物理工学専攻院試解答集
2015 年度物理学 II 第 2 問

政岡凜太郎

$\beta = 1/(k_B T)$ とする。粒子は古典 Boltzmann 統計に従い、$N!$ で割って同種粒子の重複計数を除く。

[1] 理想気体の分配関数

一粒子の並進分配関数は位置積分と三つの運動量積分の積であり

$$z_1 = \frac{1}{h^3}\int_V d^3r \int_{\mathbb{R}^3} d^3p\, e^{-\beta p^2/(2m)} \tag{1}$$

$$= \frac{V}{h^3}\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p_x^2/(2m)} dp_x\right)^3 = V\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}. \tag{2}$$

ここで $h = 2\pi\hbar$ とガウス積分を用いた。従って

$$\boxed{Z_0(T,V,N) = \frac{z_1^N}{N!} = \frac{V^N}{N!}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2}.} \tag{3}$$

[2] 内部エネルギーと定積比熱

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_0 = \boxed{\frac{3}{2}Nk_BT}, \qquad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \boxed{\frac{3}{2}Nk_B}. \tag{4}$$

[3] 理想気体の状態方程式

$F_0 = -k_BT\ln Z_0$ であり、V に依存する項は $-Nk_BT\ln V$ だけなので

$$P = -\left(\frac{\partial F_0}{\partial V}\right)_{T,N} = k_BT\frac{\partial \ln Z_0}{\partial V} = \frac{Nk_BT}{V}. \tag{5}$$

従って

$$\boxed{PV = Nk_BT.} \tag{6}$$

[4] 引力と排除体積

原問の一粒子エネルギーは $p^2/(2m) - \alpha N/V$ である。従って全ポテンシャルエネルギーは $-\alpha N^2/V$、Boltzmann 因子は $\exp(\beta\alpha N^2/V)$ となる。短距離斥力によって配置空間体積は $V - Nb$ となるから

$$\boxed{Z(T,V,N) = \frac{(V-Nb)^N}{N!}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2}\exp\left(\frac{\alpha N^2}{Vk_BT}\right).} \tag{7}$$

Helmholtz 自由エネルギーは

$$F = -k_B T \ln Z = F_{\rm kin}(T, N) - N k_B T \ln(V - Nb) - \frac{\alpha N^2}{V}, \tag{8}$$

ここで $F_{\rm kin}$ は V に依存しない。よって

$$\boxed{P = -F_V = \frac{N k_B T}{V - Nb} - \frac{\alpha N^2}{V^2}}, \qquad \boxed{\left(P + \frac{\alpha N^2}{V^2}\right)(V - Nb) = N k_B T.} \tag{9}$$

[5] 自由エネルギー最小と安定性

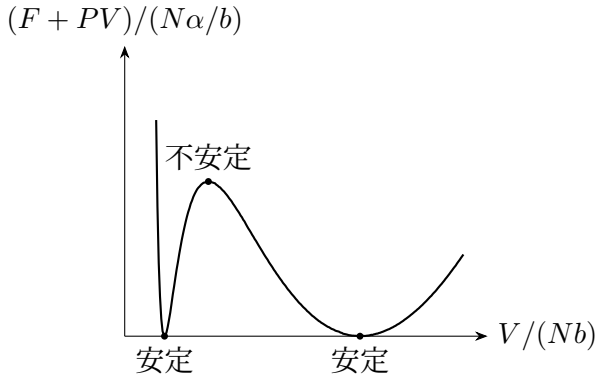
固定した T, N, P に対して $A(V) = F(T, N, V) + PV$ とする。停留点では

$$A'(V) = F_V + P = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad P = -F_V, \tag{10}$$

右辺の $P(V) = -F_V$ は均一状態の圧力であり、固定した外圧 P と停留点で一致する。さらに

$$A''(V) = F_{VV} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N}. \tag{11}$$

局所安定な熱平衡は $A'' > 0$ の極小なので $\partial P/\partial V < 0$。$A'' < 0$ の極大は不安定である。$A'' = 0$ では二階微分だけで安定性を判定できず、この等温線で安定枝が終わる点は限界点となる。図 1 では左右の等しい最小値が同じ Gibbs 自由エネルギーを持つ共存状態、中央の極大が不安定状態である。



