統計物理1 過去問 解答・解説

名古屋大学　理学部

2023 年度・2024 年度・2025 年度

目次

この解答解説について（初学者の方へ）

各問題の解答では、次のような構成を心がけています。

- この問題のポイント：その問題で何を理解することが大切か、どのような流れで解くかを短くまとめています。まずここを読むと、全体の見通しがつきやすくなります。
- 解き方の流れ：問 1、問 2、…… をどの順に、どの公式や法則を使って解くかを箇条書きにしています。計算に迷ったときの道しるべにしてください。
- 用語の説明：透熱壁、断熱壁、孤立系、可逆・不可逆、熱平衡、加重平均など、問題で使う用語を初出付近で説明しています。
- 使用する物理法則：内部エネルギー保存、熱力学第一法則・第二法則、$1/T = \partial S/\partial U$ など、どの法則に基づいて式を立てているかを明示しています。
- 計算のステップ：式を立てるときに「ステップ 1」「ステップ 2」と区切り、何をしているかが分かるようにしています。
- なぜこのように求まるか／なぜこの式になるか：答えの式が成り立つ理由や、物理的な意味を補足しています。公式を覚えるだけでなく、「なぜそうなるか」を理解する助けにしてください。
- 図：設定の概念図、熱の流れ、グラフなどを入れています。問題の状況をイメージする際に利用してください。

数式の変形では、できるだけ「明らかに」「同様に」に頼らず、途中のステップを書いています。わからないところがあれば、該当する問題の「この問題のポイント」や「解き方の流れ」に戻って、どの公式・法則を使っているか確認してみてください。

用語集（統計力学）

統計力学の問題でよく使う用語をまとめます。各問題の「用語の説明」とあわせて参照してください。

- 熱源（ねつげん）・熱浴（ねつよく）：系に接触させたとき、その温度 T を一定に保つ外界のこと。熱容量が非常に大きい「温度の貯蔵庫」とみなす。系が熱源と熱平衡にあるとき、系の温度は熱源の温度 T に等しい。問題文の「系が温度 T の大きな熱源と接している」は、この設定を指す。
- カノニカル分布（正準分布）：系が温度 T の熱源と接触して熱平衡にあるときの統計的な取り扱い。このとき系のエネルギー E は一定ではなく、熱源との間で熱のやりとりがあり、ミクロには揺らいでいる。量子状態 i（エネルギー E_i）を取る確率は

$$P(i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T},$$

  で与えられる。$e^{-\beta E_i}$ をボルツマン因子といい、エネルギーが低い状態ほど確率が高くなる。Z は後述の分配関数で、確率の規格化定数（$\sum_i P(i) = 1$）になっている。カノニカル分布では「温度 T が固定され、エネルギーが揺らぐ」という条件で平均や分散を計算する。

- ミクロカノニカル分布（小正準分布）：系が外界とエネルギーをやりとりせず、全エネルギー E が一定に保たれている場合の取り扱い。孤立系を想定する。このとき系が取り得るのは、そのエネルギー E に対応する量子状態のみで、それらの状態は等確率 $P(i) = 1/W(E)$ で実現する。$W(E)$ はエネルギー E に対応する状態の数（状態数）である。エントロピーは $S = k_B \ln W(E)$（ボルツマンの関係式）で与えられ、温度は $1/T = \partial S/\partial E$ で定義される。
- 分配関数（ぶんぱいかんすう）Z：カノニカル分布で、すべての量子状態についてボルツマン因子 $e^{-\beta E_i}$ を足し合わせたもの：

$$Z = \sum_{\text{すべての状態 } i} e^{-\beta E_i}.$$

  確率 $P(i) = e^{-\beta E_i}/Z$ の規格化を保証する（$\sum_i P(i) = 1$）。分配関数 Z が求まれば、平均エネルギーは $\langle E \rangle = -\partial \ln Z/\partial \beta$ で計算でき、他の熱力学量も Z から導かれる。N 個の独立な部分系からなる系では、各部分の分配関数を Z_1 とすると $Z_N = (Z_1)^N$ となる（状態の和が積に分解するため）。
- ボルツマン因子：$e^{-\beta E}$（$\beta = 1/(k_B T)$）。カノニカル分布で、エネルギー E の状態が実現する「重み」を与える。温度が低い（β が大きい）ほど低エネルギー状態が選ばれやすく、温度が高いほどエネルギーへの依存が弱くなる。
- β：$\beta = 1/(k_B T)$ で定義される逆温度。k_B はボルツマン定数。β が大きいほど低温、小さいほど高温。計算では「T で微分」を「β で微分」に置き換えると便利なことが多く、$d\beta/dT = -1/(k_B T^2) = -\beta^2/k_B$ を用いる。
- 状態数 $W(E)$：系のエネルギーが E であるような量子状態の個数。ミクロカノニカル分布では $P(i) = 1/W(E)$。カノニカル分布で「エネルギー E を取る確率」を議論するときは、$P(E) \propto W(E)\, e^{-\beta E}$ のように、状態数とボルツマン因子の積で表される。

類題一覧（過去問どうし・演習問題解説との対応）

以下の表に、同じまたは類似した問題が他年度のどの問題番号で出題されているか、および統計物理学 I 演習問題解説（`all_exercises.pdf`）のどの演習・問題が類題かをまとめます。目次では各問題の見出しに「類題：○○」も併記しています。

- **2023** 年度 本試験（**2** 月 **1** 日）

  問題 I：断熱自由膨張とエントロピー変化。類題：2024 年度 問題 I。演習 5-II。

  問題 II：左右 1 モルずつの混合（透熱壁、$T_{\mathrm{min}}, T_{\mathrm{max}}$）。類題：2023 年度再試験 問題 I、2025 年度 問題 II。演習 3-II、演習 5-III–IV。

  問題 III：N 個の独立な調和振動子（Z_N, $\langle E \rangle$, E^*, σ^2）。類題：2023 年度再試験 問題 III、2024・2025 年度 問題 IV。演習 7-III。
- **2023** 年度 再試験（**2** 月 **8** 日）

  問題 I：理想気体の混合（左 1 モル・右 2 モル、T_{min}）。類題：2023 年度本試験 問題 II、2025 年度 問題 II。演習 3-II、演習 5-III–IV。

  問題 II：変な気体 $S(T,V) = \sigma T^3 V$。類題：2024 年度 問題 III、2025 年度 問題 III。演習 6-I、演習 4-III。

問題 III：N 個の独立な調和振動子（$W_N(M)$, E^*）。類題：2023 年度本試験 問題 III、2024・2025 年度 問題 IV。演習 7-III。

- **2024** 年度 問題 **I**（断熱自由膨張とエントロピー変化）
  演習問題解説：演習 5-II（自由断熱膨張とエントロピー）。
- **2024** 年度 問題 **II**（左右に仕切られた容器内の理想気体）
  演習問題解説：演習 6-IV–V（2 成分混合気体とポアソン分布）。
- **2024** 年度 問題 **III**（変な気体）
  類題：2023 年度 問題 II、2025 年度 問題 III。演習問題解説：演習 6-I、演習 4-III。
- **2024** 年度 問題 **IV**（N 個の独立な調和振動子）
  類題：2023 年度 問題 III、2025 年度 問題 IV。演習問題解説：演習 7-III。
- **2025** 年度 問題 **I**（架空の気体 $S(U, V)$）
  演習問題解説：演習 5-I（理想気体のエントロピー）、演習 6-III（理想気体の熱力学関数）。
- **2025** 年度 問題 **II**（2 種類の理想気体）
  類題：2023 年度 問題 I。演習問題解説：演習 3-II、演習 5-III–IV。
- **2025** 年度 問題 **III**（変な気体）
  類題：2023 年度 問題 II、2024 年度 問題 III。演習問題解説：演習 6-I、演習 4-III。
- **2025** 年度 問題 **IV**（2 準位系：各粒子が $E_0 = 0$ または $E_1 = \varepsilon$ のみ。カノニカルで Z_N, $\langle E\rangle$、ミクロカノニカルで W_N, S, $E_{\mathrm{tot}}(T)$）
  2023・2024 年度の調和振動子（無限準位）とは異なる出題。
  演習問題解説（`all_exercises.pdf`）：演習 7-I（スターリングの公式、問 6 の $\ln N!$ に使用）、演習 7-III（調和振動子の分配関数、カノニカル分布・Z_N・$\langle E\rangle$ の扱いに対応）、演習 7-IV（古典理想気体、$W_N(E)$ と $S = k_B \ln W_N$・$1/T = \partial S/\partial E$ のミクロカノニカル側に対応）。

第 I 部

2023 年度 本試験

1　問題 I：理想気体の断熱自由膨張とエントロピー変化（類題：2024 年度 問題 I；演習 5-II）

1.1　問題

N モルの理想気体のエントロピー $S(T,V)$ と内部エネルギー $U(T,V)$ は以下で与えられる（T：温度、V：体積、R：気体定数、c, S_0：定数）：

$$S(T,V) = NR\ln\left(\frac{T^cV}{N}\right) + NS_0, \tag{1}$$

$$U(T,V) = cNRT. \tag{2}$$

1. 断熱自由膨張により、系が初期状態 (T,V) から終状態 (T',V') へ変化したとする（$V < V'$）。T' を T, V, V', c, R, N のいずれかの記号を用いて表せ。
2. 問 1 の操作後、系を準静的断熱過程により (T',V') から (T'',V) ともとの体積まで圧縮する。この一連の操作における、初期状態 (T,V) と終状態 (T'',V) のエントロピー変化を、T, V, V', c, R, N のいずれかの記号を用いて表せ。

1.2　解答

■この問題のポイント　断熱自由膨張では外界と熱・仕事のやりとりがないため内部エネルギー U は不変。理想気体では U は T のみに依存するので $T' = T$。問 2 では準静的断熱過程で S 一定を用い、全体のエントロピー変化を求める。

■解き方の流れ

1. 問 1：断熱自由膨張では $Q = 0$, $W = 0$ なので $\Delta U = 0$。理想気体では $U = cNRT$ で U は V に依存しないので $T' = T$。
2. 問 2：準静的断熱過程では S 一定なので、ΔS は初期 (T,V) と終状態 (T'',V) のエントロピー差。断熱過程の関係式 $T^cV = \mathrm{const}$ で T'' を T,V,V' で表し、ΔS に代入する。

■用語の説明

- 断熱自由膨張：外界と熱のやりとりがなく（断熱)、外から仕事もされない条件下で気体が膨張する過程。非準静的で不可逆。熱力学第一法則より $Q = 0$, $W = 0$ なら $\Delta U = 0$。
- 準静的断熱過程：断熱しながら無限にゆっくり変化させる過程。可逆とみなせ、この間エントロピー S は一定。
- 理想気体の断熱過程：$T^cV = \mathrm{const}$ が成り立つ（c は $U = cNRT$ の係数)。$dU = -p\,dV$ と $p = NRT/V$ から $cNR\,dT = -(NRT/V)\,dV$ を積分して得られる。

■問 1：T'　断熱自由膨張では $Q=0, W=0$ より $\Delta U=0$。理想気体では $U=cNRT$ で U は V に依存しないので

$$\boxed{T'=T}. \tag{3}$$

■なぜ温度が変わらないか（原理的な説明）　断熱自由膨張では外界と熱・仕事のやりとりがないため $\Delta U=0$。理想気体では U は温度 T のみの関数なので、体積が $V\to V'$ に変わっても U が一定なら T も不変である。

■問 2：エントロピー変化　準静的断熱過程 $(T',V')\to(T'',V)$ では S 一定。理想気体の断熱過程では $dU=-p\,dV$ と $p=NRT/V$ より $cNR\,dT/T=-NR\,dV/V$ を積分して $T^cV=\mathrm{const}$ が得られる。したがって $(T')^cV'=(T'')^cV$。$T'=T$ より

$$T''=T\left(\frac{V'}{V}\right)^{1/c}. \tag{4}$$

初期エントロピー $S_\mathrm{i}=NR\ln(T^cV/N)+NS_0$、終状態 $S_\mathrm{f}=NR\ln((T'')^cV/N)+NS_0$ より

$$\Delta S=S_\mathrm{f}-S_\mathrm{i}=NR\ln\frac{(T'')^cV}{T^cV}=NRc\ln\frac{T''}{T}. \tag{5}$$

ここに問 1 の $T'=T$ と断熱過程の関係 $(T')^cV'=(T'')^cV$ より得た $T''/T=(V'/V)^{1/c}$ を代入する。$\ln(T''/T)=\ln(V'/V)^{1/c}=(1/c)\ln(V'/V)$ なので

$$\Delta S=NRc\cdot\frac{1}{c}\ln\frac{V'}{V}=\boxed{NR\ln\frac{V'}{V}}. \tag{6}$$

($V'>V$ なので $\Delta S>0$。断熱自由膨張は不可逆過程のため、エントロピーが増大する。)

■なぜエントロピーが増大するか（物理的考察）　断熱自由膨張 $(T,V)\to(T',V')$ は不可逆過程である。気体が急に膨張するため、同じ体積変化を準静的に行う経路と比べて「無秩序に」広がり、熱力学第二法則よりエントロピーは増大する。準静的断熱圧縮 $(T',V')\to(T'',V)$ では S 一定なので、全体の ΔS は断熱自由膨張の段階で生じた増加 $NR\ln(V'/V)$ に等しい。

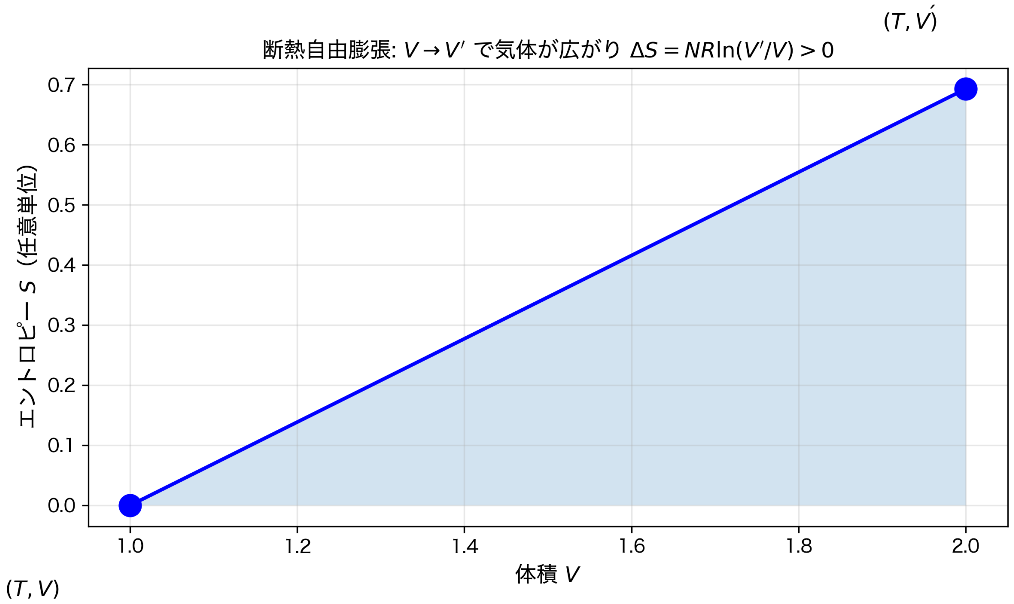

図 1　問題 I：断熱自由膨張で気体が $V \to V'$ に広がるとエントロピーが増大する。準静的断熱圧縮では S 一定。

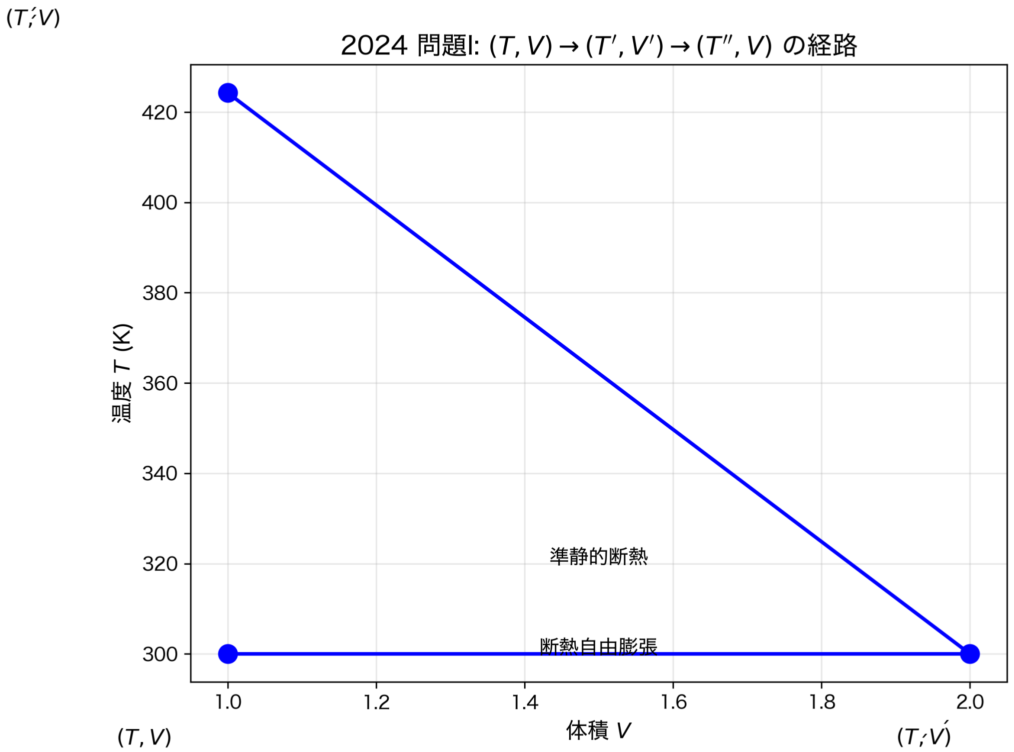

図 2　問題 I：$(T, V) \to (T', V')$（断熱自由膨張）、$(T', V') \to (T'', V)$（準静的断熱圧縮）。

2　問題 II：混合に関するエントロピー変化（類題：2023 年度再試験 問題 I、2025 年度 問題 II；演習 3-II, 演習 5-III–IV）

2.1　問題

断熱壁で左右に仕切られた容器がある。左側に温度 T_A の理想気体が 1 モル・体積 V_A、右側に温度 T_B の理想気体が 1 モル・体積 V_B 入っている。$T_A > T_B$ とする。容器全体は外界から孤立している。理想気体のエントロピーは $S(T,V) = NR\ln(T^cV/N) + NS_0$ を用いる。

1. 左右を隔てる断熱壁を（気体の移動がないように）透熱壁に置き換えた。十分時間が経った後の、左右の気体の等しくなった温度 T を求めよ。
2. 問 1 の終状態における容器全体のエントロピーが、初期状態に比べてどれだけ変化したか。c, R, T_A, T_B, V_A, V_B, S_0 の記号を用いて示せ。
3. 問 2 で計算した全エントロピー変化が正であることを証明せよ。
4. 同じ初期状態 $\{(T_A, V_A), (T_B, V_B)\}$ から出発し、最終的に温度が等しくなるような操作 $\{(T_A, V_A), (T_B, V_B)\} \to \{(T, V_A), (T, V_B)\}$ は、問 1 の操作だけではない。操作の途中で、外部から仕切り壁を左右に動かすことができるようにしたり、仕切り壁を断熱壁から透熱壁に交換する（あるいはその逆）ことを自在にできるようにすれば、操作次第で、終状態の温度を問 1 の T より低くもできるし、高くもできる。ただし、終状態の左右の部屋の体積 V_A と V_B は初期状態と同じであり、また操作を通して左右の部屋の間で気体の移動もできないものとする。この操作で達成することができる最低温度 $T_{\min}$ を求めよ。
5. 問 4 でどのような操作をすれば、$T_{\min}$ が達成できるか、操作方法を具体的に述べよ。
6. 問 3 とは逆に、達成することができる最高温度 $T_{\max}$ を求めよ。またどのような操作をすれば、$T_{\max}$ が達成できるか、操作方法を具体的に述べよ。

2.2　解答

■この問題のポイント　孤立系では全内部エネルギーが保存するので、問 1 の終温度 T はエネルギー保存から決まる。問 2 はエントロピー変化、問 3 はその正性の証明。問 4〜問 6 は「仕切り壁の操作で達成できる終温度の範囲」を求める発展である。

■解き方の流れ

1. 問 1：孤立系なので全内部エネルギー U_{total} は一定。左室・右室とも 1 モルなので $cRT_A + cRT_B = 2cRT$ より T を求める。
2. 問 2：初期状態（左 T_A, V_A、右 T_B, V_B）と終状態（両室とも T、体積 V_A, V_B のまま）のエントロピーを $S(T,V)$ で計算し、差をとる。
3. 問 3：相加・相乗平均の不等式 $(T_A + T_B)^2 \geq 4T_AT_B$（等号は $T_A = T_B$ のときのみ）を用いて $\Delta S > 0$ を示す。
4. 問 4：可逆操作では $S_{\mathrm{f}}(T) \geq S_{\mathrm{i}}$ が成り立つ。$S_{\mathrm{f}}(T)$ は T の増加関数なので、等号 $S_{\mathrm{f}}(T) = S_{\mathrm{i}}$ を満たす最小の T が $T_{\min}$。

5. 問 5：問 4 の $T_{\min}$ を達成する具体的な操作方法を述べる。
6. 問 6：内部エネルギー保存より、両室が同じ温度 T のとき T は $(T_A+T_B)/2$ を超えられない。その最大値が $T_{\max}$。

■記号・用語　左室・右室とも 1 モルなので $N_A=N_B=1$。透熱壁：熱を通し気体は通さない。十分時間が経つと両側の温度が等しくなる（熱平衡）。孤立系：外界と仕事・熱のやりとりがない系。熱力学第一法則より全内部エネルギーは保存する。

■問 1：終状態の温度 T　内部エネルギー保存より $cRT_A+cRT_B=cRT+cRT$（各室 1 モル）。よって

$$\boxed{T=\frac{T_A+T_B}{2}}. \tag{7}$$

(算術平均。高温側から低温側へ熱が流れ、両室の温度がこの T で一致する。)

■問 2：エントロピー変化　初期状態のエントロピーは $S_{\text{initial}}=R\ln(T_A^cV_A)+S_0+R\ln(T_B^cV_B)+S_0$（各室 1 モル）。終状態では両室とも温度 T、体積は V_A, V_B のままなので $S_{\text{final}}=R\ln(T^cV_A)+S_0+R\ln(T^cV_B)+S_0$。したがって

$$\Delta S=S_{\text{final}}-S_{\text{initial}}=R\ln\frac{T^c}{T_A^c}+R\ln\frac{T^c}{T_B^c}=cR\ln\frac{T}{T_A}+cR\ln\frac{T}{T_B}=cR\ln\frac{T^2}{T_AT_B}. \tag{8}$$

問 1 の $T=(T_A+T_B)/2$ を代入して

$$\boxed{\Delta S=cR\ln\frac{(T_A+T_B)^2}{4T_AT_B}}. \tag{9}$$

■問 3：$\Delta S>0$ の証明　$\Delta S=cR\ln\big((T_A+T_B)^2/(4T_AT_B)\big)>0$ を示すには、対数の中身が 1 より大きいこと、すなわち $(T_A+T_B)^2>4T_AT_B$ を示せばよい。分子と分母の差を計算すると

$$(T_A+T_B)^2-4T_AT_B=T_A^2+2T_AT_B+T_B^2-4T_AT_B=T_A^2-2T_AT_B+T_B^2=(T_A-T_B)^2\geq 0. \tag{10}$$

$T_A\neq T_B$ のとき $(T_A-T_B)^2>0$ なので $(T_A+T_B)^2>4T_AT_B$ が成り立ち、したがって $\Delta S>0$ である。

物理的には、熱が高温から低温へ流れる過程は不可逆であり、熱力学第二法則から孤立系のエントロピーは増大するので $\Delta S>0$ となる。

■問 4：最低温度 $T_{\min}$　なぜ $T_{\min}$ が決まるか：系は孤立しており、どの操作でも全内部エネルギーは保存する。しかし「達成できる終温度 T の下限」は熱力学第二法則（エントロピー増大則）で決まる。孤立系では $\Delta S\geq 0$ が成り立ち、可逆操作では等号、不可逆操作では不等号となる。

