統計物理学I．小テスト(5/6)　解答例．

(1)　$\alpha \equiv \dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

について，状態方程式 $PV = nRT$ から．

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V}\left(\frac{nR}{P}\right)$$

$$= \frac{P}{nRT}\cdot\frac{nR}{P} = \frac{1}{T} \qquad \therefore\ \alpha = \frac{1}{T}$$

よって，$T\to 0$ のとき，熱膨張率は $\alpha\to\infty$ となり，発散する。

(2)．Maxwellの関係式から，

$$\alpha \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

注．これは，Sを $T\to 0$ まで先に動かした後，Pについて微分した手順で考えている。
$T\neq 0$ のときにPで微分した場合，$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ はおそらく有限値にとどまると考えられる。

ここで，熱力学の第三法則より，Sは $T\to 0$ において，圧力Pに関らず0に近づくため，

$$= 0 \quad (T\to 0).$$

(3)．(1)，(2)の結果は，$\alpha$の挙動として矛盾している。
考えられる原因としては，単原子古典理想気体の状態方程式は，原子の排除体積が考慮されていない（2つの原子が空間中で同じ位置に存在することができる）ので，圧力一定のもとにTを下げた場合，系の体積Vが0に近づく。しかし，実在気体は排除体積効果から，そのようなことは起こり得ない。よって，理想気体と一般の系では，排除体積の違いから，$\alpha$の表式における分母（体積V）の挙動が異なり，一方は発散，一方は0に収束すると考えられる。