8. カノニカルアンサンブルにおける内部エネルギーと圧力

ある系があり、A(エネルギー E_a)と B(エネルギー E_b)の両方の状態をとれるとする。このとき、系が A である確率、B である確率をそれぞれ P_a, P_b とすると、

$$P_b = P_a \exp[-\beta(E_b - E_a)]$$ が成立する。

このような分布がカノニカル分布(正準分布)であり、同一の力学系の集合で、それぞれが実現する確率がカノニカル分布になっているものをカノニカルアンサンブルと呼ぶ。

系の分布が $\rho(E) = e^{-E/kT}$ で与えられるとき、全体の確率が 1 なので、

$$\frac{\sum \rho(E)}{Z} = 1 \quad \text{―①}$$ このとき Z は $Z = e^{-A/kT}$ という全体の規格化因子である。というのも、

$\rho(E)$ が kT の関数であったから、Z も温度に依っている。内部エネルギー U は、

$$U = \frac{\sum E\rho(E)}{Z} \quad \text{―②}$$

ここで①を T で微分して、$$\frac{\partial}{\partial T}\sum \exp\left(\frac{A-E}{kT}\right) = 0 \quad \text{―③}$$

①,②,③より $$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = \frac{A-U}{T}$$ この右辺を B として、

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right] - \frac{A-U}{T^2} = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

よって $B = -S$ (S はエントロピー) これより

$\frac{A-U}{T} = B$ は、$A = U - TS$ となり、A はヘルムホルツの自由エネルギーになっていることが分かる。以上より、状態和 $Z = \sum \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$ を求めることができて、カノニカルアンサンブルにおいて、

内部エネルギーは、$U = F + TS$、

圧力は、$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ であることが分かる。

9. 理想気体

理想気体とは、状態方程式 $PV = nRT$ が成立するとした架空の気体で、

①分子間相互作用が働かない(無視できる)

②分子の大きさが閉空間の大きさに比べ、無視できる　という条件を満たすものである。

①について

分子間相互作用は電子の偏りにより分子間に生じる力や、H_2O などの極性分子の電気的力や分子間力(ファンデルワールス力)などがあげられる。これを 0 とみなすことは気体状態でもこれらの力が分子の運動を妨げることがなくなり、また、温度が下がって分子の運動量が小さくなっても、分子間力によって凝縮したりすることがなくなるのである。

②について

体積があると実際の空間において、気体が動ける領域は変化(減少)する。また、理想気体の状態方程式では P(圧力)を上げる(または T(絶対温度)を下げる)と V(体積)は 0 に近づくが、実際には 0 になる前に凝縮及び凝固が起こり V が 0 になることはない。そこで理想気体では体積を 0 とみなし、これらが成立するようにするのである。

理想気体の状態方程式は、分配関数 $Z(V,T) = \frac{V^N(2\pi m k T)^{\frac{3N}{2}}}{N!\,h^{3N}}$ を用いて、

$$P = kT\frac{\partial}{\partial V}\ln Z(V,T) = kT\frac{\partial}{\partial V}\ln aV^N$$ (a と V 以外のパラメータとしておいた)

$$= \frac{kTN}{V} = \frac{nRT}{V} \quad \left(\because k = \frac{R}{N_A}\right)$$

と変形して求められる。