§37.

Def

理想気体：粒子間相互作用がないとみなせる気体
↳ きょりにかかわらず相互作用が小さいとき
or 十分希薄なとき
↳ 相互作用がつねに小さいようなきょりに粒子がある.

E_n：気体全体としてのE準位
ε_k：量子状態kの各粒子のE準位
n_k： 〃 にある粒子数：占拠数

$\bar{n}_k \ll 1$ を考える.（十分希薄な気体を考える）

・Gibbs分布はつかえるか？
つかえるとき）閉じた系の相互作用がない部分系に対してつかえる
⇝ 十分希薄な粒子はほとんど閉じた系だからつかえる.

∴ $\bar{n}_k = a\exp\left(\frac{-\varepsilon_k}{T}\right)$：Boltzmann分布.

ただし，$\sum_k \bar{n}_k = N$ によって a はきめられる.

・$a = e^{\frac{\mu}{T}}$ である.
∵ あるkの粒子とそれ以外の粒子には相互作用は存在しないので，
粒子数がかわるグランドカノニカル分布を用いてよい.
$E = n_k\varepsilon_k$, $N = n_k$ として,

$$w_{n_k} = \exp\left[\frac{1}{T}\left(\Omega_k + n_k(\mu - \varepsilon_k)\right)\right]$$

とかける. よって, $a = e^{\frac{\Omega_k + n_k\mu}{T}}$ である.

いま，$\bar{n}_k \ll 1$ のとき，$\overset{e^{\frac{\Omega_k}{T}}}{\overset{\shortparallel}{w_0}}$ は1にちかい.（ほとんどの準位に粒子がいないから）
よって，$e^{\frac{\Omega_k}{T}} \simeq 1$ としてよい. したがって，$w_1 = \exp\left[\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}\right]$.
ここで，$w_{n'}$ は0にちかいから，$w_{n'} \simeq 0$ とする. よって，$\bar{n}_k = \sum_{n_k} w_{n_k} n_k = w_1 \cdot 1$
$= e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{T}}$. □

§38. 古典統計におけるBoltzmann分布.

dN: $dpdq = dp_1 \cdots dp_r\, dq_1 \cdots dq_r$ に含まれる分子の平均数
$\underbrace{dpdq}_{}$ phase sp. の体積素片
$n(p,q)$: Phase Sp. における密度

$$dN = n(p,q)\, d\tau, \quad d\tau = \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^r}$$

- 古典統計における $\overbrace{\text{カノニカル}}^{\text{グランド}}$ 分布は

$$n(p,q) = \exp\left[\frac{\mu - \varepsilon(p,q)}{T}\right].$$

である.

Rmk) 準古典的なのは分子の全運動ではない.
外力0のときは分子の並進運動は古典的.
(H とか磁場 スピンが反応するから?)
並進の K.E. は ε に独立して入る
⇝ E の残りの部分は分子の重心座標, 運動量を含まない.

- dp_x, dp_y, dp_z の並進運動量をもつ単位 V 中の分子数は

$$dN_p = \frac{N}{V} \frac{1}{(2\pi mT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mT}\right) dp_x\, dp_y\, dp_z. = n_0\, dp_x\, dp_y\, dp_z$$

速度表示

$$dN_v = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2T}\right) dv_x\, dv_y\, dv_z$$

- P.E. が座標のみに依存するとき

$$dN_r = n_0 \exp\left[\frac{-u}{T}\right] dV \qquad (u = u(x,y,z).: \text{P.E.})$$

積分して

$$n(r) = n_0\, e^{-\frac{u}{T}}$$: Boltzmann の公式

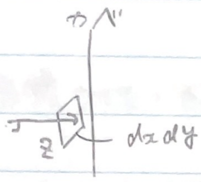
§39. 分子の衝突

・容器中にとじこめられている気体分子の衝突

① カベに衝突

② 分子どうしの衝突

① 単位tにカベの単位表面積に衝突する回数($d\nu_w$)は?



$$d\nu_w = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}\exp\left[-m\frac{v_x^2+v_y^2+v_z^2}{2T}\right]v_z\, dv_x dv_y dv_z$$

$v_z>0$ のときのみカベに衝突しうるので. dv_z は $0\sim+\infty$

その他は $-\infty\sim\infty$ まで積分する.

$$\int d\nu_w = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}\left(\sqrt{\frac{2\pi T}{m}}\right)^2\cdot\int_0^\infty v_z\, e^{-\frac{m}{2T}v_z^2}dz$$

$$= \frac{N}{V}\sqrt{\frac{m}{2\pi T}}\cdot\left[-\frac{T}{m}e^{-\frac{m}{2T}v_z^2}\right]_0^\infty = \frac{N}{V}\sqrt{\frac{m}{2\pi T}}\left(+\frac{T}{m}\right)$$

$PV=Nk_BT$ いま $k_B=1$ の単位系 $\therefore \frac{N}{V}=\frac{P}{T}$

$$\boxed{\therefore \nu = \frac{N}{V}\sqrt{\frac{T}{2\pi m}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi mT}}}$$ ($PV=NT$ を用いた).

