

## エネルギー等分配則 the equipartition law of energy

テキストに見られるように，気体分子運動論では分子の 1 自由度あたりの並進運動のエネルギーの平均値は  $(1/2)kT$  である。ここで， $k$  はボルツマン定数 Boltzmann constant である。このような平均についての法則は，並進運動のエネルギーに限らず，回転運動のエネルギーや振動運動のエネルギーに対しても適用することができ，エネルギー等分配の原理ないしはエネルギー等分配の法則と呼ばれる。ただしこの法則は，それらのエネルギーが連続的に変化できるという古典力学的表現が意味を持つ限り正しい。実際多くの場合，よほどの高温でない限り，分子の振動運動は量子力学的に許される最低の振動エネルギー状態にあり，エネルギーの等分配則は成り立たない。ここでは，エネルギーの等分配の法則を述べ，続いてこの法則を証明し，最後に法則の制約について論じることにする。

以下に引用するのは，岩波・理化学辞典（第 5 版）および Longman の Dictionary of Physics のエネルギー等分配則に関する記述の引用である。

等分配則（エネルギーの） 古典統計力学におけるマクスウェルボルツマン分布によれば，1 自由度あたりの運動エネルギーの平均値は  $(1/2)kT$  に等しい。またポテンシャルエネルギーについてもある座標  $q$  について  $Bq^2$  の形をもてば，その平均は同じく  $(1/2)kT$  である。この一般的定理をいう・エネルギー等分配則（equipartition law of energy）ともいう。たとえば，1 原子分子からなる理想気体では，1 mol あたりの平均エネルギーは，モル分子数を  $N$  として， $(3/2)NkT = (3/2)RT$  となり，定積モル比熱は  $(3/2)R$  となる。剛体的回転を行なう 2 原子分子気体または多原子分子気体では回転運動の自由度が加わり，定積モル比熱はそれぞれ  $(5/2)R$ ， $3R$  となる。また調和振動子は運動エネルギーおよび位置エネルギーの和として 1 自由度あたり  $kT$  の平均エネルギーをもつ。これからデュロンプティの法則や黒体放射に対するレイリー-ジーンズの放射法則が導かれる。これらの法則は高温の極限としてだけ正しいが，常温，低温では経験事実としてこれが成り立たないことが多い。これはミクロの世界で古典力学が破綻することを示している。この認識から量子論が生まれた。量子統計力学では等分配則は成り立たない。

**equipartition of energy** The principle of equipartition of energy, based on classical statistical mechanics and enunciated by Boltzmann, states that the mean energy of the molecules of a gas is equally divided among the various degrees of freedom of the molecules. The average energy of each degree of freedom is equal to  $(1/2)kT$ , where  $k$  is the Boltzmann constant and  $T$  is the thermodynamic temperature.

In the late nineteenth century the principle was extended to the vibrations of atoms in crystals and to electromagnetic radiation in a cavity (see black-body radiation). Some of the results were consistent with experiment within certain conditions; for example, the principle predicts \*Dulong and Petit's law for the specific heat capacities of solids, which was verified for most substances at the temperatures that were then attainable.

In the case of radiation the principle led to difficulties and Planck proposed the quantum theory (1900) to overcome these. This led to extensive research, for example, the case of the Nernst and Lindemann vacuum calorimeter to measure specific heat capacities at low temperatures. At the time of the first Solvay Conference (1911) leading scientists agreed that the equipartition principle was untenable in general, although it is an admissible approximation in certain cases, especially at high temperatures.

古典力学によれば、物体の重心の $\alpha$  ( $= x, y$  or  $z$ )方向への並進運動のエネルギーは

$$E_{\alpha} = \frac{1}{2} m v_{\alpha}^2 = \frac{p_{\alpha}^2}{2m} \quad (\text{Eq.1})$$

と表すことができる。ここで、 $m$ 、 $v_{\alpha}$ および $p_{\alpha}$ は物体の質量、物体の重心の $\alpha$ 方向への速度および運動量である。

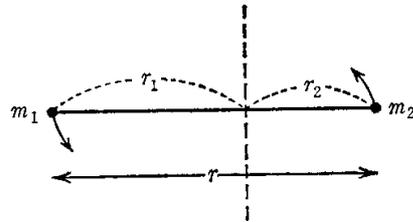
次に2原子分子のような簡単な物体の回転のエネルギーを考えよう。右下図のような分子の重心を通り、分子軸に垂直な軸まわりの回転を対象にする。この場合重心は

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r, \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r$$

である。古典力学によれば、重心に垂直な軸のまわりで角速度 $\omega$ で回転する分子の回転エネルギーは次のようになる。

$$E = \frac{1}{2} m_1 (r_1 \omega)^2 + \frac{1}{2} m_2 (r_2 \omega)^2 = \frac{m_1 m_2 r^2 \omega^2}{2(m_1 + m_2)} = \frac{1}{2} \mu r^2 \omega^2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad : \text{換算質量 reduced mass}$$



質点系ないしは剛体系において、質点の質量と回転軸から質点までの距離の2乗との積の全質点に関する和を慣性モーメント moment of inertia  $I$ という。この場合には、

$$I = \sum_i m_i r_i^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = \mu r^2$$

である。また、この場合の角運動量は次のようになる。

$$l = r_1 m_1 r_1 \omega + r_2 m_2 r_2 \omega = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 \omega = \mu r^2 \omega = I \omega$$

以上より、回転のエネルギーは

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{l^2}{2I} \quad (\text{Eq.2})$$

と表すことができる。

上式を導くのに使った回転軸は、もう1つ独立に選ぶことができる。新しく選んだ回転軸ともとの回転軸は分子軸に関して、90度回転した関係にある。一般に分子のような物体の回転を扱う場合、その物体の重心を原点とする物体に固定の直交座標系( $X, Y, Z$ )が使われ

る。これらの各軸のまわりでの回転のエネルギーは(Eq.2)式の形で表される：

$$E_a = \frac{1}{2} I_a \omega_a^2 = \frac{l_a^2}{2I_a}, \quad a = X, Y, Z \quad (\text{Eq.3})$$

ここで、 $I_a$  および  $l_a$  は  $a$  軸に関する慣性モーメントおよび角運動量である。直線分子の場合、分子軸を  $Z$  とすると、この軸に関する慣性モーメントは 0 である。すなわちこの軸のまわりでの回転はないことになる。これは、直線分子の回転の自由度が 2 であることに対応する。

回転運動のエネルギー式を並進運動のエネルギー式と比べると、

$$p \leftrightarrow l, \quad m \leftrightarrow I, \quad v \leftrightarrow \omega$$

の対応関係が成立することが分かる。この対応関係を使えば、並進運動系において成立する関係式を、回転運動系の式に書き直すことができる。(剛体系の力学は一度はきちんとやる必要があるが、対応関係さえ理解していれば、詳細は忘れてしまっても構わない。)

一般に、分子や固体などの物体において、それを構成する原子間に束縛がある。このため、物体のもつ運動の自由度のほとんどは、振動運動の自由度だと云える。実際には、これらの物体における振動運動は複雑な様相を呈するが、多くの場合、その振動運動の基本は単純な調和振動子で理解できる。調和振動子とは、一端を固定したバネに質量  $m$  の粒子を固定し自由に振動できるものと考えることができる。この調和振動子のエネルギーは

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} Kq^2 \quad (\text{Eq.4})$$

と表される。ここで、 $p$  は粒子の運動量、 $K$  および  $q$  はバネ定数およびバネの変位である。(  $q = A \sin(\omega t)$ ,  $p = m\dot{q} = mA\omega \cos(\omega t)$ ,  $f = -Kq = \dot{p} = -m\omega^2 q$  )

以上述べたエネルギーの例はすべて変数  $y$  について  $By^2$  の形を持つ。温度  $T$  の系中の分子などの対象が、このエネルギーを取る確率はボルツマン分布

$$P(By^2) = A_0 \exp\left(-\frac{By^2}{kT}\right) \quad (\text{Eq.5})$$

に従う。変数  $y$  が連続的に変化する時には、上式を  $y$  の取り得る範囲で積分すれば 1 になるはずである(確率の和は 1)。これより、上式の定数は

$$A_0 = 1 / \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{By^2}{kT}\right) dy$$

と求まる。式(Eq.5)を使うと  $By^2$  の平均値は次のように表される。

$$\langle By^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} By^2 P(By^2) dy = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} By^2 \exp\left(-\frac{By^2}{kT}\right) dy}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{By^2}{kT}\right) dy}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta B y^2) dy \right], \quad \beta \equiv \frac{1}{kT} \quad (\text{Eq.6})$$

さらにこの計算をすすめるためには、積分  $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta B y^2) dy$  を実行することが必要になる。

しかし、この積分には、Laplace 変換が必要で、残念ながら、君達の知識では実行不可能であるので、数学公式の結果を引用しておこう。岩波全書・数学公式 I § 50 Laplace 変換の型の定積分 233p

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}},$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

$$a > 0, \quad (2n-1)!! = (2n-1)(2n-3)(2n-5)\cdots 1, \quad (-1)!! = 1$$

この積分の結果を使えば、(Eq.6)の平均値は

$$\langle B y^2 \rangle = -\frac{d}{d\beta} \ln \left\{ \left( \frac{\pi}{\beta B} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} = \frac{1}{2} \frac{d}{d\beta} \ln \beta = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} kT \quad (\text{Eq.7})$$