終状態のエントロピー $S_{\mathrm{f}}(T)=R\ln(T^cV_A)+R\ln(T^cV_B)+\text{const}$ は T の増加関数なので、T を下げるほど S_{f} は減少する。したがって、等号 $S_{\mathrm{f}}(T)=S_{\mathrm{i}}$ を満たす最小の T が達成可能な最低温度 $T_{\min}$ である。これより低い T だと $S_{\mathrm{f}}<S_{\mathrm{i}}$ となり、第二法則に反するため達成できない。

$S_{\mathrm{f}}-S_{\mathrm{i}}=cR\ln(T^2/(T_AT_B))\geq 0$ より $\ln(T^2/(T_AT_B))\geq 0$、すなわち $T^2/(T_AT_B)\geq 1$。T, T_A, $T_B>0$ なので $T^2\geq T_AT_B$、したがって $T\geq\sqrt{T_AT_B}$。等号は可逆過程で達成されるので

$$\boxed{T_{\min}=\sqrt{T_AT_B}}. \tag{11}$$

(T_A と T_B の幾何平均。算術平均 $(T_A+T_B)/2$ より小さく、可逆操作を駆使すれば問 1 より低い終温度を実現できる。)

■問 5：$T_{\min}$ を達成する操作　$T_{\min}$ を達成するには、全エントロピーを変えない（$\Delta S=0$）可逆操作が必要である。具体的には、断熱壁を保ったまま仕切り壁を動かし、左室を断熱膨張・右室を断熱圧縮させる操作を行う。

なぜこの操作で $T_{\min}$ が達成できるか：

- 断熱膨張：左室（高温 T_A）を準静的に膨張させると、気体は仕事をして温度が下がる。断熱なので $\delta Q=0$、したがって $dS_A=0$。
- 断熱圧縮：右室（低温 T_B）は圧縮され、仕事をされて温度が上がる。同様に $dS_B=0$。
- 仕切り壁を動かすだけなので、左室がした仕事 = 右室がされた仕事であり、系全体は孤立（外界と仕事・熱のやりとりなし）。
- 両室とも $dS=0$ なので、全エントロピー $S_\mathrm{f}=S_\mathrm{i}$ を保ったまま両室の温度を揃えられる。

準静的に行えば可逆なので、$S_\mathrm{f}=S_\mathrm{i}$ を満たす最低温度 $T_{\min}=\sqrt{T_AT_B}$ が達成される。

最後に体積を元に戻す必要がある。温度が揃った後、透熱壁に交換して熱平衡を保ちながら準静的に仕切り壁を動かし、体積を V_A, V_B に戻す。この過程は等温可逆なので $\Delta S=0$ を維持でき、終温度は $T_{\min}$ のままである。

問 **1** との違い：問 1 の「断熱壁を透熱壁に置き換える」操作は、熱が高温から低温へ一方向に流れる不可逆過程であり、$\Delta S>0$ となる。そのため終温度は算術平均 $(T_A+T_B)/2$ となり、$T_{\min}$ より高い。

■問 6：最高温度 $T_{\max}$ とその操作　なぜ $T_{\max}=(T_A+T_B)/2$ か：系は孤立しており、全内部エネルギー $U_\mathrm{total}=cRT_A+cRT_B$ は保存する。両室が同じ温度 T になったとき、$U_\mathrm{total}=2cRT$ である。したがって $2cRT=cR(T_A+T_B)$ より $T=(T_A+T_B)/2$ であり、T はこの値を超えられない(エネルギーを外から加えられないため)。

$$\boxed{T_{\max}=\frac{T_A+T_B}{2}}. \tag{12}$$

$T_{\max}$ を達成する操作：問 1 と同様、断熱壁を透熱壁に置き換えて熱平衡に達させる。高温側から低温側へ熱が流れ、両室の温度が算術平均で一致する。この過程では熱が一方向に流れるだけで、内部エネルギーを最大限に「均等配分」した状態になっており、これが達成しうる最高の共通温度である。

なぜ $T_{\max}$ を超えられないか：孤立系では外部からエネルギーを加えられない。両室の温度を T に揃えるとき、$2cRT=cR(T_A+T_B)$ が成り立つので、$T=(T_A+T_B)/2$ が上限となる。$T_{\min}$ の場合と異なり、エントロピー増大則は $T_{\max}$ を制限しない（$\Delta S\geq 0$ は常に満たせる)。制限するのはエネルギー保存則である。

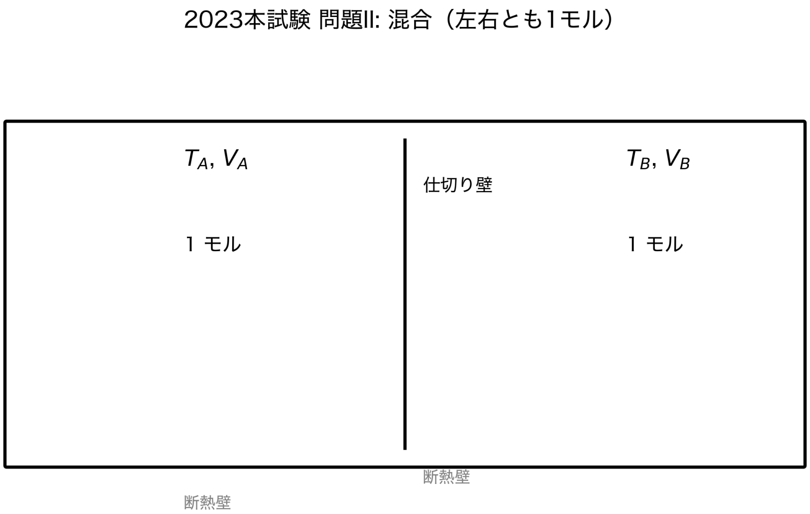

図 3　問題 II の設定（本試験）：左右に仕切られた容器。左は 1 モル・T_A, V_A、右は 1 モル・T_B, V_B。

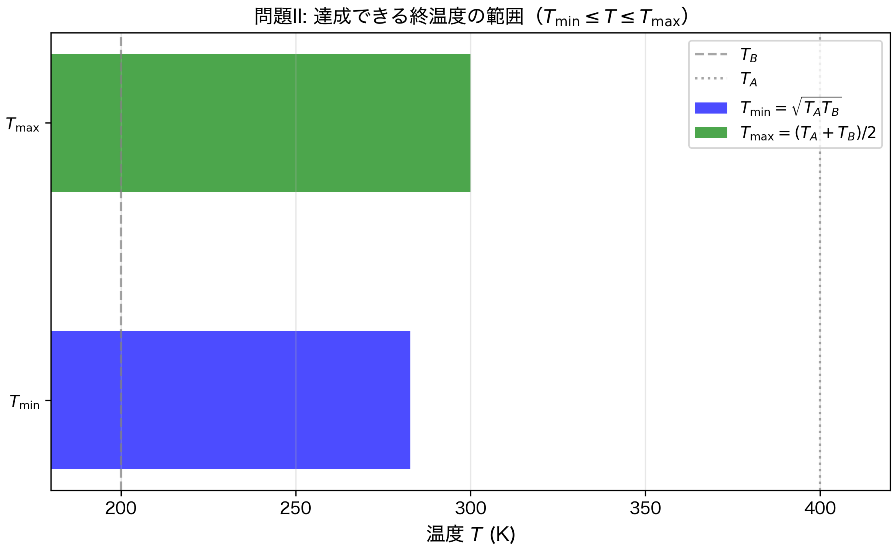

図 4　問題 II：達成できる終温度 T の範囲。$T_{\min} = \sqrt{T_A T_B}$（幾何平均）$\le T \le T_{\max} = (T_A + T_B)/2$（算術平均）。

3　問題 III：N 個の独立な調和振動子（類題：2023 年度再試験 問題 III、2024・2025 年度 問題 IV；演習 7-III）

3.1　問題

N 個の独立な調和振動子を量子的に扱う。l 番目の振動子のエネルギーは $E_l = \hbar\omega m_l$（$m_l = 0, 1, 2, \ldots$）、ω は振動子の角振動数である。系が温度 T の大きな熱源と接しているとき、状態 i にある確率は $P(i) = e^{-\beta E_i}/Z_N$（$\beta = 1/(k_B T)$）。状態 i は $(m_1, \ldots, m_N)$ で指定され、$E_i = \hbar\omega(m_1 + \cdots + m_N) = \hbar\omega M$ とする。

1. $N=1$ のとき Z_1 を計算せよ。
2. $N=1$ のときエネルギーの平均値 $\langle E\rangle$ を β, $\hbar\omega$ などで表せ。
3. 一般の N のとき Z_N を計算せよ。
4. 一般の N のとき $\langle E\rangle$ を β, $\hbar\omega$, N などで表せ。
5. N が十分大きいとき、系のエネルギーが E である確率 $P(E)$ は E^* で最大となり鋭いピークを持つ。E^* を β, $\hbar\omega$, N などで表せ。
6. エネルギー E のゆらぎ（分散）$\sigma^2 = \langle (E-\langle E\rangle)^2\rangle$ を β, $\hbar\omega$, N などで表せ。

3.2　解答

■問題 III の全体像（詳解）　本問は同じ設定（N 個の独立な量子調和振動子が温度 T の熱源と接触）を、三つの観点から扱います。

1. 問 **1**〜問 **4**：分配関数と平均エネルギー
   個々の量子状態 i（各振動子の量子数 $(m_1,\ldots,m_N)$ で指定）を取る確率は $P(i)=e^{-\beta E_i}/Z_N$ である。ここから Z_N と平均エネルギー $\langle E\rangle = -\partial \ln Z_N/\partial\beta$ を求める。これは「熱力学的な代表値」であり、温度 T が決まると $\langle E\rangle$ が一意に決まる。
2. 問 **5**：最確エネルギー E^*
   「系の全エネルギーが E である」という事象は、エネルギー E を持つたくさんの状態の和である。$E=\hbar\omega M$ のとき、そのような状態の数は $W_N(M)$ 個ある。したがって「エネルギーが E である確率」は $P(E)\propto W_N(M)\,e^{-\beta E}$ となり、これが最大になる E が最確エネルギー E^* である。$N\gg 1$ のとき $P(E)$ は E^* のまわりに鋭いピークを持ち、$E^*=\langle E\rangle$ となる。
3. 問 **6**：エネルギーのゆらぎ
   カノニカル分布では系のエネルギーは熱源とのやりとりで揺らぐ。その揺らぎの大きさ（分散 $\sigma^2=\langle (E-\langle E\rangle)^2\rangle$）は、統計力学の一般公式 $\sigma^2 = k_BT^2C_V$ で与えられる。C_V は問 4 の $\langle E\rangle$ を T で微分して求める。

つまり、問 **1**〜**4** で「平均」を、問 **5** で「最も起こりやすい値」を、問 **6** で「揺らぎの幅」を求めているという流れです。問 5 と問 6 は、カノニカル分布でエネルギーが一定でないこと（揺らぎ）を explicitly に扱う部分です。

■この問題のポイント　N 個の独立な量子調和振動子が温度 T の熱源と接触している場合を扱う。分配関数 Z は「すべての状態についてボルツマン因子 $e^{-\beta E}$ を足し合わせたもの」であり、確率の規格化定数になる。平均エネルギーは $\langle E\rangle = -\partial\ln Z/\partial\beta$ で求まる。問 5 の $W_N(M)$ は「全エネルギーが $E=\hbar\omega M$ であるような状態の数」であり、重複組合せで与えられる。問 6 では、熱源と接触した系のエネルギー揺らぎが $\langle(\delta E)^2\rangle = k_BT^2C_V$ で与えられる公式を用いる。

■用語の説明（統計力学）　本問では「系が温度 T の大きな熱源と接している」とあるので、カノニカル分布の取り扱いになる。用語集（本冊の「用語集（統計力学）」）も参照されたい。

- カノニカル分布：系が熱源と接触して熱平衡にあるとき、系の量子状態 i（エネルギー E_i）を取る確率は $P(i)=e^{-\beta E_i}/Z$ で与えられる。Z は分配関数、$\beta = 1/(k_BT)$ である。熱源とエ

ネルギーをやりとりするため、系のエネルギーは一定ではなく揺らぐ。

- 分配関数 Z：$Z=\sum_i e^{-\beta E_i}$。すべての状態についてボルツマン因子を足し合わせたもので、$P(i)$ の規格化を保証する（$\sum_i P(i)=1$）。
- ボルツマン因子：$e^{-\beta E}$。エネルギーが低い状態ほど確率が高くなる重みである。
- 熱源：温度 T を一定に保つ外界。系が熱源と接すると、熱平衡で系の温度も T になる。

■問 1〜問 4：分配関数と平均エネルギー　問 **1**（Z_1）の計算の流れ：1 個の振動子のエネルギーは $E_m=\hbar\omega m$（$m=0,1,2,\ldots$）なので、分配関数の定義 $Z=\sum_{\text{状態}} e^{-\beta E}$ より

$$Z_1=\sum_{m=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega m}=e^0+e^{-\beta\hbar\omega}+e^{-2\beta\hbar\omega}+\cdots.$$

$x=e^{-\beta\hbar\omega}$ とおくと $Z_1=1+x+x^2+\cdots=\sum_{m=0}^{\infty}x^m$ は等比級数である。$|x|<1$（$\beta\hbar\omega>0$、つまり $T>0$ のとき成立）のとき、等比級数の和の公式 $\sum_{m=0}^{\infty}x^m=1/(1-x)$ より

$$Z_1=\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}. \tag{13}$$

問 **2**（$\langle E\rangle\big|_{N=1}$）の計算の流れ：カノニカル分布では平均エネルギーは $\langle E\rangle=\sum_i E_iP(i)=(1/Z)\sum_i E_ie^{-\beta E_i}$ で定義される。一方、$Z=\sum_i e^{-\beta E_i}$ を β で微分すると $\frac{\partial Z}{\partial\beta}=-\sum_i E_ie^{-\beta E_i}$ なので $\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}=\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta}=-\langle E\rangle$ となる。したがって $\langle E\rangle=-\partial\ln Z/\partial\beta$ が成り立つ。$N=1$ のとき $\ln Z_1=-\ln(1-e^{-\beta\hbar\omega})$ を β で微分すると $\frac{\partial\ln Z_1}{\partial\beta}=\frac{\hbar\omega\, e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$ なので、$\langle E\rangle\big|_{N=1}=-\frac{\partial\ln Z_1}{\partial\beta}=\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$ である。

なぜ $Z_N=(Z_1)^N$ か：各振動子は互いに独立に量子数 m_i を取る。全状態の和は「1 番目の振動子のすべての状態」「2 番目の振動子のすべての状態」…の組み合わせについて $e^{-\beta(E_1+E_2+\cdots+E_N)}=e^{-\beta E_1}e^{-\beta E_2}\cdots e^{-\beta E_N}$ を足すことになる。変数分離でき、$\sum_{m_1}\sum_{m_2}\cdots\sum_{m_N}(\cdots)=\left(\sum_{m_1}e^{-\beta\hbar\omega m_1}\right)\left(\sum_{m_2}e^{-\beta\hbar\omega m_2}\right)\cdots=(Z_1)^N$ となる。以上より

$$Z_1=\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}},\quad \langle E\rangle\big|_{N=1}=\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1},\quad Z_N=\left(\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}\right)^N,\quad \boxed{\langle E\rangle=N\,\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}}. \tag{14}$$

（N 個のときは $\ln Z_N=N\ln Z_1$ なので $\langle E\rangle=-\partial\ln Z_N/\partial\beta=-N\,\partial\ln Z_1/\partial\beta=N\times$（1 個の平均エネルギー）である。）

■最確エネルギーとは（詳しい説明）　最確エネルギー E^* とは、「系の全エネルギーを 1 回測定したとき、最も出やすい値」のことです。つまり、確率 $P(E)$ が最大になるエネルギー E です。

カノニカル分布では、個々の量子状態 i を取る確率は $P(i)=e^{-\beta E_i}/Z_N$ です。しかし「系のエネルギーが E である」という事象は、エネルギーが E であるようなすべての状態が含まれる事象です。全エネルギーが $E=\hbar\omega M$ になるのは、$m_1+\cdots+m_N=M$ を満たす状態 $(m_1,\ldots,m_N)$ のときで、そのような状態の数が $W_N(M)$ 個あります。それぞれの状態 i を取る確率は $e^{-\beta E_i}/Z_N=e^{-\beta E}/Z_N$（$E_i=E$ なので）なので、「エネルギーが E である確率」は

$$P(E)=\frac{(\text{エネルギー } E \text{ の状態の数})\times(\text{その 1 つを取る確率})}{(\text{規格化})}\propto W_N(M)\cdot e^{-\beta E}.$$

となります。$W_N(M)$ は M が大きいほど増加します（エネルギーを多くの振動子に分け与えるやり方が増える）。一方 $e^{-\beta E}$ は E が大きいほど減少します（高温でない限り、高エネルギーは起こりに

くい)。この二つの効果のバランスで、$P(E)$ はある E^* で最大になります。その E^* が最確エネルギーです。

$N \gg 1$ のとき、$P(E)$ は E^* のまわりに鋭いピークを持ち、ほとんどすべての確率が $E \approx E^*$ の近くに集中します。そのため、最確値 E^* と平均値 $\langle E \rangle$ は一致し、どちらも「平衡状態の代表的なエネルギー」を表します。問 5 では E^* を、問 4 では $\langle E \rangle$ を別の方法で求めており、結果が同じ $N\hbar\omega/(e^{\beta\hbar\omega}-1)$ になることで、この一致が確かめられます。

■問 5：最確エネルギー E^* の計算　なぜ $P(E) \propto W_N(M)\, e^{-\beta E}$ か：上で述べたとおり、エネルギー $E = \hbar\omega M$ を取る状態が $W_N(M)$ 個あり、それぞれの確率が $e^{-\beta E}/Z_N$ に比例するので、$P(E) \propto W_N(M)\, e^{-\beta E}$ である。状態数 $W_N(M)$ は M の増加とともに増え、ボルツマン因子 $e^{-\beta E}$ は E の増加とともに減る。その積が最大になる M が最確エネルギーに対応する。

$W_N(M)$ は $M = m_1 + \cdots + m_N$ を満たす非負整数の組 $(m_1, \ldots, m_N)$ の個数（重複組合せ）で、$W_N(M) = (M+N-1)!/((N-1)!\,M!)$ である。$P(E)$ が最大になる M を求めるには、$\ln P$ の M による極大を考えればよい（ln は単調増加なので P と $\ln P$ の最大点は同じ）。よって

$$\frac{\partial}{\partial M}\big(\ln W_N(M) - \beta\hbar\omega M\big) = 0$$

を解く。$M \gg 1,\ N \gg 1$ のときスターリングの公式 $\ln n! \approx n \ln n - n$ を用いると、$\ln W_N(M) \approx (M+N-1)\ln(M+N-1) - (N-1)\ln(N-1) - M\ln M -$ (定数) を M で微分して $\partial \ln W_N(M)/\partial M \approx \ln(M+N) - \ln M = \ln((M+N)/M)$ となる（再試験 問題 III 問 6 に同じ式の詳しい導出あり）。したがって

$$\ln\frac{M+N}{M} - \beta\hbar\omega = 0 \quad\Rightarrow\quad \frac{M+N}{M} = e^{\beta\hbar\omega} \quad\Rightarrow\quad 1 + \frac{N}{M} = e^{\beta\hbar\omega} \quad\Rightarrow\quad M = \frac{N}{e^{\beta\hbar\omega}-1}.$$

$E^* = \hbar\omega M^*$ なので

$$\boxed{E^* = \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} = \langle E \rangle}. \tag{15}$$

(最確エネルギー E^* と平均 $\langle E \rangle$ が一致する。$N \gg 1$ のとき $P(E)$ は E^* のまわりに鋭いピークを持ち、測定するとほぼ必ず $E \approx E^*$ 付近の値が得られる。)

■問 6：ゆらぎ σ^2　なぜ $\langle(\delta E)^2\rangle = k_B T^2 C_V$ が使えるか：本問では系が「温度 T の熱源と接している」ので、カノニカル分布が適用される。カノニカル分布では、系のエネルギー E は熱源とのやりとりで揺らぎ、その分散は統計力学の一般公式 $\langle(\delta E)^2\rangle = k_B T^2 C_V$ で与えられる（C_V は定積比熱)。導出の概略：$\langle E \rangle = -\partial \ln Z/\partial\beta$ と $\langle E^2 \rangle$ の関係から $\langle(\delta E)^2\rangle = \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 = \partial^2 \ln Z/\partial\beta^2$ となり、$\partial/\partial\beta = -k_B T^2 \partial/\partial T$ と $C_V = (\partial\langle E\rangle/\partial T)_V$ を用いると上式が得られる。教科書の「カノニカル分布のゆらぎ」を参照されたい。

問 **6** の計算の流れ：公式 $\sigma^2 = k_B T^2 C_V$ を使うには、定積比熱 $C_V = (\partial\langle E\rangle/\partial T)_V$ が必要である。問 4 で $\langle E \rangle = N\hbar\omega/(e^{\beta\hbar\omega}-1)$ を既に求めているので、これを T で微分して C_V を得てから σ^2 に代入する。T で直接微分する代わりに、$\beta = 1/(k_B T)$ なので $d\beta/dT = -1/(k_B T^2) = -k_B\beta^2$ を用いて $\partial\langle E\rangle/\partial T = (\partial\langle E\rangle/\partial\beta)(d\beta/dT)$ と計算する。$\langle E \rangle$ を β で微分するとしたがって

$$C_V = \frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T} = \frac{\partial\langle E\rangle}{\partial\beta}\,\frac{d\beta}{dT} = \left(-N\,\frac{(\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2}\right)\cdot\left(-k_B\beta^2\right) = Nk_B\,\frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2}. \tag{16}$$

$\sigma^2 = k_B T^2 C_V$ に代入し、$k_B T^2 = 1/(k_B\beta^2)$ を用いると

$$\boxed{\sigma^2 = \langle(\delta E)^2\rangle = k_B T^2 C_V = N(\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2}}. \tag{17}$$

（N が大きいとき相対ゆらぎ $\sigma/\langle E\rangle$ は $1/\sqrt{N}$ のオーダーで小さくなる。）

■問題 III のまとめ（問 1〜問 6 のつながり） 問 1〜4 では、カノニカル分布の基本量である分配関数 Z_N と平均エネルギー $\langle E\rangle$ を求めた。これらは「温度 T が与えられたときの平衡状態の代表値」を表す。問 5 では、同じ平衡状態において「系のエネルギーを 1 回測定したとき最も出やすい値」である最確エネルギー E^* を求め、$E^* = \langle E\rangle$ となることを確認した。$N \gg 1$ のとき $P(E)$ が E^* 付近に鋭く集中するため、最確値と平均値が一致する。問 6 では、エネルギーが熱源とのやりとりで揺らぐ幅（分散 σ^2）を、公式 $\sigma^2 = k_B T^2 C_V$ と問 4 で得た $\langle E\rangle$ から C_V を求めることで計算した。N が大きいとき $\sigma/\langle E\rangle \propto 1/\sqrt{N}$ なので、粒子数が増えるほど相対的な揺らぎは小さくなり、「平衡のエネルギー」はより明確に決まる。

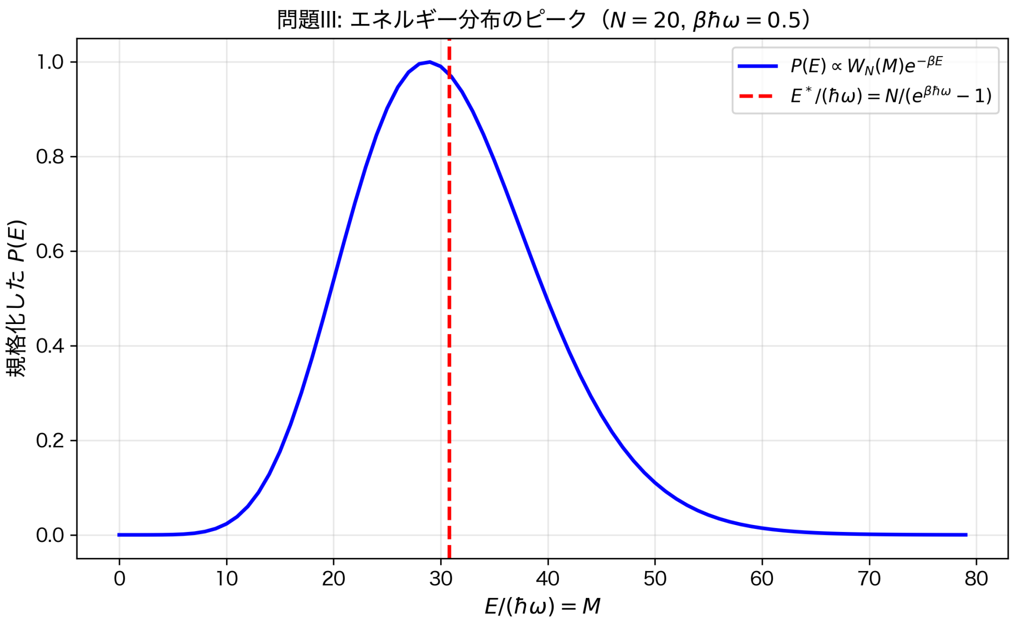

図 5　問題 III：$P(E)$ は E^* で鋭いピークを持ち、N が大きいとき $\sigma/\langle E\rangle \propto 1/\sqrt{N}$ で小さくなる。

