

工学基礎 熱力学・統計力学

堂寺知成

平成 20 年 12 月 29 日

章末問題解答

1 熱と温度

1 5kg および 1kg .

2 北国の春が遅いのは、融解熱は水の比熱の 80 倍であり、氷雪の融解のために気温が上がらない時期が続くからである。北国の春が爆発的なのは、氷雪が溶けると大地の比熱は水の比熱の 5 分の 1 程度であるため一気に大地が暖まり気温が上昇するからである。

3 (1) およそ 10m . 上部を真空にしても 10m 程度である。

(2) 2 気圧 . 大気圧と水による圧力の和である。

4 (1) ボイルの法則によれば、最後は全長の 2/3 程度ピストンを押し込む必要がある。

(2) 10m 分の水は 1 気圧になるので、大気圧と合わせて静水圧は 2 気圧である。ボイルの法則によれば、肺の体積は半分になるはずである。

5 秒速 493 m , 秒速 517 m .

6 二重ガラスでのガラス、空気層の温度差をそれぞれ ΔT_g , ΔT_a とすると、 $2\Delta T_g + \Delta T_a = \Delta T$ が成り立つ。また、定常状態では熱量は溜まらず、ガラス層と空気層の熱流が等しくなるので

$$J_3 = 0.84S \frac{\Delta T_g}{0.003} = 0.023S \frac{\Delta T_a}{0.006}$$

が成り立つ。したがって、 $J_2 = J_1/2$ に比べて、 $J_3 = J_1 \Delta T_g / \Delta T \cong J_1/75$ となる。窓の断熱には二重ガラスの効果が著しい。

7 高温の平面から熱流 A が放射され、低温の表面から熱流 B が放射されるとする。第三の平面を入れなければ正味の熱流は $A - B$ である。第三の平面から単位時間あたり放射する熱流を C とすると、この平面の温度が一定となったとき、高温の平面から流れ込む熱流と低温の平面に流れ出す熱流は等しいから $J = A - C = C - B$ が成り立つ。これより

$J = (A - B)/2$ を得る .

8 魔法びんはガラス 2 枚に包まれる構造を有している . ガラス 2 枚の間は真空で , 熱伝導 , 対流が起きない . また , ガラスが銀メッキで放射率を下げ放射を抑えている . 3 種いずれの熱の移動の抑えているのである .

2 熱力学の基礎

1 $T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$ より

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

であるから

$$288 \times 5^{0.4} = 548(\text{K}) = 275(\quad) ,$$

$$288 \times 0.5^{0.4} = 218(\text{K}) = -54.8(\quad)$$

と計算される .

2 (1) $\eta = (400 - 300)/400 = 0.25$.

(2) 75 % 仕事にならず排熱にまわる .

(3) 上がる . 低温熱源は外気に排熱することを考えると , 外気温より下げるわけにはいかない . 高温熱源はエンジンが耐えうる温度で決まり , この程度の温度である . 高温の融点を持つ新素材の開発が待たれる理由がここにある .

3 $Q_1 = nRT_1 \ln(V_B/V_A)$, $Q_2 = -nRT_2 \ln(V_B/V_A)$ だから

$$\eta = \frac{|W|}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

となる . 等積変化での熱量を考慮すると効率を下がる .

4 理論的限界を与える逆カルノーサイクルでは $\beta_{\text{hp}} = 293/15 = 19.5$ となり , エアコンの 6 倍より大きい . いずれにしても , 直接加熱するよりはるかによいことがわかる .

5 2 つの原理の同値性 論理学の補足をしよう .

(1) $A \Rightarrow B$, $B \Rightarrow A$ が両方成り立つとき $A \Leftrightarrow B$ とかき , A と B は同値という .

(2) A の否定 (\bar{A}) を仮定して矛盾に導き, A を示す方法を背理法という.

(3) $A \Rightarrow B$ に対し, $\bar{B} \Rightarrow \bar{A}$ をその対偶といい, それらは同値である.

) 条件「 $\bar{B} \Rightarrow \bar{A}$ 」の下に, 「 $A \Rightarrow B$ が成り立たない」と仮定する. そのとき A がかつ \bar{B} である場合がある. すなわち, より A がかつ \bar{A} である場合があることになる. これは矛盾であるから, 仮定が誤りである. よって「 $A \Rightarrow B$ が成り立つ」ことがわかる.

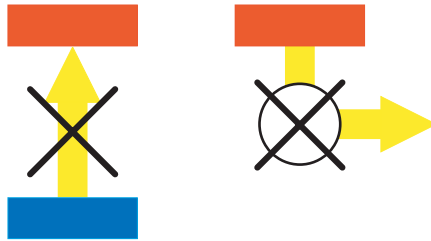


図1 クラウジウスの法則(左)とトムソンの法則(右)

図1にクラウジウスの法則(ク)とトムソンの法則(ト)の概念図を示した. まず最初に(ク) \Rightarrow (ト)(ク) \Rightarrow (ト)の順で, それらの対偶を証明しよう.