Clapeylon eq. とよんでいる

② 気体どうしの衝突

↳ ある1つの分子をえらんで、その分子と他の分子との相対運動を考える.

∴相対K.E.は $\frac{1}{2}m'v'^2$ である. ∴ $m' = \frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$, 同種なら $m'=\frac{m}{2}$

分布は $m\to m'$, $v\to v'$ にかえて.

$$dN_{v'} = \frac{N}{V}\left(\frac{m'}{2\pi T}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{m'(v_x'^2+v_y'^2+v_z'^2)}{2T}\right]dv_x' dv_y' dv_z'$$

↓極座標変換

$$= \frac{N}{V}\frac{1}{8}\left(\frac{m}{\pi T}\right)^{3/2}e^{-\frac{m}{4T}v'^2}v'^2\sin\theta\, d\theta\, d\varphi\, dv'$$

$[-\cos\theta]_0^\pi$

$$\boxed{dN_{v'} = \frac{N}{V}\frac{\pi}{2}\left(\frac{m}{\pi T}\right)^{3/2}e^{-\frac{mv'^2}{4T}}v'^2 dv'}$$

← $d\theta$, $d\varphi$ について積分.

◎ 分子相互の衝突に伴う効果

・散乱：分子が一定の角度だけ曲げられる。

・原子に解離する。

：これらは3の有効断面積で特徴づける。

有効断面積：単位時間に衝突が起こるカウント／流れの密度

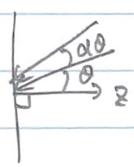
↳ 単位体積中の粒子数×速度

・断面積σをもつある過程を伴った衝突数は

$$\nu' = \frac{N}{V}\frac{\pi}{2}\left(\frac{m}{\pi T}\right)^{3/2}\int_0^\infty e^{-\frac{mv'^2}{4T}}\sigma v'^3\, dv'$$

全体積なら、粒子数がNであるから、衝突総数は $\nu'\frac{N}{2}$ である。[回/s]

$\boxed{\text{問1}}$



Q. θ〜θ+dθにある粒子が衝突する回数。

(39.3)より、

$$d\nu_\theta = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} v^3 \sin\theta\cos\theta\, d\theta\, d\varphi\, dv.$$

φ, vについて積分すると、$d\nu_\theta = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}\cdot 2\pi\cdot\frac{1}{2}\left(\frac{2T}{m}\right)^2 \sin\theta\cos\theta\, d\theta$

$$= \frac{N}{V}\sqrt{\frac{m}{2\pi T}}\cdot\frac{m}{2\cancel{\pi}T}\cdot\cancel{2\pi}\cdot\cancel{\frac{1}{2}}\left(\frac{2T}{m}\right)^2\sin\theta\cos\theta\, d\theta$$

$$= \frac{N}{V}\sqrt{\frac{m}{2\pi T}}\cdot\frac{2T}{m}\sin\theta\cos\theta\, d\theta = \frac{N}{V}\sqrt{\frac{2T}{m\pi}}\sin\theta\cos\theta\, d\theta$$

$\boxed{\text{問2}}$

$(\cos\theta)' = -\sin\theta\, d\theta$
$\sin\theta\cos\theta\, d\theta$

Q. v〜v+dvにある粒子が衝突する回数。

$$d\nu_v = \iint\frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} v^3 \sin\theta\cos\theta\, d\theta\, d\varphi\, dv$$

$$= \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} v^3\cdot 2\cdot 2\pi\, dv = \frac{N}{V}4\pi\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} v^3\, dv.$$

$\int_0^\pi \sin\theta\cos\theta\, d\theta$

$= [-\cos\theta]_0^\pi$

3. Q. かべに単位tに衝突する全分子のK.E.は?

? $E_{col} = \int \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2T}} v^3 \cdot \frac{v^2}{2m} \sin\theta\cos\theta \, d\theta \, d\varphi \, dv.$

4. 1つの分子が単位tに残りの分子に衝突する回数は?

