^{-1} = 0.73$ である．



期末試験 5　逆温度を β，化学ポテンシャルを μ とすると，大分配関数は $\Xi = \sum_N Z(\beta,N)e^{\beta\mu N}$ と表される．ここで，$Z(\beta,N)$ は，逆温度 β，粒子数 N の系の分配関数を表す．

(1)　$\partial\Xi/\partial\beta$ を求めよ．ただし，$\partial Z/\partial\beta$ は解答に残して構わない．

(2)　系のエネルギーの期待値が，$\left\langle \hat{E}(\beta,N)\right\rangle = -\dfrac{\partial}{\partial\beta}\log\Xi + \mu\left\langle \hat{N}\right\rangle$ で表されることを示せ．なお，逆温度 β，粒子数 N の系のエネルギー期待値は $\hat{E}(\beta,N) = -\dfrac{\partial}{\partial\beta}\log Z(\beta,N)$ である．

期末試験 6　結晶状態にある 3 次元原子系（粒子数 N，絶対温度 T）について，各々の原子が結晶構造から定まる安定な位置のまわりで微小振動するモデルを古典的カノニカル分布で考える．系のポテンシャルエネルギーが $V(\boldsymbol{q}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\kappa\left(q_{i,x}^2 + q_{i,y}^2 + q_{i,z}^2\right)$（ただし，$\kappa$ は定数，$(q_{i,x}, q_{i,y}, q_{i,z})$ は原子 i についての安定な位置からの変位）と近似されるとする．ボルツマン定数を k_{B} として，次の問いに答えよ．

(1) 原子 i の質量を m_i，運動量を $(p_{i,x}, p_{i,y}, p_{i,z})$ とするとき，系の運動エネルギーを求めよ．

(2) この系の力学的エネルギーの期待値を求めよ．その際，根拠とした物理法則を明記すること．

(3) この系の 1 粒子当たりの比熱を求めよ．

(4) 金属では原子の他に自由電子が存在するのに，前問で得られた比熱の式は常温の金属でも成り立つ．この理由を，電子の量子力学的特性を踏まえて 50〜100 字程度で説明せよ．なお，鉄ではフェルミエネルギー ϵ_{F} から得られる特徴的温度（フェルミ温度という）が $\epsilon_{\mathrm{F}}/k_{\mathrm{B}} \sim 10^5$K である．

期末試験 7　体積 V，絶対温度 T，化学ポテンシャル μ で特徴付けられる開放系について，自由エネルギー $J = J(V,T,\mu)$ を考える．J の全微分は，圧力 $P = P(V,T,\mu)$，エントロピー $S = S(V,T,\mu)$，粒子数 $N = N(V,T,\mu)$ を用いて $dJ = -PdV - SdT - Nd\mu$ と表されることが知られている．

(1)　ボルツマン定数を k_{B}，大分配関数を Ξ とする．Ξ と k_{B} と T を用いて J を表せ．

(2)　内部エネルギーを U として，$J = U - ST - \mu N$ を示せ．

(3)　$\partial J/\partial V = J/V$ を示せ．ただし，J が示量性を有することは既知とせよ．

(4)　ギブス・デュエムの式：$Nd\mu = VdP - SdT$ を示せ．

期末試験 1　内部エネルギー U，圧力 P，体積 V により定義される物理量 $H = U + PV$ を考える．エントロピーを S とするとき，$(\partial H/\partial P)_S$ を求めよ．ただし，（粒子数一定の系での）熱力学第 1 法則 $dU = TdS - PdV$（T は絶対温度）は既知とせよ．

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP = TdS + VdP \quad \cdots ①$$

一方，$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \quad \cdots ②$

① と ② より，$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$ //

期末試験 2　絶対温度を T，体積を V，化学ポテンシャルを μ，ボルツマン定数を $k_{\rm B}$ とすると，単原子分子理想気体の大分配関数は $\Xi = \exp\left[e^{\frac{\mu}{k_{\rm B}T}} V (\alpha T)^{\frac{3}{2}}\right]$（ただし，$\alpha$ は定数）で表される．系の粒子数が N であるとき，μ を求めよ．ただし，粒子数の期待値が $\left\langle \hat{N} \right\rangle = k_{\rm B}T \frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi$ で表されることは既知とせよ．

系の粒子数が N であるとき $N = \langle \hat{N} \rangle$ より

$$N = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu}\left[e^{\frac{\mu}{k_B T}} V (\alpha T)^{\frac{3}{2}}\right] = e^{\frac{\mu}{k_B T}} V (\alpha T)^{\frac{3}{2}}$$

$$\Leftrightarrow e^{\frac{\mu}{k_B T}} = \frac{N}{V} (\alpha T)^{-\frac{3}{2}}$$

$$\therefore \mu = k_B T \log\left[\frac{N}{V} (\alpha T)^{-\frac{3}{2}}\right] \;//$$

