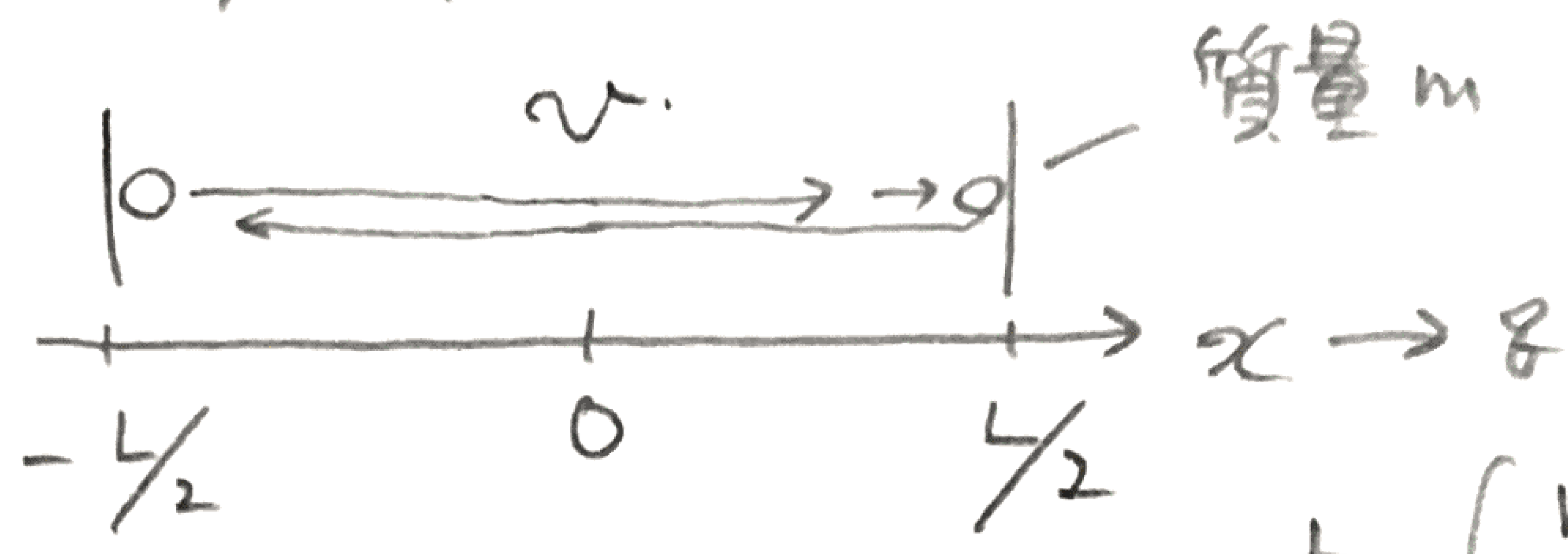
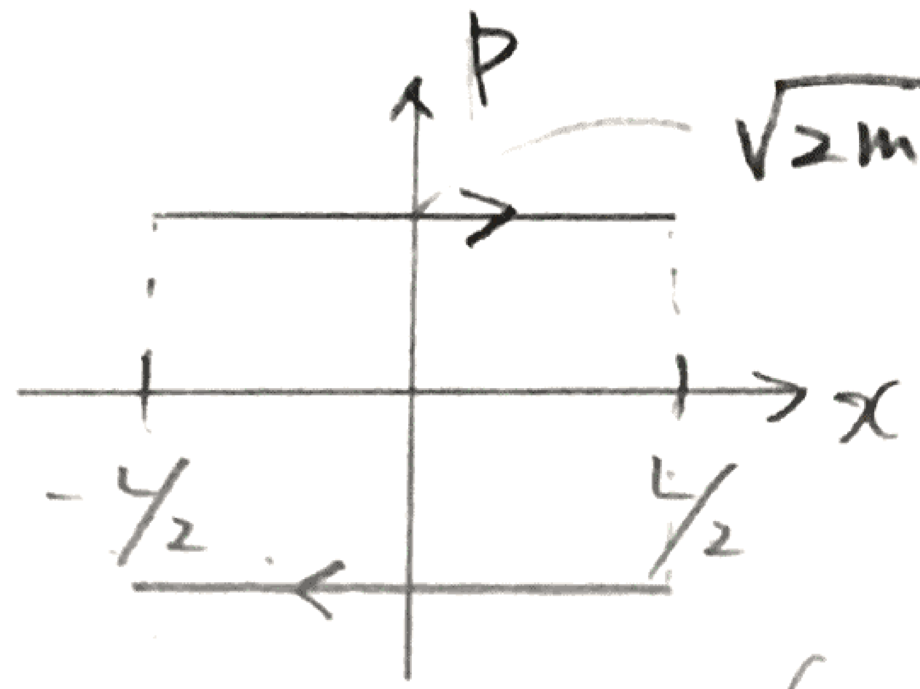
理想気体の場合のWを求める。

