9.5 理想気体

熱学・統計力学要論 (2014)

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: $V(q)=0.$ $\Rightarrow E(q,p)=\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{p}_i^2/2m$.

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

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．

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

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

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

熱力学的諸量

- 自由エネルギー
  (9. 3. 29) 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

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

を用いると,

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

$N!$ 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，($k_B N = nR$)

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

- 内部エネルギー
式 (2) より，エネルギーの期待値は，一般に，

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

(9. 3. 29) を用いると，

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

式 (6)，あるいは (4) より，

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

- 熱容量
  (3. 2. 11) より,
  $$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}nR\,. \tag{11}$$
- エントロピー
  (6. 2. 13) より,
  $$S(T,V,n) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = nR\log\frac{T^{3/2}V}{n} + nR \times \mathrm{const.} \tag{12}$$
  cf. (5. 4. 3)