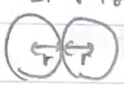
$\sigma = 4\pi r^2$ より. $\nu' = \frac{N}{V}\frac{\pi}{2}\left(\frac{m}{\pi T}\right)^{3/2}\int_0^\infty e^{-\frac{mv'^2}{4T}} \cdot 4\pi r^2 v'^3 dv'$

$= \frac{2\pi^2 N}{V}\left(\frac{m}{\pi T}\right)^{3/2} r^2 \frac{1}{2}\left(\frac{4T}{m}\right)^2$ ← $\int_0^\infty x^3 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha^2}$

$\left(\int_{-\infty}^\infty x^3 e^{-\alpha x^2} dx = 0\right)$

$= \frac{\pi N \cdot 16 r^2}{V}\sqrt{\frac{\pi T}{m}} = \underline{16 r^2 \sqrt{\frac{\pi}{mT}}\, P}$ (Claperlon eqより)

(2rよりみじかいきょりだとぶつかる



$\rightsquigarrow \sigma = \pi(2r)^2$.)

S定ぎでまるか
わからん.

§40. 平衡にない理想気体

・Boltzmann分布は閉じた系とみた気体全体のS極大の条件からも
みちびける.

G_j：近接したエネルギーをもった状態の数（$j=1,2,\cdots$）
　　　　　　　　　　　　　　j番目のグループの
N_j：jのグループに含まれる粒子数.　（各々非常に大きい）

・各グループを独立した系とみなす.
∴ $\Delta\Gamma = \prod_j \Delta\Gamma_j$　（$\Delta\Gamma$：$E \sim E+\Delta E$の状態数）

・Boltzmann分布では $N_j \ll G_j$（平均占拠数が小さい）.
⤳ すべての粒子が別の状態にいるとしてよい.
∴ 可能な分布の数は $G_j^{N_j}$コ. しかしこれだと粒子をすべて別とみている
から、粒子がすべて同一とすると

$$\Delta\Gamma_j = \frac{G_j^{N_j}}{N_j!}$$

とできる. よってエントロピーは

$$S = \ln\Delta\Gamma = \sum_j \ln\Delta\Gamma_j = \sum_j (N_j \ln G_j - \ln N_j!).$$

$N_j! \sim \left(\frac{N_j}{e}\right)^{N_j}$

（$1 \ll N_j$ より. Stirlingを使って, $\ln N_j! \sim N_j \ln\frac{N_j}{e}$.）

$$= \sum_j N_j \ln\frac{eG_j}{N_j}$$

$\bar{n}_j := \frac{N_j}{G_j}$ とすると, $\boxed{S = \sum_j \bar{n}_j G_j \ln\frac{e}{\bar{n}_j}}$

・運動が準古典的なとき：

phase Space を $\Delta p^{(\gamma)}\Delta q^{(\gamma)}$ に分ける。相当する状態の数は

$$G_\gamma = \frac{\Delta p^{(\gamma)}\Delta q^{(\gamma)}}{(2\pi\hbar)^r} =: \Delta\tau^{(\gamma)}$$

とできる。よって、$N_\gamma = n(p,q)\Delta\tau_\gamma$ （n：粒子の分布密度）

これより、

$$S = \sum_\gamma n_\gamma \ln\left(\frac{e}{n}\right)\cdot\Delta\tau_\gamma \xrightarrow[(\gamma\to\infty)]{} \int n\ln\left(\frac{e}{n}\right)d\tau.$$

となる。

・平衡状態の気体の分布密度
（Assum：Boltzmann の H 定理：「平衡状態 ⇒ S は極大」）

拘束条件：$\sum_\gamma N_\gamma \left(= \sum_\gamma G_\gamma \bar{n}_\gamma\right) = N.$
$\sum_\gamma \varepsilon_\gamma N_\gamma = E.$

の下で S が極大になるような $\bar{n}_\gamma$ をみつければよい。

Lagrange の未定乗数法より、未定乗数 α, β を用いて

$$\frac{\partial}{\partial\bar{n}_\gamma}(S+\alpha N+\beta E) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial\bar{n}_\gamma}\left(\sum_\gamma G_\gamma\bar{n}_\gamma \ln\frac{e}{\bar{n}_\gamma} + \alpha\sum_\gamma G_\gamma\bar{n}_\gamma + \beta\sum_\gamma \varepsilon_\gamma G_\gamma\bar{n}_\gamma\right)$$

$$= G_\gamma\left(\ln\frac{e}{\bar{n}_\gamma} - 1 + \alpha + \beta\varepsilon_\gamma\right) = G_\gamma\left(-\ln\bar{n}_\gamma + \alpha + \beta\varepsilon_\gamma\right)$$

$$= 0 \quad \therefore \ln\bar{n}_\gamma = \alpha+\beta\varepsilon_\gamma \quad \boxed{\therefore \bar{n}_\gamma = e^{\alpha+\beta\varepsilon_\gamma}}$$