第 II 部
2023 年度 再試験

1　問題 I：理想気体の混合（類題：2023 年度本試験 問題 II、2025 年度 問題 II；演習 3-II, 演習 5-III–IV）

1.1　問題

体積 V の容器に入った N モルの理想気体のエントロピー $S(T,V)$ と内部エネルギー $U(T,V)$ は以下で与えられる（T は温度、V は体積、R は気体定数、c と S_0 は定数)：

$$S(T,V) = NR\ln\left(\frac{T^cV}{N}\right) + NS_0, \tag{18}$$

$$U(T,V) = cNRT. \tag{19}$$

容器が壁で左右に仕切られている。左側には温度 T_A の理想気体が 1 モル入っており体積は V_A、右側には温度 T_B の理想気体が 2 モル入っており体積は V_B である。仕切り壁は断熱壁であり、$T_A > T_B$ とする。容器全体は外界から断熱壁で覆われ、孤立している。

1. 左右を隔てる断熱壁を（気体の移動がないように）透熱壁に置き換えた。十分に時間が経過し、左右の気体の温度が等しくなったときの終状態の温度 T を求めよ。
2. 問 1 の終状態における容器全体のエントロピーが、初期状態に比べてどれだけ変化したか。c, R, T_A, T_B, V_A, V_B, S_0 の記号を用いて示せ。
3. 問 2 で計算した全エントロピー変化が正であることを証明せよ。
4. 同じ初期状態から出発し、最終的に温度が等しくなる状態 $\{(T,V_A),(T,V_B)\}$ を達成する操作のうち、仕切り壁を動かしたり透熱壁に交換したりできるとする。終状態の左右の体積は V_A, V_B のまま、左右の部屋の間で気体の移動はないとする。この操作で達成できる最低温度 $T_{\min}$ を求めよ。

1.2　解答

■この問題のポイント　この問題では、孤立系で内部エネルギーが保存することと、エントロピーが不可逆過程で増大することを理解することが大切です。問 1 は「熱が流れたあと、両方の部屋の温度がどうなるか」を内部エネルギー保存から求めます。問 2 はそのときのエントロピー変化、問 3 はその変化が正であることの証明、問 4 は「うまく操作すればどこまで温度を下げられるか」という発展です。

■解き方の流れ

1. 問 1：孤立系なので全内部エネルギー U_{total} は一定。初期と終状態で U_{total} を書き、等号で結んで T を求める。
2. 問 2：与えられた $S(T,V)$ の式で、初期（左室 T_A, V_A、右室 T_B, V_B）と終状態（両室とも T、体積は V_A, V_B のまま）のエントロピーを計算し、差をとる。

3. 問 3：$\Delta S > 0$ を、対数の不等式 $\ln t \le t - 1$ または熱力学第二法則から示す。
4. 問 4：可逆操作では $S_{\mathrm{f}} \ge S_{\mathrm{i}}$ の等号が成り立つ。それを満たす最小の T が $T_{\min}$。

■用語の説明

- 透熱壁：熱のみを通し、気体は通さない壁。十分時間が経つと両側の温度が等しくなる（熱平衡）。
- 断熱壁：熱も気体も通さない壁。両側の温度は独立に保たれる。
- 孤立系：外界と仕事・熱のやりとりがない系。熱力学第一法則より、全体の内部エネルギーは保存する。
- 可逆・不可逆：可逆過程では外界を含めた全エントロピーが変わらない。不可逆過程（例：熱が高温から低温へ一方向に流れる）では全エントロピーは増大する。
- 加重平均：重みをつけた平均。問 1 の $T = (N_A T_A + N_B T_B)/(N_A + N_B)$ は、モル数 N_A, N_B を重みとした温度の平均である。

■記号の整理　左室：モル数 $N_A = 1$、初期温度 T_A、体積 V_A。右室：モル数 $N_B = 2$、初期温度 T_B、体積 V_B。透熱壁に替えた後の共通温度を T とする。

■問 1：終状態の温度 T

■使用する物理法則　孤立系では外界と仕事・熱のやりとりがないため、熱力学第一法則より全内部エネルギー U_{total} は一定である。理想気体では $U = cNRT$ であり、U は温度 T のみに依存し体積には依存しない。

■計算のステップ　内部エネルギー保存則を用いる。気体の移動はないので左室のモル数は N_A、右室は N_B のまま。左室の内部エネルギーは $U_A = cN_ART$、右室は $U_B = cN_BRT$ であり、理想気体では U は T のみに依存する。

ステップ **1**：初期状態の全内部エネルギーを書く。

$$U_{\mathrm{initial}} = cN_ART_A + cN_BRT_B = cR(N_AT_A + N_BT_B). \tag{20}$$

ステップ **2**：終状態では両室とも温度 T なので

$$U_{\mathrm{final}} = cN_ART + cN_BRT = cR(N_A + N_B)T. \tag{21}$$

ステップ **3**：孤立系なので $U_{\mathrm{initial}} = U_{\mathrm{final}}$ より

$$cR(N_A + N_B)T = cR(N_AT_A + N_BT_B). \tag{22}$$

$cR \neq 0$ で割り、

$$\boxed{T = \frac{N_AT_A + N_BT_B}{N_A + N_B} = \frac{T_A + 2T_B}{3}}. \tag{23}$$

■なぜこのように求まるか（原理的な説明）　透熱壁に替えると、左室（高温 T_A）と右室（低温 T_B）の間で熱が流れる。熱力学第零法則により、十分時間が経つと両側の温度は等しくなる。その最終温度を決めるのが内部エネルギー保存則である。孤立系では外界との仕事・熱のやりとりがないため、

全内部エネルギー U_{total} は一定である。理想気体では $U = cNRT$ で U は T のみに依存するので、「左室の U の減少量」と「右室の U の増加量」が等しくなるように熱が左から右に流れ、結果として T が T_A と T_B のモル数で重みづけた平均（加重平均）になる。$T_A > T_B$ のとき、高温側から低温側へ熱が流れるため、必ず $T_B < T < T_A$ が成り立つ。

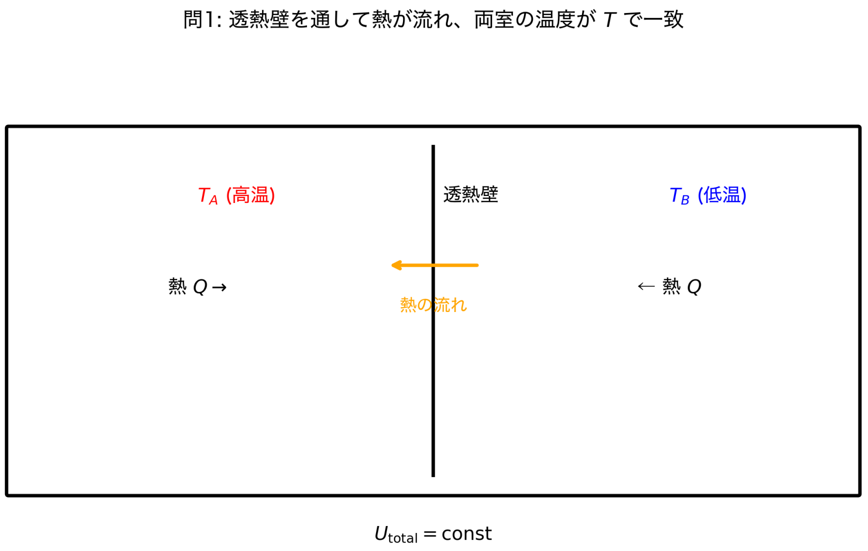

図 6　問 1 の物理：透熱壁を通して熱 Q が高温側から低温側へ流れ、両室の温度が T で一致する。内部エネルギー保存により T が一意に決まる。

■問 2：エントロピー変化　初期状態のエントロピーは、左室が $S_A^{\rm i} = N_A R \ln(T_A^c V_A/N_A) + N_A S_0$、右室が $S_B^{\rm i} = N_B R \ln(T_B^c V_B/N_B) + N_B S_0$ なので

$$S_{\text{initial}} = N_A R \ln \frac{T_A^c V_A}{N_A} + N_A S_0 + N_B R \ln \frac{T_B^c V_B}{N_B} + N_B S_0. \tag{24}$$

終状態では両室とも温度 T、体積は V_A, V_B のままなので

$$S_{\text{final}} = N_A R \ln \frac{T^c V_A}{N_A} + N_A S_0 + N_B R \ln \frac{T^c V_B}{N_B} + N_B S_0. \tag{25}$$

エントロピー変化は

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_{\text{final}} - S_{\text{initial}} \\ &= N_A R \ln \frac{T^c}{T_A^c} + N_B R \ln \frac{T^c}{T_B^c} = N_A R \ln \frac{T}{T_A} + N_B R \ln \frac{T}{T_B}. \end{aligned} \tag{26}$$

したがって

$$\boxed{\Delta S = N_A R \ln \frac{T}{T_A} + N_B R \ln \frac{T}{T_B} = R \ln \frac{T}{T_A} + 2R \ln \frac{T}{T_B} = R \ln \frac{T^3}{T_A T_B^2}}. \tag{27}$$

■なぜこの式になるか（物理的考察）　エントロピー $S = NR\ln(T^c V/N) + NS_0$ では、温度が $T_A \to T$ または $T_B \to T$ に変わることで S が変化する。左室では $T_A > T$ なので $T/T_A < 1$、$\ln(T/T_A) < 0$ であり、高温だった左室のエントロピーは減少する（熱を失うため）。右室では

$T_B < T$ なので $T/T_B > 1$、$\ln(T/T_B) > 0$ であり、低温だった右室のエントロピーは増加する（熱を得るため）。熱力学第二法則から、不可逆過程（熱が高温から低温へ一方向に流れる）では全エントロピーは増大するので、右室の増加量が左室の減少量を上回り、$\Delta S > 0$ となる。式の形 $\Delta S = N_A R \ln(T/T_A) + N_B R \ln(T/T_B)$ は、各室の「温度比の対数」にモル数と R をかけた寄与の和であり、T が問 1 で求めた平衡温度であることから一意に定まる。

■問 3：$\Delta S > 0$ の証明

■証明の流れ　問 2 で得た $\Delta S = N_A R \ln(T/T_A) + N_B R \ln(T/T_B)$ が正であることを示す。方法は二通りある。(1) 数学的な方法：対数について成り立つ不等式 $\ln t \le t - 1$（$t > 0$、等号は $t = 1$ のみ）を用いて $\Delta S/R$ を上からおさえ、等号が $T_A = T_B$ のときのみであることから $\Delta S > 0$ を導く。(2) 物理的な方法：熱が高温から低温へ流れる過程は不可逆であり、熱力学第二法則から孤立系のエントロピーは増大するので $\Delta S > 0$ である。ここでは (1) の計算も示す。

用いる不等式：実数 $t > 0$ に対して $\ln t \le t - 1$ が成り立ち、等号は $t = 1$ のときのみである（$y = \ln t$ と $y = t - 1$ は $t = 1$ で接する）。この不等式は、対数関数の性質から導かれる。

T は T_A と T_B の加重平均なので、$T_B < T < T_A$ である。$x = T/T_A$, $y = T/T_B$ とおくと $x < 1$, $y > 1$ である。$\Delta S/R = \ln(T/T_A) + 2\ln(T/T_B) = \ln x + 2\ln y$。ここで $T = (T_A + 2T_B)/3$ より

$$\frac{T}{T_A} = \frac{1}{3}\left(1 + 2\frac{T_B}{T_A}\right), \quad \frac{T}{T_B} = \frac{1}{3}\left(\frac{T_A}{T_B} + 2\right). \tag{28}$$

不等式 $\ln t \le t - 1$（$t > 0$、等号は $t = 1$ のみ）を用いる。$t = T_A/T$ とすると $T_A > T$ より $t > 1$ なので $\ln(T_A/T) \ge (T_A/T) - 1$、すなわち $\ln(T/T_A) \le (T/T_A) - 1$。同様に $t = T/T_B$ とすると $t > 1$ なので $\ln(T/T_B) \le (T/T_B) - 1$。よって

$$\begin{aligned}\frac{\Delta S}{R} &= \ln\frac{T}{T_A} + 2\ln\frac{T}{T_B} \le \left(\frac{T}{T_A} - 1\right) + 2\left(\frac{T}{T_B} - 1\right) \\ &= \frac{T}{T_A} + \frac{2T}{T_B} - 3.\end{aligned} \tag{29}$$

$T = (N_A T_A + N_B T_B)/(N_A + N_B)$ を代入した右辺 $T/T_A + 2T/T_B - 3$ は、$T_A = T_B$ のとき $T = T_A$ なので $1 + 2 - 3 = 0$ となり、$T_A \ne T_B$ のときは正になる（T が T_A と T_B の加重平均であることから、右辺は $(T_A - T_B)^2$ に比例する正の量になる）。また、不等式 $\ln t \le t - 1$ の等号は $t = 1$ のときのみなので、$T_A \ne T_B$ では $\ln(T/T_A)$ と $\ln(T/T_B)$ の少なくとも一方で等号が成り立たず、$\Delta S/R$ は右辺より真に小さい。いずれにせよ、熱が高温から低温へ流れる過程は不可逆であり、熱力学第二法則から孤立系のエントロピーは増大するので $\Delta S > 0$ である。

■物理的意味　熱が高温 T_A から低温 T_B へ流れる過程は不可逆である。自然に逆方向（低温から高温へ熱が流れる）には戻らない。熱力学第二法則は「孤立系のエントロピーは減少しない」であり、この過程で $\Delta S > 0$ となることは、その数学的な反映である。不等式 $\ln t \le t - 1$ を用いた証明は、対数関数の性質から ΔS の正性を代数的に導いている。

■問 4：達成できる最低温度 $T_{\min}$　体積 V_A, V_B は固定、気体の移動なし、終状態で両室の温度を T に揃える。可逆操作のみ許すとき、全エントロピーは減少しない。最低温度を達成するのは、エントロピーを一定に保つ可逆過程で、終状態の温度をできるだけ低くした場合である。

初期エントロピーは

$$S_{\mathrm{i}} = N_A R \ln \frac{T_A^c V_A}{N_A} + N_A S_0 + N_B R \ln \frac{T_B^c V_B}{N_B} + N_B S_0. \tag{30}$$

終状態の温度を T としたときのエントロピーは

$$S_{\mathrm{f}}(T) = N_A R \ln \frac{T^c V_A}{N_A} + N_A S_0 + N_B R \ln \frac{T^c V_B}{N_B} + N_B S_0. \tag{31}$$

$S_{\mathrm{f}}(T) \geq S_{\mathrm{i}}$ でなければならない。$S_{\mathrm{f}}(T) - S_{\mathrm{i}} = N_A R \ln(T/T_A) + N_B R \ln(T/T_B) \geq 0$ より

$$\left(\frac{T}{T_A}\right)^{N_A} \left(\frac{T}{T_B}\right)^{N_B} \geq 1 \quad \Rightarrow \quad T^{N_A+N_B} \geq T_A^{N_A} T_B^{N_B}. \tag{32}$$

したがって $T \geq (T_A^{N_A} T_B^{N_B})^{1/(N_A+N_B)}$。等号は可逆過程で達成されるので、

$$\boxed{T_{\min} = T_A^{N_A/(N_A+N_B)} T_B^{N_B/(N_A+N_B)} = T_A^{1/3} T_B^{2/3}}. \tag{33}$$

■なぜ幾何平均が最低温度か（原理的な説明）　問 1 の操作（透熱壁に替えるだけ）では、終状態の温度は算術平均の重みづけ $T = (N_A T_A + N_B T_B)/(N_A + N_B)$ で決まった。一方、仕切り壁を動かしたり透熱・断熱を切り替えたりする可逆操作を許すと、エントロピーを増やさない範囲で終状態の温度を変えられる。可逆過程では $S_{\mathrm{f}} = S_{\mathrm{i}}$ とできるので、$S_{\mathrm{f}}(T) \geq S_{\mathrm{i}}$ の等号が成り立つような最小の T が $T_{\min}$ である。条件 $(T/T_A)^{N_A}(T/T_B)^{N_B} = 1$ を解くと T は T_A と T_B の重みづけ幾何平均になる。幾何平均は算術平均より小さくなる（$T_A \neq T_B$ のとき）ので、$T_{\min} < T_{\text{問1}}$ であり、可逆操作を駆使すれば問 1 より低い終温度を実現できる。

$T_{\min}$ を達成する操作の例：左室を断熱壁で囲い準静的断熱膨張させて冷却し、右室を準静的断熱圧縮して加熱するなど、両室のエントロピーを変えずに可逆的に温度を揃える。一方を断熱膨張・他方を断熱圧縮する組み合わせで、$S_{\mathrm{f}} = S_{\mathrm{i}}$ を満たす終温度 $T_{\min}$ を実現する。逆に、可逆操作で最高温度を目指すと算術平均より高い温度も実現可能である。

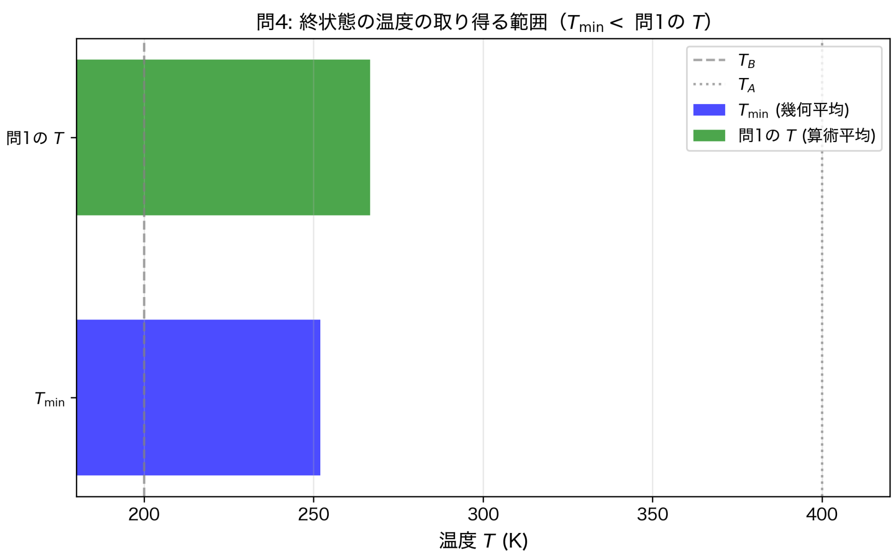

図 7　問 4：終状態の温度 T の取り得る範囲。$T_{\min}$（幾何平均）は問 1 の T（算術平均）より低い。

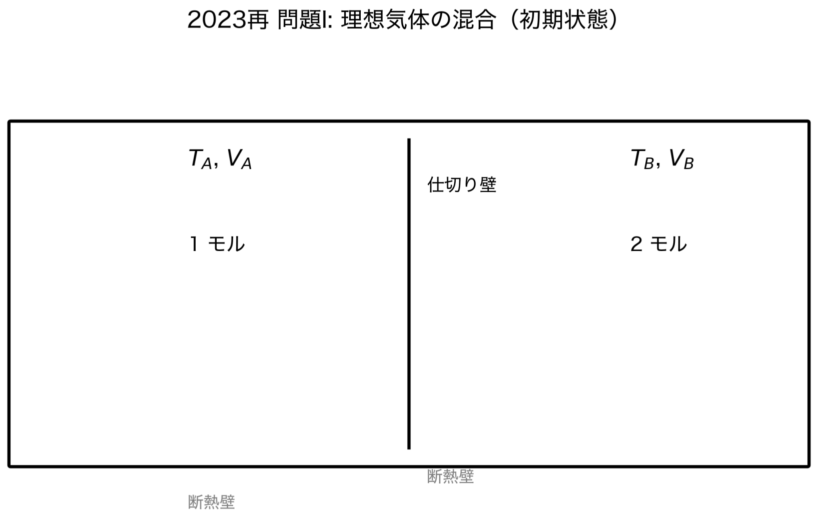

図 8　問題 I の設定：左右に仕切られた容器。左は 1 モル・T_A, V_A、右は 2 モル・T_B, V_B。

2　問題 II：変な気体（類題：2024・2025 年度 問題 III；演習 6-I, 演習 4-III）

2.1　問題

体積 V の中に、ある気体が入っている。この系のエントロピーが

$$S(T, V) = \sigma T^3 V \tag{34}$$

で与えられるとする（σ は正の定数）。以下の問に答えよ。

1. この系の内部エネルギー $E(T, V)$ を、σ, T, V を用いて表わせ。ただし $E(T = 0, V) = 0$ とする。
2. この系の圧力 $p(T, V)$ を、σ, T, V を用いて表わせ。
3. この気体が温度 T の熱源と接して熱平衡にあり、体積 V は一定とする。このときの揺らぎの分散 $\langle \delta E^2 \rangle$ を、ボルツマン定数 k_B、σ、T、V を用いて表わせ。ここで $\delta E = E - \langle E \rangle$ である。

ヒント：定積比熱は $C_V = (\partial E/\partial T)_V = T(\partial S/\partial T)_V$ とも書ける。S を T, V の関数とみなすと $T\,dS = C_V\,dT + \big((\partial E/\partial V)_T + p\big)\,dV$ と書ける。

2.2　解答

■この問題のポイント　エントロピーが $S(T, V) = \sigma T^3 V$ という「変な」形で与えられた気体を扱う。問 1 は熱力学の関係 $C_V = T(\partial S/\partial T)_V$ から定積比熱を求め、$E(T = 0, V) = 0$ として E を積分で求める。問 2 は $T\,dS = dE + p\,dV$ から圧力 p を求める。問 3 は統計力学の結果「熱源と接触した系のエネルギー揺らぎは $\langle \delta E^2 \rangle = k_B T^2 C_V$」を用いる。

■解き方の流れ

1. 問 1：$C_V = T(\partial S/\partial T)_V$ で C_V を求め、$E = \int_0^T C_V\, dT'$ で $E(T,V)$ を求める。
2. 問 2：$T(\partial S/\partial V)_T = (\partial E/\partial V)_T + p$ から p を求める。
3. 問 3：$\langle \delta E^2 \rangle = k_B T^2 C_V$ に C_V を代入する。

■問 1：内部エネルギー $E(T,V)$　熱力学の基本関係式 $T\,dS = dE + p\,dV$ より、体積一定では $dS = (1/T)\,dE$、すなわち $(\partial S/\partial T)_V = (1/T)(\partial E/\partial T)_V$。したがって

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \tag{35}$$

$S = \sigma T^3 V$ より $(\partial S/\partial T)_V = 3\sigma T^2 V$ なので

$$C_V = T \cdot 3\sigma T^2 V = 3\sigma T^3 V. \tag{36}$$

$E(T=0,V) = 0$ として、$E(T,V) = \int_0^T C_V(T',V)\, dT'$ を計算する：

$$E(T,V) = \int_0^T 3\sigma (T')^3 V\, dT' = 3\sigma V \left[\frac{(T')^4}{4}\right]_0^T = \frac{3}{4}\sigma T^4 V. \tag{37}$$

よって

$$\boxed{E(T,V) = \frac{3}{4}\sigma T^4 V}. \tag{38}$$

■なぜこのように求まるか（原理的な説明）　熱力学の基本関係式 $T\,dS = dE + p\,dV$ より、体積一定では $dE = T\,dS$ である。したがって $(\partial E/\partial T)_V = T(\partial S/\partial T)_V = C_V$ が成り立つ。つまり定積比熱 C_V は、温度 T でエントロピーの温度微分 $(\partial S/\partial T)_V$ をかけたものである。$S = \sigma T^3 V$ を T で微分すると $3\sigma T^2 V$ なので、$C_V = 3\sigma T^3 V$ となり、$E(T,V)$ は T について 0 から T まで積分して $E = (3/4)\sigma T^4 V$ を得る。$E(T=0,V) = 0$ としたのは、絶対零度では内部エネルギーを 0 に取る慣習に従うためである。この「変な気体」では $E \propto T^4 V$ であり、理想気体の $E \propto T$ とは異なる。放射場（黒体放射）のエネルギー密度が T^4 に比例するのと類似した振る舞いである。