と求まる。以上エネルギー等分配則が証明できた。

エネルギーが  $B y^2$  の形を持ち、ほぼ連続的に変化するとみなせる（近似できる）なら、その平均値は  $(1/2)kT$  で近似できる。量子力学を適用する限り、系を構成する分子などの対象の取るエネルギーは不連続的である。しかし、系の体積がよほど小さくない限り、並進運動のエネルギーの平均値は 1 自由度あたり  $(1/2)kT$  としてよい。回転運動のエネルギーに関しては微妙である。室温では、エネルギーの等分配則が適用できるが、低温では成り立たない。分子の振動運動では、室温でもエネルギーの等分配則まったく成立しない。具体的な例を演習問題で考える。

補足 1

2 原子分子の回転のエネルギーの平均値は，演習問題で与えられているように，

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \frac{\sum_{J=0}^{\infty} BJ(J+1)(2J+1)\exp\left[-\frac{BJ(J+1)}{kT}\right]}{\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)\exp\left[-\frac{BJ(J+1)}{kT}\right]} \\ &= -\frac{d}{d\beta} \ln \left\{ \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)\exp[-\beta BJ(J+1)] \right\}, \quad \beta = \frac{1}{kT} \end{aligned}$$

となる。数 10K 以上の温度ではこの平均値の計算をするのに回転の量子数  $J$  を大きな値まで採用することが必要になる。このことは，

$$\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)\exp[-\beta BJ(J+1)] \approx 2 \int_0^{\infty} xe^{-\beta Bx^2} dx = \frac{1}{\beta B}$$

の近似が成立することを意味する。従って，エネルギーの平均値は

$$\langle \varepsilon \rangle \approx \frac{d}{d\beta} \ln \beta = \frac{1}{\beta} = kT$$

と求められる。

注：この計算は，回転の 2 つの自由度を同時に扱っていることになっている。従って，古典力学のエネルギーの等分配の法則の結論と一致する。

補足 2

$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta By^2) dy$  の計算に必要なのは， $\beta$  に関する部分だけである。この情報だけなら，

変数変換  $\sqrt{\beta B}y = x$  から，次のように知ることができる：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta By^2) dy = \frac{1}{\sqrt{\beta B}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) dx$$

ここで， $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) dx$  は  $\beta$  とは無関係の単なる定数である。

## 理想気体 ideal gas の熱力学的基本関係式

内部エネルギー -  $E$ , エンタルピー -  $H$ , ヘルムホルツ(Helmholtz)自由エネルギー -  $F$  およびギブズ(Gibbs)自由エネルギー -  $G$  は, ( , , ) 内の変数を独立変数として, 形式上次のような関数として表現される。

$$\begin{aligned} E &= E(S, V, N), & H &= H(S, P, N) \\ F &= F(T, V, N), & G &= G(T, P, N) \end{aligned} \quad (\text{I 1})$$

ここで  $S, V, N$  は系のエントロピー, 体積, モル数である。これらの量は, もし同等な系をもう 1 個用意し, これら同等な系 2 個を合わせたものを新しい系とするならば, 2 倍になる性質を持った量である。このような量は示量変数 extensive variables と呼ばれる。一方,  $T, P$  は系の温度, 圧力で,  $S, V, N$  と違って, 同等な合成系をつくっても, 不変である性質を持つ量である。後者のような量は示強変数 intensive variables といわれる。

示強変数の数学的意味を調べてみよう。  $E$  の微分形はつぎのようになる。

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} dN \quad (\text{I 2})$$

ここで,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} &= T, \text{ 温度 temperature,} \\ - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} &= P, \text{ 圧力 pressure} \\ \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} &= \mu, \text{ electrochemical potential} \end{aligned} \quad (\text{I 3})$$

示強変数  $\mu$  は化学ポテンシャルと呼ばれる量で, 化学成分がいくつもある場合には, それぞれの成分に対して, chemical potential が定義される。成分が 1 個しかない場合 (1 成分系) には, これは 1 モル当たりのギブズ自由エネルギー - と一致する。実際平衡関係を論じるために, テキストで使われている, 1 モル当たりのギブズ自由エネルギー - は厳密には, chemical potential である。多成分系に対するギブズ自由エネルギー - と化学ポテンシャルの関係を与えておこう。

$$G = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \dots + \mu_r N_r \quad (\text{I 4})$$

ここで,  $\mu_i, N_i$  は  $i$  成分の化学ポテンシャル, モル数である。

前節で述べた  $T, P, \mu$  は, 定義から明らかに,  $S, V, N$  の関数である。すなわち,

$$\begin{aligned} T &= T(S, V, N), & P &= P(S, V, N) \\ \mu &= \mu(S, V, N) \end{aligned} \quad (\text{I 3})$$

という関数形で表される。これらの関係式は状態方程式 equations of state と呼ばれる。

系の熱力学的性質は、これらの関係式で完全に理解できる。この意味で、これらの関係式は全体で、熱力学的に完全な状態方程式を構成するといえる：(I 2) は (I 3') のすべての関係が完全に与えられれば、決定できる。

以上熱力学の基本式に対する数学的表現を形式的にまとめた。次にこれらが、理想気体の場合に、どのような具体的関数形を取っているのか、調べてみよう。ここでは示量変数は1モルあたりの量を対象にすることにしよう。これら1モル当りの変数として次の記述法を使うことにする。

$$\begin{aligned} e &= E/N, & s &= S/N, & v &= V/N, \\ (h &= H/N, & f &= F/N, & g &= G/N = \mu) \end{aligned} \quad (\text{I } 5)$$

理想気体に対してはつぎの2式が成立する。

$$Pv = RT \quad (\text{I } 6)$$

$$e = cRT \quad (\text{I } 7)$$

cは定数で希ガスの場合には3/2, 二原子分子からなる気体の場合には5/2である。ところで、(I 1)によれば

$$\begin{aligned} e &= e(s, v) & E(S, V, N) &= N \times E(S/N, V/N, 1); \\ & & & \end{aligned}$$

であり、eはsとvとを使って表されるはずである。この表現を得るためには以下のようにすればよい。

$$\text{関係式: } \left( \frac{\partial e}{\partial s} \right)_v = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad \left( \frac{\partial e}{\partial v} \right)_s = \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N}$$

5) より

$$de = Tds - PdV \quad (\text{I } 8)$$

となる。この式は次のように書き換えられる。

$$ds = (1/T)de + (P/T)dV \quad (\text{I } 9)$$

この式における係数は理想気体に対する2つの基本式(I 6), (I 7)より、

$$1/T = cR/e \quad (\text{I } 10)$$

$$P/T = R/v \quad (\text{I } 11)$$

であるので、(I 9)は結局次のようになる。

$$ds = cR(de/e) + R(dV/v) \quad (\text{I } 12)$$

従ってsは

$$s = s_0 + cR \ln \left( \frac{e}{e_0} \right) + R \ln \left( \frac{v}{v_0} \right) \quad (\text{I } 13)$$

と与えられる。この式は書き換えれば、

$$(s - s_0)/cR = \ln \left[ \frac{e}{e_0} \left( \frac{v}{v_0} \right)^{1/c} \right]$$

であり、これより、目的の1モル当りの内部エネルギー -  $e$  は  $s$  ,  $v$  の関数として、次のように書き表せることが分かる。

$$e = e_0 \left( \frac{v_0}{v} \right)^{1/c} \exp \left( \frac{s - s_0}{cR} \right) \quad (\text{I 1 4})$$

この式の微分を実行し、基本的関係の成立を調べておこう。

$$\frac{\partial e}{\partial s} = \frac{e}{cR} = T, \quad \frac{\partial e}{\partial v} = -\frac{1}{c} \cdot \frac{e}{v} = -\frac{cRT}{cv} = -P \quad (\text{I 1 5})$$

理想気体に対する基本式 ( I 7 ) とエントロピー - の表式 ( I 1 3 ) より、理想気体のエントロピー - にたいしては、次の表現も可能であることが導ける。

$$s = s_0 + cR \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + R \ln \left( \frac{v}{v_0} \right) \quad (\text{I 1 6})$$

さらに ( I 6 ) の関係を使えば、次のような表現も可能である。

$$s = s_0 + cR \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) + (c+1)R \ln \left( \frac{v}{v_0} \right) \quad (\text{I 1 7})$$

$$s = s_0 + (c+1)R \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + R \ln \left( \frac{P_0}{P} \right) \quad (\text{I 1 8})$$

理想気体のエンタルピー - は次の ( I 1 9 ) で与えられる。 ( I 1 8 ) と  $h$  の定義：

$$h = e + Pv = (c+1)RT$$

より

$$s = s_0 + (c+1) \ln \left( \frac{h}{h_0} \right) - R \ln \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

の関係を導くことができる。従って  $h$  は次のように書ける。

$$h = h_0 \left( \frac{P}{P_0} \right)^{1/(c+1)} \exp \left( \frac{s - s_0}{(c+1)R} \right) \quad (\text{I 1 9})$$

ここで

$$\frac{\partial h}{\partial s} = \frac{h}{(c+1)R} = T, \quad \frac{\partial h}{\partial P} = \frac{h}{(c+1)P} = \frac{RT}{P} = v$$

ヘルムホルツの自由エネルギー - を得るには、定義： $f = e - Ts$  に ( I 1 6 ) を代入すればよい：

$$f = cRT - s_0T - cRT \ln(T/T_0) - RT \ln(v/v_0) \quad (\text{I 2 0})$$

この微分に対する基本関係の成立は明らかである。

ギブズ自由エネルギー - は、定義： $g = h - Ts$  と ( I 1 8 ) より

$$g = (c+1)RT - (c+1)RT \ln(T/T_0) + RT \ln(P/P_0) - s_0T \quad (\text{I 2 1})$$

と与えられる。この式はテキスト 97 頁(15)式をより一般化したものに対応する。実際、温度  $T$  を一定とすれば、この式は

$$g = g^0 + RT \ln P$$

となり、まさにテキストと同じになる。 $g$  の  $T$ 、 $P$  に関する微分は次のようになる。

$$\frac{\partial g}{\partial T} = -(c+1)R \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + R \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) - s_0 = -s, \quad \frac{\partial g}{\partial P} = RT/P = v$$

