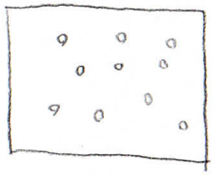
熱力学量の統計学的表現

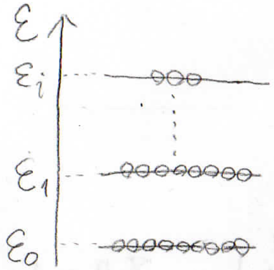
☆ 分配関数



全分子数 N

全エネルギー E

エネルギー準位



	分子数	縮退度
ε_i	N_i	g_i
ε_1	N_1	g_1
ε_0	N_0	g_0

ここでは、$\varepsilon_0=0$とする

ボルツマン分布($g_0=1$のとき)

$$\frac{N_i}{N_0} = g_i \exp(-\beta\varepsilon_i),\quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

k_B：ボルツマン定数
T：絶対温度

i番目の状態にある分子の割合 P_i

$$P_i = \frac{N_i}{N} = \frac{N_i/N_0}{\sum_i (N_i/N_0)} = \frac{g_i\exp(-\beta\varepsilon_i)}{\sum_i g_i \exp(-\beta\varepsilon_i)}$$

カノニカル分布(正準分布)

閉鎖系(分子数一定、外界とエネルギーのやり取りをする系)について、温度一定のときの分布

分配関数 q

$$q \equiv \sum_i g_i \exp(-\beta\varepsilon_i)$$

$q = N/N_0$，N_0は温度に依存するため、qも温度の関数。

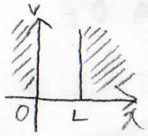
- $T\to 0$ $(\beta\to\infty)$のとき $q=1$
- $T\to\infty$ $(\beta\to 0)$のとき $q=\infty$

分子1個のエネルギーの平均 $\langle\varepsilon\rangle$

$$\langle\varepsilon\rangle = E/N$$
$$= \sum_i \varepsilon_i \frac{N_i/N_0}{N/N_0}$$
$$= \frac{1}{q}\sum_i \varepsilon_i g_i \exp(-\beta\varepsilon_i)$$
$$= -\frac{1}{q}\left(\frac{\partial q}{\partial\beta}\right)_V$$
$$= -\left(\frac{\partial(\ln q)}{\partial\beta}\right)_V$$

※ 体積変化するとエネルギー準位が変化する

一次元井戸型ポテンシャル



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

m：質量，n：量子数
h：プランク定数

全エネルギー $E = N\langle\varepsilon\rangle$

$$= -N\left(\frac{\partial(\ln q)}{\partial\beta}\right)_V$$

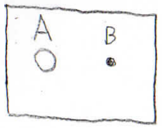
$\beta = \frac{1}{k_BT}$より $\frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{k_BT^2}$

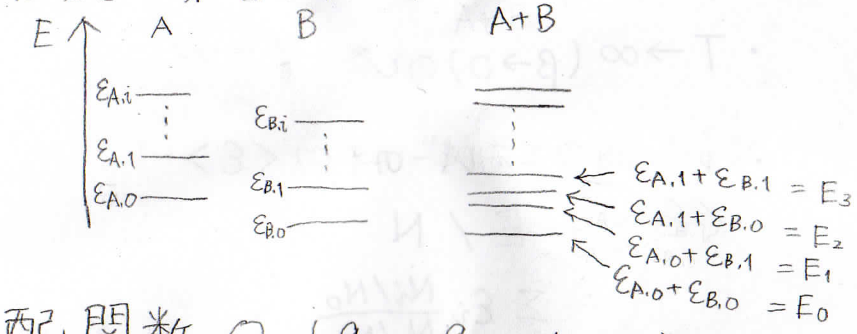
$$E = Nk_BT^2\left(\frac{\partial(\ln q)}{\partial T}\right)_V$$

基底状態のエネルギー $\varepsilon_0=0$と考えていたため、内部エネルギーUとして

$$E = U(T) - U(0)$$
$$= Nk_BT^2\left(\frac{\partial(\ln q)}{\partial T}\right)_V$$

☆ 分子分配関数と集合分配関数





集合分配関数 Q （$g_{A,0}=g_{B,0}=1$のとき）

$$Q=\sum_i\sum_j g_i g_j \exp\left[-\beta(\varepsilon_{A,i}+\varepsilon_{B,j})\right]$$

$$=\left[\sum_i g_i \exp(-\beta\varepsilon_{A,i})\right]\left[\sum_j g_j \exp(-\beta\varepsilon_{B,j})\right]$$

$$=q_A\,q_B$$

q_A，q_Bのことは 分子分配関数という．

AとBが同じ分子のとき、$Q=q^2$

同じ分子がN個あるとき、$Q=q^N$

気体などで分子が区別できないとき、$Q=q^N/N!$

内部エネルギー $U(T)$

$$U(T)-U(0)=\sum_i E_i\frac{N_i/N_0}{N/N_0}$$

$$=\sum_i E_i\frac{g_i\exp(-\beta E_i)}{Q}$$

$$=-\left(\frac{\partial(\ln Q)}{\partial\beta}\right)_V$$

$$=Nk_BT^2\left(\frac{\partial(\ln q)}{\partial T}\right)_V \quad \left(Q=\frac{q^N}{N!}のとき\right)$$