■問 2：圧力 $p(T,V)$　熱力学の基本関係式 $T\,dS = dE + p\,dV$ で、T を一定にすると $dT = 0$ なので $dS = (\partial S/\partial V)_T\, dV$、$dE = (\partial E/\partial V)_T\, dV$ である。よって $T(\partial S/\partial V)_T\, dV = (\partial E/\partial V)_T\, dV + p\,dV$ が任意の dV で成り立つので、

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p. \tag{39}$$

$S = \sigma T^3 V$ より $(\partial S/\partial V)_T = \sigma T^3$。$E = (3/4)\sigma T^4 V$ より $(\partial E/\partial V)_T = (3/4)\sigma T^4$。したがって

$$T \cdot \sigma T^3 = \frac{3}{4}\sigma T^4 + p \quad \Rightarrow \quad \sigma T^4 = \frac{3}{4}\sigma T^4 + p \quad \Rightarrow \quad p = \sigma T^4 - \frac{3}{4}\sigma T^4 = \frac{1}{4}\sigma T^4. \tag{40}$$

よって

$$\boxed{p(T,V) = \frac{1}{4}\sigma T^4}. \tag{41}$$

(p は V に依存しない。この「変な気体」の状態方程式に相当する。)

■なぜ圧力が V に依存しないか（物理的考察）　$T\,dS = dE + p\,dV$ で T 一定とすると $T(\partial S/\partial V)_T = (\partial E/\partial V)_T + p$ である。$S = \sigma T^3 V$ より $(\partial S/\partial V)_T = \sigma T^3$、$E = (3/4)\sigma T^4 V$ より $(\partial E/\partial V)_T = (3/4)\sigma T^4$。代入すると $p = \sigma T^4 - (3/4)\sigma T^4 = (1/4)\sigma T^4$ となり、p は T のみの関数で V に依存しない。理想気体では $p \propto T/V$ だったが、この「変な気体」では $p \propto T^4$ であり、体積を変えても圧力は変わらない。黒体放射の圧力 $p = u/3$（u はエネルギー密度）と同様の T^4 依存性である。

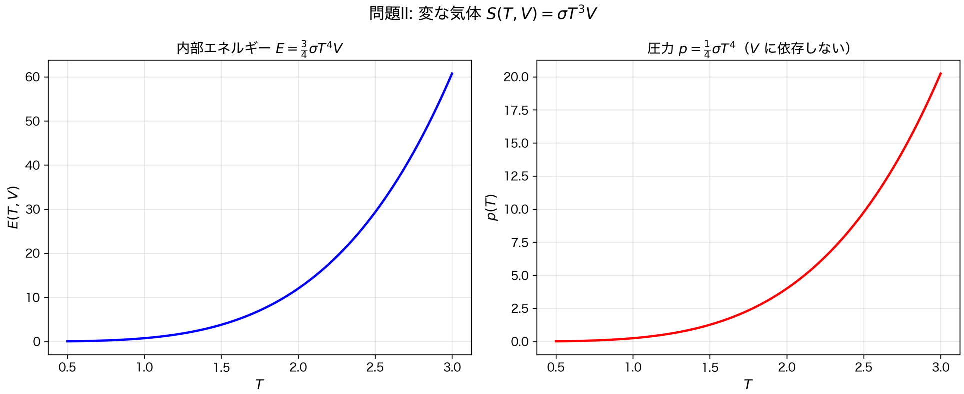

図 9　問題 II：変な気体の $E(T,V)$ と $p(T,V)$。$E \propto T^4 V$、$p \propto T^4$（V に依存しない）。

■問 3：揺らぎの分散 $\langle \delta E^2 \rangle$　問題文の「この気体が温度 T の熱源と接して熱平衡にあり」という条件から、カノニカル分布が適用される。カノニカル分布では、系のエネルギー E は熱源との熱のやりとりで揺らぎ、その分散は統計力学の一般公式 $\langle \delta E^2 \rangle = k_B T^2 C_V$ で与えられる（C_V は定積比熱。用語集・本試験問題 III 問 6 の「なぜこの公式が使えるか」を参照）。ヒントの $C_V = T(\partial S/\partial T)_V$ は問 1 で用いた。問 1 より $C_V = 3\sigma T^3 V$ なので、これを代入して

$$\boxed{\langle \delta E^2 \rangle = k_B T^2 \cdot 3\sigma T^3 V = 3\sigma k_B T^5 V}. \tag{42}$$

（導出の補足：ボルツマンの原理 $S = k_B \ln W(E)$ と $W(E) \propto e^{S/k_B}$ から、熱浴と合わせた孤立系のエネルギー保存と状態数の最大条件により、$P(E) \propto e^{S(E)/k_B} e^{-\beta E}$ の形になり、$\langle (\Delta E)^2 \rangle = k_B T^2 C_V$ が得られる。）

■なぜ揺らぎが $k_B T^2 C_V$ か（物理的考察）　熱源と接触した系では、ミクロには内部エネルギー E は一定ではなく、熱の出入りによって揺らいでいる。カノニカル分布では、エネルギー E を取る確率は $P(E) \propto W(E)\,e^{-\beta E}$ で与えられ、その分散は $\langle \delta E^2 \rangle = k_B T^2 C_V$ となる。C_V が大きいほど「熱容量が大きい」＝温度を少し変えるのに多くの熱が必要であり、その分だけエネルギーの揺らぎも大きくなる。T^2 が効くのは、高温になるほど熱のやりとりが活発になり揺らぎが増すためである。この「変な気体」では $C_V = 3\sigma T^3 V$ なので、$\langle \delta E^2 \rangle = 3\sigma k_B T^5 V$ となり、T^5 に比例する。

3　問題 III：N 個の独立な調和振動子（類題：2024・2025 年度 問題 IV；演習 7-III）

3.1　問題

N 個の独立な調和振動子を量子的に扱う。i 番目の振動子のエネルギーは $E_i = \hbar\omega m_i$（$m_i = 0, 1, 2, \ldots$）とし、ω は振動子の角振動数である。この系が温度 T の大きな熱源と接しているとき、系が量子状態 i にある確率は分配関数 Z_N を用いて $P(i) = e^{-\beta E_i}/Z_N$ で与えられる。ここで $\beta = 1/(k_B T)$ である。状態 i は量子数の組 $(m_1, \ldots, m_N)$ で指定され、全エネルギーは $E_i = \hbar\omega(m_1 + \cdots + m_N) \equiv \hbar\omega M$、$M = m_1 + \cdots + m_N$ とする。

1. $N = 1$ のとき Z_1 を計算せよ。
2. $N = 1$ のときエネルギーの平均値 $\langle E \rangle$ を計算せよ。
3. Z_N を計算せよ。
4. Z_N を用いてエネルギーの平均値 $\langle E \rangle$ を計算せよ。
5. $Z_N = \sum_{M=0}^{\infty} W_N(M)\, e^{-\beta\hbar\omega M}$ とする。$W_N(M)$ を N と M で表せ。
6. 系がエネルギー E を取る確率は $P(E) \propto W_N(M)\, e^{-\beta E}$ であり、E^* で鋭いピークを持つ。$M \gg 1$ かつ $N \gg 1$ として、E^* を β, $\hbar\omega$, N などで表せ。必要ならスターリングの公式 $\ln N! \approx N \ln N - N$ を用いてよい。

3.2　解答

■この問題のポイント　N 個の独立な量子調和振動子が温度 T の熱源と接触している場合を扱う。分配関数 Z は「すべての状態についてボルツマン因子 $e^{-\beta E}$ を足し合わせたもの」であり、確率の規格化定数になる。平均エネルギーは $\langle E \rangle = -\partial \ln Z/\partial\beta$ で求まる。問 5 の $W_N(M)$ は「全エネルギーが $E = \hbar\omega M$ であるような状態の数」であり、重複組合せで与えられる。問 6 では、$P(E) \propto W_N(M)\, e^{-\beta E}$ が最大になるエネルギー E^* を求め、それが $\langle E \rangle$ と一致することを確認する。

■用語の説明（統計力学）「系が温度 T の大きな熱源と接している」のでカノニカル分布である。状態 i を取る確率は $P(i) = e^{-\beta E_i}/Z_N$（$\beta = 1/(k_B T)$）。分配関数 Z_N は全状態について $e^{-\beta E_i}$ を足したもので、ボルツマン因子 $e^{-\beta E}$ がエネルギーが低い状態ほど重みを大きくする。用語集（本冊）も参照。

■解き方の流れ

1. 問 1：1 個の振動子の $Z_1 = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega m}$ を等比級数で求める。
2. 問 2：$\langle E \rangle = -\partial \ln Z_1/\partial\beta$ で $\langle E \rangle$ を求める（Z が求まれば微分するだけで平均エネルギーが得られる）。
3. 問 3：独立な N 個なので $Z_N = (Z_1)^N$（状態の和が積に分離するため）。
4. 問 4：$\langle E \rangle = -\partial \ln Z_N/\partial\beta = N\times$（1 個の平均エネルギー）。

5. 問 5：$M = m_1 + \cdots + m_N$ を満たす非負整数の組の数は重複組合せ $\binom{M+N-1}{N-1}$。
6. 問 6：$\ln P(E)$ を M で微分して 0 とおき、$M \gg 1,\ N \gg 1$ でスターリングの公式を使って E^* を求める。

■問 1：Z_1　1 個の振動子では $m_1 = 0, 1, 2, \ldots$ に対し $E = \hbar\omega m_1$ なので

$$Z_1 = \sum_{m_1=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega m_1} = \sum_{m=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^m. \tag{43}$$

$|e^{-\beta\hbar\omega}| < 1$ のとき等比級数として

$$\boxed{Z_1 = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}}. \tag{44}$$

■なぜこの形になるか（原理的な説明）　量子調和振動子のエネルギーは $E_m = \hbar\omega m$（$m = 0, 1, 2, \ldots$）と離散的である。カノニカル分布では、状態 m を取る確率は $P(m) \propto e^{-\beta E_m} = e^{-\beta\hbar\omega m}$ である。分配関数 $Z_1 = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega m}$ は、$x = e^{-\beta\hbar\omega}$ とおくと $1 + x + x^2 + \cdots$ という等比級数になり、$|x| < 1$（$\beta\hbar\omega > 0$）のとき和は $1/(1-x) = 1/(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$ である。つまり、すべてのエネルギー固有状態についてボルツマン因子 $e^{-\beta E}$ を足し合わせたものが分配関数であり、確率の規格化定数になっている。

■問 2：$N = 1$ のときの $\langle E \rangle$　$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_1$ を用いる。

$$\ln Z_1 = -\ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \ln Z_1}{\partial\beta} = -\frac{(-\hbar\omega)\, e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{\hbar\omega\, e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}. \tag{45}$$

したがって

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z_1}{\partial\beta} = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \tag{46}$$

よって

$$\boxed{\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}}. \tag{47}$$

■なぜ $\langle E \rangle = -\partial \ln Z / \partial\beta$ か（原理的な説明）　カノニカル分布では、エネルギーの平均は $\langle E \rangle = \sum_i E_i P(i) = (1/Z) \sum_i E_i e^{-\beta E_i}$ で与えられる。一方、$\ln Z = \ln \sum_i e^{-\beta E_i}$ を β で微分すると $\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} = -\frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = -\langle E \rangle$ となる。したがって $\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z$ が成り立つ。これは分配関数 Z さえ求まれば、微分するだけで平均エネルギーが得られることを意味する。$T \to 0$（$\beta \to \infty$）のとき $\langle E \rangle \to 0$（基底状態）、$T \to \infty$（$\beta \to 0$）のとき $\langle E \rangle \sim k_B T$（等分配則に近づく）となる。

■問 3：Z_N　各振動子が独立なので、分配関数は積になる：

$$Z_N = (Z_1)^N = \boxed{\left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)^N}. \tag{48}$$

■問 4：Z_N を用いた $\langle E \rangle$　$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_N = -N \frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_1$ より、問 2 の結果を N 倍して

$$\boxed{\langle E \rangle = N \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}}. \tag{49}$$

■問 5 の前：$W_N(M)$ が「E ごとに状態数を数えて和を取る」でどう出てくるか　分配関数は「すべての量子状態について $e^{-\beta E_i}$ を足す」で定義される。状態は量子数の組 $(m_1,\ldots,m_N)$ で指定され、$m_i=0,1,2,\ldots$ であり、全エネルギーは $E=\hbar\omega(m_1+\cdots+m_N)=\hbar\omega M$（$M=m_1+\cdots+m_N$）である。足し算の順序を変えて、まず全エネルギーが $E=\hbar\omega M$ であるような状態だけを集めて個数 $W_N(M)$ を数え、その M ごとに $W_N(M)\,e^{-\beta\hbar\omega M}$ を足すと

$$\begin{aligned}Z_N &= \sum_{\text{全状態}} e^{-\beta E_i} = \sum_{M=0}^{\infty}\Big(\text{「}m_1+\cdots+m_N=M\text{ を満たす状態」の個数}\Big)\cdot e^{-\beta\hbar\omega M}\\ &= \sum_{M=0}^{\infty} W_N(M)\,e^{-\beta\hbar\omega M}.\end{aligned}$$

したがって $W_N(M)$ は「$m_1+\cdots+m_N=M$ を満たす非負整数の組 $(m_1,\ldots,m_N)$ の個数」そのものである。問題設定の「状態 $(m_1,\ldots,m_N)$」「全エネルギー $\hbar\omega M$」と、この「M ごとに状態数を数えて和を取る」は同じ Z_N を表しており、$W_N(M)$ はそのときの「エネルギー $E=\hbar\omega M$ を持つ状態の数」である。

■問 5：状態数 $W_N(M)$ とボール・箱の対応　上で $W_N(M)=$「$m_1+\cdots+m_N=M$ を満たす非負整数の組 $(m_1,\ldots,m_N)$ の個数」と分かった。これは、大きさ M の「エネルギーのかたまり」を N 個の振動子に配分するやり方の数と言い換えられる。振動子 i に m_i 個の「エネルギー量子」(1 個あたり $\hbar\omega$）を割り当て、合計が M になるようにする。エネルギー量子どうしは区別しない（どれを振動子 1 に渡すかで区別しない）し、振動子は区別する（1 番目と 2 番目は別)。だから「M 個の区別できないボールを N 個の区別できる箱に分ける方法の数」と同一であり、その数は重複組合せ $\binom{M+N-1}{N-1}$ で与えられる。すなわち

$$\binom{M+N-1}{N-1}=\frac{(M+N-1)!}{(N-1)!\,M!}. \tag{50}$$

よって

$$\boxed{W_N(M)=\frac{(M+N-1)!}{(N-1)!\,M!}}. \tag{51}$$

■なぜこの組み合わせになるか（物理的考察）　$M=m_1+m_2+\cdots+m_N$ を満たす非負整数の組 $(m_1,\ldots,m_N)$ の個数は、「M 個の区別できないボールを N 個の区別できる箱に分ける方法の数」に等しい。これは重複組合せであり、$N-1$ 個の仕切り「$|$」と M 個のボール「$\circ$」を一列に並べる並べ方の数 $\binom{M+N-1}{N-1}$ で与えられる。例えば $\circ\circ|\circ||\circ$ は $m_1=2$, $m_2=1$, $m_3=0$, $m_4=1$ に対応する（左から箱 1,2,...,N に入るボール数)。各振動子が独立に $m_i=0,1,2,\ldots$ を取れるので、全エネルギー $E=\hbar\omega M$ に対する状態数が $W_N(M)$ であり、M が大きいほど多くの組み合わせがある（エントロピー $S=k_B\ln W_N(M)$ が M について増加する)。

問題III 問5: W_N(M) は重複組合せ（ボールと仕切りの並び）

例: M=4 個のボールを N=4 個の箱に分ける

o o | o | | o => m1=2, m2=1, m3=0, m4=1

（左から箱1,2,3,4に入るボール数。仕切り N-1 個とボール M 個の並べ方 = C(M+N-1,N-1)）

図 10　問題 III 問 5：$W_N(M)$ の重複組合せのイメージ。M 個のボールと $N-1$ 個の仕切りを一列に並べ、左から箱 1,2,...,N に入るボール数が $(m_1,\dots,m_N)$ になる。

■問 6：最確エネルギー E^*　$P(E) \propto W_N(M)\,e^{-\beta E}$（$E = \hbar\omega M$）が最大になる M を求める。$f(M) = \ln W_N(M) - \beta\hbar\omega M$ の極大で $\partial f/\partial M = 0$ とおく。

ステップ **1**：$\ln W_N(M)$ にスターリングの公式をあてはめる。

問 5 より $W_N(M) = (M+N-1)!\,/\,((N-1)!\,M!)$ なので、

$$\ln W_N(M) = \ln(M+N-1)! - \ln(N-1)! - \ln M!.$$

スターリングの公式 $\ln n! \approx n\ln n - n$（$n \gg 1$ のとき）を、$n = M+N-1$、$n = N-1$、$n = M$ のそれぞれに用いると、

$$\ln(M+N-1)! \approx (M+N-1)\ln(M+N-1) - (M+N-1), \tag{52}$$
$$\ln(N-1)! \approx (N-1)\ln(N-1) - (N-1), \tag{53}$$
$$\ln M! \approx M\ln M - M. \tag{54}$$

したがって（$M \gg 1$、$N \gg 1$ の条件で）

$$\begin{aligned}\ln W_N(M) \approx{}& (M+N-1)\ln(M+N-1) - (M+N-1)\\ &- (N-1)\ln(N-1) + (N-1) - M\ln M + M.\end{aligned} \tag{55}$$

ステップ **2**：$M, N \gg 1$ のときの近似。

M と N が十分大きいとき、$M+N-1$ と $M+N$ の差や、$N-1$ と N の差は相対的に小さい (例：$M = N = 100$ なら $M+N-1 = 199$、$M+N = 200$ で相対誤差は約 0.5%)。この問題では M で微分した結果に $\ln((M+N)/M)$ のような項だけが効くため、$\ln(M+N-1)$ を $\ln(M+N)$ で置き換えても $M, N \gg 1$ で誤差は無視できる。同様に $(M+N-1)$ を $(M+N)$ と書いてよい。ステップ 1（758–760 行）の定数項は $-(M+N-1) + (N-1) + M = 0$ なので、近似後も定数項は残さず 0 とするのが一貫している。そこで

$$\ln W_N(M) \approx (M+N)\ln(M+N) - (N-1)\ln(N-1) - M\ln M \quad (M, N \gg 1). \tag{56}$$

ステップ **3**：M で微分して極大条件。

M で微分する。$\frac{d}{dM}\big((M+N)\ln(M+N)\big) = \ln(M+N) + 1$、$\frac{d}{dM}(M\ln M) = \ln M + 1$ なので、

$$\frac{\partial}{\partial M}\ln W_N(M) \approx \ln(M+N) + 1 - (\ln M + 1) = \ln\frac{M+N}{M}. \tag{57}$$

極大条件 $\frac{\partial f}{\partial M} = \frac{\partial}{\partial M} \ln W_N(M) - \beta\hbar\omega = 0$ より

$$\frac{M+N}{M} = e^{\beta\hbar\omega} \quad \Rightarrow \quad 1 + \frac{N}{M} = e^{\beta\hbar\omega} \quad \Rightarrow \quad M = \frac{N}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \tag{58}$$

$E^* = \hbar\omega M^*$ なので

$$\boxed{E^* = \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}}. \tag{59}$$

これは問 4 の $\langle E \rangle$ と一致する（熱力学極限でピークが平均に一致する）。

■なぜ E^* が平均 $\langle E \rangle$ と一致するか（物理的考察） 系がエネルギー $E = \hbar\omega M$ を取る確率は $P(E) \propto W_N(M)\, e^{-\beta E}$ である。$W_N(M)$ は M の増加とともに増え（状態数が増える）、$e^{-\beta E}$ は E の増加とともに減る（ボルツマン因子）。その積が最大になる E^* が最確エネルギーである。$N \gg 1$、$M \gg 1$ の熱力学極限では、$P(E)$ は E^* のまわりに鋭いピークを持ち、相対的な揺らぎ $\sqrt{\langle \delta E^2 \rangle}/\langle E \rangle$ は $1/\sqrt{N}$ のオーダーで小さくなる。そのため、最確値 E^* と平均値 $\langle E \rangle$ が一致し、マクロな観測ではどちらも同じ「平衡のエネルギー」を表す。

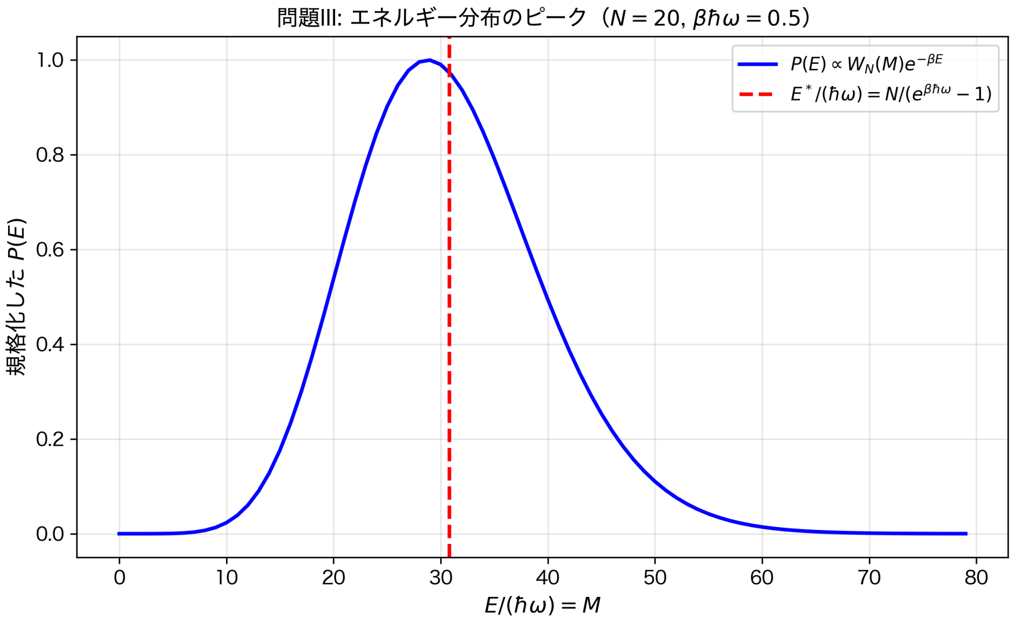

図 11　問題 III：$P(E) \propto W_N(M)\, e^{-\beta E}$ は E^* で鋭いピークを持つ。N が大きいほどピークは鋭くなり、$E^* = \langle E \rangle$ に一致する。

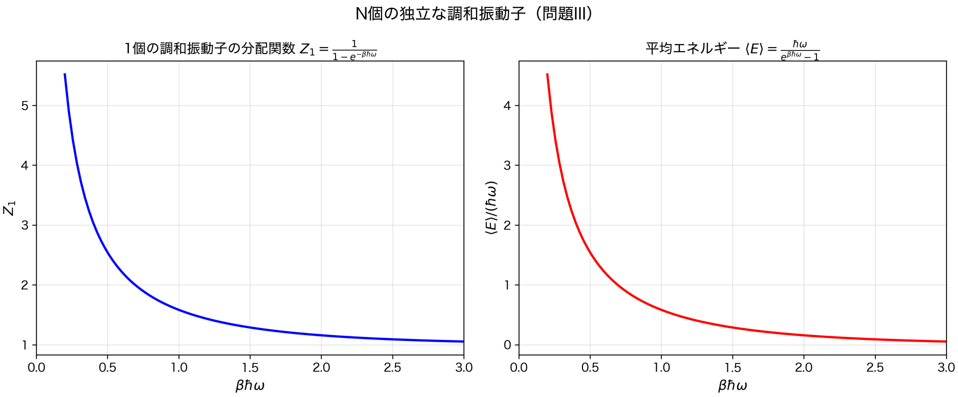

図 12　調和振動子の分配関数と平均エネルギー（概念図）。

第 III 部
2024 年度 本試験

1　問題 I：断熱自由膨張とエントロピー変化（類題：演習 5-II）

1.1　問題

N モルの理想気体のエントロピー $S(T,V)$ と内部エネルギー $U(T,V)$ は以下で与えられる（T：温度、V：体積、R：気体定数、c, S_0：定数）：

$$S(T,V) = NR\ln\left(\frac{T^c V}{N}\right) + NS_0, \tag{60}$$
$$U(T,V) = cNRT. \tag{61}$$