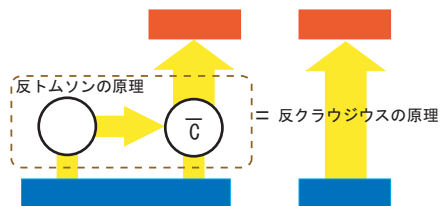


図2 反トムソンの法則(左) \Rightarrow 反クラウジウスの法則(右)

(ト)が成立しなければ, 図2左のように低温熱源からの熱をすべて仕事に変えることができる. この仕事を同じ低温熱源に働く逆カルノーサイクル \bar{C} の仕事として用いれば, 外部に変化を残さない点線内の装置に

よって図 2 右のように低温熱源から高温熱源にひとりでに熱が流れることになり (ク) が否定される (ト) の否定から (ク) の否定が導かれたので (ク) \Rightarrow (ト) が証明された。

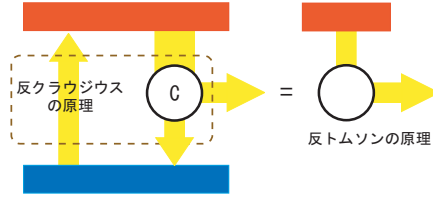


図 3 反クラウジウスの法則 (左) \Rightarrow 反トムソンの法則 (右)

図 3 左のように (ク) を否定する。このとき低温熱源から奪われる熱を打ち消すように、2つの熱源の間にカルノーエンジン C を働かせてみよう。点線内を全体として見ると、図 3 右のように高温熱源からの熱をすべて仕事に変えることになるので (ト) に反する (ク) の否定から (ト) の否定が導かれたので (ト) \Rightarrow (ク) が証明された。

図 2.8 を考えると、クラウジウスの原理を否定するとエントロピー増大則が否定される。エントロピー増大則を否定するとクラウジウスの原理が否定される。これらのことより、両法則は同値である。

3 熱力学の応用

1 $S = S(T, V)$, $p = p(T, V)$ として全微分

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV$$

の第 2 式で $dV = 0$ として、第 1 式に代入して dT で割ると

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

を得る。ギブスの自由エネルギーに関するマクスウェルの関係式から

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

を得る．例題 2.7 よりこれは求める式である．例題 3.3 の定積圧力係数 α ，定圧体膨張率 β ，等温圧縮率 κ_T を使うと

$$C_p - C_V = T p V \alpha \beta = T V \beta^2 / \kappa_T \geq 0$$

と変形される．水のように 4 で体積が温度に関して極小をとる場合を除いて， T, V, β^2, κ_T は正の量であり $C_p - C_V > 0$ である．理想気体の状態方程式を代入すれば，マイヤーの関係 $C_p - C_V = nR$ を得る．

2 U を $U(V, p)$ と考えて，全微分は

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp$$

と書ける．第 1 法則に代入すると

$$d'Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p + p \right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp$$

を得る． $d'Q = 0$ とし， dV で割れば

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\text{ad}} = - \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p + p \right] / \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V$$

となる．この分母について， $U(T, V) = U(T(V, p), V)$ と考えれば

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V$$

と変形できる．次に分子について， $U(T, p) = U(T(V, p), p)$ と考え，式 (2.16) を考慮して

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p + p &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p + p \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \end{aligned}$$

と計算される．よって

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{ad}} = -\frac{C_p(\partial T/\partial V)_p}{C_v(\partial T/\partial p)_v}$$

となるが、式 (3.5), (3.7) を利用して

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{ad}} / \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{C_p}{C_v} = \gamma \geq 1$$

と計算される。前問の結果より最後の不等式がわかる。

3 (1) 熱力学第 1 法則 $dU = TdS + fdL$ より

$$fdL = -TdS + dU$$

である。温度一定のもとで dL で割り、内部エネルギーが長さによらないことを用いると

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = -T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T$$

と変形できる。気体の圧力と同じようにゴムの弾性力がエントロピーによる力であり、 $f > 0$ からエントロピーが長さの減少関数であることがわかる。

(2) ヘルムホルツの自由エネルギーの微小変化を考えると

$$dF = -SdT + fdL$$

である。マクスウェルの関係から

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L > 0$$

を得る。温度を上げると力が強くなるのがエントロピー力の特徴である。

(3) 式 (3.6) で、 $x \rightarrow S$, $y \rightarrow L$, $z \rightarrow T$ と置けば

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_L \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = -\frac{T}{C_L} \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T > 0$$

が成り立つ。ここで、 C_L は長さを保った場合の比熱である (1) の結果から上式の値が正であることがわかる。

4 臨界核半径と含まれる原子数は以下のように計算される。

$$r_c = \frac{2 \times 1.44 \times 10^2 \times 1358}{1.88 \times 10^{10} \times 230} = 9.0 \times 10^{-8} \text{ cm}, \quad \frac{4\pi (9.0 \times 10^{-8})^3}{3 \times 1.16 \times 10^{-23}} = 260 \text{ 個}$$

5 水のモル数は $90/18.02=49.9$, 塩化ナトリウムのモル数は $90/58.44 = 1.54$ である . ゆえにモル分率は $\phi = 0.0299$ となる . 凝固点降下は

$$\Delta T = \frac{8.3145 \times (273.15)^2 \times 0.0299}{6012} = 3.09$$

と計算されるので , 凝固点は 270.0 K と算出される .

6 平衡定数は

$$K = \exp\left(-\frac{4.7 \times 10^3}{8.3145 \times 298}\right) = 0.15$$

と計算される . NO_2 のモル分率を x とすると質量作用の法則より

$$\frac{x^2}{1-x} = 0.15$$

が成り立つ . 2 次方程式を解くことにより , $\phi[\text{NO}_2] = 0.32$, $\phi[\text{N}_2\text{O}_4] = 0.68$ を得る . 平衡混合物には N_2O_4 が多いことがわかる .

4 統計とランダムウォーク

1 $(210 + 120 + 45 + 10 + 1)/2^{10} = 386/1024 = 37.7\%$.