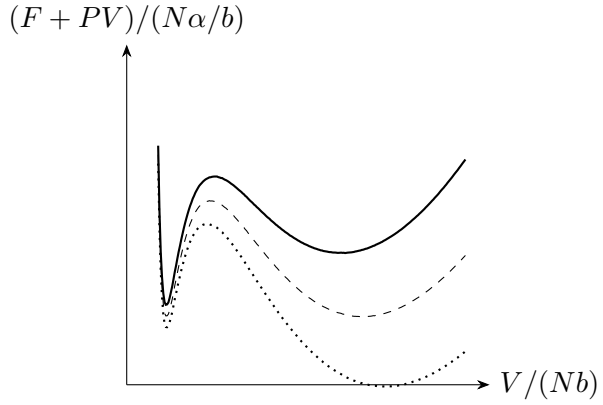
図では $k_B T b/\alpha = 1/4$ の例を用いた。共存圧力は $P_{\rm coex} b^2/\alpha \simeq 0.01808161$ であり、二つの極小の高さが等しくなるように求めた。自由エネルギー図の縦軸は、体積によらない項と共存時の極小値を差し引いて示した。

[6] 圧力による傾きの変化

圧力を $P + \delta P$ に変えると

$$A_{P+\delta P}(V) = A_P(V) + \delta P\, V. \tag{12}$$

したがって $\delta P > 0$ では大体積側ほど自由エネルギーが余分に上がり、小体積側の極小がより低くなる。圧力を下げると逆に大体積側の極小が選ばれる。これは外圧を上げると圧縮が進み、外圧を下げると膨張・気化が進むことに対応する。



破線は共存圧力、実線は圧力増加、点線は圧力減少を表す。圧力変化は $\delta P b^2/\alpha = \pm 0.001$ とし、同じ自由エネルギーに δPV を加えて描いた。

[7] 状態方程式と平衡等温線

状態方程式 $P(V) = Nk_BT/(V-Nb) - \alpha N^2/V^2$ をこの温度で描くと、図 1 に二つの極小がある条件では S 字状の van der Waals ループを持つ。中間枝は $\partial P/\partial V > 0$ であり、均一な状態として不安定である。共存圧力 $P_{\rm coex}$ では、小体積相と大体積相の Gibbs 自由エネルギーが等しい。全 N 個の粒子がそれぞれの均一相にあるときの体積を V_l, V_g と書き、$V_l < V_g$ とする。$F(V) = F(T,N,V)$ と略記すると、二つの大域最小の高さが等しい条件は

$$F(V_g) - F(V_l) = -P_{\rm coex}(V_g - V_l) \tag{13}$$

である。

中間の全体積では、二つの相が共存し、各相に属する粒子の割合が変わる。熱力学極限で界面の自由エネルギーを無視し、各相の体積と自由エネルギーを加える。大体積相に属する粒子の割合を x（$0 \le x \le 1$）とすると、自由エネルギーの示量性から

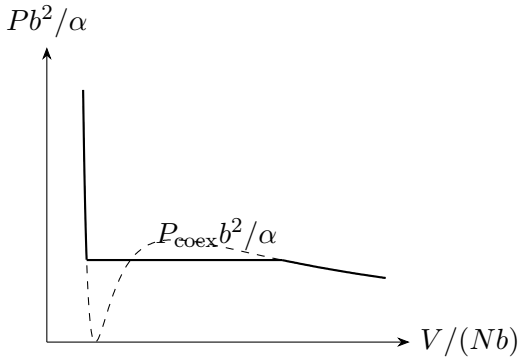
$$V = (1-x)V_l + xV_g, \tag{14}$$

$$F_{\rm mix}(V) = (1-x)F(V_l) + xF(V_g). \tag{15}$$

従ってこの混合状態の圧力は

$$-\frac{dF_{\rm mix}}{dV} = -\frac{F(V_g)-F(V_l)}{V_g - V_l} = P_{\rm coex}. \tag{16}$$

このため平衡等温線は $V_l \le V \le V_g$ で水平となる。均一状態の S 字曲線と、二相の割合が変わる平衡状態を同じ図に示す。



破線は状態方程式の全枝、実線は平衡等温線である。共存区間は一定圧力の直線で結び、区間外では実線と状態方程式が一致する。