1. 系が断熱自由膨張により状態 (T,V) から (T',V') へ変化したとする（$V < V'$）。T' を T, V, V', c, R, N のいずれかの記号を用いて表せ。
2. 問 1 の後、系を準静的断熱過程により (T',V') から (T'',V) ともとの体積 V まで圧縮する。一連の操作
$$(T,V) \xrightarrow{\text{断熱自由膨張}} (T',V') \xrightarrow{\text{準静的断熱過程}} (T'',V)$$
における、初期状態 (T,V) と終状態 (T'',V) のエントロピー変化を、T, V, V', c, R, N のいずれかの記号を用いて表せ。

1.2　解答

■この問題のポイント　断熱自由膨張では外界と熱のやりとりも仕事のやりとりもないため、内部エネルギー U は変わらない。理想気体では U は T のみに依存するので、$T' = T$ となる。一方、エントロピーは不可逆過程で増大するので、一連の操作の後には $\Delta S > 0$ となる。問 2 では「準静的断熱過程では S 一定」を使い、ΔS を断熱自由膨張の部分だけで表す。

■解き方の流れ

1. 問 1：断熱自由膨張では $Q=0$, $W=0$ なので $\Delta U=0$。理想気体では $U=cNRT$ で U は V に依存しないので、$T'=T$。
2. 問 2：準静的断熱過程では S 一定なので、ΔS は初期 (T,V) と終状態 (T'',V) のエントロピー差。断熱過程の関係式で T'' を T,V,V' で表し、ΔS に代入する。

■用語の説明

- 断熱自由膨張：外界と熱のやりとりがなく（断熱）、外から仕事もされない条件下で気体が膨張する過程。非準静的で不可逆。熱力学第一法則 $dU=\delta Q-\delta W$ より $Q=0$, $W=0$ なら $\Delta U=0$。
- 準静的断熱過程：断熱しながら無限にゆっくり変化させる過程。可逆とみなせる。可逆断熱過程ではエントロピーは一定（$dS=\delta Q_{\mathrm{rev}}/T=0$）。
- 理想気体の断熱過程：$T^cV=\mathrm{const}$ が成り立つ（c は $U=cNRT$ の係数）。これは $dU=-p\,dV$ と $p=NRT/V$ から導かれる。

■問 1：断熱自由膨張後の温度 T'　断熱自由膨張では $Q=0$, $W=0$ なので $\Delta U=0$。理想気体では $U=cNRT$ であり、U は T のみに依存するので、U が変わらなければ T も変わらない。したがって

$$\boxed{T'=T}. \tag{62}$$

■なぜ温度が変わらないか（原理的な説明）　断熱自由膨張では、外界と熱のやりとりがなく（$Q=0$）、また気体が外に仕事をしない（$W=0$）。熱力学第一法則 $dU=\delta Q-\delta W$ より $\Delta U=0$ である。理想気体では内部エネルギー U は温度 T のみの関数（$U=cNRT$）であり、体積 V には依存しない。したがって、体積が V から V' に増えても U が一定なら T も不変である。理想気体の断熱自由膨張では温度は変化しない。これは理想気体の仮定（分子間力なし）に基づく結果であり、実在気体ではジュールの実験でわかるようにわずかに温度が変化する場合がある。

■問 2：一連の操作のエントロピー変化　初期状態のエントロピーは $S_{\mathrm{i}}=NR\ln(T^cV/N)+NS_0$。終状態 (T'',V) のエントロピーは $S_{\mathrm{f}}=NR\ln((T'')^cV/N)+NS_0$。したがって

$$\Delta S=S_{\mathrm{f}}-S_{\mathrm{i}}=NR\ln\frac{(T'')^c}{T^c}=NRc\ln\frac{T''}{T}. \tag{63}$$

問 1 より $T'=T$。準静的断熱過程 $(T',V')\to(T'',V)$ ではエントロピーが一定なので、理想気体の断熱過程の関係式 $T^cV=\mathrm{const}$ を用いる。導出：断熱では $dU=-p\,dV$。$U=cNRT$ より $dU=cNR\,dT$、$p=NRT/V$ より $cNR\,dT=-(NRT/V)\,dV$。T, V で分離して積分すると $c\ln T=-\ln V+\mathrm{const}$、すなわち $T^cV=\mathrm{const}$。したがって $(T')^cV'=(T'')^cV$。$T'=T$ なので $T^cV'=(T'')^cV$、よって

$$T''=T\left(\frac{V'}{V}\right)^{1/c}. \tag{64}$$

（c は $U=cNRT$ の係数であり、断熱指数 $\gamma=(c+1)/c$ を使うと $TV^{\gamma-1}=TV^{1/c}$ なので $T^cV=\mathrm{const}$ と $TV^{\gamma-1}=\mathrm{const}$ は同じ関係である。）

これを ΔS に代入する：

$$\Delta S = NRc \ln \frac{T''}{T} = NRc \ln \left(\frac{V'}{V}\right)^{1/c} = NR \ln \frac{V'}{V}. \tag{65}$$

よって

$$\boxed{\Delta S = NR \ln \frac{V'}{V}}. \tag{66}$$

($V' > V$ なので $\Delta S > 0$。断熱自由膨張は不可逆過程のため、エントロピーが増大する。)

■なぜエントロピーが増大するか (物理的考察)　一連の操作のうち、断熱自由膨張 $(T, V) \to (T', V')$ は不可逆過程である。気体が急に膨張するため、途中の状態は平衡ではなく、同じ体積変化を準静的に行う経路と比べて「無秩序に」広がる。熱力学第二法則により、孤立系の不可逆過程ではエントロピーは増大する。準静的断熱過程 $(T', V') \to (T'', V)$ ではエントロピーは一定なので、全体の ΔS は断熱自由膨張の段階で生じたエントロピー増加 $NR \ln(V'/V)$ に等しい。$V' > V$ なので $\ln(V'/V) > 0$ であり、気体がより広い体積に広がった分だけ「配置の無秩序さ」が増し、エントロピーが増えたと解釈できる。

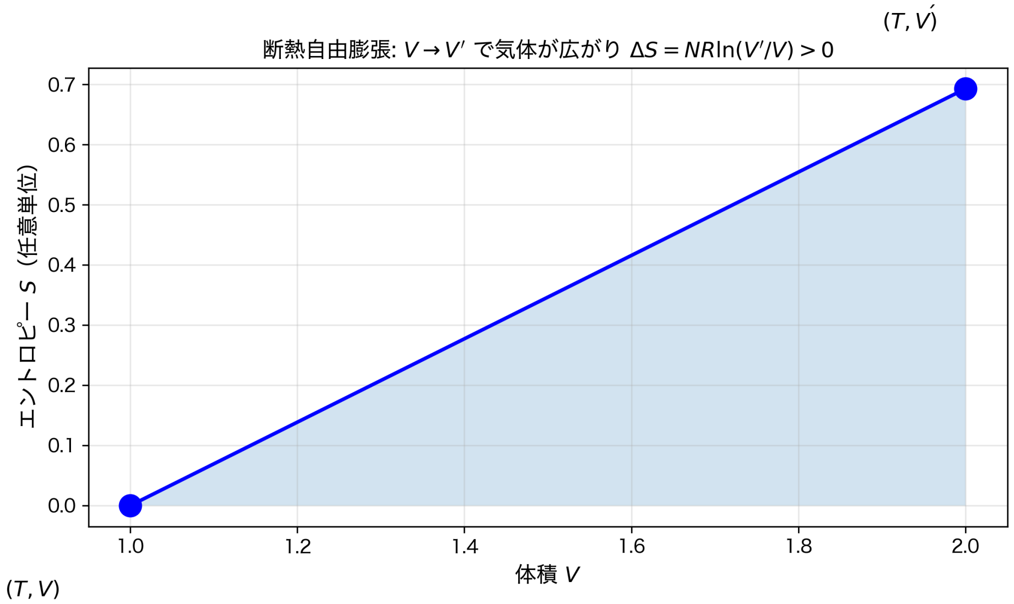

図 13　問題 I：断熱自由膨張で気体が $V \to V'$ に広がるとエントロピーが増大する。準静的断熱圧縮では S 一定。

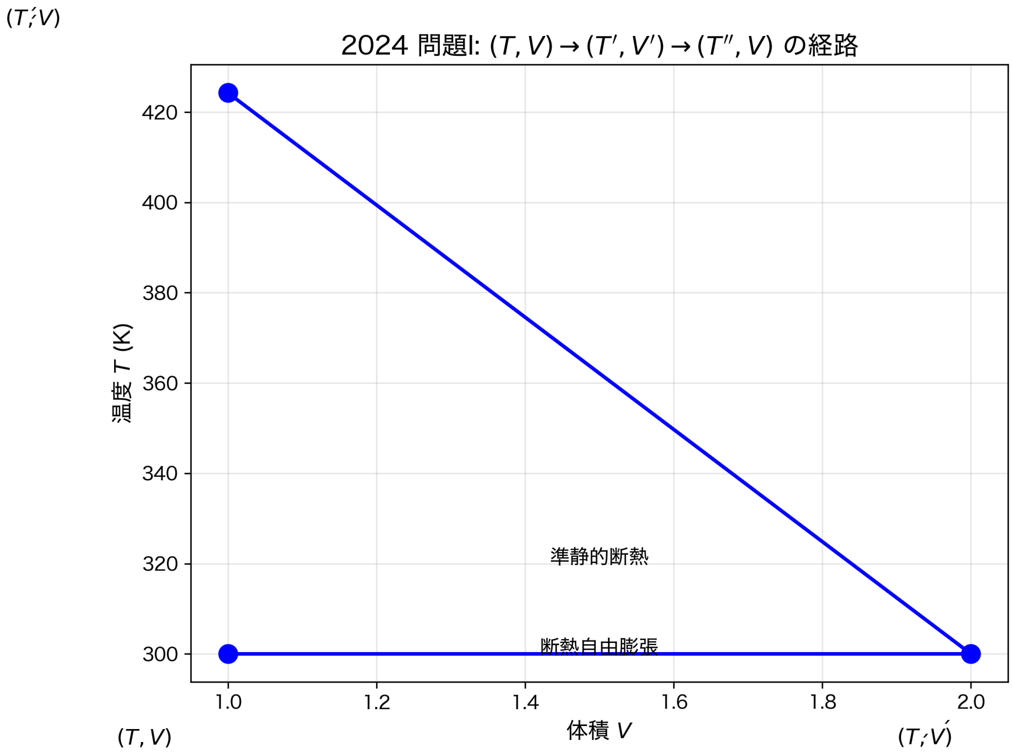

図 14　問題 I の過程：$(T, V) \to (T', V')$（断熱自由膨張）、$(T', V') \to (T'', V)$（準静的断熱圧縮）。

2　問題 II：左右に仕切られた容器内の理想気体（類題：演習 6-IV–V）

2.1　問題

体積 V の断熱壁の容器が、中央で左右に仕切られた透熱壁で分かれている。透熱壁は左右に自由に動ける。系の温度を T とする。左に N_A モル、右に N_B モルの単原子分子理想気体が入っており、左右の圧力は釣り合い、熱平衡にある。

N_A モルと N_B モルの 2 種類の（単原子）理想気体からなる混合系のエントロピーは

$$S(T, V, N_A, N_B) = N_A R \ln \frac{T^c V}{N_A} + N_A S_{0,A} + N_B R \ln \frac{T^c V}{N_B} + N_B S_{0,B} \tag{67}$$

で与えられる（c, $S_{0,A}$, $S_{0,B}$ は定数）。

1. 左右が同一種の気体の場合、左右を隔てる壁を静かに取り外した。十分時間が経った後の全エントロピー変化 ΔS を、T, R, c, N_A, N_B で表せ。
2. 左右が異なる種類の気体の場合、壁にかかる圧力 p を、T, R, c, V, N_A, N_B で表せ。
3. 問 2 の状況で壁を静かに取り外した。十分時間が経った後のエントロピー変化 ΔS を、V を用いずに表せ。
4. 問 3 で求めた全エントロピー変化が非負であることを示せ。
5. 問 3 の終状態における気体 A の化学ポテンシャル μ_A を導け。

2.2　解答

■この問題のポイント　問 1 は同一種の気体で壁を取り外す場合。左右とも同じ気体で、もともと温度・圧力が釣り合っているので、壁を取ってもマクロには同じ状態であり $\Delta S = 0$。問 2〜5 は異なる種類の気体（例：ネオンとアルゴン）。問 2 は壁にかかる圧力、問 3 は壁を取り外したときのエントロピー増加（混合のエントロピー）、問 4 はその非負性の証明、問 5 は化学ポテンシャルである。

■解き方の流れ

1. 問 1：初期と終状態のエントロピーを $S(T, V, N)$ の式で書き、$V_A/V = N_A/(N_A + N_B)$ などを使って ΔS を計算すると 0 になる。
2. 問 2：$pV = (N_A + N_B)RT$ より p を求める。
3. 問 3：各気体が体積 V_A, V_B から V に広がるので、$\Delta S = N_A R\ln(V/V_A) + N_B R\ln(V/V_B)$。$V/V_A, V/V_B$ を N_A, N_B で表す。
4. 問 4：$x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \le 0$（$x_A + x_B = 1$）を用いる。
5. 問 5：化学ポテンシャルの定義 $\mu_A = (\partial G/\partial N_A)_{T,p,N_B}$ と、理想気体での形 $\mu_A = \mu_A^0(T) + RT\ln(p_A/p^0)$ を用い、終状態では $p_A = x_A p$ なので $\mu_A = \mu_A^0(T) + RT\ln(x_A p/p^0)$ を導く (本文で化学ポテンシャルとは何か・どのように求まるかも詳述)。

■記号と設定　左室：体積 V_A、モル数 N_A、圧力 p。右室：体積 V_B、モル数 N_B、圧力 p。透熱壁で温度 T が共通。圧力釣り合い：$pV_A = N_A RT$、$pV_B = N_B RT$。全体の体積は $V = V_A + V_B$。

■問 1：同一種で壁を取り外したときの ΔS　初期：左室 $S_A^{\mathrm{i}} = N_A R\ln(T^c V_A/N_A) + N_A S_0$、右室 $S_B^{\mathrm{i}} = N_B R\ln(T^c V_B/N_B) + N_B S_0$（同一種なので $S_{0,A} = S_{0,B} = S_0$）。終状態：全体で体積 V、モル数 $N_A + N_B$、温度 T。混合後のエントロピーは、単一の理想気体として

$$S_{\mathrm{f}} = (N_A + N_B)R\ln\frac{T^c V}{N_A + N_B} + (N_A + N_B)S_0. \tag{68}$$

初期の全エントロピーは

$$S_{\mathrm{i}} = N_A R\ln\frac{T^c V_A}{N_A} + N_A S_0 + N_B R\ln\frac{T^c V_B}{N_B} + N_B S_0. \tag{69}$$

変化は

$$\begin{aligned}\Delta S &= (N_A + N_B)R\ln\frac{T^c V}{N_A + N_B} - N_A R\ln\frac{T^c V_A}{N_A} - N_B R\ln\frac{T^c V_B}{N_B} \\ &= N_A R\ln\frac{V}{V_A}\frac{N_A}{N_A + N_B} + N_B R\ln\frac{V}{V_B}\frac{N_B}{N_A + N_B}.\end{aligned} \tag{70}$$

同一種で温度 T・圧力 p が共通なので、状態方程式 $pV_A = N_A RT$、$pV_B = N_B RT$、$V_A + V_B = V$ が成り立つ。$pV = (N_A + N_B)RT$ なので $V_A/V = (N_A RT/p)/((N_A + N_B)RT/p) = N_A/(N_A + N_B)$、すなわち $V_A = VN_A/(N_A + N_B)$。同様に $V_B = VN_B/(N_A + N_B)$。したがって

$$\frac{V}{V_A} = \frac{N_A + N_B}{N_A}, \quad \frac{V}{V_B} = \frac{N_A + N_B}{N_B}. \tag{71}$$

これらを ΔS の式に代入すると、$\frac{V}{V_A}\frac{N_A}{N_A+N_B} = \frac{N_A+N_B}{N_A}\cdot\frac{N_A}{N_A+N_B} = 1$、同様に $\frac{V}{V_B}\frac{N_B}{N_A+N_B} = 1$。したがって

$$\Delta S = N_A R \ln 1 + N_B R \ln 1 = 0. \tag{72}$$

同一種で圧力・温度が釣り合っているとき、壁を取り外してもマクロな状態は変わらず可逆である。よって

$$\boxed{\Delta S = 0}. \tag{73}$$

■なぜ同一種では $\Delta S = 0$ か（物理的考察）　左右が同一種の気体で、透熱壁で温度 T が共通、圧力も釣り合っているとき、左室の体積 V_A と右室の体積 V_B の比は $V_A : V_B = N_A : N_B$ である。壁を取り外すと、両方の気体が全体積 $V = V_A + V_B$ に広がるが、同一種なので区別がつかず、マクロには「$N_A + N_B$ モルの同一気体が体積 V にある」という 1 つの平衡状態になる。初期状態も、圧力・温度が同じなので、実質同じマクロ状態を別の仕切り方で表現しているに過ぎない。したがって可逆的に壁を元に戻せ、$\Delta S = 0$ である。

■問 2：異なる種類のとき壁にかかる圧力 p　左室の状態方程式：$pV_A = N_A RT$（単原子理想気体）。右室：$pV_B = N_B RT$。壁にかかる圧力は左右で等しく、釣り合いのとき左から p、右から p なので、壁に働く正味の力は 0。壁にかかる圧力の「大きさ」は p である。左室の体積を V_A とすると $pV_A = N_A RT$、$V_A + V_B = V$、$pV_B = N_B RT$ より $p(V_A + V_B) = (N_A + N_B)RT$、よって $p = (N_A + N_B)RT/V$。したがって

$$\boxed{p = \frac{(N_A + N_B)RT}{V}}. \tag{74}$$

■問 3：異なる種類で壁を取り外したときの ΔS（V を用いずに）　初期：左室 N_A モル・体積 V_A・温度 T、右室 N_B モル・体積 V_B・温度 T。$V_A + V_B = V$。終状態：混合気体、体積 V、温度 T、N_A モルの気体 A と N_B モルの気体 B が同じ体積 V を占める。ΔS は $N_A R \ln(V/V_A) + N_B R \ln(V/V_B)$ となるが、問題では V を用いずに表すので、V_A, V_B, V を $pV_A = N_A RT$、$pV = (N_A + N_B)RT$ などで N_A, N_B, T, R で表して V を消去する。

初期エントロピー：

$$S_\mathrm{i} = N_A R \ln \frac{T^c V_A}{N_A} + N_A S_{0,A} + N_B R \ln \frac{T^c V_B}{N_B} + N_B S_{0,B}. \tag{75}$$

終状態：気体 A は体積 V_A から V に、気体 B は V_B から V に広がる。混合系のエントロピーは（各成分が体積 V を持つとして）

$$S_\mathrm{f} = N_A R \ln \frac{T^c V}{N_A} + N_A S_{0,A} + N_B R \ln \frac{T^c V}{N_B} + N_B S_{0,B}. \tag{76}$$

よって

$$\Delta S = N_A R \ln \frac{V}{V_A} + N_B R \ln \frac{V}{V_B}. \tag{77}$$

$pV_A = N_A RT$、$pV = (N_A + N_B)RT$ より $V/V_A = pV/(pV_A) = (N_A + N_B)RT/(N_A RT) = (N_A + N_B)/N_A$。同様に $V/V_B = (N_A + N_B)/N_B$。よって

$$\boxed{\Delta S = N_A R \ln \frac{N_A + N_B}{N_A} + N_B R \ln \frac{N_A + N_B}{N_B}}. \tag{78}$$

■問 4：$\Delta S \geq 0$ の証明　問 3 の結果 $\Delta S = N_A R \ln \frac{N_A+N_B}{N_A} + N_B R \ln \frac{N_A+N_B}{N_B}$ を、モル分率 $x_A = N_A/(N_A+N_B)$、$x_B = N_B/(N_A+N_B)$ $(x_A+x_B=1)$ で書き直す。$\ln \frac{N_A+N_B}{N_A} = \ln(1/x_A) = -\ln x_A$、$\ln \frac{N_A+N_B}{N_B} = -\ln x_B$ なので

$$\Delta S = N_A R(-\ln x_A) + N_B R(-\ln x_B) = -R(N_A \ln x_A + N_B \ln x_B). \tag{79}$$

$N_A = (N_A + N_B)x_A$、$N_B = (N_A + N_B)x_B$ を代入すると $N_A \ln x_A + N_B \ln x_B = (N_A + N_B)(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ である。したがって

$$\frac{\Delta S}{R} = -(N_A + N_B)(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B). \tag{80}$$

$0 < x < 1$ のとき $\ln x < 0$ なので $x \ln x < 0$（$x = 1$ のときは $\ln 1 = 0$ なので $x \ln x = 0$）。したがって $x_A \ln x_A \leq 0$、$x_B \ln x_B \leq 0$（等号は $x_A = 1$ または $x_B = 1$ のときのみ）であり、$\Delta S \geq 0$ となる。等号は $x_A = 1$ または $x_B = 1$、すなわち一方の気体だけが存在するときである。

■なぜ異種混合で $\Delta S > 0$ か（物理的考察）　異なる種類の気体（例：ネオンとアルゴン）が壁を取り外して混合すると、各気体が相手の領域にも広がる。気体 A は体積 V_A から V に、気体 B は V_B から V に広がり、両方が同じ空間を占める。異種なので「どちらがどちらか」は区別でき、この「混合」は不可逆である（自然には分離しない）。配置の取り方が増えた分だけエントロピーが増大し、$\Delta S = N_A R \ln[(N_A + N_B)/N_A] + N_B R \ln[(N_A + N_B)/N_B] > 0$ となる。熱力学第二法則（孤立系のエントロピーは減少しない）の反映である。

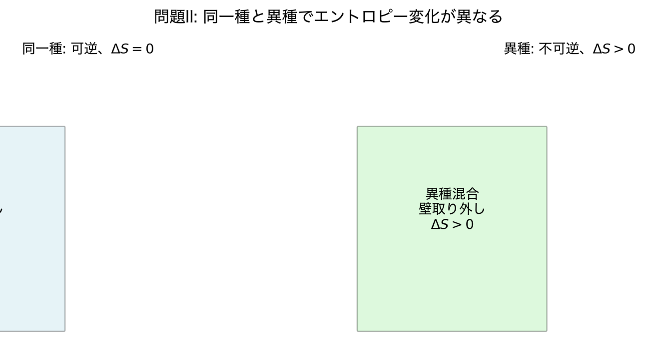

図 15　問題 II：同一種で壁を取り外すと $\Delta S = 0$（可逆）。異種で混合すると $\Delta S > 0$（不可逆）。

■問 5：終状態の気体 A の化学ポテンシャル μ_A

化学ポテンシャルとは何か　化学ポテンシャル μ は、粒子数（またはモル数）を変数として扱うときの「ポテンシャル」であり、系に粒子を 1 モル（または 1 個）追加したときのギブス自由エネルギー G の増分として定義される。多成分系では、成分 i の化学ポテンシャルは

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,\, p,\, N_{j \neq i}} \tag{81}$$

である。つまり、温度 T と圧力 p を一定に保ったまま、成分 i のモル数 N_i をわずかに増やしたとき、G がどれだけ増えるかを表す量が μ_i である。

物理的意味としては次のように理解できる。

- 粒子の「逃げやすさ」：化学ポテンシャルが高い相（または領域）ほど、そこにいる粒子は他へ移りやすい。相平衡では、各成分の化学ポテンシャルが全相で等しくなる（$\mu_A^{左} = \mu_A^{右}$ など）。
- 拡散の向き：粒子は化学ポテンシャルが高い方から低い方へ流れる。問 3 で異種気体を混合するとエントロピーが増大するが、その過程では各成分の化学ポテンシャルが「純粋なとき」より下がり、混合が進む方向と一致する。
- 開放系の熱力学：T, p 一定で粒子の出入りがあるとき、平衡条件は $dG = -S\,dT + V\,dp + \sum_i \mu_i\,dN_i = 0$ より、各 μ_i の釣り合いで決まる。