2 平均は

$$\langle \Delta X_i \rangle = p \times 1 + q \times (-1) = p - q$$

が i によらず成り立つので明らかである .

$$\begin{aligned} \langle X_N^2 \rangle &= \langle (\Delta X_1 + \cdots + \Delta X_N)(\Delta X_1 + \cdots + \Delta X_N) \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \Delta X_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle \Delta X_i \Delta X_j \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle 1 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle \Delta X_i \rangle \langle \Delta X_j \rangle \\ &= N(p+q)^2 + N(N-1)(p-q)^2 \\ &= 4pqN + N^2(p-q)^2 \end{aligned}$$

から分散が計算される . ここで , 歩数によらず統計的独立であることと

$p+q=1$ を用いた．特に $p=q=1/2$ のとき，ランダムウォークとなる．

3 ゆらぎを σ ，1 箱の平均分子数を $N/2$ として

$$\frac{\sigma}{N/2} = \frac{2\sqrt{N}}{N} = 0.01$$

であるから $N = 40000$ となる．数密度は

$$\frac{6.02 \times 10^{23}}{22.4 \times 10^{-3}} = 2.69 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$$

である．したがって， $N = 40000$ を含む体積は $1.49 \times 10^{-21} \text{m}^3$ と計算される．立方根をとると，1 辺の長さは 114 nm である．

4 奇数次のモーメントは 0 となることに注意して，4 次のモーメントは

$$\begin{aligned} \langle X_N^4 \rangle &= \langle (\Delta X_1 + \cdots + \Delta X_N)^4 \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle (\Delta X_i)^4 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle (\Delta X_i)^2 (\Delta X_j)^2 \rangle \\ &= N + {}_4C_2 \times \frac{1}{2} N(N-1) = 3N^2 - 2N \end{aligned}$$

となる．第 2 項は $X_i X_i X_j X_j$ の並べ方と X_i と X_j の選び方の積となっている．ゆえに求める g は

$$g = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle X_N^4 \rangle}{\langle X_N^2 \rangle^2} = 3$$

と計算される．

5 解は，合成積 (convolution)

$$f(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(y) G(x-y, t) dy$$

で与えられる． $G(x-y, t)$ は y 点を出発点とする拡散粒子を表す基本解 (4.1) で， $f(y, 0) = g(y)$ の重みをつけた重ね合わせで解が表現されている．初期値の各点各点，すべての場所からランダムウォークを開始し図 4.1 のように広がる．その重ねあわせで解が表現されるという意味である．詳しくは偏微分方程式の書物を参照せよ．

6 $N = 0$ について

$$\Gamma(1) = \int_0^{\infty} e^{-\omega} d\omega = [-e^{-\omega}]_0^{\infty} = 1$$

が成り立つ． $N = n$ で $\Gamma(n+1) = n!$ が成立すると仮定すると

$$\begin{aligned} \Gamma(n+1) &= \int_0^{\infty} \omega^n e^{-\omega} d\omega = \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{n+1} \omega^{n+1} \right)' e^{-\omega} d\omega \\ &= \left[\frac{1}{n+1} \omega^{n+1} e^{-\omega} \right]_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \frac{1}{n+1} \omega^{n+1} e^{-\omega} d\omega \\ &= \frac{1}{n+1} \Gamma(n+2) \end{aligned}$$

と計算されるので， $\Gamma(n+2) = (n+1)!$ で成り立つ．よって数学的帰納法により証明された．

7 (1) 分散の定義より

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_i - r_c)^2 &= \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N r_i^2 - r_c^2 N \right) \\ &= \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N r_i^2 - \frac{1}{N} \sum_i r_i \sum_j r_j \right) = \frac{1}{N^2} \left(\sum_{i,j} r_i^2 - \sum_i r_i \sum_j r_j \right) \\ &= \frac{1}{2N^2} \left(\sum_{i,j} r_i^2 - 2 \sum_i r_i \sum_j r_j + \sum_{i,j} r_j^2 \right) = \frac{1}{2N^2} \left[\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (r_i - r_j)^2 \right] \end{aligned}$$

と計算される．

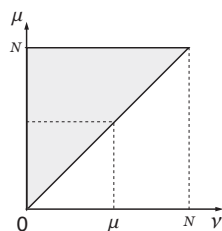


図 4 $\nu\mu$ 面上の積分範囲．

(2) $\langle (r_i - r_j)^2 \rangle = |i - j|l^2$ である． N は大きいので和を積分に置換え

てよい．さらに積分領域を半分に分け，図4の彩色部だけ積分し2倍すればよい．このとき ν の積分範囲は0から μ までとなり絶対値がはずれることに注意すると

$$\begin{aligned} R_G^2 &= \frac{l^2}{2N^2} \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N |\mu - \nu| = \frac{l^2}{N^2} \int_0^N d\mu \int_0^\mu d\nu (\mu - \nu) \\ &= \frac{l^2}{N^2} \int_0^N d\mu \left[\mu\nu - \frac{1}{2}\nu^2 \right]_0^\mu = \frac{l^2 N}{6} \end{aligned}$$

と計算される．

5 統計力学の原理

1 エネルギーを与える積分を v の積分に置き換える． v と $v + dv$ の範囲内にある球殻の微小体積は，図5.4のように球の表面積に厚みをかけた掛けた $4\pi v^2 dv$ であるから

$$E = N \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{m}{2} \int_0^\infty v^2 \exp\left(-\frac{m\beta}{2}v^2\right) 4\pi v^2 dv$$

となる．公式(4.3)を用いれば分子運動論と同じ

$$E = \frac{3}{2} N k_B T$$

を得る．

2 等温では $p \propto \rho$ で， $m/k_B = M/R$ を式(5.12)に代入すると与式を得る．1000 mの高さでは圧力は

$$p = 1013 \times \exp\left(-\frac{28.8 \times 10^{-3} \times 9.8 \times 1000}{8.31 \times 290}\right) = 901 \text{ hPa}$$

となる．

3 (1) 平均値，ゆらぎは

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{\partial \ln Z(a)}{\partial(\beta a)} \Big|_{a=0} = \frac{\sum A \exp[-\beta E]}{\sum \exp[-\beta E]} \\ (\Delta A)^2 &= \frac{\partial^2 \ln Z(a)}{\partial(\beta a)^2} \Big|_{a=0} = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \end{aligned}$$

