

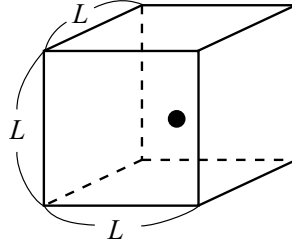
7 単原子理想気体

7.1 分子分配関数

一つの分子のエネルギー準位 ϵ_i をもとにして計算した一分子に対する分配関数 q を分子分配関数という。

$$(7.1) \quad q = \sum_i e^{-\epsilon_i/k_B T}$$

ここでは理想気体の性質を調べるため、回転や振動のない分子の並進運動に関する分子分配関数を求める。



質量 m の構造のない粒子が一辺 L の立方体の中にあるときのエネルギー準位は、三次元の箱の中の粒子の問題で与えられる。

$$(7.2) \quad \epsilon = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

これに基づいて分子分配関数を書くと

$$(7.3) \quad q = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\epsilon/k_B T} \\ = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{h^2}{8mL^2 k_B T} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right]$$

熱力学で考えている系は、分子の大きさに比べて非常に大きいはずなので、ここでは $L \rightarrow \infty$ を考えることにする。さらに古典極限または高温近似ととる。つまり、 $h/k_B T$ は十分小さいとみなす。そうすると、エネルギー準位の間隔が無小と見なせる極限で考えていることになるので、量子数の変化 $\Delta n_x, \Delta n_y, \Delta n_z$ を微小変化で dx, dy, dz で置き換えることができる。その場合、 \sum は積分に置き換わる。

$$\sum_{n_x=1}^{\infty} \rightarrow \int_0^{\infty} dx, \quad \sum_{n_y=1}^{\infty} \rightarrow \int_0^{\infty} dy, \quad \sum_{n_z=1}^{\infty} \rightarrow \int_0^{\infty} dz$$

とすると、式 (7.3) の計算を行うことができる。

$$(7.4) \quad q \simeq \int_0^{\infty} dx \int_0^{\infty} dy \int_0^{\infty} dz \exp \left[-\frac{h^2}{8mL^2 k_B T} (x^2 + y^2 + z^2) \right] \\ = L^3 \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$

Λ を次のように定義する。

$$(7.5) \quad \Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$$

また

$$(7.6) \quad L^3 = V$$

これらを用いると式 (7.4) は次のように書ける。

$$(7.7) \quad q = \frac{V}{\Lambda^3}$$

ところで、 Λ は熱的 de Broglie 波長とよばれ、長さの次元をもつ量である。この量は、物質が決まれば温度 T のみに依存する。

例として、代表的な希ガスである Ar について、 25°C における熱的 de Broglie 波長を計算しておこう。

$$(7.8) \quad \Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}} = \sqrt{\frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J s})^2}{2 \times 3.14 \times 6.63 \times 10^{-26} \text{ kg} \times 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298 \text{ K}}}$$

$$= 1.60 \times 10^{-11} \text{ m}$$

Ar 分子の直径は 0.34 nm 程度と考えられるので、それよりも一桁小さい値である。

7.2 Maxwell-Boltzmann 分布

今導いた分子分配関数と Maxwell-Boltzmann 分布の関係について考察する。一分子のエネルギー準位が ϵ_j である確率は P_j は

$$(7.9) \quad P_j = \frac{\exp(-\epsilon_j/k_B T)}{q}$$

ところで、異なる量子数の組み合わせで、エネルギーの値が等しくなる場合がある。これを縮退という。エネルギーが等しくなるような状態の数を縮退度といい、ここでは ω で表すことにする。

エネルギー準位の間隔が非常に狭ければ、このエネルギー値で考えるよりも、エネルギーの範囲で考える方が便利である。エネルギーの値が $\epsilon \sim \epsilon + d\epsilon$ の範囲にある状態の数を $\omega(\epsilon)d\epsilon$ と書くことにすれば、分子のエネルギーがその範囲である確率 $P(\epsilon)d\epsilon$ は次のように与えられるはずである。

$$(7.10) \quad P(\epsilon)d\epsilon = \frac{\omega(\epsilon) \exp(-\epsilon/k_B T)}{q} d\epsilon$$

この確率が、Maxwell-Boltzmann 分布に対応する事を後で示す。

また、 $\omega(\epsilon)$ を用いれば分子分配関数は次のようにかけるだろう。

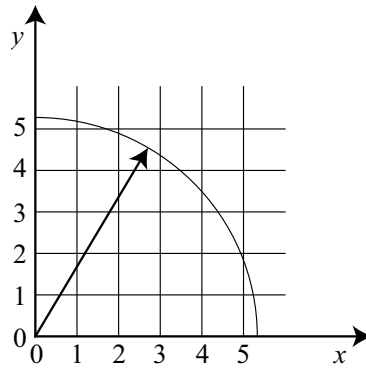
$$(7.11) \quad q = \int_0^\infty \omega(\epsilon) e^{-\epsilon/k_B T} d\epsilon$$

