

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

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

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。

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

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、

$$\Omega_0(E, N, V) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \quad (3)$$

となる。Stirling の公式

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

を用いるとエントロピーは次のように計算できる。

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

エントロピーに関する次の公式

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

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

を思い出す。式 (5) をエネルギーで偏微分すると、

$$\frac{1}{T} = Nk \frac{3}{2E} \quad (8)$$

$$\Longleftrightarrow kT = \frac{2}{3} \frac{E}{N} = \frac{2}{3} \bar{\epsilon} \quad (9)$$

が得られる (ε はエネルギー密度)。式 (5) を体積で偏微分すると、

$$\frac{p}{T} = Nk \frac{1}{V} \quad (10)$$

$$\Longleftrightarrow pV = NkT \quad (11)$$

となり、理想気体の状態方程式が得られた。