9.5 理想気体

単原子分子理想気体: ポテンシャル $V(q)=0$.

つまり，$E(q,p)=\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{p}_i^2/2m$.

- 分配関数

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

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.

$\Longrightarrow$ N 個の粒子の入れ換えの場合の数 $N!$ で割る.

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

式 (2)，(9. 4. 4)，(9. 4. 5) より，($V(q)=0$ として)

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

○ 自由エネルギー

(9. 3. 29) より

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

スターリング (Stirling) の公式

(5) $$\log N! \simeq N\log N - N \quad (N \to \infty)$$

を用いると，

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

○ 状態方程式

(6. 2. 9) より，($k_BN = nR$)

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

- エネルギー

式 (2) より，エネルギーの期待値は，一般に，

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

(9. 3. 29) を用いると，

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

式 (6)，あるいは (4) より，

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

○ 定積熱容量

(3. 2. 7) より,

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

● エントロピー

(6. 2. 9) より,

(12)
$$S(T,V,n) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$$
$$= C_V \log T + nR\log\frac{V}{n} + nR\left[\log\left(\frac{k_B}{R}\left(\frac{k_B m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right) + \frac{5}{2}\right]\,.$$

cf. (5. 2. 23)