化学ポテンシャルはどのようにして求まるか

1. 定義から求める：ギブス自由エネルギー $G(T, p, N_A, N_B, \ldots)$ が与えられていれば、$\mu_A = (\partial G/\partial N_A)_{T,p,N_B}$ を計算すればよい。
2. 理想気体（単一成分）：1 モルあたりのギブス自由エネルギーは $g = u - Ts + pv$ であり、理想気体では u は T のみ、$pv = RT$、エントロピーは $s = s^0(T) + R\ln(p^0/p)$ のような形で書ける。これらをまとめると、モル化学ポテンシャルは $\mu = \mu^0(T) + RT\ln(p/p^0)$ となる（$\mu^0(T)$ は標準圧力 p^0 における化学ポテンシャルで、T のみの関数）。
3. 理想気体混合物：各成分は他成分と相互作用しないとみなすと、成分 A の化学ポテンシャルは、**A** だけが分圧 p_A で占めているときの単一成分の化学ポテンシャルと同じ形で書ける。すなわち
$$\mu_A = \mu_A^0(T) + RT\ln\frac{p_A}{p^0}. \tag{82}$$
ここで p_A は成分 A の分圧（ダルトンの分圧の法則：$p_A = x_A p$、$x_A = N_A/(N_A+N_B)$）である。この式が「どう求まるか」の答である：理想気体では G を N_A, N_B, T, p で表し、$(\partial G/\partial N_A)_{T,p,N_B}$ を計算すると、上記の形に帰着する。あるいは、統計力学では大分配関数から μ を導入し、理想気体の分配関数から同じ $\mu_A = \mu_A^0(T) + RT\ln(p_A/p^0)$ が導かれる。

本問での終状態の μ_A　問 3 の終状態では、異種の気体 A と B が混合し、体積 V、温度 T、全圧 $p = (N_A+N_B)RT/V$ である。気体 A の分圧はダルトンの分圧の法則より $p_A = N_A RT/V = p \cdot N_A/(N_A+N_B) = x_A p$（$x_A = N_A/(N_A+N_B)$ はモル分率）。したがって理想気体の化学ポテンシャルの式に代入して
$$\mu_A = \mu_A^0(T) + RT\ln\frac{p_A}{p^0} = \mu_A^0(T) + RT\ln\frac{N_A RT}{Vp^0}. \tag{83}$$
V を用いずに表すなら $p_A = x_A p$ なので
$$\boxed{\mu_A = \mu_A^0(T) + RT\ln\frac{x_A p}{p^0}}. \tag{84}$$

化学ポテンシャルの物理的意味（本問の文脈）　$\mu_A = \mu_A^0(T) + RT\ln(p_A/p^0)$ より、分圧 p_A が高いほど μ_A は大きい。混合後の終状態では、気体 A は全圧 p のうち分圧 $p_A = x_A p$ で存在する。$x_A < 1$ なので $p_A < p$ であり、純粋な **A** だけが圧力 p で存在するときより、混合状態では μ_A は低くなる。これは「混合によって A の化学ポテンシャルが下がり、拡散・混合が進む」という直感と一致する。また、相平衡（例えば液体と気体の平衡）では、同じ成分の化学ポテンシャルが両相で等しくなるので、μ_A を求めることは平衡論でも重要である。

2024 問題II: 左右に仕切られた容器（透熱壁）

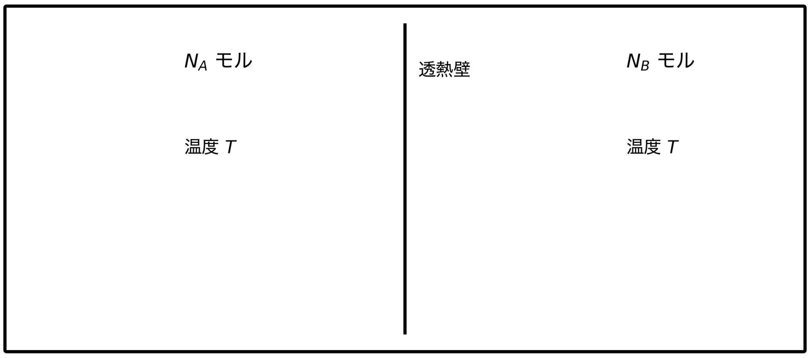

図 16　問題 II の設定：透熱壁で仕切られた容器。左 N_A モル、右 N_B モル。

3　問題 III：変な気体（類題：2023 年度 問題 II；演習 6-I, 演習 4-III）

3.1　問題

体積 V の中に、ある気体が入っている。この系のエントロピーが $S(T,V)=\sigma T^3 V$ で与えられるとする（σ は正の定数)。以下の問に答えよ。

1. この系の内部エネルギー $E(T,V)$ を、σ, T, V を用いて表わせ。ただし $E(T=0,V)=0$ とする。
2. この系の圧力 $p(T,V)$ を、σ, T, V を用いて表わせ。
3. この気体が温度 T の熱源と接して熱平衡にあり、体積 V は一定とする。このときの揺らぎの分散 $\langle\delta E^2\rangle$ を、ボルツマン定数 k_B、σ、T、V を用いて表わせ。ここで $\delta E=E-\langle E\rangle$ である。

ヒント：定積比熱は $C_V=(\partial E/\partial T)_V=T(\partial S/\partial T)_V$ とも書ける。S を T,V の関数とみなすと $T\,dS=C_V\,dT+\big((\partial E/\partial V)_T+p\big)\,dV$ と書ける。

3.2　解答

【類題】2023 年度 問題 II と同一内容です。演習問題解説では演習 6-I（熱力学の関係式)、演習 4-III（内部エネルギーの方程式）が関連します。

■なぜこのように解くか（問 1・問 2）　問 1 ではエントロピー $S(T,V)$ が与えられているので、熱力学の関係 $C_V=T(\partial S/\partial T)_V$（体積一定での定積比熱）から C_V を求め、$E(T=0,V)=0$ のもとで $E=\int_0^T C_V\,dT'$ で内部エネルギーを求める。問 2 では $T\,dS=dE+p\,dV$ を T 一定で dV の係数比較し、$(\partial S/\partial V)_T$ と $(\partial E/\partial V)_T$ から p を導く。

■熱力学の基本関係式とは（導出と直感的な理解）　問 2 で用いる $T\,dS = dE + p\,dV$（内部エネルギーを E で書いているが U と同じ）は熱力学の基本関係式である。どのようにして得られるか、また直感的にどう理解すればよいかをまとめる。

どのようにして求まるか（導出）

1. 熱力学第一法則：系が受け取る熱を δQ、系が外界にする仕事を δW とすると、内部エネルギー U の変化は $dU = \delta Q - \delta W$ である。体積変化のみで仕事が $p\,dV$ のとき（準静的な圧力仕事）は $dU = \delta Q - p\,dV$。
2. エントロピーと可逆熱：熱力学第二法則により、可逆過程では熱のやりとりは $\delta Q_{\rm rev} = T\,dS$ と書ける（クラウジウスの等式）。ここで S は状態量であるエントロピー、T は絶対温度である。
3. **2** つを組み合わせる：可逆過程を考えると $\delta Q = T\,dS$ なので、第一法則 $dU = \delta Q - p\,dV$ に代入して
$$dU = T\,dS - p\,dV \quad \Longleftrightarrow \quad T\,dS = dU + p\,dV. \tag{85}$$
これが熱力学の基本関係式（単純な閉じた系、体積仕事のみの場合）である。U, S, V はすべて状態量なので、この式は「状態の微小変化どうしの関係」を表しており、可逆過程に限らず成り立つ。

直感的にどう理解するか

- 「熱」をエントロピーで書き直した第一法則：$T\,dS = dU + p\,dV$ は「系に流入する可逆熱 $T\,dS$ が、内部エネルギーの増加 dU と、系が外界にする仕事 $p\,dV$ に使われる」と読める。つまり第一法則「エネルギー保存」を、熱 δQ の代わりに $T\,dS$ で表した形である。
- なぜ dS を使うか：熱 δQ は経路に依存するが、エントロピー S は状態量なので、$dU = T\,dS - p\,dV$ は「U の変化は S と V の変化だけで一意に決まる」という形になっており、偏微分や積分がしやすい。この式から $(\partial U/\partial S)_V = T$、$(\partial U/\partial V)_S = -p$ などが得られ、温度や圧力が $U(S,V)$ の微分として定義される。
- 各項の意味：$T\,dS$ は「温度 $\times$ エントロピー変化」＝可逆に加えた熱の量。dU は内部エネルギー（分子の運動エネルギーや位置エネルギーなど）の増加。$p\,dV$ は系がピストンなどを押して外界にした仕事。したがって「加えた熱のうち、一部は内部に蓄えられ、残りは仕事として外に出る」という日常的なイメージと対応する。
- 定積・定温での読み方：体積一定（$dV = 0$）なら $T\,dS = dU$ なので、熱はすべて内部エネルギーに。温度一定なら dU と $p\,dV$ の関係が $(\partial U/\partial V)_T$ などとして現れ、問 2 ではこの T 一定のときの係数比較で p を求めている。

■問 1：$E(T,V)$　ヒントの $C_V = T(\partial S/\partial T)_V$ を用いる。$S = \sigma T^3 V$ より $(\partial S/\partial T)_V = 3\sigma T^2 V$ なので $C_V = T\cdot 3\sigma T^2 V = 3\sigma T^3 V$。体積一定で $E(T=0,V) = 0$ として $E(T,V) = \int_0^T C_V(T',V)\,dT'$ を計算すると
$$\boxed{E(T,V) = \frac{3}{4}\sigma T^4 V}. \tag{86}$$

■問 2：$p(T,V)$　熱力学の基本関係式 $T\,dS = dE + p\,dV$ で T 一定とすると $T(\partial S/\partial V)_T = (\partial E/\partial V)_T + p$。$(\partial S/\partial V)_T = \sigma T^3$、$(\partial E/\partial V)_T = (3/4)\sigma T^4$ を代入して $T \cdot \sigma T^3 = (3/4)\sigma T^4 + p$、したがって

$$\boxed{p(T,V) = \frac{1}{4}\sigma T^4}. \tag{87}$$

(p は V に依存しない。)

■問 3：$\langle \delta E^2 \rangle$　問題文の「温度 T の熱源と接して熱平衡にあり」からカノニカル分布が適用される（用語集参照）。カノニカル分布では、系のエネルギーの分散は $\langle \delta E^2 \rangle = k_B T^2 C_V$ で与えられる（C_V は定積比熱。なぜこの公式でよいかは 2023 年度 問題 II 問 3・本試験問題 III 問 6 を参照）。問 1 で $C_V = 3\sigma T^3 V$ を求めているので、これを代入して

$$\boxed{\langle \delta E^2 \rangle = 3\sigma k_B T^5 V}. \tag{88}$$

詳細な導出・物理的考察は 2023 年度 問題 II（本冊）を参照してください。図は図 9（2023 年度 問題 II）を参照。

4　問題 IV：N 個の独立な調和振動子（類題：2023 年度 問題 III；演習 7-III）

4.1　問題

N 個の独立な調和振動子を量子的に扱う。i 番目の振動子のエネルギーは $E_i = \hbar\omega m_i$（$m_i = 0, 1, 2, \ldots$）とし、ω は振動子の角振動数である。この系が温度 T の大きな熱源と接しているとき、系が量子状態 i にある確率は分配関数 Z_N を用いて $P(i) = e^{-\beta E_i}/Z_N$ で与えられる。ここで $\beta = 1/(k_B T)$ である。状態 i は量子数の組 $(m_1, \ldots, m_N)$ で指定され、全エネルギーは $E_i = \hbar\omega(m_1 + \cdots + m_N) \equiv \hbar\omega M$、$M = m_1 + \cdots + m_N$ とする。

1. $N = 1$ のとき Z_1 を計算せよ。
2. $N = 1$ のときエネルギーの平均値 $\langle E \rangle$ を計算せよ。
3. Z_N を計算せよ。
4. Z_N を用いてエネルギーの平均値 $\langle E \rangle$ を計算せよ。
5. $Z_N = \sum_{M=0}^{\infty} W_N(M)\, e^{-\beta\hbar\omega M}$ とする。$W_N(M)$ を N と M で表せ。
6. 系がエネルギー E を取る確率は $P(E) \propto W_N(M)\, e^{-\beta E}$ であり、E^* で鋭いピークを持つ。$M \gg 1$ かつ $N \gg 1$ として、E^* を β, $\hbar\omega$, N などで表せ。必要ならスターリングの公式 $\ln N! \approx N \ln N - N$ を用いてよい。

4.2　解答

【類題】2023 年度 問題 III と同一内容です。演習問題解説では演習 7-III（調和振動子の分配関数）が類題です。

■問 1：Z_1　1 個の振動子のエネルギーは $E_m = \hbar\omega m$（$m = 0, 1, 2, \ldots$）。分配関数は $Z_1 = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega m}$ で、$|e^{-\beta\hbar\omega}| < 1$ のとき等比級数の和として

$$\boxed{Z_1 = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}}. \tag{89}$$

■問 2：$N = 1$ のときの $\langle E \rangle$　カノニカル分布では平均エネルギーは $\langle E \rangle = -\partial \ln Z / \partial\beta$ で与えられる（$\ln Z$ を β で微分すると $-\langle E \rangle$ になるため。2023 年度 問題 III 問 2 の「なぜ」を参照）。$\ln Z_1 = -\ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$ を β で微分して

$$\boxed{\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}}. \tag{90}$$

■問 3：Z_N　各振動子が独立なので、全状態の和は各振動子の分配関数の積になる：$Z_N = (Z_1)^N$。よって

$$\boxed{Z_N = \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}\right)^N}. \tag{91}$$

■問 4：Z_N を用いた $\langle E \rangle$　$\langle E \rangle = -\partial \ln Z_N / \partial\beta = -N\,\partial \ln Z_1 / \partial\beta$ より、問 2 の結果を N 倍して

$$\boxed{\langle E \rangle = N\,\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}}. \tag{92}$$

■問 5：$W_N(M)$　$W_N(M)$ は「全エネルギーが $E = \hbar\omega M$ であるような状態の数」である。$M = m_1 + \cdots + m_N$ を満たす非負整数の組 $(m_1, \ldots, m_N)$ の個数は、M 個のボールを N 個の箱に分ける重複組合せに等しく、

$$\boxed{W_N(M) = \frac{(M + N - 1)!}{(N - 1)!\,M!}}. \tag{93}$$

■問 6：最確エネルギー E^*　系がエネルギー $E = \hbar\omega M$ を取る確率は $P(E) \propto W_N(M)\,e^{-\beta E}$（状態数 $W_N(M)$ とボルツマン因子の積）なので、これが最大になる M を求める。P の最大は $\ln P$ の最大と同じだから、$\ln P$ を M で微分して 0 とおく：$\partial[\ln W_N(M) - \beta\hbar\omega M]/\partial M = 0$。$M \gg 1$, $N \gg 1$ でスターリングの公式 $\ln n! \approx n \ln n - n$ を用いると $\partial \ln W_N(M)/\partial M \approx \ln((M + N)/M)$ となる（2023 年度 問題 III 問 6 の導出参照）。したがって $\ln \frac{M+N}{M} = \beta\hbar\omega$ より $1 + N/M = e^{\beta\hbar\omega}$、$M = N/(e^{\beta\hbar\omega} - 1)$。よって

$$\boxed{E^* = \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}}. \tag{94}$$

(問 4 の $\langle E \rangle$ と一致する。$N \gg 1$ のとき $P(E)$ は E^* で鋭いピークを持つ。)

詳細な導出・物理的考察は 2023 年度 問題 III（本冊）を参照してください。図は図 12、図 11（2023 年度 問題 III）を参照。

第 IV 部

2025 年度 本試験

1　問題 I：架空の気体（類題：演習 5-I, 演習 6-III）

1.1　問題

ある架空の気体を考える。この気体の N モルのエントロピーは、内部エネルギー U と体積 V の関数として以下で与えられるとする（R は気体定数、S_0 は定数）：

$$S(U,V) = NR\ln\left[\left(\frac{U}{N}\right)^3\left(\frac{V}{N}\right)^2\right] + NS_0. \tag{95}$$

以下の問に答えよ。

1. 系の温度 T を内部エネルギー U を用いて表せ。
2. 断熱自由膨張により、系が (T,V) から (T',V') へ変化したとする（$V < V'$）。T' を T, V, V', R, N のいずれかの記号を用いて表せ。
3. この後、系を準静的断熱過程により (T',V') から (T'',V) ともとの体積 V まで圧縮する。一連の操作における、初期状態 (T,V) と終状態 (T'',V) のエントロピー変化を、T, V, V', R, N のいずれかの記号を用いて表せ。

1.2　解答

■この問題のポイント　この問題では、エントロピーが $S(U,V)$ の形で与えられている。温度は $1/T = (\partial S/\partial U)_V$ で定義されるので、S を U で微分すれば T が求まる。問 2・問 3 は断熱自由膨張と準静的断熱圧縮の組み合わせで、2024 年度問題 I と同様に、$T' = T$（断熱自由膨張で温度不変）が成り立つ。本問の $S(U,V)$ では $\Delta S = 2NR\ln(V'/V)$ となる。

■解き方の流れ

1. 問 1：$1/T = (\partial S/\partial U)_V$ から $S(U,V)$ を U で微分して T を求める。
2. 問 2：断熱自由膨張では $\Delta U = 0$ なので $T' = T$。
3. 問 3：準静的断熱では S 一定。T'' を断熱関係式で求め、$\Delta S = S_\mathrm{f} - S_\mathrm{i}$ を計算する。

■用語の説明

- 断熱自由膨張：外界と熱・仕事のやりとりがない条件下で気体が膨張する過程。非準静的で不可逆。$\Delta U = 0$ なので $T' = T$。
- 準静的断熱過程：断熱しながら無限にゆっくり変化させる過程。可逆とみなせ、この間エントロピー S は一定。

■問 1：温度 T を U で表す　熱力学の関係式 $1/T = (\partial S/\partial U)_V$ を用いる。S は $S = NR\ln[(U/N)^3(V/N)^2] + NS_0$ であり、

$$\ln[(U/N)^3(V/N)^2] = 3\ln(U/N) + 2\ln(V/N)$$

なので、U で偏微分すると $\frac{\partial}{\partial U}\ln(U/N) = \frac{1}{U}$。よって

$$\frac{\partial S}{\partial U} = NR \cdot 3 \cdot \frac{1}{U} = \frac{3NR}{U}. \tag{96}$$

（N モル全体の S を U で微分しているので、N が残る。U は全内部エネルギーである。）したがって

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{3NR}{U} \quad \Rightarrow \quad \boxed{T = \frac{U}{3NR}}. \tag{97}$$

（この気体では $U \propto T$ であり、$U = 3NRT$ なので $c = 3$ の理想気体に相当する。）

■なぜ $1/T = \partial S/\partial U$ か（原理的な説明）　熱力学では、温度 T はエントロピー S を内部エネルギー U で偏微分したときの逆数として定義される：$1/T = (\partial S/\partial U)_V$。体積一定のとき、$dU = T\,dS$ なので、U を増やすには熱を加える必要があり、その「熱の入りやすさ」の逆が T である。$S = NR\ln[(U/N)^3(V/N)^2] + NS_0$ を U で微分すると $\partial S/\partial U = 3NR/U$ となり、$1/T = 3NR/U$、すなわち $T = U/(3NR)$ が得られる。$U = 3NRT$ なので、この架空の気体は $c = 3$ の理想気体に相当する U-T 関係を持つ。

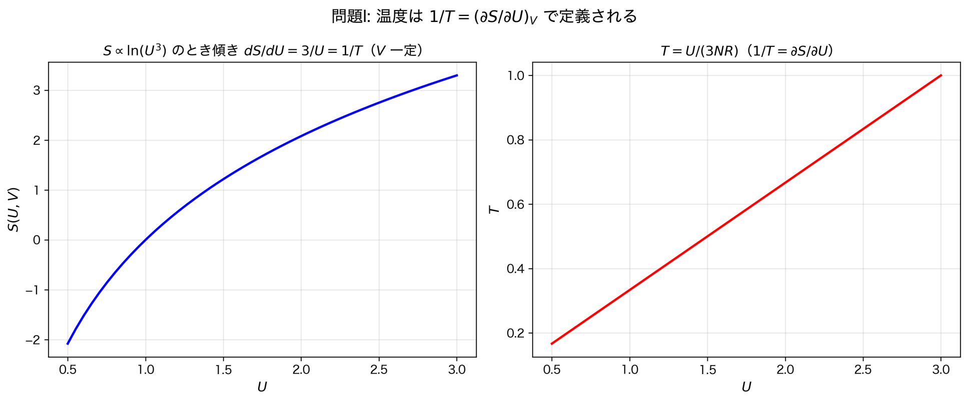

図 17　問題 I：$1/T = (\partial S/\partial U)_V$ の意味。$S(U,V)$ の U による傾きの逆数が温度である。

■問 2：断熱自由膨張後の温度 T'　断熱自由膨張では $\Delta U = 0$ なので $U' = U$。$T = U/(3NR)$ より T は U のみに依存するので、$U' = U$ なら $T' = T$。したがって

$$\boxed{T' = T}. \tag{98}$$

■問 3：一連の操作のエントロピー変化　準静的断熱過程 $(T', V') \to (T'', V)$ ではエントロピーは一定なので $dS = 0$。$S(U,V) = NR\ln[(U/N)^3(V/N)^2] + NS_0$ において、S が一定なら対数の中身 $(U/N)^3(V/N)^2$ が一定でなければならない。N は定数なので、これは $U^3V^2 = \mathrm{const}$ と同値である（断熱可逆過程の関係式）。

次に、この関係式を温度 T で表す。問 1 で求めた $U = 3NRT$ を $U^3V^2 = \mathrm{const}$ に代入すると

$$(3NRT)^3V^2 = \mathrm{const}. \tag{99}$$

$(3NR)^3$ は定数なので、両辺を $(3NR)^3$ で割ると $T^3V^2 = \mathrm{const}$ が得られる。この関係式を状態 (T', V') と (T'', V) に適用すると $(T')^3(V')^2 = (T'')^3V^2$。問 2 より $T' = T$ なので

$$T'' = T\left(\frac{V'}{V}\right)^{2/3}. \tag{100}$$

エントロピー変化は、初期 $S_\mathrm{i} = NR\ln[(U/N)^3(V/N)^2] + NS_0$、
終状態 $S_\mathrm{f} = NR\ln[(U''/N)^3(V/N)^2] + NS_0$ である。$U'' = 3NRT''$ なので

$$\Delta S = S_\mathrm{f} - S_\mathrm{i} = NR\ln\frac{(U''/N)^3}{(U/N)^3} = NR\cdot 3\ln\frac{T''}{T} = 3NR\ln\frac{T''}{T}. \tag{101}$$

$T''/T = (V'/V)^{2/3}$ を代入して

$$\Delta S = 3NR\cdot\frac{2}{3}\ln\frac{V'}{V} = 2NR\ln\frac{V'}{V}. \tag{102}$$

よって

$$\boxed{\Delta S = 2NR\ln\frac{V'}{V}}. \tag{103}$$

($V' > V$ なので $\Delta S > 0$。断熱自由膨張は不可逆過程である。)

■なぜ一連の操作で $\Delta S = 2NR\ln(V'/V)$ か(物理的考察) 問 2 より断熱自由膨張では $T' = T$ なので内部エネルギーは不変。準静的断熱過程 $(T', V') \to (T'', V)$ ではエントロピーは一定なので、全体のエントロピー増加は断熱自由膨張の段階だけで生じる。$S(U, V) = NR\ln[(U/N)^3(V/N)^2] + NS_0$ の形から、体積 V から V' に不可逆に膨張したときのエントロピー増加は $NR\cdot 2\ln(V'/V) = 2NR\ln(V'/V)$ である(U 一定で V のみ変化)。2024 年度問題 I と同様に、気体がより広い体積に広がったことによる「配置の無秩序さ」の増加がエントロピー増大の原因である。

