統計力学演習問題 (8)

[1] N 個の単原子分子が体積 V の容器に閉じ込められている。この系の古典的ハミルトニアンは次式で与えられる。

$$H=\sum_{j=1}^{N}\frac{\boldsymbol{p}_j^2}{2m}+\sum_{\langle i,j\rangle}\mathcal{V}(|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|).$$

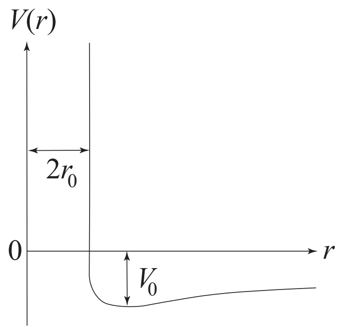
ただし $\langle i,j\rangle$ の和は全ての原子対についての和を表す。粒子間の三体以上の相関を無視する近似のもとで、この系の分配関数 Z が以下のようにかけることを示せ。

$$Z=Z^{(\mathrm{id})}\left[1-\frac{N^2B(T)}{V}\right],\qquad B(T)\equiv 2\pi\int_0^\infty r^2\left[1-\mathrm{e}^{-\mathcal{V}(r)/kT}\right]\mathrm{d}r. \tag{1}$$

ただし $Z^{(\mathrm{id})}$ は理想気体 (ideal gas) の分配関数である。

[2] $Nb/V\ll 1$ が成立するものとして、以下の問いに答えよ。

(a) (1) 式の核となるのは $B(T)$ である。この $B(T)$ の振る舞いをみるために、右図のようにモデル化された原子間ポテンシャルを用いることにする。図中の r_0 は原子を剛体球と見なした時の原子半径であり、二つの原子が距離 $2r_0$ より近づけないことを表す。また、$r\geq 2r_0$ では「気体 $\to$ 液体」転移の原因である引力が取り込まれている。引力の最大値 $\mathcal{V}_0$ が熱エネルギー kT より十分小さい場合 ($\mathcal{V}_0/kT\ll 1$)、$B(T)$ が以下のように近似できることを示せ。



$$B(T)=b-\frac{a}{kT},\qquad a\equiv -2\pi\int_{2r_0}^\infty \mathcal{V}(r)r^2\mathrm{d}r>0,\qquad b\equiv\frac{16}{3}\pi r_0^3. \tag{2}$$

(b) (1) 式の $B(T)$ を (2) 式で近似した場合の自由エネルギーが以下のように近似できることを示せ。

$$F=F^{(\mathrm{id})}-NkT\ln\left(1-\frac{Nb}{V}\right)-\frac{N^2a}{V} \tag{3}$$

(c) (3) 式より、 圧力 P, エントロピー S, 内部エネルギー U，定積熱容量 C_V の表式を求めよ。

(d) この気体の準静的断熱変化では $T(V-Nb)^{Nk/C_V}=\mathrm{const}$ が成り立つことを証明せよ。
(ヒント：準静的断熱変化では，エントロピーは変化しない。)