期末試験 3　10 個の相互作用しない粒子からなる系を考える．系のある瞬間に，粒子に番号をつけてそれぞれのエネルギー固有状態を観測すると，以下の表のようになった．エネルギー固有状態 j（ただし，$j = 1, 2, \ldots$）でのエネルギー固有値を ϵ_j とするとき，系のエネルギーを求めよ．

粒子番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
固有状態	3	1	1	2	1	1	1	1	4	2

$n_1 = 6$，$n_2 = 2$，$n_3 = 1$，$n_4 = 1$ より

$$E = \sum_j n_j \varepsilon_j = 6\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 \;//$$

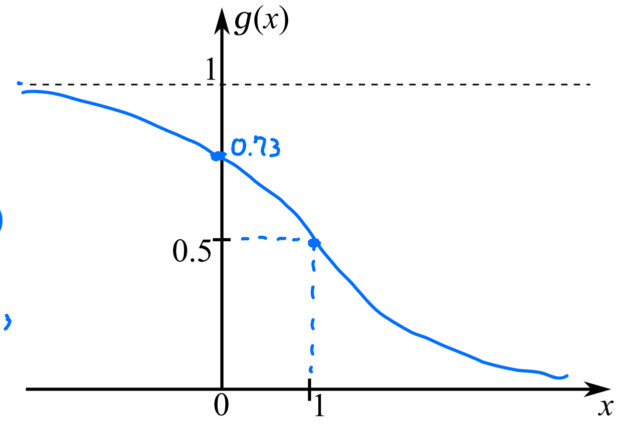
期末試験 4　フェルミ分布関数 $f^{(\mathrm{F})}_{\beta,\mu}(\epsilon)$ に関して，$x=\epsilon/\mu$ とした関数 $g(x)=\dfrac{1}{e^{\beta\mu(x-1)}+1}$ を考える．$\beta\mu=1$ のときの $g(x)$ のグラフを描け．ただし，$\left(e^{-1}+1\right)^{-1}=0.73$ である．

$\beta\mu=1$ のとき，$g'(x)=\dfrac{-e^{x-1}}{(e^{x-1}+1)^2}<0$

また，

$$g''(x)=\frac{-e^{x-1}(e^{x-1}-1)}{(e^{x-1}+1)^3}$$

以上より，$g(x)$ は単調減少で，$(1,\frac{1}{2})$ が変曲点．さらに $x\to-\infty$ で $g(x)\to1$，$x\to\infty$ で $g(x)\to0$，$g(0)=0.73$ を踏まえると右のようになる．



期末試験 5　逆温度を β，化学ポテンシャルを μ とすると，大分配関数は $\Xi=\sum_N Z(\beta,N)e^{\beta\mu N}$ と表される．ここで，$Z(\beta,N)$ は，逆温度 β，粒子数 N の系の分配関数を表す．

(1)　$\partial\Xi/\partial\beta$ を求めよ．ただし，$\partial Z/\partial\beta$ は解答に残して構わない．

(2)　系のエネルギーの期待値が，$\left\langle\hat{E}(\beta,N)\right\rangle=-\dfrac{\partial}{\partial\beta}\log\Xi+\mu\left\langle\hat{N}\right\rangle$ で表されることを示せ．なお，逆温度 β，粒子数 N の系のエネルギー期待値は $\hat{E}(\beta,N)=-\dfrac{\partial}{\partial\beta}\log Z(\beta,N)$ である．

(1)

$$\frac{\partial\Xi}{\partial\beta}=\sum_N\frac{\partial Z}{\partial\beta}e^{\beta\mu N}+\mu\sum_N N\,Z(\beta,N)\,e^{\beta\mu N}$$

//

(2)　(1)で得られた式を Ξ でわり，$\dfrac{\partial Z}{\partial\beta}=Z\cdot\dfrac{1}{Z}\dfrac{\partial Z}{\partial\beta}=Z\dfrac{\partial}{\partial\beta}\log Z$ を用いると

$$\frac{\partial}{\partial\beta}\log\Xi=\frac{1}{\Xi}\sum_N\left(\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z\right)Ze^{\beta\mu N}+\mu\cdot\frac{1}{\Xi}\sum_N N\,Z(\beta,N)\,e^{\beta\mu N}$$

$\dfrac{\partial}{\partial\beta}\log Z=-\hat{E}$ を踏まえると，期待値の表式より

$$\frac{\partial}{\partial\beta}\log\Xi=-\left\langle\hat{E}(\beta,N)\right\rangle+\mu\left\langle\hat{N}\right\rangle$$

$\therefore\ \left\langle\hat{E}(\beta,N)\right\rangle=-\dfrac{\partial}{\partial\beta}\log\Xi+\mu\left\langle\hat{N}\right\rangle$ ■

