# 理想気体の状態方程式の導出

米田亮介

2018 年 11 月 19 日

設定としては $N$ 個の質点からなる理想気体 (質点同士の衝突を考えない気体) が体積 $V$ の箱のなかに閉じ込められるときの状態方程式を考える。

この系のハミルトニアンは、相互作用項がないことを考慮して

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \tag{1}$$

と書ける。ここで、各質点は等質量で $m$ とした。このとき、エネルギーが $E$ であるときの状態数 $\Omega_0(E,N,V)$ は次のように計算できる。

$$\Omega_0(E,N,V) = \frac{V^N}{h^{3N}N!} \int_{\sum p_i^2 \leq 2mE} \prod_i dp_i s. \tag{2}$$

この積分は半径 $\sqrt{2mE}$ の $3N$ 次元球の体積を表す。ゆえにこの積分は計算する事ができて、

$$\Omega_0(E,N,V) = \frac{V^N}{h^{3N}N!} \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)} \tag{3}$$

となる。Stirling の公式

$$N! \simeq \left(\frac{N}{e}\right)^N \tag{4}$$

を用いるとエントロピーは次のように計算できる。

$$S(E,N,V) = k\log\Omega_0 = Nk\left[\log\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\log\frac{2E}{3N} + \log\frac{(2\pi m)^{3/2}e^{5/2}}{h^3}\right]. \tag{5}$$

エントロピーに関する次の公式

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}, \tag{6}$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} \tag{7}$$

を思い出す。式 (5) をエネルギーで偏微分すると、

$$\frac{1}{T} = Nk\frac{3}{2E} \tag{8}$$

$$\Longleftrightarrow kT = \frac{2}{3}\frac{E}{N} = \frac{2}{3}\overline{\varepsilon} \tag{9}$$

が得られる ($\varepsilon$ はエネルギー密度)。式 (5) を体積で偏微分すると、

$$\frac{p}{T} = Nk\frac{1}{V} \tag{10}$$

$$\Longleftrightarrow pV = NkT \tag{11}$$

となり、理想気体の状態方程式が得られた。

**Remark 1** 今回、状態数の計算には久保亮五先生の本の定義に従って $h$ で割ることをした。しかし、状態数としては別に $h$ で割る必要はない。実際、エネルギーに関する式や、状態方程式においては $h$ が登場してないことからわかる。

**Remark 2** 半径 $r$ の $N$ 次元球の体積 $C_N$ はガンマ関数を用いて次のように書ける。

$$C_N = \frac{\pi^{N/2}}{\Gamma\left(\frac{N}{2}+1\right)} r^N. \tag{12}$$