ところで、( I 1 4 ) 式は  $E = E(S, V, N)$  の形に書き換えれば、

$$E = E_0 \left( \frac{N}{N_0} \right)^{(c+1)/c} \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-1/c} \exp \left( \frac{S}{cNR} - \frac{S_0}{cN_0R} \right) \quad (\text{I 2 2})$$

となる。定義 ( I 3 ) より、この  $E$  を  $S, V, N$  で微分することにより、 $T, P, \mu$  を計算できる。 $T, P$  については既に求めたものと同じである。化学ポテンシャルは次のように求まる。

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial N} = \left( 1 + \frac{1}{c} \right) \frac{E}{N} - \frac{SE}{cN^2R} = e + \frac{e}{c} - \frac{se}{cR} = e + Pv - sT = g \quad (\text{I 2 3})$$

一般に  $g = \mu$  が成立することは既に述べた。ここで、理想気体の場合にも、この関係が成立していることを、確認できた。

つぎに、数種類の理想気体が混合している場合の熱力学的関係式を論じよう。( I 1 6 ) 式より、体積  $V$  を占める  $N_j$  モルの理想気体  $j$  のエントロピー -  $S_j$  は次のように表される。

$$S_j = N_j s_{j0} + N_j c_j R \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + N_j R \ln \left( \frac{V}{N_j v_0} \right), \quad (v = V / N_j \text{ in Eq. (I16)})$$

この式から明らかなように、理想気体の種類を特徴づけるのは、 $s_{j0}$  と定数  $c_j$  である。従って、いく種類もの理想気体が混合している場合のエントロピー - は

$$S = \sum_j N_j s_{j0} + \left( \sum_j N_j c_j \right) R \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + \sum_j N_j R \ln \left( \frac{V}{N_j v_0} \right) \quad (\text{I 2 4})$$

となる。またこの場合における内部エネルギーは

$$E = \left( \sum_j N_j c_j \right) RT \quad (\text{I 2 5})$$

である。これら ( I 2 4 )、( I 2 5 ) 式より、 $T$  を消去すれば、 $E = E(S, V, N_1, N_2, \dots)$  または  $S = S(E, V, N_1, N_2, \dots)$  の形になっており、他の任意の熱力学の関係式を導くことができる。

ところで、( I 2 4 ) は、 $\frac{V}{N_j v_0} = \frac{V}{N v_0} \cdot \frac{N}{N_j}$  を使って、次の形に書き換えることができる。

$$S = \sum_j N_j s_{j0} + \left( \sum_j N_j c_j \right) R \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + NR \ln \left( \frac{V}{Nv_0} \right) - R \sum_j N_j \ln \left( \frac{N_j}{N} \right) \quad (\text{I 2 6})$$

ここで， $N = \sum_j N_j$  である。この式における第 1 項から第 3 項までの和は  $N_j/V_j = N/V = 1/v$  ( $V = \sum_j V_j$ ) に対するエントロピー，すなわち，混合以前の等

密度，等温度の状態にある各理想気体のエントロピーの和である：3 項までの和は  $\sum_j N_j [s_{j0} + c_j R \ln(T/T_0) + R \ln(v/v_0)]$  に等しい。[ ] 内は (I 1 6) より明らかに，

1 モルの理想気体  $j$  のエントロピーである。従って最後の項は混合のエントロピー “entropy of mixing” と呼ばれる。この混合のエントロピーは理想気体に対して導いたが，流動体の混合（理想溶液）に対しても，同様である。

この混合のエントロピーを  $\Delta S_m$  とすれば，

$$\Delta S_m / N \equiv \Delta s_m = -R \sum_j \frac{N_j}{N} \ln \frac{N_j}{N} = -R \sum_j x_j \ln x_j \quad (\text{I 2 7})$$

となる。ここで， $x_j$  は  $j$  成分のモル分率である。この関係式はテキスト 3 章 (1 5) 式のより一般化された導出法である。

上で導いた関係式を利用して，2 種類の理想気体および理想溶液の混合物に対する化学ポテンシャル（それぞれの成分 1 モルのギブズ自由エネルギー）を求めよう。(I 2 5)，(I 2 6)， $PV = (N_1 + N_2)RT$  より明らかに，この場合におけるギブズ自由エネルギー  $G (= E - TS + PV)$  は

$$G(T, P, N_1, N_2) = N_1 \mu_1^0(T, P) + N_2 \mu_2^0(T, P) + N_1 RT \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 RT \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \quad (\text{I 2 8})$$

と書ける。理想気体の場合には， $\mu_1^0(T, P), \mu_2^0(T, P)$  は，(I 2 3)，すなわち，(I 2 1) 式において， $c$  を  $c_1, c_2$ ， $s$  を  $s_{10}, s_{20}$  と置いたものである。理想溶液に対しても類似の関数形が予想できる。

溶質と溶媒の関係のように一方の成分に対して他方の成分が少ない場合，すなわち， $N_2 \ll N_1$  の場合，上式は次のように近似できる。

$$G(T, P, N_1, N_2) \cong N_1 \mu_1^0(T, P) + N_2 \mu_2^0(T, P) - N_2 RT + N_2 RT \ln \frac{N_2}{N_1} \quad (\text{I 2 9})$$

ここで， $\ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} = \ln \left\{ 1 / (1 + N_2 / N_1) \right\} \cong \ln \left( 1 - \frac{N_2}{N_1} \right) \cong -\frac{N_2}{N_1}$ ， $\frac{N_2}{N_1 + N_2} \cong \frac{N_2}{N_1}$  の近似

を使った。

モル分率  $x_1, x_2$  は

$$x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}, \quad x_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}, \quad x_1 + x_2 = 1$$

であるので，(I 2 8) より，成分 1，2 の化学ポテンシャルは次のようになる。

$$\mu_1(T, P, x_1) = \frac{\partial G}{\partial N_1} = \mu_1^0(T, P) + RT \ln x_1, \quad x_1 = 1 - x_2 \quad (\text{I 3 0})$$

$$\mu_2(T, P, x_2) = \frac{\partial G}{\partial N_2} = \mu_2^0(T, P) + RT \ln x_2$$

これらは,  $N_2 \ll N_1$  の場合, (I 2 9) からの, 直接計算, または, (I 3 0) において,  $x_1 = 1 - x_2$ ,  $0 < x_2 \ll 1$  と置くことにより, 次のようになる。

$$\mu_1(T, P, x_2) \cong \mu_1^0(T, P) - x_2 RT \quad (\text{I 3 1})$$

$$\mu_2(T, P, x_2) \cong \mu_2^0(T, P) + RT \ln x_2$$

なお, 最後の関係式 (I 3 1) は, 7章の, 蒸気圧降下, 凝固点降下, 沸点上昇, 浸透圧といった, 束一的性質 colligative Properties を論じるために役立つ表現である。

(I 3 0) は標準的な熱力学のテキストで, 溶媒および溶質の自由エネルギー - として与えられているものであり, ここで行った, 一般的な導き方とは違って, 現象論的なやり方で導かれている。その場合, (I 3 0) の第二の関係式は, 重量モル濃度  $m$  を使った表現になっている。(I 3 0) の第二式の重量モル濃度  $m$  による書き換えの問題に触れておこう。

溶媒の分子量を  $M_1$  とすれば, 重量モル濃度  $m$  は, 定義より

$$m = \frac{N_2}{N_1(M_1/1000)} = \frac{N_2}{N_1} \frac{1000}{M_1} \quad (\text{I 3 2})$$

従って,

$$N_2 = \frac{M_1}{1000} \cdot m N_1 = \left\{ m / [1000 / M_1] \right\} \cdot N_1$$

故に,

$$x_2 = \frac{m / [1000 / M_1]}{1 + m / [1000 / M_1]} \cong m / [1000 / M_1] = \frac{m^0}{[1000 / M_1]} \cdot \frac{m}{m^0} \equiv k_0 \cdot \frac{m}{m^0} \quad (\text{I 3 3})$$

ここで,  $m^0 \equiv 1 \text{ mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$  である。上の関係を (I 3 0) の第二式に代入すれば,

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln k_0 + RT \ln(m / m^0) \quad (\text{I 3 4})$$

となる。この式において, 右辺の初項と第二項の和を改めて標準状態の自由エネルギー - と置いたものが, 一般のテキストで与えられているものである: P.W. Atkins, Physical Chemistry, fourth edition, p181(1990, Richard Clay Ltd)

参考書: Herbert B. Callen,

Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, Second edition  
(1985, John Wiley & Sons, Inc.)