これは Boltzmann 分布である。

また、$dS + \alpha dN + \beta dE = 0$ より、$dE = -\frac{1}{\beta}dS - \frac{\alpha}{\beta}dN$・として、

$\beta = -\frac{1}{T}$, $\alpha = +\frac{\mu}{T}$

§41. Boltzmann 理想気体の自由E.

平均占拠数が非常に小さいから，ε_k の組で気体中の状態を定められる。(1粒子エネルギー)
粒子の同一性を考慮すると，

$$\sum_n e^{-\frac{E_n}{T}} = \frac{1}{N!}\left(\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}}\right)^N$$

となる。よって，$F = -T\ln\left(\frac{1}{N!}\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}}\right)^N = -NT\ln\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}} + T\ln N!$

$N! \fallingdotseq \left(\frac{N}{e}\right)^N$

$$F \sim -NT\ln\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}} + TN\ln\frac{N}{e} = -NT\ln\left(\frac{e}{N}\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}}\right).$$

§42. 理想気体の状態 eq.

$$\varepsilon_k(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m} + \varepsilon_k' \quad (\varepsilon_k' : \text{分子の回転エネルギー})$$

これより，

(平行なので，含まれる可能性のある体積全て)
気体の体積を V とした。

$$\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{T}} = \sum_k \iint e^{-\frac{\varepsilon_k(p)}{T}} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} dV = V\cdot\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}(2mT\pi)^{\frac{3}{2}}\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k'}{T}}$$

$$= V\cdot\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k'}{T}}$$

だから，

$$F = -NT\ln\left(\frac{eV}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k'}{T}}\right)$$

として計算できる。$\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k'}{T}}$ は V に依存しない。(2mk)

$$F = -NT\ln\frac{eV}{N} + Nf(T)$$

と分離する。

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = +NT\cdot\frac{1}{V} \quad \therefore PV = NT$$

温度を度ではかると，$\boxed{PV = Nk_BT}$: 状態方程式
(Clapeyron's eq.)

・Gibbs自由Eは

$$G = F + PV = -NT\ln\frac{eV}{N} + Nf(T) + PV$$

$$x(T) := f(T) - T\ln T$$

$$= -NT\ln\frac{eV}{N} + N(x + T\ln T) + PV$$

$$= -NT\ln e\left(\frac{T}{P}\right) + Nx + NT\ln T + PV$$

$PV = NT$

$$= NT\ln P - \cancel{NT} - \cancel{NT\ln T} + Nx + \cancel{NT\ln T} + \cancel{PV}$$

$$= NT\ln P + Nx.$$

・エントロピーは

$$S(V, T) = -\frac{\partial F}{\partial T} = N\ln\frac{eV}{N} - Nf'(T).$$

また、

$$S(P, T) = -\frac{\partial G}{\partial T} = -N\ln P - Nx'(T).$$

とかける。

・エネルギーは

$$E(T) = F + TS = Nf(T) - NTf'(T).$$

・エンタルピーは

$$H = E + PV = E + NT.$$

より、$C_p - C_v = N.$

§42 問題.

1. $V_1 \to V_2$, $(P_1 \to P_2)$まで $T = \mathrm{Const.}$で変化するときの気体にされる仕事R

等温下だから, $R = F_2 - F_1 = -NT(\ln V_2 - \ln V_1) = \underline{NT \ln \frac{V_1}{V_2}}$
えられる熱量は $Q = T(S_2 - S_1) = T\left(N \ln \frac{V_2}{V_1}\right)$
より. $R + Q = 0$ がたしかめられる.