① 1粒子, 1次元の場合



$$p = \begin{cases} mv \ (右向き) \\ -mv \ (左向き) \end{cases}$$

位相空間



$\sqrt{2mE} = mv$

$$\left(H(q,p) = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \right)$$

$$\left(\begin{aligned} E &= \frac{1}{2}mv^2 \\ mv &= \sqrt{2mE} \end{aligned} \right)$$

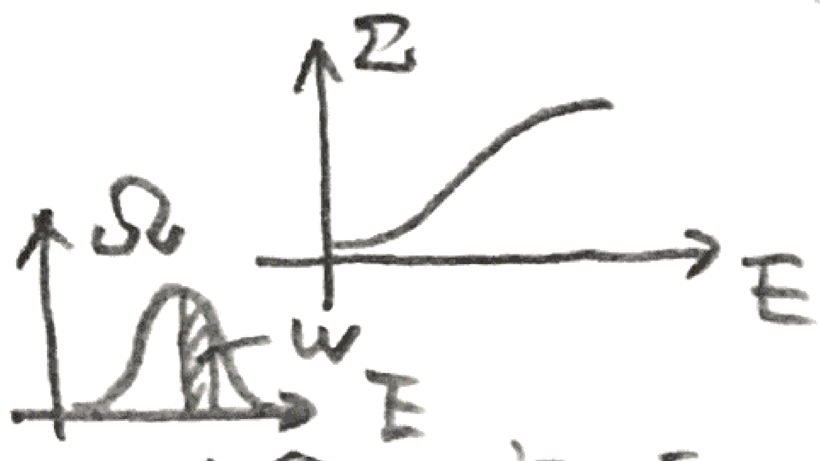
◎ このままでは"状態数"を数えにくい。
ΔEも表現できない。

⇓

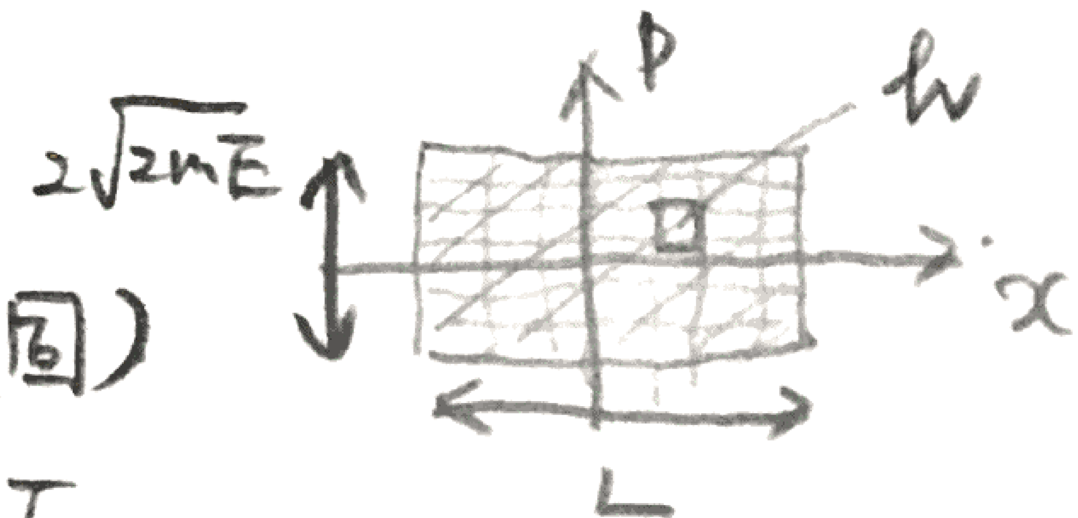
$\Sigma(E)$ ： エネルギーがE以下の状態数

$$W = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} \Delta E$$

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial E} \equiv \Omega(E)$$ 状態密度



$$\Sigma(E) = \frac{2\sqrt{2mE} \times L}{h} \ (個)$$



$$W(E) = \frac{1}{h}\sqrt{\frac{2m}{E}} L \Delta E$$

② 1粒子 3次元の場合

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^3} \underset{(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/2m<E}{\iiiiiint} dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y\,dp_z$$

$$\iiint dx\,dy\,dz = V$$

$\underset{\frac{(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}{2m}<E}{\iiint} dp_x\,dp_y\,dp_z$ は 半径 $\sqrt{2mE}$ の球の体積

$$\therefore \Sigma(E) = \frac{4\pi}{3h^3}\left(\sqrt{2mE}\right)^3 V$$

$$\therefore W = \frac{4\pi}{3h^3}\left(\sqrt{2m}\right)^3 \cdot \frac{3}{2}\sqrt{E}\,V\,\Delta E$$

③ N粒子 3次元

$$\Sigma(E) = \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}}\int\cdots\int dx_1 \cdots dx_{3N}\,dp_1 \cdots dp_{3N}$$

$$= \frac{1}{N!}\frac{V^N}{h^{3N}}\frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}$$

$$W(E) = \frac{3}{2}N\,\Sigma(E)\frac{\Delta E}{E}$$

☆ N! で割るのは、粒子の交換に対して区別ができないから。(ギブスのパラドックス)