## 理想ファン・デル・ワ - ルス流動体 ideal van der Waals fluid の熱力学的関係式

前章で述べたように、理想気体では、 $P / T = R / v$ の関係が成立する。しかし、実際の気体では、

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v} \left( 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \dots \right) \quad (\text{W1})$$

のように、 $v$ の逆ベキに関して展開される項が存在することが知られている。ここで、 $B(T), C(T)$ 等は、第二ビリアル係数、“second virial coefficient” 第三ビリアル係数“third virial coefficient”等と呼ばれる。この式から明らかなように、モル体積  $v$  が大きければ、すなわち、希薄であれば、気体はすべて理想的に“ideally”振る舞う。しかし、逆に密度が大きくなれば、理想気体からのずれは、無視できなくなる。

前に論じたように、1モル当たりのヘルムホルツの自由エネルギー -  $f$  は  $T, v$  を独立変数とする  $f = f(T, v)$  と定義される関数で、かつ  $\left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = -P$  を満たす。従って、(W1)より、

$$f(T, v) = f_{ideal}(T, v) + RT \left( \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{2v^2} + \frac{D(T)}{3v^3} + \dots \right) \quad (\text{W2})$$

となる。ここで、 $f_{ideal}(T, v)$  は前章で与えた：(I20)理想気体のモル(ヘルムホルツ)自由エネルギー - である。

この式に基づいて、他のすべての熱力学量を、 $v$ の逆ベキの形で表すことが可能である。まず、モルエントロピ - は

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} = s_{ideal} - R \left[ \frac{1}{v} \frac{dB(T)}{dT} + \frac{1}{2v^2} \frac{dC(T)}{dT} + \frac{1}{3v^3} \frac{dD(T)}{dT} + \dots \right] \quad (\text{W3})$$

と表せる。従って、モル当たりの内部エネルギー -  $e$  は、定義  $e = f + Ts$  より、

$$e = e_{ideal} - RT^2 \left( \frac{1}{v} \frac{dB}{dT} + \frac{1}{2v^2} \frac{dC}{dT} + \frac{1}{3v^3} \frac{dD}{dT} + \dots \right) \quad (\text{W4})$$

となる。ここで、 $s_{ideal}, e_{ideal}$  は前の章で導いた理想気体のエントロピ - , 内部エネルギー - である。原理上、(W3), (W4)の両式から、 $T$ を消去すれば、 $e = e(s, v)$  ないしは  $s = s(e, v)$  の関数形が決定できる。形式上は他の量も、理想気体の場合と同様に論じれる。

気体のモル定積熱容量 molar heat capacity at constant volume を求めよう。 $de = Tds = c_v dT$  at  $v = \text{constant}$  より  $c_v$  は (W3) または (W4) から直接決定できるし、

$c_v = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = -T \left( \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right)_v$  を使えば、(W2)からも計算できる。結果は次式になる。

$$c_v = c_{v,ideal} - RT \left[ \frac{1}{v} \frac{d^2(BT)}{dT^2} + \frac{1}{2v^2} \frac{d^2(CT)}{dT^2} + \frac{1}{3v^3} \frac{d^2(DT)}{dT^2} + \dots \right] \quad (\text{W5})$$

ここで、 $c_{v,ideal}$  は理想気体の熱容量で、( I 1 0 ) で述べた  $c$  とは  $c_{v,ideal} = c R$  の関係にある。

第二ビリアル係数は、中心間の距離が  $\sigma$  から  $R$  の範囲にあるときのみ、互いに引力ポテンシャル  $\epsilon$  で引き合う、剛体球からなる気体に対しては、

$$B(T) = b_0 \left\{ 1 - (R^3 - 1) \left[ \exp\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) - 1 \right] \right\}, \quad b_0 = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 \quad (W6)$$

となることが知られている。[ Molecular Theory of Gases and Liquids (Hirschfelder, Curtiss & Bird, John Wiley & Sons, Inc., p.158) ] ここで、 $N_A$  はアボガドロ数である。この  $B(T)$  は高温 ( $\epsilon/kT \ll 1$ ) においては、

$$B(T) \cong b_0 - b_0 (R^3 - 1) \epsilon / kT \quad (W7)$$

と近似できる。

以上の議論では、分子間ポテンシャルとして、いわば、井戸型ポテンシャル square-well potential を使った。しかし、もっと優れた分子間ポテンシャルに、Lennard-Jones (6-12) potential:

$$V(r) = \epsilon_0 \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (W8)$$

がある。ここで、 $r$  は分子間距離である。このポテンシャルを使って計算されたビリアル係数は、 $R = 1.8$ ,  $\sigma = 0.56 \sigma_0$  のとき、井戸型ポテンシャルから計算されるビリアル係数とほぼ一致する。この  $R$  に対して、(井戸型ポテンシャルから求められた) 第二、第三ビリアル係数は、次のように与えられる。(Hirschfelder et al. p159)

$$\begin{aligned} B(T)/b_0 &= 1 - 4.832\Delta \\ C(T)/b_0^2 &= 0.6250 - 2.085\Delta + 10.118\Delta^2 - 8.430\Delta^3 \\ \Delta &= \exp(\epsilon/kT) - 1 \end{aligned} \quad (W9)$$

この関係を使えば、(W2) ~ (W5) を  $1/v^2$  まで計算できる。

第二ビリアル係数の実験データから求められた、井戸型ポテンシャルの  $\sigma, b_0, R, \epsilon/k$  の数値は以下ようになる。(Hirschfelder et al. p160)

Gas	$\sigma(\times 10^{-10} m)$	$b_0(\times 10^{-6} m^3)$	$R$	$\epsilon/k(K)$
Neon	2.382	17.05	1.87	19.5
Argon	3.162	39.87	1.85	69.4
Krypton	3.362	47.93	1.85	98.3
Nitrogen	3.299	45.29	1.87	53.7

以上は、実存の気体 real gas に対する、一般論であるが、(W1) 式から明らかなように、モル体積  $v$  が小さいとき、すなわち、圧縮された状態の気体、ないしは、液体状態に近い気体では、収束が遅く、実質上役に立たない。van der Waals によって、1873

年に提唱された経験式は、この圧縮された気体のみならず、さらに液体状態をも記述でき、気体 - 液体の相転移も扱うことができる。この経験式はファン・デル・ワールス状態方程式と呼ばれ、次のように書き表せる。

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2 T}, \text{ or } (P + a/v^2)(v-b) = RT \quad (\text{W10})$$

ここで、 $b$ は気体分子そのものの体積、 $a$ は分子間の引力に関係するものと解釈されている。これを、次のようにして、確認しよう。

この式を  $v$  の逆ベキで展開すると、

$$\begin{aligned} \frac{P}{T} &= \frac{R}{v} \left( \frac{1}{1-b/v} \right) - \frac{1}{v^2} \frac{a}{T} = \frac{R}{v} \left( 1 + \frac{b}{v} + \frac{2b^2}{v^2} + \dots \right) - \frac{1}{v^2} \frac{a}{T} \\ &= \frac{R}{v} \left[ 1 + \frac{1}{v} \left( b - \frac{a}{T} \right) + \frac{2b^2}{v^2} + \dots \right] \end{aligned}$$

となる。(W1)との比較より明らかに

$$B(T) = b - a/T, \quad C(T) = 2b^2 \quad (\text{W11})$$

の対応関係がある。さらに、ここで求めた  $B(T)$  は (W7) と同じものであるので、

$$b = b_0 = 4N_A \left[ \frac{4\pi}{3} \left( \frac{\sigma}{2} \right)^3 \right], \quad a = b_0 (R^3 - 1) \frac{\epsilon}{k} \quad (\text{W12})$$

の関係が成立していることを確認できる。これにより、気体に対する物理的洞察から導入されたパラメータ  $a$ 、 $b$  を、統計力学的計算結果を用い、より定量的に評価できる。ところで、 $b$  は 1 個の分子の体積の  $N_A$  倍にはなっていない。これは、排除体積効果 excluded volume effect といわれるもので、気体および液体中でその範囲内へは他の分子が入れないという意味で実質上 1 個の分子の占める体積に関係する。半径  $\sigma/2$  の球形分子に対して、他の分子は半径  $\sigma/2$  より内側には近づけない。すなわち、この中心分子は  $\frac{4\pi}{3} \sigma^3$  の体積を占めることになる。このことはもう一方の分子に対してもいえるので、

1 個の分子の占める体積は実際には上に求めた値の半分になる。

van der Waals 状態方程式は、理想気体のところで論じたように、これだけでは、熱力学的に完全ではない。もう 1 個、次の形の状態方程式があるべきである。

$$1/T = y(e, v) \quad (\text{W13})$$

(理想気体の章ではっきりとは述べなかったが、2つの状態方程式  $T(e, v)$ 、 $P(e, v)$  さえあれば、第3の状態方程式  $\mu(e, v)$  は、前章で実際やったように、導くことができる：独立変数は  $e$ 、 $v$  の 2 個であり、状態方程式は 2 個で完全といえる。)

(W10)、(W13) という 2 つの状態方程式を用い、

$$ds = \left( \frac{1}{T} \right) de + \left( \frac{P}{T} \right) dv \quad (\text{W14})$$

の関係を積分すれば、 $s = s(e, v)$  の基本式が得られるはずである。ところで、

$\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial e} = \frac{\partial^2 s}{\partial e \partial v}$  の関係より,

$$\frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{1}{T} \right)_e = \frac{\partial}{\partial e} \left( \frac{P}{T} \right)_v$$

ここで,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{1}{T} \right)_e &= \frac{\partial}{\partial e} \left( \frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2} \frac{1}{T} \right)_v \\ &= -\frac{a}{v^2} \frac{\partial}{\partial e} \left( \frac{1}{T} \right)_v \end{aligned}$$

従って,

$$\frac{\partial}{\partial(1/v)} \left( \frac{1}{T} \right)_e = \frac{\partial}{\partial(e/a)} \left( \frac{1}{T} \right)_v \quad (\text{W16})$$

でなければならない。すなわち, 関数  $y(e, v)$  は  $1/v, e/a$  に関する微分が等しくなるように, 変数  $1/v, e/a$  に依存しなければならない。これが可能な関数の一つとして,  $y$  が  $(1/v + e/a)$  の関数である場合が考えられる。ところで, 理想気体の場合

$$\frac{1}{T} = \frac{cR}{e} = \frac{cR/a}{e/a}$$

これは,

$$\frac{1}{T} (= y) = \frac{cR/a}{e/a + 1/v} = \frac{cR}{e + a/v} \quad (\text{W17})$$