2. T, Nが等しく P_1, P_2 の2つの容器に入っているときと連結したときのS変化.

連結する前のエントロピーは $S_0 = S_1 + S_2 = -N \ln P_1 P_2 - 2N\chi'(T)$.
連結した後も温度は変化しない. このときの圧力は状態eq.より,

$$P(V_1 + V_2) = 2NT \quad \therefore \frac{1}{P} = \frac{V_1 + V_2}{2NT} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{P_1} + \frac{1}{P_2}\right)$$

$$\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} = \frac{V_2 + V_1}{V_1 V_2}$$

このときのエントロピーは
$$S = +2N \ln \frac{P_1 + P_2}{2P_1 P_2} - 2N\chi'(T).$$
より. エントロピー変化は

$$\Delta S = S - S_0 = N \ln \frac{(P_1 + P_2)^2}{4P_1^2 P_2^2} \cdot P_1 P_2 = \underline{N \ln \frac{(P_1 + P_2)^2}{4P_1 P_2}}$$

3. 軸まわりに角速度Ωで回転する円筒(半径R, 長さl)中の理想気体のエネルギー.

$$u = -\frac{1}{2} m(\vec{\Omega} \times \mathbf{r})^2 = -\frac{1}{2} m \Omega^2 r^2$$
(1.8)

回転によるP.E.は $u = -\frac{1}{2} m \Omega^2 r^2$ (r: 粒子と軸までのキョリ) (∵34.4)
より
$$F = F_0 - NT \ln\left[\frac{1}{V} \ln e^{-\frac{u}{T}} dV\right] \quad \left(\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k'}{T}} = \frac{1}{V}\int e^{-\frac{u'}{T}} dV\right)$$
とすればよい.

これより、回転座標系における自由エネルギーは

$$F' = F_0 - NT\ln\left[\frac{1}{\pi R^2 l}\int_0^l dz\int_0^R e^{+\frac{m\Omega^2}{2T}r^2}\cdot 2\pi r\,dr\right]$$

$$= F_0 - NT\ln\left[\frac{1}{\pi R^2 l}\, l\cdot 2\pi\,\frac{T}{m\Omega^2}\left[e^{+\frac{m\Omega^2}{2T}r^2}\right]_0^R\right]$$

$$= F_0 - NT\ln\left[\frac{2T}{m\Omega^2R^2}\left(e^{+\frac{m\Omega^2}{2T}R^2}-1\right)\right]$$

(F_0 : Ωがないときの自由E).

気体の角運動量は

$$M = -\frac{\partial F'}{\partial\Omega} = NT\cdot\frac{\frac{2T}{mR^2}\cdot(-2)\cdot\Omega^{-3}\overbrace{(e^x-1)} + \frac{2T}{m\Omega^2R^2}\cdot -\frac{mR^2}{T}\Omega\, e^{-\frac{m\Omega^2R^2}{2T}}}{\frac{2T}{m\Omega^2R^2}\left(e^{+\frac{m\Omega^2}{2T}R^2}-1\right)}$$

$$= -\frac{2NT}{\Omega} - NT\cdot\frac{mR^2}{T}\Omega\cdot\frac{e^{+\frac{m\Omega^2}{2T}R^2}}{e^{+\frac{m\Omega^2}{2T}R^2}-1}$$

$$= -\frac{2NT}{\Omega} + NmR^2\Omega\cdot\frac{1}{1-e^{-\frac{m\Omega^2}{2T}R^2}}$$

物体とともに回転している系におけるエネルギーは.

$$\left([\;] := \frac{2T}{m\Omega^2R^2}(e^x-1)\right)$$

$$E' = F' + TS' = F' - T\frac{\partial F'}{\partial T}$$

$$= \underbrace{F_0 - T\left(\frac{\partial F_0}{\partial T}\right)}_{=:E_0} \overbrace{-NT\ln[\;]} - T\left(-N\ln[\;] - NT\cdot\frac{\frac{2}{m\Omega^2R^2}(e^x-1) + \frac{2T}{m\Omega^2R^2}\cdot\frac{m\Omega^2R^2}{2}\cdot\frac{e^x}{-T^2}}{\frac{2T}{m\Omega^2R^2}\left(e^{\frac{m\Omega^2}{2T}R^2}-1\right)}\right)$$

$$= E_0 + \cancel{NT\ln[\;]} + NT^2\cdot\left(\frac{1}{T} - \frac{m\Omega^2R^2}{2T^2}\frac{e^x}{e^x-1}\right) \quad \left(x := \frac{m\Omega^2}{2T}R^2\right).$$

$$= E_0 + NT - \frac{Nm\Omega^2R^2}{2(1-e^{-x})}$$

静止系におけるエネルギーは

$$E = E' + M\Omega = E_0 - NT - \frac{Nm\Omega^2R^2}{2(1-e^{-x})}$$

本文の解答は により下しく求められた。