まず、エネルギーが ϵ 以下である量子的状态の数 $\Phi(\epsilon)$ を求める。 $\omega(\epsilon)$ と $\Phi(\epsilon)$ との関係は次の通りである。

$$(7.12) \quad \Phi(\epsilon) = \int_0^\epsilon \omega(\epsilon) d\epsilon$$

$$(7.13) \quad \omega(\epsilon) = \frac{d\Phi(\epsilon)}{d\epsilon}$$

$n_x = x, n_y = y, n_z = z$ を 3 軸とするような空間を考えると、一つの量子状態 (エネルギー準位) は一つの格子点に対応している。単位体積あたり一つの格子点があるから、量子状態の数はおおむねこの空間の体積と等しい。従って、エネルギーが ϵ 以下である量子的状态の数 $\Phi(\epsilon)$ は、この空間中で原点を中心とする半径 $r = x^2 + y^2 + z^2$ の球のうち第一象限 ($x > 0, y > 0, z > 0$) の部分の体積である。



$$(7.14) \quad \Phi(\epsilon) = \frac{\pi r^3}{6}$$

ところで r と ϵ との関係は式 (7.2) から次のようになる。

$$(7.15) \quad r^2 = \frac{8mL^2\epsilon}{h^2}$$

したがって

$$(7.16) \quad \Phi(\epsilon) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8mL^2\epsilon}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{3/2} V \epsilon^{3/2}$$

式 (7.13) を用いれば。

$$(7.17) \quad \omega(\epsilon) = \frac{\pi}{4} \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{3/2} V \epsilon^{1/2}$$

これを式 (7.11) に代入すれば式 (7.4) が得られ、式 (7.10) に代入すれば次式が得られる。

$$(7.18) \quad P(\epsilon)d\epsilon = \frac{2\pi}{(\pi k_B T)^{3/2}} \epsilon^{1/2} e^{-\epsilon/k_B T} d\epsilon$$

ここで、次の古典的關係を用いる。

$$(7.19) \quad \epsilon = \frac{1}{2} m u^2$$

したがって

$$(7.20) \quad d\epsilon = m u du$$

これらの關係を式 (7.18) に代入すれば

$$(7.21) \quad \begin{aligned} P(\epsilon)d\epsilon &= \frac{2\pi}{(\pi k_B T)^{3/2}} \left(\frac{m}{2} \right)^{1/2} u \exp^{-mu^2/2k_B T} m u du \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} u^2 \exp \left(-\frac{mu^2}{2k_B T} \right) du \\ &= G(u) du \end{aligned}$$

ここで定義した $G(u)$ は、式 (2.41) で定義した $G(u)$ の $1/N$ 倍であり、分子の速さが $u \sim u + du$ の範囲にある確率を与える Maxwell-Boltzmann 分布式と一致する。つまり、量子力学的なエネルギー準位とカノニカルアンサンブルの考え方で導いた理想気体分子の速度分布は、古典的に導いた Maxwell-Boltzmann 速度分布と一致する。そのとき、当然両者に現れる定数 k_B は等しくなければならない。

7.3 カノニカル分配関数

体積 V の中に N 個の同種分子があるとする。 N は熱力学が成り立つ程度に十分大きい、量子力学的に可能なエネルギー準位の数よりは十分小さいとする。

$$(7.22) \quad E_i = \epsilon^A + \epsilon^B + \epsilon^C + \dots + \epsilon^N$$

カノニカル分配関数を求めるには、各分子について可能なエネルギーの値の可能な全ての組み合わせについて和をとる。

$$(7.23) \quad \begin{aligned} Q &= \sum_i e^{-E_i/k_B T} = \sum_A \sum_B \dots \sum_N e^{-\epsilon^A/k_B T} e^{-\epsilon^B/k_B T} \dots e^{-\epsilon^N/k_B T} \\ &= \left(\sum_A e^{-\epsilon^A/k_B T} \right)^N \\ &= q^N = \frac{V^N}{\Lambda^{3N}} \end{aligned}$$

この式には実は問題点がある。この式と式 (6.53) を用いてヘルムホルツ自由エネルギー A を計算してみる。

$$(7.24) \quad A = -k_B T \log Q = -N k_B T \log \frac{V}{\Lambda^3}$$

ここで、 T を一定に保ったまま、 V と N とを 2 倍にした状態を考える。このとき Λ には変化がないことに注意すれば、次のようになる。

$$(7.25) \quad -2N k_B T \log \frac{2V}{\Lambda^3} = -2N k_B T \log \frac{V}{\Lambda^3} - 2N k_B T \log 2 = 2A - 2N k_B T \log 2$$

熱力学的には、この操作は系の状態を保ったまま規模を 2 倍にしたことに相当するので、示量変数である A は単純に 2 倍にならなければならない。しかし、上の考え方では付加的な項が現れてしまった。

この原因は、粒子の非区別性を無視したためである。各粒子の波動関数は全て箱全体に広がっており、粒子を位置で区別することは出来ない。また、同種粒子なので、粒子を化学的に区別することはできない。ともかく、 N 個の粒子は原理的に区別できない。すると $\epsilon^A + \epsilon^B$ と $\epsilon^B + \epsilon^A$ とは同じ (一つの) 状態である。しかし、上の和ではどちらも計算されている。分子の非区別性を考慮すれば、カノニカル分配関数は次のように書かなければならない。

$$(7.26) \quad Q = \frac{q^N}{N!} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}}$$