で計算される．ゆえに応答率は

$$\chi_{aa} = \frac{1}{k_B T} (\Delta A)^2$$

で表される．

(2) 分配関数は $Z(h) = \sum \exp[-\beta(H_0 - Mh)]$ と書ける．磁化率は

$$\chi = \left. \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial h} \right|_{h=0} = \frac{1}{k_B T} [\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2]$$

となる．例えば，モンテカルロ計算では右辺の測定から磁化率が求まる．

4 (1) カノニカル分布の分布関数 (5.13) を代入すると

$$S_I = -\frac{k_B}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i} [\ln e^{-\beta E_i} - \ln Z] = \frac{\langle E \rangle - F}{T} = S$$

となり $S_I = S$ が示された．

(2) $-\sum_i P_i \ln P_i$ を最大化するために P_i の微小変化 δP_i を考える．ミクロカノニカル分布を求めるときに用いたラグランジュの未定乗数法を使う． δP_i の 1 次の変化量について

$$\sum_i (\ln P_i) \delta P_i = 0, \quad \sum_i \delta P_i = 0, \quad \sum_i E_i \delta P_i = 0$$

が成り立つ．このとき， α ， β を任意の定数として

$$\sum_i (\ln P_i + \alpha + \beta E_i) \delta P_i = 0$$

が成り立つ．ゆえに $P_i = e^{-\alpha - \beta E_i}$ となる．

$$1 = \sum P_i = e^{-\alpha} \sum e^{-\beta E_i} = e^{-\alpha} Z$$

である．なお，2 次の微小量の係数は負であり極大である．

5 熱浴，圧力浴を含む全系のエネルギーを E_0 ，体積を V_0 ，系のエネルギー，体積，状態数を $E, V, W(E, V)$ ，(熱浴 + 圧力浴) の状態数を $W_B(E_0 - E, V_0 - V)$ とする．系が E, V をとる確率は $p(E, V) \propto W_B(E_0 - E, V_0 - V) W(E, V)$ に比例する．これが最大になる条件は， $V \ll V_0, E \ll E_0$ を考慮すれば

$$\begin{aligned}
W_B(E_0 - E, V_0 - V) &= \exp \left[\frac{1}{k_B} S_B(E_0 - E, V_0 - V) \right] \\
&= \exp \left[\frac{S_B(E_0, V_0)}{k_B} - \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right)_{N,V} E - \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{E,N} V + \dots \right] \\
&\propto \exp \left(-\frac{E + pV}{k_B T} \right)
\end{aligned}$$

と計算される．ここで T - p 分配関数

$$\begin{aligned}
Y &= \int_0^\infty dV \sum_{i(N,V)} \exp[-\beta(E_{i(N,V)} + pV)] \\
&= \int_0^\infty dV Z(N, V, T) \exp(-\beta pV)
\end{aligned}$$

を定義する． $i(N, V)$ の和は粒子数 N ，体積 V のときのエネルギー状態の和を意味する．確率は

$$p(E, V) = \frac{\exp[-\beta(E_{i(N,V)} + pV)]}{Y}$$

に従う．この分布を T - p 分布という． V の最大項をとる近似より， V の積分を外すとギブスの自由エネルギーと式

$$-k_B T \ln Y = -k_B T \ln Z + pV = F + pV = G$$

で結びつく．

6 (1) $\Delta E = E(n+1) - E(n) > 0$ のとき，詳細釣り合いの式は

$$\frac{e^{-\beta E(n)}}{Z} \exp[-\beta\{E(n+1) - E(n)\}] = \frac{e^{-\beta E(n+1)}}{Z} \times 1$$

となり，成り立つことがわかる． $\Delta E \leq 0$ も同様にして成り立っている．詳細釣り合いが成り立てば，次の式から定常状態となることがわかる．

$$\frac{dp(i)}{dn} = \sum_j [-p(i)W(i \rightarrow j) + p(j)W(j \rightarrow i)] = 0$$

(2) 状態 i が重み $q(n)$ で現れるとき和は $1/q(n)$ で補正される．メトロポリス法では $q(n) \propto \exp[-\beta E(n)]$ であるから

$$\langle A \rangle \cong \frac{\sum_n \frac{A(n)e^{-\beta E(n)}}{q(n)}}{\sum_n \frac{e^{-\beta E(n)}}{q(n)}} = \frac{\sum_n A(n)}{\sum_n 1} = \frac{1}{M} \sum_{n=1}^M A(n)$$

のように，シミュレーションで現れる状態の単純な平均値に置き換えて良い．

6 相互作用のない系の統計力学

1 (1) 化学ポテンシャルは

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = k_B T \ln \left(\frac{N\lambda^3}{V} \right), \quad \lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$$

と計算される．ここで， λ は熱的ド・ブローイ波長である．古典的な希薄な気体では対数の中は1より小さく，化学ポテンシャルが負であることがわかる．

(2) 熱的ド・ブローイ波長を使うと $f = V/\lambda^3$ と書けるので，状態方程式

$$pV = k_B T \ln Z_G = k_B T z f = k_B T \left(\frac{N\lambda^3}{V} \right) \left(\frac{V}{\lambda^3} \right) = N k_B T$$

を得る．

2 (1) N 個の原子と n 個の空孔に関する配置のエントロピー増は

$$S = k_B \ln \frac{(N+n)!}{N!n!} = k_B [(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n]$$

である．よって，空孔によるヘルムホルツの自由エネルギーの変化 ΔF は

$$\Delta F = nE_s - k_B T [(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n]$$

となる． $(\partial \Delta F / \partial n)_{T,N} = 0$ より与式を得る．

(2) 数値を代入すると

$$C = \exp \left(- \frac{1.6 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 1357} \right) = 2 \times 10^{-4}$$

を得る．高温の金属相には 10^{-4} 程度の空孔が必ずある．また，原子空孔の移動は熱拡散過程を伴い，熱平衡には長時間を要する．よって，急冷直後の合金には凍結空孔が残る．

