# 熱統計力学 2 レポート No.5

佐々木良輔

(1)

van der waals 状態方程式から圧力 $p$ は

$$p = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \tag{1}$$

であったので $A$ 点の条件は

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{k_B T_A}{(v_A - b)^2} + 2\frac{a}{v_A^3} \\ \iff 0 &= k_B T_A v_A^3 - 2a(v_A - b)^2 \end{aligned} \tag{2}$$

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = \frac{2k_B T_A}{(v_A - b)^3} - \frac{6a}{v_A^4} \\ \iff 0 &= k_B T_A v_A^4 - 3a(v_A - b)^3 \end{aligned} \tag{3}$$

まず (2) $\times -3(v-b)/2 +$ (3) から

$$\begin{aligned} 0 &= k_B T_A (v^4 - \frac{3}{2} v_A^3 (v_A - b)) \\ \iff 0 &= v_A - \frac{3}{2}(v_A - b) \\ \therefore\ v_A &= 3b \end{aligned} \tag{4}$$

また (2) に (4) を代入すれば

$$\begin{aligned} 0 &= k_B T_A (3b)^3 - 2a(2b^2) \\ \therefore\ T_A &= \frac{8}{27}\frac{a}{k_B b} \end{aligned} \tag{5}$$

以上の結果を (1) に代入すれば

$$\begin{aligned} p_A &= k_B \frac{8a}{27 k_B b}\frac{1}{3b - b} - \frac{a}{(3b)^2} \\ &= \frac{1}{27}\frac{a}{b^2} \end{aligned} \tag{6}$$

となり $v_A, T_A, p_A$ が求まった. また

$$T_A = v_A \times p_A \times \frac{8}{3k_B} \tag{7}$$

となることがわかる. これを用いて状態方程式の両辺を $v_A \times p_A$ で割ると

$$\begin{aligned}\left(\frac{p}{p_A} + \frac{a}{v^2} \times \frac{v_A^2}{p_A} \times v_A^2\right)\left(\frac{v}{v_A} - \frac{b}{v_A}\right) &= k_B T \times \frac{8}{3k_B T_A} \\ \left(\overline{p} + \frac{a}{\overline{v}^2} \times \frac{27b^2}{a} \times 9b^2\right)\left(\overline{v} - \frac{b}{3b}\right) &= \frac{8}{3}\overline{T} \\ \left(\overline{p} + \frac{3}{\overline{v}^2}\right)\left(\overline{v} - \frac{1}{3}\right) &= \frac{8}{3}\overline{T}\end{aligned} \tag{8}$$

を得る.

(2)

Clapeyron-Clausius の式は

$$\left.\frac{dP}{dT}\right|_{\text{相境界}} = \frac{S_{\text{液}} - S_{\text{固}}}{V_{\text{液}} - V_{\text{固}}} \tag{9}$$

であった. $T$-$P$ 相図において傾きが負であることは (9) の右辺が負であることに相当するが, $S_{\text{液}} - S_{\text{固}} > 0$ より

$$\begin{aligned} V_{\text{液}} - V_{\text{固}} &< 0 \\ \therefore\ V_{\text{液}} &< V_{\text{固}} \end{aligned} \tag{10}$$

となる. したがって水では固体の体積が液体よりも大きく, 質量が保存することから固体の密度が液体よりも低いことになる. これによって氷はより密度の大きい水に浮かぶことになる.

(3)

実現する磁化は $F$ が極小となる場合なので, Landau の理論から

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial F}{\partial M} = M(a + bM^2) \\ \therefore\ M &= \begin{cases} 0 \\ \pm\sqrt{\dfrac{-a}{b}} = \pm\sqrt{\dfrac{\alpha}{b}}\sqrt{T_C - T} \end{cases} \end{aligned} \tag{11}$$

$T > T_C$ のとき下の解は実数でなくなるので $M = 0$ となることがわかる. 一方で $T \leq T_C$ のとき

$$F(\pm\sqrt{-a/b}) = F_0 - \frac{1}{2}\frac{a^2}{b} + \frac{1}{4}\frac{a^2}{b} = F_0 - \frac{1}{4}\frac{a^2}{b} < F_0 = F(0) \tag{12}$$

となり下の解が実現する. 以上から

$$M = \begin{cases} 0 & (T > T_C) \\ \pm\sqrt{\dfrac{\alpha}{b}}\sqrt{T_C - T} & (T \leq T_C) \end{cases} \tag{13}$$

また

$$F(M) = \begin{cases} F(0) = F_0 & (T > T_C) \\ F(\pm\sqrt{-a/b}) = F_0 - \dfrac{\alpha^2}{4b}(T - T_C)^2 & (T \leq T_C) \end{cases} \tag{14}$$

である．これを用いるとエントロピー $S$ は $S_0 = -\partial F_0/\partial T$ を用いて

$$S(M) = -\frac{\partial F}{\partial T} = \begin{cases} S_0 & (T > T_C) \\ S_0 + \dfrac{\alpha^2}{2b}(T - T_C) & (T \leq T_C) \end{cases} \tag{15}$$

また定積比熱 $C_V$ は $C_{V0} = T(\partial S/\partial T)$ を用いて

$$C_V(M) = T\frac{\partial S}{\partial T} = \begin{cases} C_{V0} & (T > T_C) \\ C_{V0} + \dfrac{\alpha^2}{2b}T & (T \leq T_C) \end{cases} \tag{16}$$

となる．