☆ 球の体積 $\dfrac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right)} \times r^n$

☆ $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x) = x(x-1)\Gamma(x-1) = \cdots$

$$\therefore\ S = k_B \ln W$$

$$= k_B \left(\ln \frac{3}{2}N + \ln \Sigma + \ln \frac{\Delta E}{E} \right)$$

E, Vの示量性から

$$\Sigma \sim \frac{N^N}{N!} \cdot \frac{N^{\frac{3}{2}N}}{\left(\frac{3}{2}N\right)!}$$

程度

ΔEは十分小さい。

3項の中で $\ln \Sigma$ が圧倒的に大きい。

$$\cong k_B \ln \Sigma$$

$$\cong k_B \left(\ln V^N + \ln (2\pi m E)^{\frac{3N}{2}} - \ln N! - \ln h^{3N} - \ln \left(\frac{3}{2}N\right)! \right)$$

ここでスターリングの公式（近似式）

$$\ln N! \cong N \ln N - N$$

を使う。

$$\cong k_B . N \left(\ln V + \ln (2\pi m E)^{\frac{3}{2}} - \ln N + \overset{1}{\cancel{N}} - \ln h^3 - \frac{3}{2} \ln \frac{3}{2}N + \frac{3}{2}\cancel{N} \right)$$

$$= k_B N \left(\ln \frac{V}{N h^3} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{\frac{3}{2}} + \frac{5}{2} \right) \quad //$$

Sを(E, V, N)の関数として書くことができた。
↓
熱力学の関係式から様々な物理量を求められる。

① T : $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}$

$$= \frac{3}{2} k_B N \cdot \frac{1}{E}$$

$$\therefore T = \frac{2}{3} \frac{E}{N k_B}$$

② P : $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{P}{T}$

$$= \frac{N k_B}{V}$$

$$\therefore P = \frac{N k_B}{V} \cdot T = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$$

☆ 両者をあわせると

$$\underline{\underline{PV}} = \frac{2}{3} E$$

$$= \underline{\underline{N k_B T}}$$

理想気体の状態方程式

③ μ : $\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E} = -\frac{\mu}{T}$

$$= \frac{S}{N} - \frac{3}{2}\cancel{N}k_B \cdot \frac{1}{\cancel{N}}$$

$$- \cancel{N}k_B \cdot \frac{1}{\cancel{N}}$$

$$\therefore \mu = \left(-\frac{2}{3}\frac{E}{Nk_B}\right)\left(\frac{S}{N} - \frac{5}{2}k_B\right)$$

$$= E\left(\frac{5}{3N} - \frac{2S}{3N^2 k_B}\right)$$

④ G : $G = E - TS + PV$

$$= E - \frac{2ES}{3Nk_B} + \frac{2}{3}E$$

$$= \frac{5}{3}E - \frac{2SE}{3Nk_B}$$

$$= \underbrace{E\left(\frac{5}{3N} - \frac{2S}{3N^2 k_B}\right)}_{\mu} \times N$$

⑤ $\mu(P,T)$

$$E = \frac{3}{2}Nk_B T \quad \leftarrow (2.36)$$

$$V = \frac{2}{3}\frac{E}{P} \quad \leftarrow (2.37)$$

$$= \frac{Nk_B T}{P} \quad \leftarrow (2.36)$$

これを③で得られた式に代入

$$\mu = \frac{3}{2}Nk_BT\left(\frac{5}{3N} - \frac{2}{3N}\left(\ln\left(\frac{1}{\cancel{N}h^3}\frac{\cancel{N}k_BT}{P}\left(\frac{4\pi m}{3N}\cdot\frac{3}{2}Nk_BT\right)^{\frac{3}{2}}\right) + \frac{5}{2}\right)\right)$$

$$= k_BT\left(\frac{5}{2} - \frac{5}{2} - \ln\left(\frac{k_BT}{h^3P}\left(2\pi m k_BT\right)^{\frac{3}{2}}\right)\right)$$

$$= k_BT\ \ln\left(\frac{P}{k_BT}\left(\frac{h^2}{2\pi m k_BT}\right)^{3/2}\right)$$

//

⑥ サッカー・テトロードの式

$S(V,T,N)$

$S(E,V,N)$ (2.34) に

$E = \frac{3}{2}Nk_BT$ ← (2.36) を代入

$$S(V,T,N) = Nk_B\left(\frac{5}{2} + \ln\left(\frac{V}{Nh^3}\left(\frac{\overset{2}{\cancel{4}}\pi m}{\cancel{3N}}\cdot\frac{\cancel{3}}{\cancel{2}}\cancel{N}k_BT\right)^{\frac{3}{2}}\right)\right)$$

$$= Nk_B\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}Nk_B\left(\frac{5}{3} + \ln\frac{2\pi m k_BT}{h^2}\right)$$

cf. 熱力学入門 (5.39)

$$S(V,T) = aN + cNR\ln T + NR\ln\frac{V}{N}$$