3 (1) 右へ進む鎖の数を N_+ , 左に進む鎖の数を N_- とすると $L = l[N_+ - (N - N_+)] = l(2N_+ - N)$ である. よって, $N_+ = (N + L/l)/2$, $N_- = (N - L/l)/2$ である. エントロピーはスターリングの公式を用いると

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \frac{N!}{N_+! N_-!} \\ &= k_B \left\{ N(\ln N - 1) - \frac{1}{2} \left(N + \frac{L}{l} \right) \left[\ln \frac{1}{2} \left(N + \frac{L}{l} \right) - 1 \right] \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \left(N - \frac{L}{l} \right) \left[\ln \frac{1}{2} \left(N - \frac{L}{l} \right) - 1 \right] \right\} \\ &= -\frac{1}{2} N k_B \left[-2 \ln 2 + \left(1 + \frac{L}{Nl} \right) \ln \left(1 + \frac{L}{Nl} \right) + \left(1 - \frac{L}{Nl} \right) \ln \left(1 - \frac{L}{Nl} \right) \right] \end{aligned}$$

と計算される.

(2) $F = -TS$ より

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_T = \frac{k_B T}{2l} \ln \left[\frac{1 + L/(Nl)}{1 - L/(Nl)} \right] \cong \frac{k_B T}{l} \left[\frac{L}{Nl} + \frac{1}{3} \left(\frac{L}{Nl} \right)^3 + \dots \right]$$

となる. 第1項はフックの法則 $f \propto L$ を示す. ここで式 (A.3) を用いた. この問題ではゴム弾性の原因がエントロピー弾性であることを簡単な1次元モデルで確かめた. 3章演習問題4を参照せよ.

4 図 6.19 に示す電場中の電気双極子のポテンシャルエネルギーは $-pE \cos \theta$ である. 電場の方向に向く確率は $e^{\beta pE \cos \theta}$ に比例する. 求める電気分極は $P = N \langle p \cos \theta \rangle$ を計算すればよい.

$$\begin{aligned} \langle p \cos \theta \rangle &= \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi p \cos \theta e^{\beta pE \cos \theta} \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\beta pE \cos \theta} \sin \theta d\theta d\phi} \\ &= \frac{p \int_{-1}^1 x e^{\beta pE x} dx}{\int_{-1}^1 e^{\beta pE x} dx} = \frac{1}{\beta} \frac{d}{dE} \ln \left[\int_{-1}^1 e^{\beta pE x} dx \right] \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{d}{dE} \ln \left[\frac{e^{\beta pE} - e^{-\beta pE}}{\beta pE} \right] \\ &= p \left[\coth \left(\frac{pE}{k_B T} \right) - \left(\frac{k_B T}{pE} \right) \right] \end{aligned}$$

と計算される。

5 吸着分子数を M として、配置の仕方の総数は $N!/[M!(N-M)!]$ である。よって、分配関数は

$$Z_M = \frac{N!}{M!(N-M)!} e^{\beta M \varepsilon}$$

と書かれる。さらに大分配関数は2項定理を用いると

$$Z_G = \sum_{M=0}^N Z_M e^{M\mu} = \sum_{M=0}^N \frac{N!}{M!(N-M)!} e^{\beta(\varepsilon+\mu)M} = [1 + e^{\beta(\varepsilon+\mu)}]^N$$

と計算される。式 (5.21) より

$$\langle M \rangle = \left(\frac{\partial \ln Z_G}{\beta \partial \mu} \right)_{T,N}$$

であるから、被覆率は

$$\theta = \frac{\langle M \rangle}{N} = \frac{1}{e^{-\beta(\varepsilon+\mu)} + 1}$$

と計算される。理想気体の化学ポテンシャルは演習問題 6 (1) の結果を用い、

$$b = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} e^{\beta \varepsilon}$$

とおけば、被覆率は

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}$$

のように表現できる。これをラングミュアの等温吸着式という。 p が大きくなると θ が 1 に近づく。温度が低いほど吸着しやすいこともわかる。

6 3 準位系の分配関数は

$$Z = (1 + e^{\beta \varepsilon_-} + e^{-\beta \varepsilon_+})^N$$

である。エントロピーは式 (5.17) より

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln(1 + e^{\beta \varepsilon_-} + e^{-\beta \varepsilon_+}) \\ S &= N k_B \left[\ln(1 + e^{\beta \varepsilon_-} + e^{-\beta \varepsilon_+}) + \frac{\beta(\varepsilon_+ e^{-\beta \varepsilon_+} - \varepsilon_- e^{\beta \varepsilon_-})}{1 + e^{\beta \varepsilon_-} + e^{-\beta \varepsilon_+}} \right] \\ &= -N k_B \sum_{x=0, \pm \varepsilon_{\pm}} p(x) \ln p(x) \end{aligned}$$

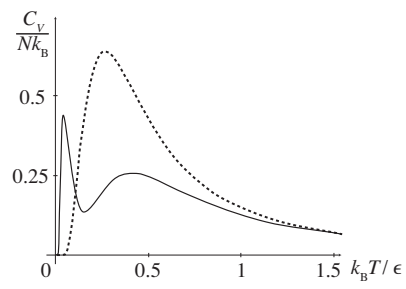


図 5 3 準位系の比熱. $\epsilon_- = 0.1\epsilon$, $\epsilon_+ = 0.9\epsilon$ (実線), $\epsilon_- = 0.5\epsilon$, $\epsilon_+ = 0.5\epsilon$ (破線)

と計算される。ただし、 $p(x) = e^{-\beta x} / (1 + e^{\beta \varepsilon_-} + e^{-\beta \varepsilon_+})$ である。高温極限 ($\beta \varepsilon_{\pm} = 0$) で最大値 $S = N k_B \ln 3$ となるが、これは3準位系の取りうる状態が 3^N であるためである。エネルギーは

