物理工学専攻院試解答集
2019 年度物理学 II 第 2 問

政岡凜太郎

[1] 臨界点

状態方程式を粒子数密度 n で微分すると

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T = \frac{k_B T}{(1-bn)^2} - 2an, \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial n^2}\right)_T = \frac{2bk_B T}{(1-bn)^3} - 2a. \tag{2}$$

両方をゼロとし、式を割り合わせると

$$\frac{2b}{1-bn_c} = \frac{1}{n_c}, \qquad \boxed{n_c = \frac{1}{3b}}. \tag{3}$$

第 2 式から臨界温度が得られ、状態方程式へ代入すれば臨界圧力は

$$\boxed{T_c = \frac{8a}{27k_B b}}, \qquad \boxed{P_c = \frac{a}{27b^2}}. \tag{4}$$

[2] 臨界密度での等温圧縮率

固定した粒子数 N について $n = N/V$ なので、$(\partial V/\partial n)_N = -V/n$ である。圧縮率の定義に連鎖律を使うと

$$K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = -\frac{1}{V}\left(-\frac{V}{n}\right)\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T^{-1} = \left[n\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T\right]^{-1}. \tag{5}$$

$n = n_c = 1/(3b)$ を代入すると

$$K_T = \frac{1}{n_c}\left(\frac{9}{4}k_B T - \frac{2a}{3b}\right)^{-1} \tag{6}$$

$$= \boxed{\frac{4}{9n_c k_B (T - T_c)}} \qquad (T > T_c), \tag{7}$$

ここで $2a/(3b) = (9/4)k_B T_c$ を用いた。$T \downarrow T_c$ で圧縮率が発散する。

[3] 理想気体の自由エネルギーと状態量

運動量積分は

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-p^2/(2mk_B T)}\, dp = \sqrt{2\pi m k_B T} \tag{8}$$

なので

$$Z_0 = \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2\pi m k_B T)^{3N/2}. \tag{9}$$

Stirling 近似を使って $F_0 = -k_B T \ln Z_0$ を整理すると

$$F_0 = -N k_B T \left[\ln\!\left(\frac{V}{N}\right) + 1 + \frac{3}{2} \ln\!\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right) \right]. \tag{10}$$

これを各変数で微分すると

$$P_0 = -\left(\frac{\partial F_0}{\partial V}\right)_{T,N} = \boxed{\frac{N k_B T}{V}}, \tag{11}$$

$$S_0 = -\left(\frac{\partial F_0}{\partial T}\right)_{V,N} = \boxed{N k_B \left[\ln\!\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln\!\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right) \right]}, \tag{12}$$

$$\mu_0 = \left(\frac{\partial F_0}{\partial N}\right)_{T,V} = \boxed{-k_B T \left[\ln\!\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2} \ln\!\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right) \right]}, \tag{13}$$

$$U_0 = F_0 + T S_0 = \boxed{\frac{3}{2} N k_B T}. \tag{14}$$

対数は組合せをまとめると無次元であり、例えば $\mu_0 = k_B T \ln[n\lambda_T^3]$、$\lambda_T = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ と書ける。

[4] 高温・低密度での自由エネルギー

相互作用の積分は

$$\int_\ell^\infty r^2 \frac{u(r)}{k_B T}\, dr = -\frac{\epsilon \ell^3}{3 k_B T}. \tag{15}$$

また $4\pi\ell^3/3 = 2v$ だから、与えられた近似式の角括弧は $1 + 2\epsilon v/(k_B T V)$ となる。N が大きく、密度が低く、$\epsilon/(k_B T) \ll 1$ として引力に由来する対数を展開し、$N - 1 \simeq N$ とすれば

$$\ln A \simeq N \ln\left(1 - \frac{Nv}{V}\right) + \frac{N(N-1)}{2} \ln\left(1 + \frac{2\epsilon v}{k_B T V}\right) \tag{16}$$

$$\simeq N \ln\left(1 - \frac{Nv}{V}\right) + \frac{N^2 \epsilon v}{k_B T V}. \tag{17}$$

排除体積因子は問題文の形のまま保ち、引力補正のみを一次で近似する。従って

$$\boxed{F \simeq F_0 - N k_B T \ln\left(1 - \frac{Nv}{V}\right) - \frac{N^2 \epsilon v}{V}}. \tag{18}$$

低密度でさらに展開すれば排除体積補正の先頭は $N^2 v k_B T/V$ となる。排除体積は自由エネルギーを増やし、引力は減らす。

[5] 圧力と [6] 定数の対応

同じ近似で自由エネルギーを密度形に書くと

$$F \simeq -N k_B T \left[\ln\!\left(\frac{V - Nv}{N h^3}\right) + 1 + \frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) + \frac{\epsilon v N}{k_B T V} \right]. \tag{19}$$

この形から体積微分を取ると

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{Nk_BT}{V - Nv} - \frac{\epsilon v N^2}{V^2} = \boxed{\frac{nk_BT}{1 - vn} - \epsilon v n^2}. \tag{20}$$

よって van der Waals 方程式と比較して

$$\boxed{b = v, \qquad a = \epsilon v}. \tag{21}$$

各項の次元は圧力であり、引力項の符号は負である。