を示唆している。(W10), (W17) の状態方程式を満たす流動体は, 理想ファン・デル・ワ - ルス流動体“ideal van der Waals fluid”と呼ばれる。(W17) を (W10) に代入すれば, 次のようになる。

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{acR}{ev^2 + av} \quad (\text{W18})$$

従って,

$$\begin{aligned} ds &= cR \left( \frac{de}{e + a/v} - \frac{a}{v^2} \frac{dv}{e + a/v} \right) + R \frac{dv}{v-b} \\ &= cR d \ln(e + a/v) + R d \ln(v-b) \end{aligned}$$

となる。この積分により, 理想 van der Waals 流動体のモルエントロピ - は

$$s = s_0 + cR \ln \left( \frac{e + a/v}{e_0 + a/v_0} \right) + R \ln \left( \frac{v-b}{v_0-b} \right) \quad (\text{W19})$$

と表される。これは, 理想気体のモルエントロピ - (I13) において,  $e, v$  をそれぞれ,  $e + a/v, v - b$  で置き換えたものに相当している。この式を書き換えれば内部エネルギー -  $e$  は次のようになる。

$$e(s, v) = \left( e_0 + \frac{a}{v_0} \right) \left( \frac{v-b}{v_0-b} \right)^{-1/c} \exp\left( \frac{s-s_0}{cR} \right) - \frac{a}{v} \quad (\text{W 2 0})$$

この式は理想気体の ( I 1 4 ) に対応する。これを  $E ( S , V , N )$  の形に直せば,

$$E = N \left( e_0 + \frac{a}{v_0} \right) \left( \frac{V/N-b}{v_0-b} \right)^{-1/c} \exp\left( \frac{S/N-s_0}{cR} \right) - \frac{aN^2}{V} \quad (\text{W 2 1})$$

となる。

理想 van der Waals 流動体の混合におけるエントロピ - 変化を調べるために, ( W 1 7 ) を ( W 1 9 ) に代入し,  $s ( T , v )$  形に,  $s$  を書き換えてみよう。

$$s = s_0 + cR \ln\left( \frac{T}{T_0} \right) + R \ln\left( \frac{v-b}{v_0-b} \right) \quad (\text{W 2 2})$$

なお, この式に, ( W 1 0 ) の第二の表現を代入することにより, 形式上次の表現も可能である。

$$s = s_0 + cR \ln\left( \frac{P+a/v^2}{P_0+a/v_0^2} \right) + (c+1)R \ln\left( \frac{v-b}{v_0-b} \right) \quad (\text{W 2 3})$$

$$s = s_0 + (c+1)R \ln\left( \frac{T}{T_0} \right) - R \ln\left( \frac{P+a/v^2}{P_0+a/v_0^2} \right) \quad (\text{W 2 4})$$

形式上, これらの関係式は, ( I 1 6 ) ~ ( I 1 8 ) において  $P, v$  を  $P + a / v^2, v - b$  と置き換えることより導ける。

以上の議論, および ( I 1 6 ) と ( W 2 2 ) の比較より明らかに, 理想 van der Waals 流動体を混合した場合のエントロピ - は ( I 2 6 ) の  $V$  を  $V - B = Nv - Nb$  とすればよいことが理解できる。従って, この場合の混合のエントロピ - は理想気体の場合と全く同じである。

## 一般理想気体 general ideal gas の熱力学

これまで扱ってきた理想気体を単純理想気体 simple ideal gas と呼び、ここで扱うより一般化された理想気体を一般理想気体 general ideal gas と呼び、両者を区別することにする。単純理想気体では、その振る舞いがすべての温度、体積で仮定されているため、そこで計算された熱力学量は、現実の気体の熱力学量の測定値と外れることも多い。それに、熱力学の第三法則、すなわち、ネルンストの定理 Nernst theorem が満たされていないという、根本的矛盾も含まれる。ここでは、この単純理想気体を一般化して、実存の気体の性質を説明できるよう、単純理想気体のモデルを改良することにする。

機械的な状態方程式 (I 6) :  $Pv = RT$  はここでも仮定する。しかし、内部エネルギー -  $e$  は、現実に測定可能な

$$e = e_0 + \int_{T_0}^T c_v(T') dT' \quad (\text{G 1})$$

の関係を使うことにする。ここで、 $T_0$  は任意に選んだ基準温度であり、 $c_v(T)$  は気体のモル熱容量で： $c_v = T (ds / dT)_v$ 、かなりの温度範囲で  $c_v \cong cR$  となることが知られている。従って、温度  $T_0$  が低すぎることがない限り、 $e \cong e_0 + cR(T - T_0)$  となる。

(G 1) であれば、 $de = c_v(T) dT$ 、この関係と  $P/T = R/v$  を (I 9) に代入すれば、

$$ds = \frac{c_v(T)}{T} dT + R \frac{dv}{v} \quad (\text{G 2})$$

となる。この関係を積分することにより、

$$s = s_0 + \int_{T_0}^T \frac{c_v(T')}{T'} dT' + R \ln \left( \frac{v}{v_0} \right) \quad (\text{G 3})$$

を得る。この関係を (I 16) と比較するとき、

$$cR \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) \Leftrightarrow \int_{T_0}^T \frac{c_v(T')}{T'} dT' \quad (\text{G 4})$$

の対応関係があることがわかる。もし、 $c_v(T) = cR$  なら両者は完全に一致する。すなわち、(G 3) で  $c_v(T) = cR$  (一定) とすれば、これは単純理想気体のエントロピー - と一致する。逆に、単純理想気体において、(G 4) の左を右で置き換えれば、単純理想気体のエントロピー - は、一般理想気体のエントロピー - に変わる。

数種類の一般理想気体が混合している場合、以上の議論と (I 26) より、そのエントロピー - は

$$S = \sum_j N_j s_{j0} + \sum_j N_j \int_{T_0}^T \frac{c_{vj}(T')}{T'} dT' + NR \ln \left( \frac{v}{v_0} \right) - NR \sum_j x_j \ln x_j \quad (\text{G 5})$$

と書ける。また、混合気体の内部エネルギー - は、(G 1) より明らかに、

$$E = \sum_j N_j e_{j0} + \sum_j N_j \int_{T_0}^T c_{vj}(T') dT' \quad (\text{G } 6)$$

となる。形式的には、これら(G 5) , (G 6) 両式から、温度 T を消去すれば、 $E = E(S, V, N_1, N_2, \dots)$  ないしは  $S = S(E, V, N_1, N_2, \dots)$  を得る。すなわち、これら両式より、混合した一般理想気体の任意の熱力学量を導くことができる。

上記の一般理想気体が混合している系のギブズ自由エネルギー -  $G = E - TS + PV$  は以下のように表される：

$$G = \sum_j N_j \mu_j \quad , \quad (\text{G } 7)$$

$$\mu_j = RT \left[ \phi_j(T) + \ln P + \ln x_j \right] \quad , \quad (\text{G } 8)$$

$$\phi_j(T) = \frac{e_{j0}}{RT} + 1 - \frac{S_{j0}}{R} - \ln P_0 - \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + \frac{1}{RT} \int_{T_0}^T c_{vj}(T') dT' - \frac{1}{R} \int_{T_0}^T \frac{c_{vj}(T')}{T'} dT' \quad (\text{G } 9)$$

混合一般理想気体中の  $j$  成分の化学ポテンシャル、ないしは、部分ギブズ自由エネルギー - partial molar Gibbs potential は (G 8) 式で与えられる。

(G 9) の  $\phi_j(T)$  は近似的には

$$\phi_j(T) \cong \frac{e_{j0} - c_j RT_0}{RT} + \left\{ (1 + c_j) [1 - \ln(T/T_0)] - \frac{S_{j0}}{R} - \ln P_0 \right\} \quad (\text{G } 10)$$

となる。(I 2 1) において、 $g_j = g_j^0 + RT \ln P_j (P_j = P x_j)$  とするとき、

$$g_j^0 = RT \left\{ (1 + c_j) [1 - \ln(T/T_0)] - \frac{S_{j0}}{R} - \ln P_0 \right\}$$

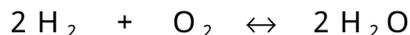
であり、当然予想されるように、 $\{ \quad \}$  内は同じものである。

## 理想気体における化学反応

化学反応は形式的には

$$0 \leftrightarrow \sum_j \nu_j A_j \quad (\text{C } 1)$$

と書くことができる。ここで、 $A_j$ は化学成分  $j$  を表し、 $\nu_j$ は  $j$  に対する化学量係数 stoichiometric coefficient である。たとえば化学反応方程式



に対しては、 $A_1 = \text{H}_2$ 、 $A_2 = \text{O}_2$ 、 $A_3 = \text{H}_2\text{O}$ 、 $\nu_1 = -2$ 、 $\nu_2 = -1$ 、 $\nu_3 = +2$  を意味する。

化学反応とモル数の関係を考えよう。化学反応における  $j$  成分のモル数の変化  $dN_j$  は (C 1) より、他のすべての成分のモル数の変化と関連しており、

$$\frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_2}{\nu_2} = \dots = d\tilde{N} \quad (\text{C } 2)$$

でなければならない。従って、任意の成分  $j$  のモル数の変化は、この比例係数因子  $d\tilde{N}$  を使って、

$$dN_j = \nu_j d\tilde{N} \quad (\text{C } 3)$$

と表記できる。この場合におけるギブズ自由エネルギー  $G$  の変化は

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + VdP + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots \\ &= -SdT + VdP + \nu_1 \mu_1 d\tilde{N} + \nu_2 \mu_2 d\tilde{N} + \dots \\ &= -SdT + VdP + \left( \sum_j \nu_j \mu_j \right) d\tilde{N} \end{aligned} \quad (\text{C } 4)$$