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{N(\varepsilon_+ e^{-\beta \varepsilon_+} - \varepsilon_- e^{\beta \varepsilon_-})}{1 + e^{\beta \varepsilon_-} + e^{-\beta \varepsilon_+}}$$

と計算される。比熱は

$$\begin{aligned} C_V &= -k_B \beta^2 \frac{\partial U}{\partial \beta} \\ &= N k_B \beta^2 \frac{\varepsilon_+^2 e^{-\beta \varepsilon_+} + \varepsilon_-^2 e^{\beta \varepsilon_-} + (\varepsilon_+ + \varepsilon_-)^2 e^{-\beta \varepsilon_+} e^{\beta \varepsilon_-}}{(1 + e^{\beta \varepsilon_-} + e^{-\beta \varepsilon_+})^2} \end{aligned}$$

となる。図5に示すように準位間隔が同じ程度なら比熱のピークは1つだが、 $\varepsilon_- \ll \varepsilon_+$ ときには2つある。

7 Ar 原子の場合、300 K で $\lambda = 1.60 \times 10^{-9}$ cm, 4.2 K で $\lambda = 1.35 \times 10^{-8}$ cm, He 原子の場合、300 K で $\lambda = 5.04 \times 10^{-9}$ cm, 4.2 K で $\lambda = 4.26 \times 10^{-8}$ cm となる。

8

$$\begin{aligned} \langle n_j \rangle &= \frac{\sum n_j \exp[-\beta \sum_i (e_i - \mu) n_i]}{Z_G} \\ &= \frac{\sum_{n_j} n_j \exp[-\beta(e_j - \mu)n_j] \prod_{i \neq j} \sum_{n_i} \exp[-\beta(e_i - \mu)n_i]}{\prod_i \sum_{n_i} \exp[-\beta(e_i - \mu)n_i]} \\ &= \frac{\sum_{n_j} n_j \exp[-\beta(e_j - \mu)n_j]}{\sum_{n_j} \exp[-\beta(e_j - \mu)n_j]} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{d}{d\mu} \ln \left\{ \sum_{n_j} \exp[-\beta(e_j - \mu)n_j] \right\} \end{aligned}$$

9 原子量を M g, 密度 ρ g/cm, 価数 n としたときフェルミエネルギーは

$$T_F = 3.02 \times 10^5 \left(\frac{\rho n}{M} \right)^{2/3} \text{ K} = 26.0 \left(\frac{\rho n}{M} \right)^{2/3} \text{ eV}$$

で計算できる。

元素	原子量 (g)	密度 (g/cm ⁻³)	価数	T _F (K)	E _F (eV)
Na	22.990	0.97	1	36,600	3.16
Mg	24.305	1.74	2	82,600	7.12
Al	26.982	2.69	3	135,000	11.6
Cu	63.546	8.93	1	81,600	7.03

1 0 (1) 銀の絶対零度の圧力は以下のように計算される .

$$p = \frac{2 N \varepsilon_F}{5 V} = \frac{0.4 \times 8.9 \times 10^{-19} \text{ J} \times 5.85 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}}{10^6 \text{ Pa/atm}} = 2 \times 10^4 \text{ atm}$$

(2) 銀の電子比熱係数は以下のように計算される .

$$\gamma = \frac{\pi^2 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}{2 \cdot 6.4 \times 10^4 \text{ K}} = 0.64 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$$

1 1 粒子数の制限は無いので , 式 (6.25) の $\mu = 0$ のボース分布が用いられる .

$$U = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \frac{9N\omega^2}{\omega_D^3} d\omega$$

これは式 (6.9) に他ならない .

1 2 量子理想気体の状態密度 $D(\varepsilon)$ について

$$\frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} = D(\varepsilon) \propto \varepsilon^{1/2}, \quad N(\varepsilon) = \frac{2}{3} \varepsilon D(\varepsilon) \propto \varepsilon^{3/2}$$

が成り立つことを考慮して , 式 (5.20), (6.19), (6.21) から

$$\begin{aligned} pV &= \frac{1}{\beta} \ln Z_G = \pm \frac{1}{\beta} \sum_i \ln \{1 \pm \exp[\beta(-\varepsilon_i - \mu)]\} \\ &= \pm \frac{1}{\beta} \int_0^\infty \ln \{1 \pm \exp[-\beta(\varepsilon - \mu)]\} D(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= \pm \frac{1}{\beta} \left[\ln \{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}\} N(\varepsilon) \right]_0^\infty + \frac{1}{\beta} \int_0^\infty \frac{\beta N(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} \pm 1} \\ &= \int_0^\infty \frac{2}{3} \frac{\varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} \pm 1} = \frac{2}{3} E \end{aligned}$$

と計算される .

1 3 波長の関数として黒体放射は

$$\tilde{u}(\lambda) = \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1}$$

と書かれる．これを微分したものを 0 と置くことによって，数値的に

$$A = \frac{hc}{4.96511 \times k_B} = 2898 \mu\text{m} \cdot \text{K}$$

が求まる．

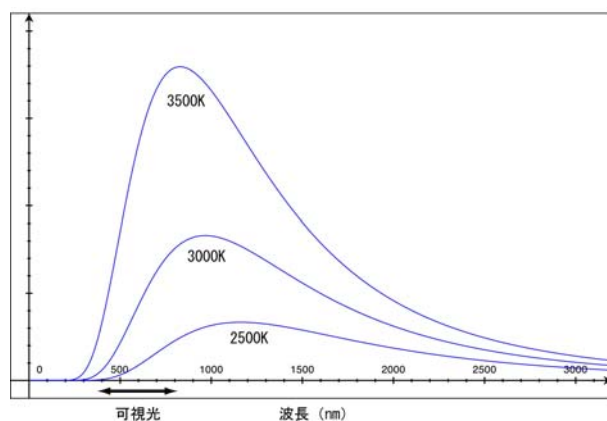


図 6 黒体放射 (プランク分布) .

