ボルツマンの式　導出
（原理）

☆ ボルツマンの式とは？

エントロピー S の統計的な定義

$$S = k_B \ln W$$

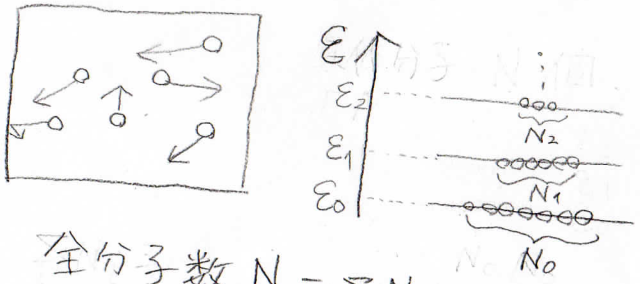
k_B：ボルツマン定数
W：取りうる微視的状態の数（場合の数）

熱力学的な定義

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

dq_{rev}：可逆な経路で系へ与えられた微小な熱量
T：絶対温度

☆ 導出過程



全分子数 $N = \sum_i N_i$

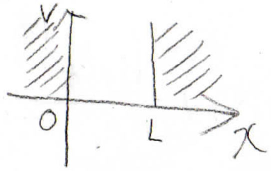
内部エネルギー $U = U(T) - U(0)$

$$= \sum_i N_i \varepsilon_i$$

$$dU = \sum_i N_i d\varepsilon_i + \sum_i \varepsilon_i dN_i$$

・第一項について

井戸型ポテンシャル



$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

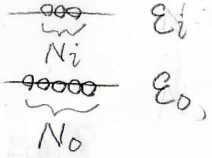
n：量子数
h：プランク定数
m：質量

Lが変化すると、エネルギー固有値も変化

三次元では体積変化 = 仕事 dw

・第二項について

ボルツマン分布



$$\frac{N_i}{N_0} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{k_B T}\right)$$

各状態にある分子数の変化
〃
熱運動の変化　dq

エントロピーの熱力学的な定義より

$$dS = \frac{\sum_i \varepsilon_i dN_i}{T}$$

$$= k_B \sum_i (\beta \varepsilon_i) dN_i \qquad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$= -k_B \sum_i \left(\ln \frac{N_i}{N_0}\right) dN_i \qquad \frac{N_i}{N_0} = \exp(-\beta \varepsilon_i)$$

$$W = \frac{N!}{N_0! N_1! N_2! \cdots}$$

スターリングの近似式

$N \gg 1$ のとき

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

$$\ln W = N\ln N - N - \sum_i (N_i \ln N_i) + \underbrace{\sum_i N_i}_{N}$$

$$= N\ln N - \sum_i (N_i \ln N_i)$$

$$\frac{\partial(\ln W)}{\partial N_i} = \ln N + \frac{N}{N} - \ln N_i - \frac{N_i}{N_i}$$

$$= \ln\frac{N}{N_i}$$

$$= \ln\left[\left(\sum_i \frac{N_i}{N_0}\right)\cdot\frac{N_0}{N_i}\right]$$

$$= \ln q - \underbrace{\ln\frac{N_i}{N_0}}_{\beta\varepsilon_i}$$

q：分子分配関数

$$q = \frac{N}{N_0} = \sum_i \exp(-\beta\varepsilon_i)$$

$$dS = \underbrace{k_B \sum_i \left[\frac{\partial(\ln W)}{\partial N_i}\right]_{N_j\,(i\neq j)} dN_i}_{d(\ln W)} - \ln q \underbrace{\sum_i dN_i}_{}$$

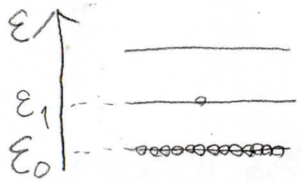
全分子数はNで固定のため、0になる

$$dS = k_B\, d(\ln W)$$

0KからTまで定積分

$$S = k_B \ln[W(T)] - k_B \ln[W(0\mathrm{K})]$$

0K近傍でのボルツマン分布



$N \approx N_0$

$W(0\mathrm{K}) \approx 1$

$\ln[W(0\mathrm{K})] \approx 0$

したがって

$$S = k_B \ln W$$

状態変化考える必要性は？
すべての物質で成り立つ？
→ 次の動画「熱力学第三法則」