これを用いれば A は次のようにかかる。

$$(7.27) \quad A = -N k_B T \log \frac{V e}{\Lambda^3 N}$$

ここで、 e は自然対数の底であり、 $\log e = 1$ である。

この式を用いて、先ほどの系の規模を 2 倍にする操作を行えば、期待したとおりの結果が得られる。

$$(7.28) \quad -2N k_B T \log \frac{2V e}{2N \Lambda^3} = -2N k_B T \log \frac{V e}{N \Lambda^3} = 2A$$

7.4 熱力学量

結局、カノニカル・アンサンブルの正しい分配関数は次の通りである。

$$(7.29) \quad Q = \frac{q^N}{N!} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}}$$

ヘルムホルツ自由エネルギー A は

$$(7.30) \quad A = -k_B T \log Q = -Nk_B T \log \frac{V e}{\Lambda^3 N} = -Nk_B T \log \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V e}{N} \right]$$

A が判れば、第 6 章で述べたように、熱力学の関係式を用いて他の熱力学量が計算できる。

圧力は次のようになる。

$$(7.31) \quad p = k_B T \left(\frac{\partial \log Q}{\partial V} \right)_{T,N} = Nk_B T \left(\frac{\partial \log q}{\partial V} \right)_T = \frac{Nk_B T}{V}$$

これは理想気体の状態方程式であるから、 $k_B = \frac{R}{N_0}$ がわかる

内部エネルギーおよび比熱は

$$(7.32) \quad U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \log Q}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk_B T^2 \left(\frac{\partial \log q}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk_B T$$

$$(7.33) \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} Nk_B$$

エントロピー

$$(7.34) \quad S = Nk_B \log \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V e^{5/2}}{N} \right]$$

化学ポテンシャル

$$(7.35) \quad \begin{aligned} \mu &= -k_B T \left(\frac{\partial \log Q}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \log \frac{q}{N} = -k_B T \log \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] \\ &= -k_B T \log \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{p} \right] \end{aligned}$$

さて、 $\mu = \mu^\circ + k_B T \log p$ と書けるとすると

$$(7.36) \quad \mu^\circ = -k_B T \log \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} k_B T \right]$$

演習問題

- 7-1. 次のような性質を持つ N 個の区別できない同種分子の集団について、 A , U , S , μ を表す式を導け。
- (1) 分子がただ二種類のエネルギー準位 0 , ϵ のみを持ちうる場合。
 - (2) 分子のとりうるエネルギーはただ二種類 0 , ϵ のみで、基底状態は縮退していないが、励起状態は三重縮退している場合。
 - (3) 分子がただ三種類のエネルギー準位 $-\epsilon$, 0 , ϵ のみを持ちうる場合。
- 7-2. 圧力 p と定積モル熱容量 C_V とが、ポテンシャルエネルギーの基準（ゼロ）の決め方に依存しないことを示せ。
- 7-3. 3 辺の長さが a , b , c であるような直方体中にある質量 m の粒子の並進運動に対するエネルギー準位は次のように与えられる。

$$\epsilon = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

- (1) 並進運動に対する分子分配関数を求めよ。
 - (2) 分子分配関数が体積の等しい立方体中のものと同じであることを示せ。
- 7-4. 1 辺の長さが a であるような立方体中にある単原子理想気体について、一分子の質量を m , 粒子数を

N として次の問に答えよ。

- (1) 十分高温で、並進エネルギー準位の間隔が $k_B T$ に比べて無視できる場合について、分子分配関数、カノニカル分配関数、エントロピーを求めよ。
- (2) 十分低温で、並進運動の基底状態と第一励起状態のみが重要であるような場合について、分子分配関数、カノニカル分配関数、エントロピーを求めよ。ただし、同一の準位を複数の粒子がしめることができるとする。

7-5. 単原子理想気体について。

- (1) 体積 V 中に一種類の気体 A がある。分子数は N_A である。カノニカル分配関数を求めよ。
- (2) 体積 V 中に二種類の気体 A, B がある。分子数はそれぞれ N_A, N_B である。カノニカル分配関数を求めよ。
- (3) 体積 $V/2$ の A 気体 $N/2$ と体積 $V/2$ の B 気体 $N/2$ とを等温等圧で混合する。カノニカル・アンサンブルを用いて混合のエントロピーを計算し、熱力学的な式と比較せよ。
- (4) 体積 $V/2$ の A 気体 $N/2$ と体積 $V/2$ の A 気体 $N/2$ とを等温等圧で混合する。カノニカル・アンサンブルを用いて混合のエントロピーを計算し、熱力学的な式と比較せよ。
- (5) 混合のエントロピーについての Gibbs のパラドックスについて考察せよ。

7-6. 温度 T と体積 V の等しい 2 つの箱がつながれていて粒子が自由に行き来できる。全粒子数 N の単原子理想気体をこの容器に入れたときに、粒子はどのように分配されるか。Helmholtz 自由エネルギーが最小になる分布を求めよ。