人体は 310 K で $10 \mu\text{m}$ 程度にピークを持つ赤外線を放射する．太陽の表面温度は 5800 K で $0.5 \mu\text{m}$ (=500 nm) と計算され，可視光 (400 nm-800 nm) にピークを持つ．溶鉱炉の鉄は 1000K で赤熱状態に見えるが分布はかなり赤外線側である．タングステンの白熱電球は 2800 K でピークは $1 \mu\text{m}$ で，分布は大きく可視光に広がる．図 6 に黒体放射の関数を示す．

1 4 全電子数を N ，伝導帯にある電子数を N_e とすれば，通常，真性半導体では $k_B T \ll \varepsilon_g$ が成り立ち，電子はほんの少し伝導帯に励起される．このとき

$$N_e = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{\varepsilon_g}^{\infty} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_g} f(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$\begin{aligned} &\cong \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{\varepsilon_g}^{\infty} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_g} e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} d\varepsilon \\ &= 2V \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\beta(\varepsilon_g - \mu)} \end{aligned}$$

と計算される。一方, $T = 0$ のとき, エネルギーの下限 ε_0 が十分小さいとして

$$N = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{\varepsilon_0}^0 \sqrt{-\varepsilon} d\varepsilon$$

であり, 有限温度では N_e 励起して減少するので

$$N - N_e = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{\varepsilon_0}^0 \sqrt{-\varepsilon} f(\varepsilon) d\varepsilon$$

である。上と同様な近似で

$$\begin{aligned} N_e &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{\varepsilon_0}^0 \sqrt{-\varepsilon} [1 - f(\varepsilon)] d\varepsilon \\ &\cong 2V \left(\frac{2\pi m_h k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\beta\mu} \end{aligned}$$

と計算される。ここで, ε の正負を変換し, 前の計算結果をそのまま用いた。 N_e に対する 2 式を連立させると化学ポテンシャルが定まり

$$\mu = \frac{1}{2}\varepsilon_g + \frac{3}{4}k_B T \ln \left(\frac{m_h}{m_e} \right)$$

と計算される。また, これを代入することによって励起された電子数は

$$N_e = 2V \left(\frac{2\pi(m_e m_h)^{1/2} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon_g/(2k_B T)}$$

となる。ギャップに対して温度が低いので, 伝導電子数は非常に小さい数である。

1.5.2 次元系の場合, 系の面積を S とすれば $k \sim k + dk$ の状態数はスピノとして

$$\frac{S}{(2\pi)^2} 2\pi k dk$$

である。エネルギー状態の数にすると, $(\hbar^2/m)kdk = d\varepsilon$ であることが

ら，状態密度は

$$D(\varepsilon) = \frac{Sm}{2\pi\hbar^2}$$

となって ε によらない．粒子数を与える積分

$$N = D(\varepsilon) \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} d\varepsilon$$

において， $\mu \rightarrow -0$ とすると被積分関数は $\varepsilon = 0$ 付近で $1/\varepsilon$ となって積分は発散する．一方， $\mu \rightarrow -\infty$ とすると被積分関数は 0 となって積分は 0 となる．よって，式を満たす適当な $\mu < 0$ があることになる．そのとき，分布関数は連続で $\varepsilon = 0$ だけマクロな状態数になるようなことはなく，ボース凝縮は起きない．

7 相互作用のある系の統計力学

1 メイヤーの f 関数は

$$f(r) = \exp[-\beta v(r)] - 1 \cong \begin{cases} 0 & (r < R_0) \\ \beta \left(\frac{R_0}{r}\right)^6 & (R_0 < r) \end{cases}$$

となり，第 2 ビリアル係数は次のように計算される．

$$B(T) = -2\pi\beta \int_{R_0}^\infty \left(\frac{R_0}{r}\right)^6 r^2 dr = -\frac{2\pi\beta R_0^3}{3} < 0$$

2 (1) $v = V/N$ でファン・デル・ワールスの状態方程式を書き換えると

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_B T$$

となる．式 (3.15) と比べると， R を k_B に置き換えた式になっている．したがって，臨界温度は式 (3.16) の結果から， $T_c = 8a/(27bk_B)$ とわかる．

(2) $T_i = 2a/(bk_B)$ だから

$$T_i = \frac{27}{4} T_c$$

を得る．ただし，窒素の臨界温度は 126K で式に代入すると 851K だが実際の逆転温度は 621K，He では臨界温度は 5.25K で代入すると 35.4K だが逆転温度は 23.6K で一致は必ずしも良くない．

3 (1) 第2式を ρ の展開にすると

$$p = \rho \{ k_B T + B' [\rho k_B T (1 + B\rho + C\rho^2 \dots)] \\ + C' [\rho k_B T (1 + B\rho + C\rho^2 \dots)]^2 + \dots \}$$

であるが, ρ^2 の項を比べることによって $B = B'$ がわかる.

(2) $H = H(T, p)$ と考えて全微分

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT$$

を H 一定の下に dp で割ることによって

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

が示される. $H = H(T, p)$ の全微分を用いて

$$dS = \frac{1}{T} (dH - V dp) = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp \right\}$$

となるが, さらに $S = S(T, p)$ と考え,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - \frac{V}{T}$$

が成り立つ. 前者を p , 後者を T で微分し, マクスウェルの関係

$$\left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \right]_p, \quad \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \right]_p$$

に注意して計算すれば

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

を得る. また, 等圧変化では $dH = d'Q$ であるから $(\partial H / \partial T)_p = C_p$ となる. これらを代入すると与式が得られる.

