平成 28 年 2 月 4 日（木） 第 4 限

# 統計力学 II　（秋学期）期末試験

【問 1】と【問 2】は 1 枚目の解答用紙に、【問 3】は 2 枚目の解答用紙に解答せよ.
解答用紙 **2 枚**に**学籍番号**と**名前**の記入を忘れないようにすること.
単純ミスがあっても途中点を与えられるように, 考え方の筋道が分かるように解答すること.

**問 1 (20)** つぎの Maxwell の関係式を導出せよ。

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}$$

**問 2 (40)** 体積 $V$ の容器内に $N$ 個の分子からなる van der Waals 流体が閉じ込められており、容器が温度 $T$ の熱浴に接して熱平衡状態にあるとする。分子 1 個あたりの体積を $v$、エネルギーを $e$、圧力を $p$、ボルツマン定数を $k_B$ とすれば、van der Waals 流体の状態方程式は以下の 2 式で与えられる。

$$p = \frac{k_B T}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{c k_B}{e + a/v}$$

ここで、$a, b, c$ は流体固有の定数である。状態方程式に含まれる定数 $a, b$ の物理的意味を説明せよ。

さらに、分子 1 個あたりのエントロピー $s\,(e, v)$ を求めたうえで、van der Waals 流体の全エントロピー $S(E, V, N)$ を求めよ。ここで、$E = Ne$ である。

van der Waals 流体での相転移における Maxwell 等面積則を $p$-$V$ 図を用いて説明せよ。

**問 3 (40)** $x$ 方向に温度勾配 $d\tau/dx$ の存在する媒質での熱伝導について、以下の問に答えよ。ここで、$\tau$ はエネルギーの次元をもつ温度である。また、外場はなく、粒子密度 $n$ は一様とする。

(1) 緩和時間近似のもとで Boltzmann 輸送方程式を解いて、定常状態での $x$ 方向のエネルギー流束が

$$J_\varepsilon = -\frac{d\tau}{dx}\tau_c \int_0^\infty d\varepsilon \left(\frac{2\varepsilon}{m}\right)^{3/2} \frac{4\pi}{3m} \left(-\frac{3\varepsilon}{2\tau} + \frac{\varepsilon^2}{\tau^2}\right) f_{MB}\,(\mathbf{v})$$

で与えられることを示せ。ここで、$\tau_c$ は緩和時間、$f_{MB}\,(\mathbf{v})$ は平衡状態の Maxwell 速度分布である。ただし、

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{v}\, f_{MB}\,(\mathbf{v}) = n$$

とする。

(2) 熱伝導率 $K$ を求めよ。

**統計力学 II （期末試験） [解答例]**

**問 1 (20)**

$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$ を用いて、

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p}$$

よって、

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N}$$

Helmoholtz の自由エネルギーは $dF = -SdT - pdV + \mu dN$ を用いて、

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$$

よって、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}$$

**問 2 (40)**

$a$ は粒子間に働く弱い引力に伴った圧力の補正、$b$ は粒子のもつ有限サイズに伴った体積に対する補正を表す。ちなみに、$c$ はエネルギー等分配則に伴った係数で、単原子粒子の場合は 3/2 である。

$S$ および $(E, V, N)$ は示量変数だから、

$$s = \frac{S(E,V,N)}{N} = s(e,v)$$

と書けて、

$$ds = \frac{1}{T}de + \frac{p}{T}dv$$

状態方程式を変形すると、

$$\frac{p}{T} = \frac{k_B}{v-b} - \frac{a}{v^2}\frac{ck_B}{e+a/v}$$

となるから、

$$ds = \frac{ck_B}{e+a/v}de + \left(\frac{k_B}{v-b} - \frac{a}{v^2}\frac{ck_B}{e+a/v}\right)dv$$

積分して、

$$s(e,v) = k_B \log(v-b) + ck_B \log\left(e + \frac{a}{v}\right) + s_0$$

全エントロピーは

$$S(E,V,N) = Nk_B \log\left(\frac{V}{N} - b\right) + cNk_B \log\left(\frac{E}{N} + \frac{aN}{V}\right) + Ns_0$$

等面積則についてはノート参照。

**問 3 (40)**

(1) 緩和時間近似のもとでの定常状態での Bolztmann 輸送方程式は、外場がないので

$$v_x \frac{\partial f(\mathbf{r},\mathbf{v})}{\partial x} = -\frac{f(\mathbf{r},\mathbf{v}) - f_{MB}(\mathbf{v})}{\tau_c}$$

となる。これを $f$ について解けば、

$$f(\mathbf{r},\mathbf{v}) = f_{MB}(\mathbf{v}) - v_x\tau_c \frac{\partial f(\mathbf{r},\mathbf{v})}{\partial x} \simeq f_{MB}(\mathbf{v}) - v_x\tau_c \frac{\partial f_{MB}(\mathbf{v})}{\partial x}$$

$$f_{MB}(\mathbf{v}) = n\left(\frac{m}{2\pi\tau(x)}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\tau(x)}v^2}$$

だから、

$$f(\mathbf{r},\mathbf{v}) = f_{MB}(\mathbf{v}) - v_x\tau_c\left(-\frac{3}{2\tau} + \frac{\varepsilon}{\tau^2}\right) f_{MB}(\mathbf{v})\frac{d\tau}{dx}$$

よって、エネルギー流束は、

$$J_\varepsilon = \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{v}\ \varepsilon v_x f(\mathbf{r},\mathbf{v}) = \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{v}\ \varepsilon v_x \left\{ f_{MB}(\mathbf{v}) - v_x\tau_c\left(-\frac{3}{2\tau} + \frac{\varepsilon}{\tau^2}\right) f_{MB}(\mathbf{v})\frac{d\tau}{dx}\right\}$$

第 1 項は $v_x$ について奇関数になるのでゼロ。従って、

$$\begin{aligned} J_\varepsilon &= -\frac{d\tau}{dx}\tau_c \int_0^\infty dv 4\pi v^2 {v_x}^2 \left(-\frac{3\varepsilon}{2\tau} + \frac{\varepsilon^2}{\tau^2}\right) f_{MB}(\mathbf{v}) \\ &= -\frac{d\tau}{dx}\tau_c \int_0^\infty d\varepsilon \left(\frac{2\varepsilon}{m}\right)^{3/2} \frac{4\pi}{3m}\left(-\frac{3\varepsilon}{2\tau} + \frac{\varepsilon^2}{\tau^2}\right) f_{MB}(\mathbf{v}) \end{aligned}$$

ここで、${v_x}^2 = 2\varepsilon/3m$ を用いた。

(2) 積分を実行すれば、

$$J_\varepsilon = -\frac{d\tau}{dx}\tau_c\frac{5n\tau}{m} \equiv -K\frac{d\tau}{dx}$$

よって、

$$K = \frac{5n\tau\tau_c}{m}$$