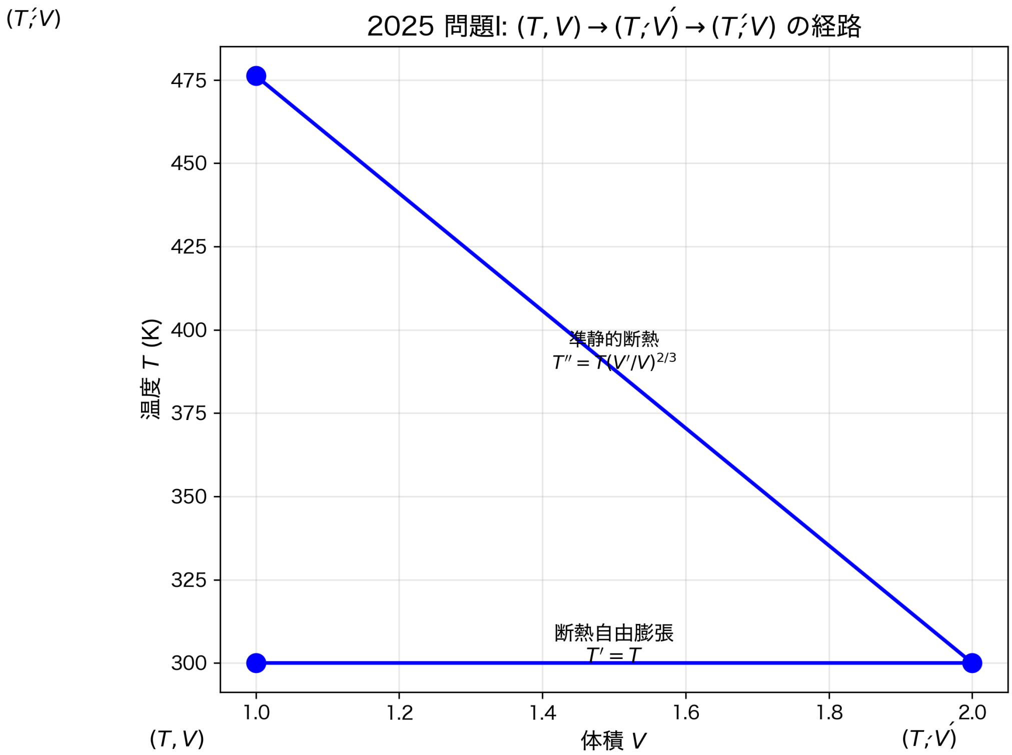

図 18　問題 I の過程：$(T,V) \to (T',V')$（断熱自由膨張、$T' = T$）、$(T',V') \to (T'',V)$（準静的断熱圧縮）。本問では $T'' = T(V'/V)^{2/3}$、$\Delta S = 2NR\ln(V'/V)$。

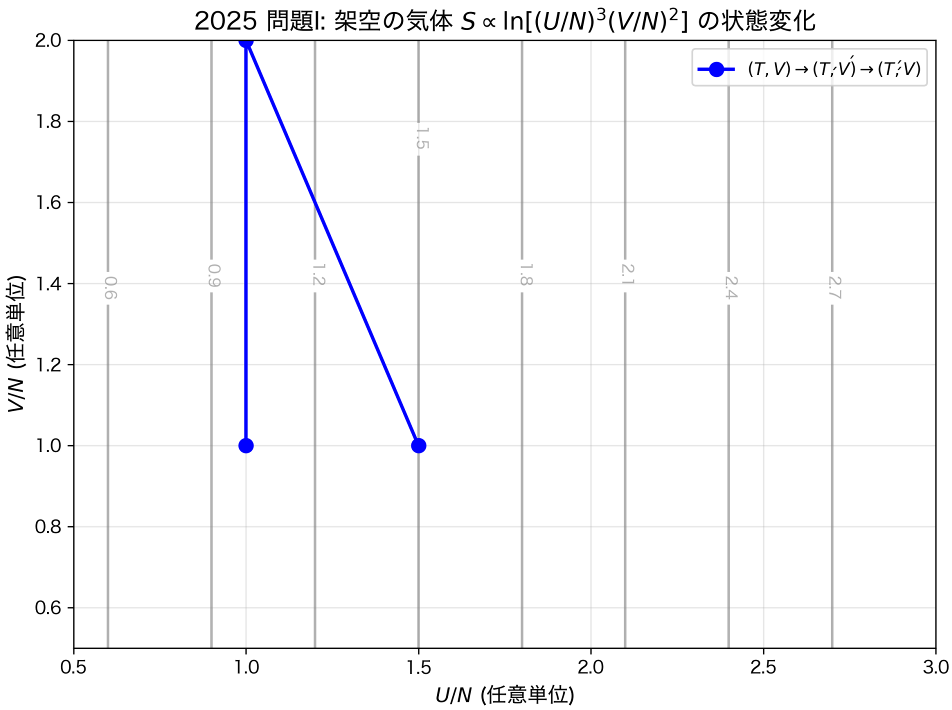

図 19　問題 I：架空の気体の $S(U,V) = NR\ln[(U/N)^3(V/N)^2] + NS_0$ と状態変化の経路。断熱自由膨張で $\Delta S = 2NR\ln(V'/V)$。

2　問題 II：2 種類の理想気体（類題：2023 年度 問題 I；演習 3-II, 演習 5-III–IV）

2.1　問題

右図のように、容器が壁で左右に仕切られており、左には温度 T_L の理想気体 A が 1 モル、右には温度 T_R の理想気体 B が 2 モル入っている。左右の部屋の体積はそれぞれ V_L, V_R とする。仕切り壁は断熱壁であり、$T_L \neq T_R$ とする。容器全体は外界から孤立している。

体積 V の容器に入った N モルの理想気体のエントロピーは、内部エネルギー U と体積 V の関数として

$$S(U,V) = NR\ln\left[\left(\frac{U}{N}\right)^c\left(\frac{V}{N}\right)\right] + NS_0 \tag{104}$$

で与えられる（R は気体定数、c は物質に依存する定数、S_0 は定数)。理想気体 A の c は $c_A = 3$、理想気体 B の c は $c_B = 3/2$ とする。以下の問に答えよ。

1. 左右を隔てる断熱壁を（気体の移動がないように）透熱壁に置き換えた。十分に時間が経過したあと、左右の気体の温度は等しくなった。この終状態の温度 T を求めよ。
2. 問 1 の終状態における、容器全体のエントロピーは、初期状態におけるそれと比べてどれだけ変化したか。R, T_L, T_R, V_L, V_R, S_0 のいずれかの記号を用いて示せ。
3. 問 2 で計算した全エントロピー変化が正であることを証明せよ。
4. 同じ初期状態から出発して、最終的に温度が等しくなるような操作を考える。問 1 の操作だけではない。操作の途中で、外部から仕切り壁を左右に動かすことができるようにしたり、仕切り壁を断熱壁から透熱壁に交換する（あるいはその逆）ことを自在にできるようにすれば、操作次第で、終状態の温度を問 1 の T より低くもできるし、高くもできる。ただし、終状態の左右の部屋の体積 V_L と V_R は初期状態と同じであり、また操作を通して左右の部屋の間で気体の移動もできないものとする。この操作で達成することができる最低温度 T_{min} を求めよ。

2.2　解答

■この問題のポイント　左右に異なる種類の理想気体（A と B）が入っており、仕切りは断熱壁なので初期は $T_L \neq T_R$ でもよい。透熱壁に替えると熱が流れ、両室の温度が等しくなる。孤立系なので全内部エネルギーは保存し、$c_A N_A = 3$、$c_B N_B = 3$ で両室の熱容量が等しいため、終温度は $T = (T_L + T_R)/2$ となる。問 2 ではそのときのエントロピー変化を求める。

■解き方の流れ

1. 問 1：$U_{\mathrm{initial}} = c_A N_A R T_L + c_B N_B R T_R$、$U_{\mathrm{final}} = (c_A N_A + c_B N_B) R T$。$U_{\mathrm{initial}} = U_{\mathrm{final}}$ から T を求める。
2. 問 2：初期と終状態の各室のエントロピーを $S(U,V)$ の式で書き、合計の差をとる。
3. 問 3：問 2 の $\Delta S = 3R\ln[(T_L + T_R)^2/(4T_L T_R)]$ について、相加・相乗平均の不等式 $(T_L + T_R)^2 \geq 4T_L T_R$（等号は $T_L = T_R$ のときのみ）を用いて $\Delta S > 0$ を示す。

4. 問 4：可逆操作では $S_{\mathrm{f}}(T) \geq S_{\mathrm{i}}$ が成り立つ。等号を満たす最小の T が $T_{\min}$ であり、$S_{\mathrm{f}} - S_{\mathrm{i}} = 3R\ln(T^2/(T_L T_R)) = 0$ から $T_{\min} = \sqrt{T_L T_R}$ を導く。

■記号の整理　左室：気体 A、$N_A = 1$ モル、$c_A = 3$、初期温度 T_L、体積 V_L。右室：気体 B、$N_B = 2$ モル、$c_B = 3/2$、初期温度 T_R、体積 V_R。内部エネルギーは $U = cNRT$ で与えられる（理想気体）。$c_A N_A = 3$、$c_B N_B = 3$ なので、両室の熱容量（cNR）は等しい。

■問 1：終状態の温度 T　孤立系なので全内部エネルギーは保存する。初期の全内部エネルギーは

$$U_{\text{initial}} = c_A N_A R T_L + c_B N_B R T_R = 3\cdot 1\cdot R\cdot T_L + \frac{3}{2}\cdot 2\cdot R\cdot T_R = 3RT_L + 3RT_R = 3R(T_L + T_R). \tag{105}$$

終状態では左室の温度は T、右室の温度も T なので

$$U_{\text{final}} = c_A N_A RT + c_B N_B RT = 3RT + 3RT = 6RT. \tag{106}$$

$U_{\text{initial}} = U_{\text{final}}$ より $3R(T_L + T_R) = 6RT$、したがって

$$\boxed{T = \frac{T_L + T_R}{2}}. \tag{107}$$

■なぜこの温度になるか（原理的な説明）　透熱壁に替えると、高温の左室（T_L）から低温の右室（T_R）へ熱が流れる。孤立系なので全内部エネルギーは保存する。左室の内部エネルギーは $U_A = c_A N_A RT = 3RT$（$N_A = 1$, $c_A = 3$）、右室は $U_B = c_B N_B RT = 3RT$（$N_B = 2$, $c_B = 3/2$）なので、終状態では両室とも $3RT$ ずつ持つ。初期の全内部エネルギーは $3RT_L + 3RT_R = 3R(T_L + T_R)$ なので、保存則 $6RT = 3R(T_L + T_R)$ より $T = (T_L + T_R)/2$ である。両室の熱容量が等しい（$c_A N_A = c_B N_B = 3$）ため、単純な算術平均になる。熱容量が異なる場合は加重平均 $T = (c_A N_A T_L + c_B N_B T_R)/(c_A N_A + c_B N_B)$ となる（2023 再問題 I と同様）。

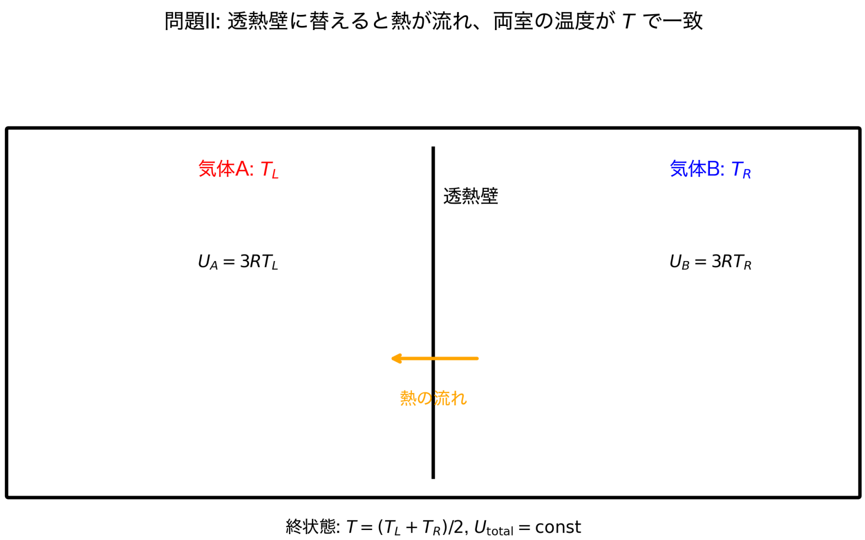

図 20　問題 II：透熱壁を通して熱が流れ、全内部エネルギー保存から終状態の温度 T が決まる。

■問 2：エントロピー変化　与えられた $S(U,V) = NR\ln[(U/N)^c(V/N)] + NS_0$ に、各室の $U = cNRT$ を代入してエントロピーを求める。初期状態の左室は $U_L = c_A N_A RT_L = 3RT_L$（$N_A = 1$, $c_A = 3$）なので

$$S_L^{\mathrm{i}} = R\ln[(3RT_L)^3 V_L] + S_0. \tag{108}$$

右室は $U_R = c_B N_B RT_R = 3RT_R$、$N_B = 2$ なので $U_R/N_B = 3RT_R/2$。$S(U,V) = NR\ln[(U/N)^c(V/N)] + NS_0$ に代入して $(U_R/N_B)^{c_B} = (3RT_R/2)^{3/2}$、$V_R/N_B = V_R/2$ より

$$S_R^{\mathrm{i}} = 2R\ln\left[\left(\frac{3RT_R}{2}\right)^{3/2}\frac{V_R}{2}\right] + 2S_0. \tag{109}$$

終状態では左室：温度 T、体積 V_L、$U_L' = 3RT$。右室：温度 T、体積 V_R、$U_R' = 3RT$。したがって

$$S_L^{\mathrm{f}} = R\ln[(3RT)^3 V_L] + S_0, \quad S_R^{\mathrm{f}} = 2R\ln\left[\left(\frac{3RT}{2}\right)^{3/2}\frac{V_R}{2}\right] + 2S_0. \tag{110}$$

エントロピー変化は

$$\begin{aligned}\Delta S &= (S_L^{\mathrm{f}} - S_L^{\mathrm{i}}) + (S_R^{\mathrm{f}} - S_R^{\mathrm{i}}) \\ &= R\ln\frac{(3RT)^3}{(3RT_L)^3} + 2R\ln\frac{(3RT/2)^{3/2}}{(3RT_R/2)^{3/2}} = 3R\ln\frac{T}{T_L} + 3R\ln\frac{T}{T_R} = 3R\ln\frac{T^2}{T_L T_R}.\end{aligned} \tag{111}$$

$T = (T_L + T_R)/2$ を代入して

$$\boxed{\Delta S = 3R\ln\frac{T^2}{T_L T_R} = 3R\ln\frac{(T_L + T_R)^2}{4T_L T_R}}. \tag{112}$$

($T_L \neq T_R$ のとき $(T_L + T_R)^2 > 4T_L T_R$ なので $\Delta S > 0$。熱が高温から低温に流れる不可逆過程である。)

■なぜ $\Delta S > 0$ か（物理的考察）　$T = (T_L + T_R)/2$ のとき、左室では $T_L \to T$、右室では $T_R \to T$ と変化する。$T_L > T_R$ とすると、左室は熱を失いエントロピーが減り、右室は熱を得てエントロピーが増える。熱力学第二法則により、不可逆過程（熱が高温から低温へ流れる）では全エントロピーは増大するので、右室の増加が左室の減少を上回り $\Delta S > 0$ となる。式 $(T_L + T_R)^2 \geq 4T_L T_R$（等号は $T_L = T_R$ のとき）から、$T_L \neq T_R$ なら $\Delta S = 3R\ln[(T_L + T_R)^2/(4T_L T_R)] > 0$ である。

■問 3：$\Delta S > 0$ の証明　問 2 で得た全エントロピー変化は

$$\Delta S = 3R\ln\frac{(T_L + T_R)^2}{4T_L T_R}. \tag{113}$$

$\Delta S > 0$ であるためには、対数の中身が 1 より大きければよい。すなわち $(T_L + T_R)^2/(4T_L T_R) > 1$、つまり $(T_L + T_R)^2 > 4T_L T_R$ を示せばよい。

ステップ **1**：左辺と右辺の差を計算する。

$$(T_L + T_R)^2 - 4T_L T_R = T_L^2 + 2T_L T_R + T_R^2 - 4T_L T_R = T_L^2 - 2T_L T_R + T_R^2 = (T_L - T_R)^2. \tag{114}$$

$(T_L - T_R)^2$ は T_L, T_R が実数である限り常に 0 以上である。

ステップ **2**：等号が成り立つ条件を確認する。$(T_L - T_R)^2 = 0$ のとき、かつそのときに限り $T_L = T_R$ である。問題の仮定で $T_L \neq T_R$ としているので、$(T_L - T_R)^2 > 0$ である。

ステップ **3**：したがって $(T_L + T_R)^2 - 4T_LT_R > 0$、すなわち $(T_L + T_R)^2 > 4T_LT_R$ が成り立つ。$T_L, T_R > 0$ なので $4T_LT_R > 0$ であり、

$$\frac{(T_L + T_R)^2}{4T_LT_R} > 1 \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{(T_L + T_R)^2}{4T_LT_R} > 0. \tag{115}$$

$R > 0$ なので

$$\boxed{\Delta S = 3R \ln \frac{(T_L + T_R)^2}{4T_LT_R} > 0}. \tag{116}$$

以上で、問 2 で計算した全エントロピー変化が正であることが証明された。

■問 3 の補足（相加・相乗平均との関係） 不等式 $(T_L + T_R)^2 \geq 4T_LT_R$ は、正の数 T_L, T_R についての相加・相乗平均の不等式 $\frac{T_L+T_R}{2} \geq \sqrt{T_LT_R}$（等号は $T_L = T_R$ のときのみ）の両辺を 2 乗したものである。問 1 の終温度 $T = (T_L + T_R)/2$ は算術平均であり、$\sqrt{T_LT_R}$ は幾何平均である。$T_L \neq T_R$ のとき算術平均は幾何平均より大きいので、$(T_L + T_R)/2 > \sqrt{T_LT_R}$ となり、$(T_L + T_R)^2 > 4T_LT_R$ が従う。

■問 4：達成できる最低温度 $T_{\min}$ 操作の制約は次の通りである：終状態の左右の体積は V_L, V_R のまま（初期と同じ）、左右の部屋の間で気体の移動はない。仕切り壁を動かしたり断熱・透熱を切り替えたりできるので、可逆操作を組み合わせて、終状態で両室の温度を同じ T に揃えることができる。

熱力学第二法則より、可逆操作を含む過程では、系のエントロピーは減少しない。すなわち、終状態のエントロピー $S_{\mathrm{f}}(T)$ は初期状態のエントロピー S_{i} 以上でなければならない：

$$S_{\mathrm{f}}(T) \geq S_{\mathrm{i}}. \tag{117}$$

終状態では左室が (T, V_L)、右室が (T, V_R) なので、問 2 と同様の $S(U, V)$ の式を用いると、両室のエントロピー合計 $S_{\mathrm{f}}(T)$ は T の増加関数である（T が大きいほど S_{f} は大きい）。したがって、$S_{\mathrm{f}}(T) \geq S_{\mathrm{i}}$ を満たす最小の T が、達成可能な最低温度 $T_{\min}$ である。そのときは等号 $S_{\mathrm{f}}(T_{\min}) = S_{\mathrm{i}}$ が成り立ち、可逆過程で実現できる。

問 2 で求めたエントロピー変化の式を、終状態の温度を T として書くと

$$S_{\mathrm{f}}(T) - S_{\mathrm{i}} = 3R \ln \frac{T}{T_L} + 3R \ln \frac{T}{T_R} = 3R \ln \frac{T^2}{T_LT_R}. \tag{118}$$

（左室：$N_A = 1,\ c_A = 3$ より $R \ln(T/T_L)^3 = 3R \ln(T/T_L)$。右室：$N_B = 2,\ c_B = 3/2$ より $2R \cdot (3/2) \ln(T/T_R) = 3R \ln(T/T_R)$。合計で $3R \ln(T^2/(T_LT_R))$ となる。）$S_{\mathrm{f}}(T) = S_{\mathrm{i}}$ のとき

$$3R \ln \frac{T^2}{T_LT_R} = 0 \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{T^2}{T_LT_R} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{T^2}{T_LT_R} = 1. \tag{119}$$

$T > 0$ なので $T^2 = T_LT_R$、したがって $T = \sqrt{T_LT_R}$。これが $S_{\mathrm{f}} = S_{\mathrm{i}}$ を満たす唯一の正の温度であり、可逆過程で達成可能な最低温度である。よって

$$\boxed{T_{\min} = \sqrt{T_LT_R}}. \tag{120}$$

（T_L と T_R の幾何平均である。問 1 の $T = (T_L + T_R)/2$（算術平均）とは異なる。）

■なぜ幾何平均が最低温度か（原理的な説明）　問 1 の操作（透熱壁に替えて熱平衡に達するだけ）では、孤立系なので全内部エネルギーが保存し、終温度は $T=(T_L+T_R)/2$ に一意に決まる。一方、仕切り壁を動かしたり断熱・透熱を切り替えたりする可逆操作を許すと、外界と仕事のやりとりが生じ得るが、ここでは「終状態の体積は V_L, V_R のまま」という制約だけが課されている。可逆過程ではエントロピーを増やさないので、$S_{\mathrm{f}} \geq S_{\mathrm{i}}$ の等号が成り立つような最小の T まで下げられる。その T が $T_{\min}=\sqrt{T_L T_R}$ である。相加・相乗平均の不等式より $\sqrt{T_L T_R} \leq (T_L+T_R)/2$（等号は $T_L=T_R$ のときのみ）なので、$T_{\min} \leq T$（問 1 の温度）であり、$T_L \neq T_R$ のときは $T_{\min} < T$ となる。つまり、可逆操作を駆使すれば、問 1 では到達しない「より低い終温度」を実現できる。

$T_{\min}$ を達成する操作の例：左室を断熱壁で囲い準静的断熱膨張させて冷却し、右室を準静的断熱圧縮して加熱するなど、両室のエントロピーを変えずに可逆的に温度を揃える。一方を断熱膨張・他方を断熱圧縮する組み合わせで、最終的に体積を V_L, V_R に戻したときの共通温度が $T_{\min}$ になるようにできる。

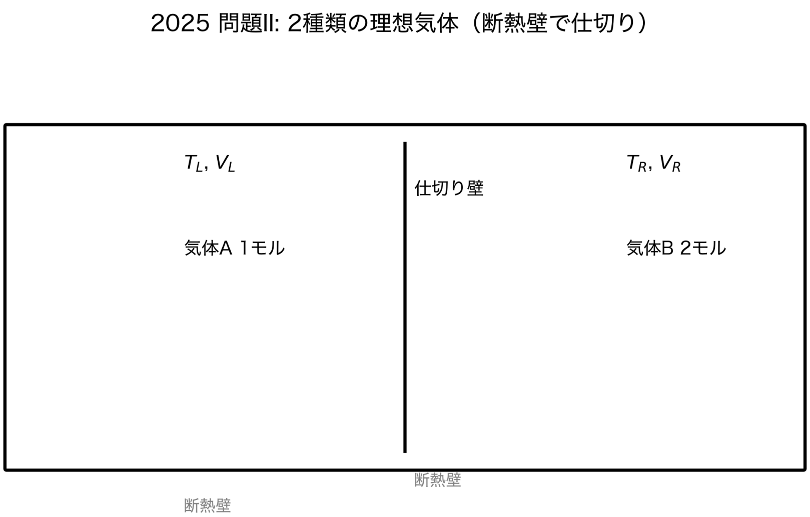

図 21　問題 II の設定：左に気体 A 1 モル（T_L, V_L）、右に気体 B 2 モル（T_R, V_R）。仕切りは断熱壁。

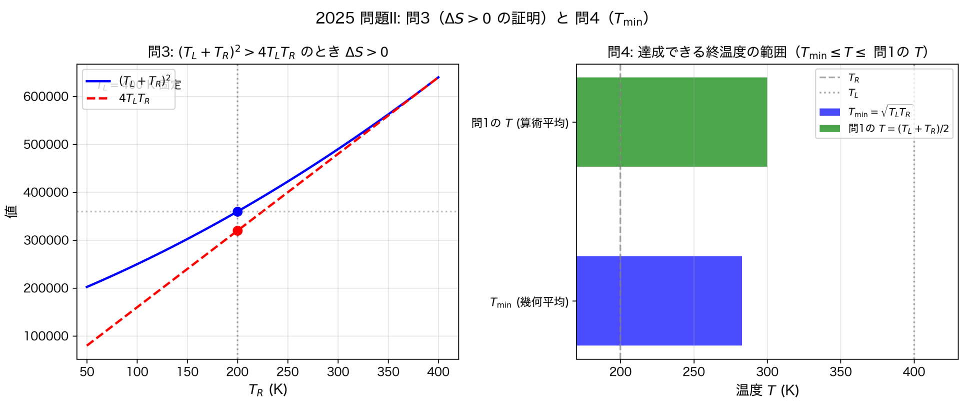

図 22　問題 II 問 3・問 4：左は $\Delta S > 0$ の証明に用いる不等式 $(T_L+T_R)^2 > 4T_L T_R$（$T_L \neq T_R$ のとき）。右は達成できる終温度の範囲。$T_{\min}=\sqrt{T_L T_R}$（幾何平均）$\leq T \leq$ 問 1 の $T=(T_L+T_R)/2$（算術平均）。