(3) p の展開式を書き直せば, $V = N k_B T / p + NB(T)$ であるから

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = B(T) - T \frac{dB(T)}{dT}$$

となる．この式を代入すればよい．

(4) 逆転温度は単原子分子を仮定して求めた式(7.4)と同じ $T_i = 2a/(bk_B)$ である．この問題の導出ではその仮定は用いていない．

8 相転移の統計力学

1 $N + N' \gg N$ だから $V \gg V_0$ である．式(8.1)で

$$\ln \frac{V}{V - V_0} = -\ln \left[1 - \frac{V_0}{V} \right] \cong \frac{V_0}{V}$$

と近似できる．よって， V_0/V の1次だけ考慮すると

$$p = \frac{1}{v_0} \left[-\frac{\epsilon z V_0^2}{2 V^2} + k_B T \ln \frac{V}{V - V_0} \right] \cong \frac{k_B T V_0}{v_0 V} = \frac{N k_B T}{V}$$

のように理想気体の状態方程式となる．

2 (1) 例題 8.2 と同様に計算すると次の答えを得る．

$$\phi_c = \frac{1}{1 + \sqrt{M_A/M_B}}, \quad \chi_c = \frac{1}{2} \frac{(\sqrt{M_A} + \sqrt{M_B})^2}{M_A M_B}$$

$\epsilon > 0$ の高分子同士なら $\chi_c \rightarrow 0$ となり，混合しないことがわかる．

(2) $\phi = 0$ のまわりに4次まで展開すると

$$f(\phi, T) = k_B T v^{-1} \left[\left(\frac{1}{2M} - \frac{\chi(T)}{4} \right) \phi^2 + \frac{1}{12M} \phi^4 \right]$$

となる．

3 式(6.12)で μ を J ， H を zm で置き換えると，方程式(8.7)

$$m = \tanh[(T_c/T)m]$$

が求まる．ただし， $T_c = Jz/k_B$ である．秩序パラメータ m はこの式を満たさなければならない．このような方程式を自己無撞着方程式という．

4 ファン・デル・ワールスの状態方程式は

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

と書ける．式(3.16)を考慮して

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = \frac{R}{4b^2}(T_c - T)$$

となるから

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{4b}{3R(T-T_c)} \propto (T-T_c)^{-1}$$

を得る．格子気体では式 (8.2) に $V = V_c$ を代入すると

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{k_B}{2V_0 v_0}(T_c - T)$$

となる．よって臨界指数は同じである．この臨界指数は磁化率の臨界指数 (8.10) に対応していて平均場近似では同じ値となる．実験では CO_2 で 1.35, Xe で 1.3 の値が得られている．

5 (1) $s_i s_j = \pm 1$ については次の 2 式に帰着するため．

$$e^K = \cosh K + \sinh K, \quad e^{-K} = \cosh K - \sinh K$$

(2) 分配関数を展開すると

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{s_1 \cdots s_N} (\cosh K + s_1 s_2 \sinh K) \cdots (\cosh K + s_N s_1 \sinh K) \\ &= \sum_{s_1 \cdots s_N} \{(\cosh K)^N + (\cosh K)^{N-1} s_1 s_2 \sinh K + \cdots \\ &\quad + (\cosh K)^{N-2} s_1 s_2^2 s_3 (\sinh K)^2 + \cdots + s_1 s_2^2 \cdots s_N^2 s_1 (\sinh K)^N\} \end{aligned}$$

となる． $\sum s_i = 0$, $s_i^2 = 1$ であることを考慮すると, s_i が 1 個しか現れない項は和をとると消え, スピン変数がない初項とすべてのスピンの 2 乗で現れる末項だけが残る． $|\tanh K| < 1$ ($K \neq \infty$)であることを考慮すると

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{s_1 \cdots s_N} \{(\cosh K)^N + (\sinh K)^N\} \\ &= 2^N (\cosh K)^N \{1 + (\tanh K)^N\} \cong 2^N (\cosh K)^N \end{aligned}$$

と計算される．

(3) $Z = 2^N (\cosh \beta J)^N$ として, 内部エネルギーは

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(2 \cosh \beta J)$$

と計算され、温度の関数として $-NJ$ から単調増加する関数である。比熱は

$$C_V = -k_B \beta^2 \frac{\partial U}{\partial \beta} = NJ^2 k_B \beta^2 (\cosh \beta J)^{-2}$$

と計算される。比熱の曲線は温度の関数として極めてゆっくり立ち上がり、極大を持ったあと $1/T^2$ で減少する。特異性はなく相転移はないことがわかる。ピークだけでは相転移ではないのである。

6 自由エネルギーの極小値を求めるために微分する。

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \Phi} &= \Phi(r - 3w\Phi + 4u\Phi^2) = 0 \\ \frac{\partial^2 F}{\partial \Phi^2} &= r - 6w\Phi + 12u\Phi^2 = 0 \end{aligned}$$

図 8.15 からわかるように、 $T^{**} > T > T_c$ の高温でも極小値を持ち、転移点 T_c ではオーダーパラメーターが有限の値で $F = 0$ となる。この値は $r/2 - w\Phi + u\Phi^2 = 0$, $r - 3w\Phi + 4u\Phi^2 = 0$ から

$$\Phi_c = \frac{w}{2u}, \quad r_c = a(T_c - T^*) = \frac{w^2}{2u}$$

と求まる。したがって、 $r = r_c > 0$, ($T^* < T_c$) で Φ が不連続に相転移が起こる。転移点でのエントロピーは

$$S_- = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{2}a\Phi_c^2 = -\frac{aw^2}{8u^2}$$

だから、潜熱 $Q = T_c(S_+ - S_-)$ は

$$Q = T_c \frac{aw^2}{8u^2}$$

と計算される。この転移点直下では $\Phi = 0$ はまだ準安定で、転移がスムーズには起こらず、熱揺らぎによる核成長が必要である。しかし、 $r = 0$, ($T = T^*$) では変極点が $\Phi = 0$ に現れ、無秩序相の準安定性の限界を与える。これ以下ではスピノダル分解となり、小さな必ずゆらぎは成長する。