と表される。

化学反応が、一定温度、一定圧力のもとで起きるならば、平衡条件は

$$dG = d\tilde{N} \sum_j \nu_j \mu_j = 0 \quad (\text{C } 5)$$

すなわち、

$$\sum_j \nu_j \mu_j = 0 \quad (\text{C } 6)$$

を意味する。

1 モルあたりのギブズ自由エネルギー  $G$ 、あるいは化学ポテンシャルは、平衡条件を特徴づけ、化学反応の議論には大切であるが、定圧の化学反応での熱の流れ、すなわち、反応熱 heat of reaction も化学反応にとって重要である。この化学反応に際し、外界から反応系へ流入する熱は、反応系のエンタルピー  $H$  の変化に相当する。エンタルピー  $H$  は chemical potential とは次式で関係づけられる。

$$H = G + TS = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_1, N_2, \dots} \quad (\text{C } 7)$$

従って、一定温度、一定圧力のもとで、微小量  $d\tilde{N}$  相当の化学反応が起こったときには、エンタルピー - は

$$dH = \frac{dH}{d\tilde{N}} d\tilde{N} = \frac{dG}{d\tilde{N}} d\tilde{N} - T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{dG}{d\tilde{N}} \right)_{P, N_1, N_2, \dots} d\tilde{N} \quad (\text{C } 8)$$

だけ変化する。ところで、平衡においては、(C 6) が満たされる。これを上式に代入すれば、

$$\frac{dH}{d\tilde{N}} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left( \sum_j \nu_j \mu_j \right) \quad (\text{C } 9)$$

と書ける。これは平衡の近傍において成立する関係で、 $\frac{dH}{d\tilde{N}}$  は反応熱といわれ、正であれば吸熱反応 endothermic reaction、負であれば発熱反応 exothermic reaction である。

平衡条件 (C 6) に (一般) 理想気体の化学ポテンシャル (G 8) を代入すると、

$$\sum_j \nu_j \ln x_j = -\sum_j \nu_j \ln P - \sum_j \nu_j \phi_j(T) \quad (\text{C } 10)$$

が成立する。ここで、平衡定数  $K(T)$  を

$$\ln K(T) \equiv -\sum_j \nu_j \phi_j(T) \quad (\text{C } 11)$$

と定義しよう。このとき質量作用の法則 mass action law は

$$\prod_j x_j^{\nu_j} = P^{-\sum_j \nu_j} K(T) \quad (\text{C } 12)$$

と表される。これは書き換えれば、

$$K(T) = \prod_j (P x_j)^{\nu_j} = \prod_j P_j^{\nu_j} \quad (\text{C } 13)$$

であり、 $P_j = P x_j$  は気体  $j$  の分圧である。気体の  $\phi_j(T)$ : 1 モル当たりのギブズ自由エネルギー - を  $RT$  で割ったものに相当する、は一覧表になっており、それを使えば、平衡定数  $K(T)$  は求まる。

最後に、反応熱と平衡定数の間の関係を論じよう。(C 9) 式に  $j$  成分に対する 1 モル当たりのギブズ自由エネルギー - (G 8) を代入すれば、

$$\begin{aligned} \frac{dH}{d\tilde{N}} &= -T \frac{\partial}{\partial T} \left( RT \sum_j \nu_j \phi_j + RT \sum_j \nu_j \ln P + RT \ln \sum_j \nu_j \ln x_j \right) \\ &= -\sum_j \nu_j \mu_j - RT^2 \frac{d}{dT} \sum_j \nu_j \phi_j(T) \end{aligned} \quad (\text{C } 14)$$

となる。平衡においては、 $\sum_j \nu_j \mu_j = 0$  であるから、

$$\frac{dH}{d\tilde{N}} = RT^2 \frac{d}{dT} \ln K(T) \quad (\text{C } 15)$$

となる。これは 'van't Hoff relation' と呼ばれる。この関係式は、いろいろな温度で平衡定数を測定することにより、反応熱を決定できることを示す。また、テキストにあるように、

反応熱は、主として化学結合のエネルギー - (結合エンタルピー - ) で決まるので、温度によらず、ほぼ一定である。すなわち、

$$\ln K(T) \cong -\frac{1}{RT} \left( \frac{dH}{d\tilde{N}} \right) + const \quad (\text{C 1 6})$$

と近似できる。

ここで、述べた記述法は一般の物理化学のテキストとみかけ上違っている。その対応を明らかにしておこう。まず、(C 1 1) の右辺は一般には、

$$\sum v_j \phi_j(T) \cong \Delta G^0 / RT \quad (\text{C 1 7})$$

と記述される。また、(C 9) は

$$dH / d\tilde{N} \cong \Delta H^0 \quad (\text{C 1 8})$$

と書かれ、 $\Delta H^0$  は標準状態での反応のエンタルピー - 変化と定義される。この同等である理由を考えてみよう。

化学反応



は平衡にあり、このときの、 $A$ 、 $B$ 、 $C$  のモル数を  $N_A$ 、 $N_B$ 、 $N_C$  としよう。反応の微小変化： $(N_A, N_B, N_C) \rightarrow (N_A - a\Delta\tilde{N}, N_B - b\Delta\tilde{N}, N_C + c\Delta\tilde{N})$  に伴うエンタルピー - の変化は次式により与えられる。

$$\Delta H = c\Delta\tilde{N} \cdot H_C - a\Delta\tilde{N} \cdot H_A - b\Delta\tilde{N} \cdot H_B \quad (\text{C 1 9})$$

ここで、 $H_S$  は化合物  $S$  1 モルあたりのエンタルピー - である。従って、

$$\Delta H / \Delta\tilde{N} = cH_C - aH_A - bH_B = \Delta H \quad (\text{C 2 0})$$

となり、標準状態で考えれば、(C 1 8) が成立している。ここでの議論より、反応熱に対する理解が深まったのではないだろうか。

(C 1 8) を使えば、(C 1 6) は一般のテキストに見られるように、

$$\ln K(T) \cong -\frac{\Delta H^0}{RT} + const \quad (\text{C 2 1})$$

と書くことができる。少し乱暴ではあるが、この関係を導くだけなら簡単である。すなわち、

$$\Delta G^0 = -RT \ln K, \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

の関係より  $G$  を消去すれば、

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (\text{C 2 2})$$

これはまさに (C 2 1) である。この関係があれば逆に (C 1 5) を得るのは容易である (岩波書店、玉虫編、化学 - 構造とエネルギー - - , 2 4 2 p)。

## 固体の熱容量と固体のアインシュタイン模型 Einstein Model

ミクロカノニカル分布：孤立系の分布に対する統計力学の1つの応用例

固体元素の定積熱容量は、例外（炭素，ホウ素）を除いてほとんど相等しく， $c_v \cong 3R$  となることが知られている。これをデュロ - ソン・プティの法則 Dulong-Petit law という。固体元素中の各原子は振動運動をしている。この原子の振動エネルギーは、平衡点からの原子の変位  $q$ ，原子の運動量  $p$  を用いて、

$$H = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{m\omega^2}{2} q^2 \quad (\text{E } 1)$$

と表される。ここで、 $m$  は原子の質量， $\omega$  は角振動数（ $\omega = 2\pi\nu$ ， $\nu$  は振動数）である。このように、振動を単振動をおこなう振動子、すなわち、調和振動子 harmonic oscillator として表すのは近似であり、調和振動子模型といわれる。

等分配の法則を仮定すれば、(E 1) の運動エネルギー - および位置エネルギー - の平均値は共に  $kT/2$  に等しい。また、 $p$ ， $q$  はそれぞれ、3次元空間では、独立な ( $x$ ， $y$ ， $z$  の) 3成分をもつ。従って、固体元素 1モルの全振動エネルギーは  $3N_A kT = 3RT$  に等しい。このようにして、デュロ - ソン・プティの法則は解釈できる。しかし、ここでは暗黙のうちに、結晶中のすべての原子は同等な平衡点を占めることが仮定されている。例外の存在は、結晶中の同等な平衡点は 1種類とは限らない、ことを示している。これは固体結晶を、平行移動により結晶全体を構成できる最少の基本胞に、分割したとき、その中の原子は 1個かそれ以上かという固体論の基本問題と関連している。

デュロ - ソン・プティの法則が成り立つ温度範囲は狭い。アインシュタインは、この結晶の格子振動に対する調和振動子模型が全温度範囲で成立する理論を提出した。この理論は、実験との一致は定量的には十分ではないが、簡単で、固体の性質がほぼ理解できるため、よく用いられる。

結晶中の原子は、固定点 fixed points である平衡点よりもむしろ、隣り合う原子に束縛されて、調和振動している。従って、各原子は、平衡点において、独立に振動しているのではなく、相互に強く相関しあった集団的振動運動 collective vibrational motion をおこなっている。 $\bar{N}$  原子からなる結晶の場合、振動に対する運動方程式の独立な解は  $3\bar{N}$  個であるので、独立な集団的運動は  $3\bar{N}$  個ある。この振動の振動数は 0 から最大のものまで色々あるが、振動数の小さな集団運動に比べ振動数の大きな集団運動が圧倒的に多い。すなわち、狭い範囲にある最大値近傍の振動数が固体の性質をほぼ決めていると考えられる。これを 1つの振動数で置き換えてしまったのが、アインシュタインの近似である。すべての範囲の振動数（とくに、振動数の小さなところは正確に扱える）をほぼ正しく取り込んだ理論に、Debye の理論がある。