3　問題 III：変な気体（類題：2023 年度 問題 II、2024 年度 問題 III；演習 6-I, 演習 4-III）

3.1　問題

体積 V の中に、ある気体が入っている。この系のエントロピーが $S(T,V)=\sigma T^3 V$ で与えられるとする（σ は正の定数)。以下の問に答えよ。

1. この系の内部エネルギー $E(T,V)$ を、σ, T, V を用いて表わせ。ただし $E(T=0,V)=0$ とする。
2. この系の圧力 $p(T,V)$ を、σ, T, V を用いて表わせ。
3. この気体が温度 T の熱源と接して熱平衡にあり、体積 V は一定とする。このときの揺らぎの分散 $\langle \delta E^2 \rangle$ を、ボルツマン定数 k_B、σ、T、V を用いて表わせ。ここで $\delta E = E - \langle E \rangle$ である。

ヒント：定積比熱は $C_V = (\partial E/\partial T)_V = T(\partial S/\partial T)_V$ とも書ける。S を T, V の関数とみなすと $T\,dS = C_V\,dT + \big((\partial E/\partial V)_T + p\big)\,dV$ と書ける。

3.2　解答

【類題】2023 年度 問題 II、2024 年度 問題 III と同一内容です。演習問題解説では演習 6-I（熱力学の関係式)、演習 4-III（内部エネルギーの方程式）が関連します。

■この問題のポイント　エントロピーが $S(T,V)=\sigma T^3 V$ という「変な」形で与えられた気体を扱う。問 1 はヒントの $C_V = T(\partial S/\partial T)_V$ から定積比熱を求め、$E(T=0,V)=0$ として E を積分で求める。問 2 は $T\,dS = dE + p\,dV$ から圧力 p を求める。問 3 は「熱源と接触した系」なのでカノニカル分布が成り立ち、統計力学の公式 $\langle \delta E^2 \rangle = k_B T^2 C_V$ を用いる（用語集・2023 年度 問題 II 問 3 を参照)。詳細な導出・図は 2023 年度 問題 II を参照。

■なぜこのように解くか　問 1：熱力学では体積一定のとき $dE = T\,dS$ なので $(\partial E/\partial T)_V = T(\partial S/\partial T)_V = C_V$。$S(T,V)$ を T で微分して C_V を得て、$E(T=0,V)=0$ で積分する。問 2：$T\,dS = dE + p\,dV$ で T 一定のとき $T(\partial S/\partial V)_T = (\partial E/\partial V)_T + p$ なので、S と E の V 微分から p を求める。問 3：熱源と接触しているのでカノニカル分布が適用され、エネルギーの分散は $\langle \delta E^2 \rangle = k_B T^2 C_V$ で与えられる。

■問 1：$E(T,V)$　ヒントの「定積比熱は $C_V = T(\partial S/\partial T)_V$ とも書ける」を用いる。熱力学の $T\,dS = dE + p\,dV$ で体積一定とすると $dE = T\,dS$ なので $(\partial E/\partial T)_V = T(\partial S/\partial T)_V = C_V$ となる。$S=\sigma T^3 V$ より $(\partial S/\partial T)_V = 3\sigma T^2 V$ なので $C_V = T\cdot 3\sigma T^2 V = 3\sigma T^3 V$。$E(T=0,V)=0$ として $E=\int_0^T C_V\,dT'$ より

$$\boxed{E(T,V) = \frac{3}{4}\sigma T^4 V}. \tag{121}$$

■問 2：$p(T,V)$　ヒントの $T\,dS = C_V\,dT + \big((\partial E/\partial V)_T + p\big)\,dV$ で、T 一定のとき $dT = 0$ なので $T(\partial S/\partial V)_T = (\partial E/\partial V)_T + p$ が成り立つ。$(\partial S/\partial V)_T = \sigma T^3$、$(\partial E/\partial V)_T = (3/4)\sigma T^4$ を代入して $p = \sigma T^4 - (3/4)\sigma T^4 = (1/4)\sigma T^4$。よって

$$\boxed{p(T,V) = \frac{1}{4}\sigma T^4}. \tag{122}$$

（p は V に依存しない。）

■問 3：$\langle \delta E^2 \rangle$　「温度 T の熱源と接して熱平衡にあり」とあるのでカノニカル分布が適用される（用語集「カノニカル分布」参照）。このとき系のエネルギーは熱源とのやりとりで揺らぎ、その分散は $\langle \delta E^2 \rangle = k_B T^2 C_V$ で与えられる（なぜこの公式でよいかは 2023 年度 問題 II 問 3・本試験問題 III 問 6 を参照）。問 1 で $C_V = 3\sigma T^3 V$ を求めているので、これを代入して

$$\boxed{\langle \delta E^2 \rangle = 3\sigma k_B T^5 V}. \tag{123}$$

詳細な導出・物理的考察は 2023 年度 問題 II（本冊）を参照してください。$E(T,V)$ と $p(T,V)$ の概念図は図 9（2023 年度 問題 II）を参照。

4　問題 IV：2 準位系の統計力学（カノニカルとミクロカノニカル）（類題：演習 7-I, 演習 7-III, 演習 7-IV）

4.1　問題

一般に、N 個の独立な調和振動子を量子的に扱うと、各振動子のエネルギーは $E_\ell = \varepsilon m_\ell$（$m_\ell = 0, 1, 2, \ldots$）と離散的になる。この問題では話を簡単にするため、各振動子がとり得るエネルギーを最初の **2** つ、すなわち $E_0 = 0$ と $E_1 = \varepsilon$ の **2** つの値だけに限定した特別な場合（**2** 準位系）を考える。

理論的な背景：

- 系が孤立している場合：系が量子状態 i にある確率は、全エネルギー E_{tot} で決まる状態数 $W_N(E_{\mathrm{tot}})$ を用いて $P(i) = 1/W_N(E_{\mathrm{tot}})$ で与えられる。系のエントロピーは $S = k_B \ln W_N(E)$ と表される。
- 系が温度 T の大きな熱源と接している場合：系が量子状態 i にある確率は、分配関数 $Z_N(T)$ を用いて $P(i) = e^{-\beta E_i}/Z_N(T)$ で与えられる。ここで E_i は状態 i のエネルギー、$\beta = 1/(k_B T)$ とする。

第 **1** 部：系が温度 T の大きな熱源と接している場合（カノニカル分布）

1. $N = 1$ のとき、1 粒子分配関数 $Z_1(T)$ を計算せよ。
2. $N = 1$ のとき、エネルギーの平均値 $\langle E \rangle$ を温度の関数として求めよ。
3. N 個のときの分配関数 Z_N を計算せよ。
4. Z_N を用いて、N 個の系のエネルギーの平均値 $\langle E \rangle$ を求めよ。

第 **2** 部：系が孤立している場合（ミクロカノニカル分布）

N_0 個の振動子がエネルギー $E_0 = 0$、N_1 個がエネルギー $E_1 = \varepsilon$ にあるとする。全振動子数は $N_{\mathrm{tot}} = N_0 + N_1$、全エネルギーは $E_{\mathrm{tot}} = N_1\varepsilon$ である。

5. このときの微視的状態の数（状態数）$W_N(E_{\mathrm{tot}})$ を N_0 と N_1 を用いて表せ。
6. 問 5 の結果から、系のエントロピー S を N_{tot} と E_{tot} を用いて表せ。$N_{\mathrm{tot}}, N_0, N_1$ は十分大きいとし、必要ならスターリングの公式 $\ln N! \approx N\ln N - N$ を用いてよい。
7. 問 6 の結果とエントロピーの性質を用いて、全エネルギー E_{tot} を温度 T の関数として表せ。

4.2　解答

■この問題のポイント　各粒子が **2** つのエネルギー準位 $E_0 = 0$ と $E_1 = \varepsilon$ のみを取る系を扱う。第 1 部は熱源と接触した系（カノニカル分布）で分配関数 Z と平均エネルギー $\langle E\rangle$ を求める。第 2 部は孤立系（ミクロカノニカル分布）で状態数 W_N、エントロピー $S = k_B \ln W_N$、そして $1/T = (\partial S/\partial E)_N$ から $E_{\mathrm{tot}}(T)$ を導く。問 7 で、ミクロカノニカルから得た $E_{\mathrm{tot}}(T)$ がカノニカル分布の $\langle E\rangle$ と一致することを確認できる。

■解き方の流れ

1. 問 1：1 粒子が 2 状態なので $Z_1 = e^{-\beta\cdot 0} + e^{-\beta\varepsilon} = 1 + e^{-\beta\varepsilon}$。
2. 問 2：$\langle E\rangle = -\partial \ln Z_1/\partial\beta$ または $\langle E\rangle = (0\cdot 1 + \varepsilon\cdot e^{-\beta\varepsilon})/Z_1$。
3. 問 3：N 個が独立なので $Z_N = (Z_1)^N$。
4. 問 4：$\langle E\rangle = N\times$（1 粒子の平均）。
5. 問 5：全 $N_0 + N_1$ 個のうち N_1 個を「エネルギー ε を取る粒子」に割り当てる組み合わせ。解答は N_0, N_1 のみで $W_N = (N_0 + N_1)!/(N_0!\,N_1!)$ と書く。
6. 問 6：$S = k_B \ln W_N$。スターリングの公式で $\ln W_N$ を N_0, N_1（または $N_{\mathrm{tot}}, E_{\mathrm{tot}}$）で表す。
7. 問 7：熱力学の関係 $1/T = (\partial S/\partial E_{\mathrm{tot}})_{N_{\mathrm{tot}}}$ を用い、E_{tot} について解く。

■問 1：$Z_1(T)$　分配関数の定義：カノニカル分布では、分配関数 Z は「すべての状態 i についてボルツマン因子 $e^{-\beta E_i}$ を足し合わせたもの」である：$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$。これにより確率 $P(i) = e^{-\beta E_i}/Z$ が規格化される（$\sum_i P(i) = 1$）。

1 個の振動子は $E_0 = 0$ または $E_1 = \varepsilon$ の 2 状態のみを取るので、状態の和は 2 項のみである：

$$Z_1 = \sum_{i\in\{0,1\}} e^{-\beta E_i} = e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1} = e^{-\beta\cdot 0} + e^{-\beta\varepsilon} = e^0 + e^{-\beta\varepsilon} = \boxed{1 + e^{-\beta\varepsilon}}. \tag{124}$$

確率は $P(E_0) = 1/Z_1$、$P(E_1) = e^{-\beta\varepsilon}/Z_1$ であり、$P(E_0) + P(E_1) = 1$ が成り立つ。

■問 2：$N = 1$ のときの $\langle E\rangle$　方法 **1**（定義から直接）：平均エネルギーは $\langle E\rangle = \sum_i E_i P(i) = (1/Z_1)\sum_i E_i e^{-\beta E_i}$ である。2 状態では $E_0 = 0$、$E_1 = \varepsilon$ なので

$$\langle E\rangle = \frac{0\cdot e^{-\beta\cdot 0} + \varepsilon\cdot e^{-\beta\varepsilon}}{Z_1} = \frac{\varepsilon\, e^{-\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon}}. \tag{125}$$

方法 **2**（分配関数から）：一般的に $\langle E\rangle = -\partial \ln Z/\partial\beta$ が成り立つ（導出：$\ln Z = \ln\sum_i e^{-\beta E_i}$ を

β で微分すると $\frac{1}{Z}\sum_i(-E_i)e^{-\beta E_i} = -\langle E\rangle$)。$Z_1 = 1 + e^{-\beta\varepsilon}$ より

$$\ln Z_1 = \ln(1 + e^{-\beta\varepsilon}), \quad \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = \frac{-\varepsilon\, e^{-\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon}}. \tag{126}$$

したがって $\langle E\rangle = -\partial \ln Z_1/\partial\beta = \varepsilon\, e^{-\beta\varepsilon}/(1 + e^{-\beta\varepsilon})$。分子・分母に $e^{\beta\varepsilon}$ をかけると $\varepsilon/(e^{\beta\varepsilon} + 1)$ となる。よって

$$\boxed{\langle E\rangle = \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} + 1} = \frac{\varepsilon\, e^{-\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon}}}. \tag{127}$$

■問 3：Z_N　N 個の振動子が互いに独立であるとき、全系の状態は各粒子の状態の組み合わせで表される。粒子 j が状態 $i_j \in \{0, 1\}$ にあるとき、全エネルギーは $E_{i_1} + E_{i_2} + \cdots + E_{i_N}$ である。分配関数は全状態について $e^{-\beta E}$ を足し合わせるので

$$Z_N = \sum_{i_1, i_2, \ldots, i_N} e^{-\beta(E_{i_1} + E_{i_2} + \cdots + E_{i_N})} = \sum_{i_1} e^{-\beta E_{i_1}} \sum_{i_2} e^{-\beta E_{i_2}} \cdots \sum_{i_N} e^{-\beta E_{i_N}} = (Z_1)^N. \tag{128}$$

(各 i_j について和は独立に行えるので、N 個の 1 粒子分配関数の積になる。) したがって

$$\boxed{Z_N = (Z_1)^N = (1 + e^{-\beta\varepsilon})^N}. \tag{129}$$

■問 4：Z_N を用いた $\langle E\rangle$　$\langle E\rangle = -\partial \ln Z_N/\partial\beta$ を用いる。$Z_N = (Z_1)^N$ より

$$\ln Z_N = N \ln Z_1, \quad \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = N\, \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}. \tag{130}$$

したがって

$$\langle E\rangle = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} = N\left(-\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right) = N\langle E\rangle_1 = N\, \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} + 1}. \tag{131}$$

($\langle E\rangle_1$ は問 2 で求めた 1 粒子の平均エネルギーである。) よって

$$\boxed{\langle E\rangle = N\, \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} + 1}}. \tag{132}$$

■問 5：状態数 $W_N(E_{\mathrm{tot}})$　問題文の指示どおり、N_0 と N_1 のみを用いて表す。全振動子数は N_0+N_1 であり、このうち N_1 個がエネルギー ε を、N_0 個が $E_0 = 0$ を取る。

微視的状態の数：各粒子が $E_0 = 0$ か $E_1 = \varepsilon$ のどちらかを取る。全 $N_0 + N_1$ 個の粒子のうち、どの N_1 個がエネルギー ε を取るかを決めると、残り N_0 個は自動的に $E_0 = 0$ を取る。したがって、状態数は「$N_0 + N_1$ 個のうち N_1 個を選ぶ組み合わせの数」に等しい：

$$W_N = \binom{N_0 + N_1}{N_1} = \frac{(N_0 + N_1)!}{N_1!\,(N_0 + N_1 - N_1)!} = \frac{(N_0 + N_1)!}{N_0!\, N_1!}. \tag{133}$$

(具体例：$N_0 = 2$、$N_1 = 1$ のとき、3 個のうち 1 個を選ぶので $W_N = \binom{3}{1} = 3$。) したがって、N_0 と N_1 のみを用いた答えは

$$\boxed{W_N(E_{\mathrm{tot}}) = \frac{(N_0 + N_1)!}{N_0!\, N_1!}}. \tag{134}$$

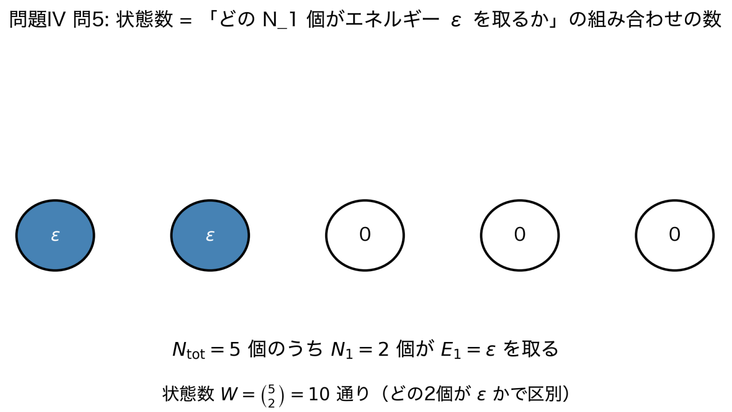

図 23　問題 IV 問 5：$N_{\rm tot}$ 個のうち N_1 個がエネルギー ε を取る組み合わせ。図は $N_{\rm tot} = 5$、$N_1 = 2$ の例（$W = \binom{5}{2} = 10$ 通り）。

■問 6：エントロピー $S(N_{\rm tot}, E_{\rm tot})$　ボルツマンの関係式 $S = k_B \ln W_N(E_{\rm tot})$ を用いる。$N_1 = E_{\rm tot}/\varepsilon$、$N_0 = N_{\rm tot} - N_1$ とする。

スターリングの公式 $\ln N! \approx N \ln N - N$（$N$ が大きいとき）を各階乗に適用する：

$$\ln(N_{\rm tot}!) \approx N_{\rm tot} \ln N_{\rm tot} - N_{\rm tot}, \tag{135}$$
$$\ln(N_0!) \approx N_0 \ln N_0 - N_0, \tag{136}$$
$$\ln(N_1!) \approx N_1 \ln N_1 - N_1. \tag{137}$$

$W_N = N_{\rm tot}!/(N_0!\,N_1!)$ より $\ln W_N = \ln(N_{\rm tot}!) - \ln(N_0!) - \ln(N_1!)$ なので

$$\begin{aligned}\ln W_N &\approx \big(N_{\rm tot} \ln N_{\rm tot} - N_{\rm tot}\big) - \big(N_0 \ln N_0 - N_0\big) - \big(N_1 \ln N_1 - N_1\big) \\ &= N_{\rm tot} \ln N_{\rm tot} - N_0 \ln N_0 - N_1 \ln N_1 - (N_{\rm tot} - N_0 - N_1).\end{aligned} \tag{138}$$

ここで $N_0 + N_1 = N_{\rm tot}$ なので $N_{\rm tot} - N_0 - N_1 = 0$ となり、線形項は打ち消し合う。したがって

$$\ln W_N = N_{\rm tot} \ln N_{\rm tot} - N_0 \ln N_0 - N_1 \ln N_1. \tag{139}$$

$S = k_B \ln W_N$ より

$$\boxed{S = k_B \big(N_{\rm tot} \ln N_{\rm tot} - N_0 \ln N_0 - N_1 \ln N_1\big)}, \tag{140}$$

ただし $N_0 = N_{\rm tot} - E_{\rm tot}/\varepsilon$、$N_1 = E_{\rm tot}/\varepsilon$ である。問題の指示どおり $N_{\rm tot}$ と $E_{\rm tot}$ のみで書けば、$n_1 = E_{\rm tot}/\varepsilon$ として

$$S = k_B \left[N_{\rm tot} \ln N_{\rm tot} - (N_{\rm tot} - n_1) \ln(N_{\rm tot} - n_1) - n_1 \ln n_1\right]. \tag{141}$$

■問 7：$E_{\rm tot}$ を温度 T の関数として表す　なぜ $1/T = \partial S/\partial E_{\rm tot}$ を使うか：ミクロカノニカル分布では、エントロピー $S(E_{\rm tot})$ が与えられたとき、熱力学の定義で温度は $1/T = (\partial S/\partial E_{\rm tot})_{N_{\rm tot}}$ である。逆に、温度 T が指定されたとき、この関係式を $E_{\rm tot}$ について解けば $E_{\rm tot}(T)$ が得られる。

ステップ 1：問 6 の $S = k_B(N_{\rm tot} \ln N_{\rm tot} - N_0 \ln N_0 - N_1 \ln N_1)$ を $E_{\rm tot}$ で微分する。$N_{\rm tot}$ は定数であり、$N_0 = N_{\rm tot} - E_{\rm tot}/\varepsilon$、$N_1 = E_{\rm tot}/\varepsilon$ より

$$\frac{\partial N_0}{\partial E_{\rm tot}} = -\frac{1}{\varepsilon}, \qquad \frac{\partial N_1}{\partial E_{\rm tot}} = \frac{1}{\varepsilon}. \tag{142}$$

$N_{\rm tot}\ln N_{\rm tot}$ は $E_{\rm tot}$ に依存しないので微分は 0。$-N_0\ln N_0$ の微分は、合成関数の公式 $\frac{\partial}{\partial E}(-N_0\ln N_0) = -(\ln N_0+1)\frac{\partial N_0}{\partial E}$ より $-(\ln N_0+1)(-1/\varepsilon) = (\ln N_0+1)/\varepsilon$。同様に $-N_1\ln N_1$ の微分は $-(\ln N_1+1)(1/\varepsilon)$。したがって

$$\frac{\partial S}{\partial E_{\rm tot}} = k_B\left(\frac{\ln N_0+1}{\varepsilon} - \frac{\ln N_1+1}{\varepsilon}\right) = \frac{k_B}{\varepsilon}(\ln N_0 - \ln N_1) = \frac{k_B}{\varepsilon}\ln\frac{N_0}{N_1}. \tag{143}$$

$1/T = \partial S/\partial E_{\rm tot}$ より

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{\varepsilon}\ln\frac{N_0}{N_1} \quad\Rightarrow\quad \ln\frac{N_0}{N_1} = \frac{\varepsilon}{k_BT} = \beta\varepsilon \quad\Rightarrow\quad \frac{N_0}{N_1} = e^{\beta\varepsilon}. \tag{144}$$

ステップ **2**：$N_0/N_1 = e^{\beta\varepsilon}$ を N_1 について解く。$N_0 = N_{\rm tot} - N_1$ なので

$$\frac{N_{\rm tot}-N_1}{N_1} = e^{\beta\varepsilon} \quad\Rightarrow\quad \frac{N_{\rm tot}}{N_1} - 1 = e^{\beta\varepsilon} \quad\Rightarrow\quad \frac{N_{\rm tot}}{N_1} = 1 + e^{\beta\varepsilon}. \tag{145}$$

よって $N_1 = N_{\rm tot}/(1+e^{\beta\varepsilon})$。$E_{\rm tot} = N_1\varepsilon$ なので

$$E_{\rm tot} = N_{\rm tot}\,\frac{\varepsilon}{1+e^{\beta\varepsilon}}. \tag{146}$$

$\beta = 1/(k_BT)$ より、$e^{\beta\varepsilon} = e^{\varepsilon/(k_BT)}$ である。問題の指示どおり温度 T の関数として表すと

$$\boxed{E_{\rm tot} = N_{\rm tot}\,\frac{\varepsilon}{1+e^{\varepsilon/(k_BT)}}}. \tag{147}$$

これは問 4 のカノニカル分布による平均エネルギー $\langle E\rangle$ と一致する。すなわち、孤立系でエントロピーを最大化するエネルギーと、熱源と接触した系の平均エネルギーが一致する（熱力学極限での等価性）。

■なぜ $1/T = \partial S/\partial E$ か（問 7 の補足） 熱力学では、断熱壁で囲まれた系のエントロピー $S(E,V)$ に対して $1/T = (\partial S/\partial E)_V$ が成り立つ。問 6 で求めた S を $E_{\rm tot}$ で微分した逆数が温度 T であり、その T と $E_{\rm tot}$ の関係を式で表したものが問 7 の答えである。

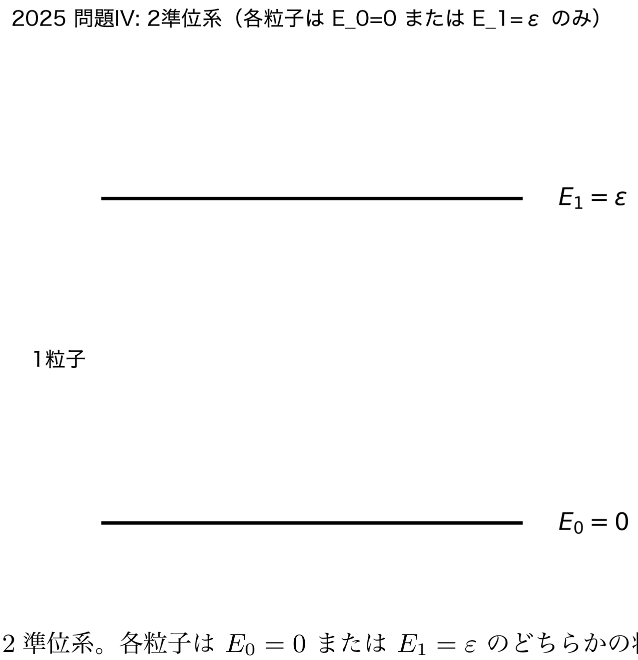

図 24 問題 IV：2 準位系。各粒子は $E_0 = 0$ または $E_1 = \varepsilon$ のどちらかの状態のみを取る。