☆ 熱力学量の統計学的表現

存在確率$P_i=N_i/N$として，$U=U(T)-U(0)=\sum_i E_iP_i$

$$dU=\underbrace{\sum_i E_i\,dP_i}_{dq}+\underbrace{\sum_i P_i\,dE_i}_{dw}$$

系が可逆のとき

$$dS=\frac{dq}{T}=\frac{1}{T}\sum_i E_i\,dP_i$$

ここで，$P_i=g_i\exp(-\beta E_i)/Q$より

$$\ln P_i=-\beta E_i-\ln Q+\ln g_i$$

$$E_i=-k_BT(\ln P_i+\ln Q-\ln g_i)$$

$\sum_i P_i=1$

$\sum_i dP_i=0$

$$dS=-k_B\sum_i(\ln P_i-\ln g_i)dP_i+\underbrace{\ln Q\sum_i dP_i}_{0}$$

$$d\left(\sum_i P_i\ln\frac{P_i}{g_i}\right)=\sum_i\left(\ln\frac{P_i}{g_i}\right)dP_i+\underbrace{\sum_i\frac{g_iP_i}{P_i}\cdot\frac{1}{g_i}dP_i}_{0}$$

$$dS=d\left(-k_B\sum_i P_i\ln\frac{P_i}{g_i}\right)$$

両辺を 0kからTまで定積分，熱力学第三法則より$S(0)=0$

$$S=-k_B\sum_i P_i\ln\frac{P_i}{g_i}$$

$$=\frac{k_B\beta}{Q}\sum_i E_ig_i\exp(-\beta E_i)+\frac{k_B\ln Q}{Q}\underbrace{\sum_i g_i\exp(-\beta E_i)}_{Q}$$

$$=-k_B\beta\left(\frac{\partial(\ln Q)}{\partial\beta}\right)_V+k_B\ln Q$$

$$=k_BT\left(\frac{\partial(\ln Q)}{\partial T}\right)_V+k_B\ln Q$$

$$S = k_B T\left(\frac{\partial(\ln Q)}{\partial T}\right)_V + k_B \ln Q$$

$$\frac{U(T)-U(0)}{T}$$

ヘルムホルツエネルギー $A = A(T) - A(0)$

$$A = U(T) - U(0) - TS$$

$$= -k_B T \ln Q$$ 統計では扱いやすい

エンタルピー $H = H(T) - H(0)$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = k_B T\left(\frac{\partial(\ln Q)}{\partial V}\right)_T$$

$$H = U(T) - U(0) + pV$$

$$= k_B T^2\left(\frac{\partial(\ln Q)}{\partial T}\right)_V + k_B T V\left(\frac{\partial(\ln Q)}{\partial V}\right)_T$$

ギブズエネルギー $G = G(T) - G(0)$

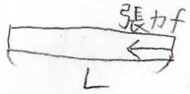
$$G = A(T) - A(0) + pV$$

$$= -k_B T \ln Q + k_B T V\left(\frac{\partial(\ln Q)}{\partial V}\right)_T$$

☆練習問題

(1) 定積熱容量C_V, 定圧熱容量C_pをT, V, p, Qを使って表すとどうなる?

(2) 温度, 体積一定条件下で、ゴムを引っ張ったとき、その張力をT, Q, V, Lを使って表すとどうなる? (Lはゴムの長さ)



答え

(1)

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad U = k_B T^2\left(\frac{\partial(\ln Q)}{\partial T}\right)_V$$

$$C_V = 2k_B T\left(\frac{\partial(\ln Q)}{\partial T}\right)_V + k_B T^2\left(\frac{\partial^2(\ln Q)}{\partial T^2}\right)_V$$

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p}_{0}$$

$$= 2k_B T\left(\frac{\partial(\ln Q)}{\partial T}\right)_V + k_B T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial(\ln Q)}{\partial T}\right)_V\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$\left(\frac{\partial(\ln Q)}{\partial T}\right)_V = x$ とおく. オイラーの連鎖式を使うと、pは消せる

$$C_p = 2k_B T\left(\frac{\partial(\ln Q)}{\partial T}\right)_V + k_B T\frac{(\partial p/\partial V)_{T,x}(\partial V/\partial T)_{p,x}}{(\partial p/\partial x)_{V,T}} - p\frac{(\partial p/\partial T)_V}{(\partial p/\partial V)_T}$$

(2)

$$dA = -SdT - pdV + fdL$$

$$f = \left(\frac{\partial A}{\partial L}\right)_{T,V}$$

$$= -k_B T\left(\frac{\partial(\ln Q)}{\partial L}\right)_{T,V}$$