アインシュタインの模型では、結晶中の各原子は、同一の振動数  $\omega$  で振動しており、また、この振動は  $x$ ， $y$ ， $z$  の 3方向に対して、独立に取り扱うことができる。従って、 $\bar{N}$

原子からなる結晶は、 $3\bar{N}$ 個の調和振動子の配列からなる体系とみなすことができる。量子力学によれば、振動数  $\omega$  の調和振動子のエネルギー  $\varepsilon$  は

$$\varepsilon = (v+1/2)\hbar\omega \quad (\text{E } 2)$$

である。ここで  $v$  は振動の量子数といわれ、 $v = 0, 1, 2, \dots$ 、また  $\hbar = h / 2\pi$ 、 $h$  はプランク定数である。調和振動子の取り得るエネルギー  $\varepsilon$  は離散的な値である。(E 2)

において、 $v = 0$  とすると、調和振動子のエネルギー  $\varepsilon = \frac{1}{2}\hbar\omega$  となる。このように調和振動子は0でない最低のエネルギー  $\varepsilon_0$  をとる。これを零点振動といい、絶対零度でも、この運動は静止しない。絶対零度における固体の内部エネルギー  $E$  はこの零点振動のエネルギー  $\varepsilon_0$  の合計である。以下の議論においては、計算を簡単にするため、この零点振動のエネルギー  $\varepsilon_0$  を原点にとることにする。すなわち、(E 2)のかわりに、

$$\varepsilon = n\hbar\omega \quad (\text{E } 3)$$

を使うことにする。ここで、 $n = 0, 1, 2, \dots$  である。

結局アインシュタイン模型は次のようになる。

考察の対象である体系は1列に並んだ $3\bar{N}$ 個の調和振動子からなる。

各調和振動子のエネルギー  $\varepsilon$  は  $0, \hbar\omega, 2\hbar\omega, 3\hbar\omega, \dots$  の内のどれかである。

体系の内部エネルギー  $E$  が  $E$  である場合、存在する量子  $\hbar\omega$  の総数は  $E / \hbar\omega$  である。この数の量子が  $3\bar{N}$  個の調和振動子に分配されている。 $3\bar{N}$  個の調和振動子に  $E / \hbar\omega$  個の量子  $\hbar\omega$  を分配する仕方  $\Omega$  はどれくらいあるであろうか。これは、 $3\bar{N}$  個の箱に、 $E / \hbar\omega$  個の玉を配る配り方の数に等しい。従って、

$$\Omega = \frac{(3\bar{N}-1+E/\hbar\omega)!}{(3\bar{N}-1)!(E/\hbar\omega)!} \cong \frac{(3\bar{N}+E/\hbar\omega)!}{(3\bar{N})!(E/\hbar\omega)!} \quad (\text{E } 4)$$

となる。

ところで、ボルツマンの定理より、 $S = k \ln \Omega$  であり、(E 4)を代入すれば、アインシュタイン模型のエントロピー  $S$  が求められる。この計算のために、スタリングの近似 Stirling approximation

$$\ln(M!) \cong M \ln M - M \quad (\text{if } M \gg 1) \quad (\text{E } 5)$$

を使うことにする。[  $M! \cong (M/e)^M$  ] ここで、 $X = E / \hbar\omega$  と置けば、

$$\begin{aligned} \ln \Omega &\cong (3\bar{N}+X) \ln(3\bar{N}+X) - 3\bar{N} \ln 3\bar{N} - X \ln X \\ &= 3\bar{N}[(1+Y) \ln 3\bar{N}(1+Y) - \ln 3\bar{N} - Y \ln 3\bar{N}Y] \\ &= 3\bar{N}[(1+Y) \ln(1+Y) - Y \ln Y] \\ &= 3\bar{N}[\ln(1+Y) + Y \ln(1+1/Y)] \end{aligned}$$

となる。ここで、 $Y = X / 3\bar{N}$  とおいた。これより明らかに、モルエントロピー  $s$  は

$$s = 3R \ln \left( 1 + \frac{e}{e_0} \right) + 3R \frac{e}{e_0} \ln \left( 1 + \frac{e_0}{e} \right) \quad (\text{E } 6)$$

と書き表せる。ここで、

$$e_0 \equiv 3N_A \hbar \omega \quad (\text{E } 7)$$

である。表式 (E 6) は、アインシュタイン模型での、固体の熱力学的基本方程式である。なお、このモデルでは表式 (E 6) から明らかなように、体積効果は取り込まれていない。これは、このモデルでは、始めから、体積は考慮されていなかったためである。

(E 6) の両辺の微分ないしは  $1/T = \partial s / \partial e$  を求めよう。

$$\frac{1}{T} = \frac{3R}{e_0} \ln \left( 1 + \frac{e_0}{e} \right) \quad (\text{E } 8)$$

これを書き換えれば、モル内部エネルギー - は次のように表せる。

$$e = \frac{3N_A \hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / kT) - 1} \quad (\text{E } 9)$$

これを微分すれば、モル熱容量  $c_v$  は

$$c_v = \frac{3R \exp(\hbar \omega / kT)}{[\exp(\hbar \omega / kT) - 1]^2} \left( \frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \quad (\text{E } 10)$$

と表される。 $\hbar \omega / k \equiv \Theta_E$  は Einstein の特性温度と呼ばれ、固体の融解温度の程度の値を使えば、低温の部分を除いて、 $c_v$  の計算値は実験値とほぼ一致する。この特性温度を用いて、モル熱容量は次のように表現できる。

$$c_v = 3R f_E(\Theta_E / T) \quad (\text{E } 11)$$

$$f_E(x) = \frac{x^2 \exp(x)}{[\exp(x) - 1]^2} \quad (\text{E } 12)$$

ところで、高温の場合、 $x \ll 1$  であり、

$$\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \cong \frac{x^2 (1 + x + x^2 / 2 + \dots)}{(1 + x + x^2 / 2 + \dots - 1)^2} \cong 1$$

従って、高温では  $c_v \approx 3R$ 、すなわち、デュロ - ソン・プティの法則の成立が確かめられる。

ここでは、統計力学の 1 つの基本的な仮定、ないしは、手法が使われている。以下に、これについて、まとめておく。

### - - ミクロカノニカル集団 *microcanonical ensemble* - -

アインシュタイン模型のもとで、固体の熱容量を計算するのに、次のような考え方を使った。

$3\bar{N}$  個の調和振動子からなる体系を用意し、これらの調和振動子に、体系のエネルギー -  $E$  を  $E / \hbar \omega$  個の等エネルギー -  $\hbar \omega$  (量子) に分割し、調和振動子に分配した。この分配の仕方は、(E 4) 式の通りである。

上の任意の一通りのエネルギー - 分配に対して、1 つの (仮想的な) 体系を対応させることができる。これらの体系の中には、1 個の調和振動子にすべての、すなわち、 $E / \hbar \omega$  個のエネルギー - 量子を全部分配してしまったものも含まれる。エネルギー - の分配の仕

方は全部で 通りあるのだから, 全エネルギー - 量は  $E$  であつ, 調和振動子に分配されているエネルギー - 量が異なる体系は 個存在する。

個の体系は, すべて等しい確率でもって実現されると考えられる。これは, 統計力学における基本的な仮定で, 等重率の原理と呼ばれる。同等に実現される状態数  $\Omega$  に対して, エントロピー - は

$$S = k \ln \Omega$$

と定義される。

上記の, エネルギー - は一定であるが, 調和振動子に分配されているエネルギー - は異なる個の体系が構成する集団 (ないしは集合) のような統計集団をミクロカノニカル集団 microcanonical ensemble (小正準集団) と呼ぶ。ミクロカノニカル集団は, 孤立した体系が熱平衡に達している場合を表現していると想定される。一般に, ミクロカノニカル集団における状態数  $\Omega$  は体系のエネルギー -, 体積, モル数の関数:  $\Omega = \Omega(E, V, N)$  である。

ミクロカノニカル集団は孤立系を統計力学的に扱うための重要な理論的基盤である。ここで扱った, ( $N$  個の内のどれをとっても, その) 任意の体系が実現する確率は  $1/\Omega$  である。このようなミクロカノニカル集団における (体系の) 分布をミクロカノニカル分布 (小正準分布) という。以上, ここでは, 熱力学量を導くのに, ミクロカノニカル集団という, 統計力学の基本原則の 1 つを用いたのである。

ここで, 物理量の平均の意味を考えておこう。一般に孤立系における任意の物理量の平均は, それを長時間にわたって観測した場合の時間的平均である。ところで, ミクロカノニカル集団を構成する体系間には相互作用があり, 時間とともに, 等確率で, 一つの体系から次の体系へと次々に移っていくと想定される。従って, 物理量の時間平均とミクロカノニカル集団における平均とは等しくなると考えられる。これはエルゴ - ドの定理として知られ, 現在も研究中の統計力学上の問題を含んでいる。

(E 9) 式の別の導き方も紹介しておこう。調和振動子は,  $0, \hbar\omega, 2\hbar\omega, 3\hbar\omega, \dots$  というエネルギー - を取るのだから, その平均のエネルギー - は, ボルツマン分布に基づいて,

$$\langle \epsilon \rangle_{av} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega \exp(-n\hbar\omega/kT)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\hbar\omega/kT)} \quad (\text{E } 13)$$

と与えられる。ところで,

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = 1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-x}} = 1 + \frac{1}{e^x - 1}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx} = -\frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$$

であるので、( E 1 3 ) はつぎのようになる。

$$\langle \varepsilon \rangle_{av} = \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} \quad ( E 1 4 )$$