期末試験 6　結晶状態にある 3 次元原子系（粒子数 N，絶対温度 T）について，各々の原子が結晶構造から定まる安定な位置のまわりで微小振動するモデルを古典的カノニカル分布で考える．系のポテンシャルエネルギーが $V(\boldsymbol{q}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\kappa\left(q_{i,x}^2 + q_{i,y}^2 + q_{i,z}^2\right)$（ただし，$\kappa$ は定数，$(q_{i,x}, q_{i,y}, q_{i,z})$ は原子 i についての安定な位置からの変位）と近似されるとする．ボルツマン定数を k_{B} として，次の問いに答えよ．

(1)　原子 i の質量を m_i，運動量を $(p_{i,x}, p_{i,y}, p_{i,z})$ とするとき，系の運動エネルギーを求めよ．
(2)　この系の力学的エネルギーの期待値を求めよ．その際，根拠とした物理法則を明記すること．
(3)　この系の 1 粒子当たりの比熱を求めよ．
(4)　金属では原子の他に自由電子が存在するのに，前問で得られた比熱の式は常温の金属でも成り立つ．この理由を，電子の量子力学的特性を踏まえて 50〜100 字程度で説明せよ．なお，鉄ではフェルミエネルギー ϵ_{F} から得られる特徴的温度（フェルミ温度という）が $\epsilon_{\mathrm{F}}/k_{\mathrm{B}} \sim 10^5$K である．

(1)　系の運動エネルギーは $K = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m_i}\left(P_{ix}^2 + P_{iy}^2 + P_{iz}^2\right)$ //

(2)　エネルギー等分配則より，力学的エネルギーの期待値は
1自由度あたり $\frac{1}{2}k_B T$ のエネルギーを有していると考えられる．
ポテンシャルエネルギーは，次元が3で粒子数が N なので，自由度は $3N$．
運動エネルギーも同様で $3N$．以上より，

$$\langle E \rangle = 3N \cdot \frac{1}{2}k_B T + 3N \cdot \frac{1}{2}k_B T = 3Nk_B T //$$

(3)　1粒子あたりの比熱は $\frac{1}{N}\frac{d\langle E \rangle}{dT} = 3k_B$ //

(4)　(解答例)

常温はフェルミ温度より十分に低温であり，フェルミオンである電子はフェルミエネルギー近傍の一部しか比熱に寄与できないため．

期末試験 7　体積 V，絶対温度 T，化学ポテンシャル μ で特徴付けられる開放系について，自由エネルギー $J = J(V, T, \mu)$ を考える．J の全微分は，圧力 $P = P(V, T, \mu)$，エントロピー $S = S(V, T, \mu)$，粒子数 $N = N(V, T, \mu)$ を用いて $dJ = -PdV - SdT - Nd\mu$ と表されることが知られている．

(1)　ボルツマン定数を k_B，大分配関数を Ξ とする．Ξ と k_B と T を用いて J を表せ．

(2)　内部エネルギーを U として，$J = U - ST - \mu N$ を示せ．

(3)　$\partial J/\partial V = J/V$ を示せ．ただし，J が示量性を有することは既知とせよ．

(4)　ギブス・デュエムの式：$Nd\mu = VdP - SdT$ を示せ．

$J = J(V, T, \mu)$ の全微分は　$J = \dfrac{\partial J}{\partial V} dV + \dfrac{\partial J}{\partial T} dT + \dfrac{\partial J}{\partial \mu} d\mu$.

dJ の式と比較すると，$\dfrac{\partial J}{\partial V} = -P$ …①，$\dfrac{\partial J}{\partial T} = -S$ …②，$\dfrac{\partial J}{\partial \mu} = -N$ …③.

(1) 粒子数は $N = k_B T \dfrac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi$ なので，③より $\dfrac{\partial J}{\partial \mu} = -k_B T \dfrac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi$　$\therefore$ $J = -k_B T \log \Xi$ //

(↑ 大問2参照)

(2)　$J = -k_B T \log \Xi$ を T で偏微分すると

$$\frac{\partial J}{\partial T} = -k_B \log \Xi - k_B T \frac{\partial}{\partial T} \log \Xi = \frac{J}{T} + \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi \quad \left(\because \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \right).$$

② と　$-\dfrac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi = U - \mu N$　(← 大問5参照) より

$$-S = \frac{J}{T} + \frac{1}{T}(-U + \mu N) \iff J = U - ST - \mu N \quad ■$$

(3)　J の示量性より，任意の λ ($\lambda > 0$) に対して　$J(\lambda V, T, \mu) = \lambda J(V, T, \mu)$.

λ で偏微分すると $V \dfrac{\partial J(\lambda V, T, \mu)}{\partial (\lambda V)} = J(V, T, \mu)$.

$\lambda = 1$ とすることで，$\dfrac{\partial J}{\partial V} = \dfrac{J}{V}$　■

(4)　$\dfrac{\partial J}{\partial V} = -P$ ($\because$ ①) より，(3) とあわせると　$J = -PV$.

よって　$dJ = -PdV - VdP$.

これを $dJ = -PdV - SdT - Nd\mu$ に代入することで

$-VdP = -SdT - Nd\mu$　　$\therefore$　$Nd\mu = VdP - SdT$　■