

9.5 理想気体

熱学・統計力学要論 (2015)

田中担当クラス

<http://www-het.phys.sci.osaka-u.ac.jp/~tanaka/teaching.html>

第 9 章 統計力学の考え方

分配関数

単原子分子理想気体: $V(q) = 0 \Rightarrow E(q, p) = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 / 2m$.

$$Z(T, V, N) = \int e^{-\beta E(q, p)} d\Gamma \quad (1)$$

N 個の粒子を区別していた。量子論では同種粒子は区別できない。
 $\Rightarrow N$ 個の粒子の入れ換えの場合の数 $N!$ で割る。

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta E(q, p)} d\Gamma \quad (2)$$

式 (2), (9.4.4), (9.4.5) より, ($V(q) = 0$ として)

単原子分子理想気体の分配関数

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} V \right]^N \quad (3)$$

熱力学的諸量

- 自由エネルギー
(9.3.28) より

$$F(T, V, N) = -\frac{1}{\beta} \log Z = -\frac{1}{\beta} \left[N \log V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} - \log N! \right] \quad (4)$$

スターリング (Stirling) の公式

$$\log N! \simeq N \log N - N + o(N) \quad (N \rightarrow \infty) \quad (5)$$

を用いると,

$$F(T, V, N) = -k_B T \left[N \log \left(\frac{V}{N} T^{3/2} \left(\frac{k_B m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right) + N \right] \quad (6)$$

$N!$ で割ることにより, F が示量的になる.

- 状態方程式

(6. 2. 12) より , n モルの理想気体について , ($k_B N = nR$)

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = k_B T \frac{N}{V} = \frac{nRT}{V} \quad (7)$$

- 内部エネルギー

式 (2) より , エネルギーの期待値は , 一般に ,

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \frac{1}{N!} \int E(q,p) e^{-\beta E(q,p)} d\Gamma = \frac{1}{Z} \left(- \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = - \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z. \quad (8)$$

(9. 3. 28) を用いると ,

$$\langle E \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F). \quad (\text{ギブス-ヘルムホルツの関係式}) \quad (9)$$

式 (6) , あるいは (4) より ,

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} nRT (= U). \quad (10)$$

- 熱容量

(3. 2. 11) より ,

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} nR. \quad (11)$$

- エントロピー

(6. 2. 13) より ,

$$S(T, V, n) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = nR \log \frac{T^{3/2} V}{n} + nR \times \text{const.} \quad (12)$$

cf. (5. 4. 3)