$3 N_A$  個 ( 1 モルの固体はアボガドロ数の原子を含む ) の調和振動子のもつエネルギー - は

$$e = 3N_A \langle \varepsilon \rangle_{av} \quad ( E 1 5 )$$

であり、結果はまさに ( E 9 ) となる。

ここでは、カノニカル分布 ( 正準分布 ) といわれる統計力学の手法を用いた。カノニカル分布およびカノニカル集団については章を改めて、議論することにする。

最後に、Debye 模型の結果を書いておこう。

$$e = \frac{9}{8} \Theta_D + 3RTD\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \quad ( E 1 6 )$$

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} \quad ( E 1 7 )$$

$$c_v = 3R \left\{ 4D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) - \frac{3\Theta_D/T}{\exp(\Theta_D/T) - 1} \right\} \quad ( E 1 8 )$$

$\Theta_D$  は Debye の特性温度または Debye 温度といわれる。( E 1 8 ) の熱容量の計算値は、すべての温度範囲で、実験値とほぼ一致する。

## ミクロカノニカル集団における理想気体の状態数

別の章で示すように、量子力学では、 $x, y, z$ 方向の長さが  $l_x, l_y, l_z$  の直方体の箱の中の質量  $m$  の粒子の取り得るエネルギーは、

$$\varepsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{l_x^2} + \frac{n_y^2}{l_y^2} + \frac{n_z^2}{l_z^2} \right), \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{M1})$$

である。運動量は、正、負両方の値をとることを考慮し、量子数を負の値もとるように、負の領域まで拡大すれば、(M1) は次のように表すことができる。

$$\varepsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}, \quad \mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z) = \left( \frac{\hbar n_x}{l_x}, \frac{\hbar n_y}{l_y}, \frac{\hbar n_z}{l_z} \right) \quad (\text{M2})$$

ここで、 $n_x, n_y, n_z = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$  である。(M1) から (M2) の変換は厳密には正しくない。しかし、これを使って求められた以下の結果は正確である。これについては後章で述べる。

これより、運動量は量子化されており、この運動量のつくる3次元空間は、 $(\hbar/l_x, \hbar/l_y, \hbar/l_z)$  を基本ベクトルとする格子になっていることが理解できる。この格子の最小単位は

$$\left( \frac{\hbar}{l_x} \right) \cdot \left( \frac{\hbar}{l_y} \right) \cdot \left( \frac{\hbar}{l_z} \right) = \frac{\hbar^3}{V}, \quad V = l_x l_y l_z \quad (\text{M3})$$

である。(M3) は1個の量子化された運動量が占める運動量空間の体積に相当する。従って、運動量空間の単位体積中に存在する量子化された運動量の数、すなわち、量子状態の数は、(M3) の逆数  $V/\hbar^3$  となる。これは運動量空間の状態密度である。これより、運動量空間における微小体積  $dp_x dp_y dp_z$  中の状態数  $N_p$  は次のように書ける。

$$\Delta N_p = \frac{V}{\hbar^3} dp_x dp_y dp_z = \frac{V dp_x dp_y dp_z}{\hbar^3} \quad (\text{M4})$$

上の関係(M4) は任意の場合に成立する。従って、 $l_x, l_y, l_z$  を十分小さな量とすれば、 $l_x l_y l_z = dx dy dz$  は位置座標空間における微小体積である。質点の位置座標と運動量座標とでできる空間を位相空間という。[  $r$  個の質点からなる体系の場合、それぞれ質点に対して、位置と運動量が定義できるので、位相空間は  $(x_1, y_1, z_1, \dots, x_r, y_r, z_r, p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}, \dots, p_{xr}, p_{yr}, p_{zr})$  の  $6r$  次元となる。] 従って、6次元位相空間  $(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$  の微小体積  $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$  中にある量子状態の数は

$$dx dy dz dp_x dp_y dp_z / \hbar^3$$

となる。これはよく知られた有名な関係式である。実際、Landau と Lifshitz の Quantum Mechanics (third Edition, Pergamon Press) の(48.7)式で、 $2s$ 次元位相空間の体積  $q_1 q_2 \dots$

$q_s p_1 p_2 \dots p_s$  中には次の  $N$  個の量子状態が存在することが示されている。

$$\Delta N = \Delta q_1 \cdots \Delta q_s \Delta p_1 \cdots \Delta p_s / (2\pi\hbar)^s \quad (\text{M } 5)$$

体積  $V$  の直方体中に、互いに相互作用がなく独立に運動する、質量  $m$  の粒子が  $\bar{N}$  個入っており、それらの運動エネルギー - の合計が  $E$  である体系を考えよう。このとき、

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \cdots + \varepsilon_{\bar{N}} = \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2 + \cdots + \mathbf{p}_{\bar{N}}^2) \quad (\text{M } 6)$$

である。ここで、 $\mathbf{p}_i = (p_{xi}, p_{yi}, p_{zi})$  を

$$p_{xi} = \sqrt{2mE} \xi_i, \quad p_{yi} = \sqrt{2mE} \xi_{\bar{N}+i}, \quad p_{zi} = \sqrt{2mE} \xi_{2\bar{N}+i} \quad (\text{M } 7)$$

と置けば、(M 6) は

$$\xi_1^2 + \xi_2^2 + \cdots + \xi_{3\bar{N}}^2 = 1 \quad (\text{M } 8)$$

となる。これは、 $3\bar{N}$  次元空間の原点に中心をもつ単位球の球面を表す。すなわち、(M 6) の運動量は、 $3\bar{N}$  次元運動量空間における中心から半径  $\sqrt{2mE}$  の球面上の点に相当する。箱中の粒子集団は単純理想気体とみなすことができる。これら  $\bar{N}$  個の粒子が、総計で  $E$  のエネルギー - をもつ。従って、それらの運動量が、(M 6) ないしは (M 8) の球面上にあるとき、量子化の条件を満たす区別できる点はいくつ存在するだろうか。これらの点の各々に対応する (仮想的な) 体系の集団が、この場合のミクロカノニカル集団である。この数を求めることにより、体積  $V$  の箱の中の理想気体の熱力学的基本式を導くのが、この章の目的である。なお、この場合におけるエルゴ - ドの定理は、「孤立系の気体分子の運動は、この球面上の点を次々と移っていき、長い時間の経過の後には、球面上のすべての点は、同等の確率で実現される。」という主張である。このとき、任意の物理量に対する、球面上の点に関する平均 (統計平均) と時間に関する平均とは等しくなる。

まず、(M 6) の球内にある全状態数 (これはエネルギー - が  $E$  以下の全状態数である)  $\tilde{\Gamma}(E)$  を求めよう。これはこれまでの議論より明らかに

$$\begin{aligned} \tilde{\Gamma}(E) &= \left( \frac{V}{h^3} \right)^{\bar{N}} \int \cdots \int dp_{x1} dp_{y1} dp_{z1} \cdots dp_{x\bar{N}} dp_{y\bar{N}} dp_{z\bar{N}} \\ &\quad \sum_{i=1}^{\bar{N}} \mathbf{p}_i^2 \leq 2mE \\ &= \left( \frac{V}{h^3} \right)^{\bar{N}} (2mE)^{3\bar{N}/2} \int \cdots \int d\xi_1 d\xi_2 \cdots d\xi_{3\bar{N}} \\ &\quad \sum_{i=1}^{3\bar{N}} \xi_i^2 \leq 1 \\ &= \frac{(2mE)^{3\bar{N}/2} V^{\bar{N}}}{h^{3\bar{N}}} C_{3\bar{N}} \end{aligned} \quad (\text{M } 9)$$

である。ここで、 $C_{3\bar{N}}$  は  $3\bar{N}$  次元の単位球の体積であり、次のようにして求められることが知られている。[ Wm. G. Hoover, Computational Statistical Mechanics (Studies in Modern Thermodynamics 11, Elsevier, 1991) の p.70 を参照せよ。 ]

- - N次元球の体積 - -

$r^2 = x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_N^2$ とすると以下の等式が成立する。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dx_2 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_N \exp(-r^2) = \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp(-x^2) \right]^N = \pi^{N/2}$$

半径Rの球の体積を  $C_N R^N$  と表すと、この球の表面積は

$$d(C_N R^N)/dR = N C_N R^{N-1}$$

である。これは半径Rと  $R + dR$  との間に挟まれた薄い球殻の体積が

$$d(C_N R^N) = N C_N R^{N-1} dR$$

であることと意味する。したがって、

$$\begin{aligned} \pi^{N/2} &= \int_0^{\infty} N C_N r^{N-1} \exp(-r^2) dr = N C_N \int_0^{\infty} r^{N-1} \exp(-r^2) dr \\ &= C_N N \Gamma(N/2)/2 = C_N \Gamma\left(\frac{N}{2} + 1\right) \end{aligned}$$

となる。ここで、 $\Gamma(n)$  はガンマ関数と呼ばれる。上式の関係より、N次元空間の単位球の体積は

$$C_N = \pi^{N/2} / \Gamma\left(\frac{N}{2} + 1\right) \quad (\text{M10})$$

と表される。ところで、

$$\begin{aligned} \text{偶数整数 } n \text{ に対して: } & \Gamma(n) = n! \\ \text{奇数整数 } n \text{ に対して: } & \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) = \left(\frac{n}{2} - 1\right) \left(\frac{n}{2} - 2\right) \cdots \left(\frac{1}{2}\right) \cdot \sqrt{\pi} \end{aligned} \quad (\text{M11})$$

である。

以上より、 $3\bar{N}$ 次元の単位球の体積は

$$C_{3\bar{N}} = \pi^{3\bar{N}/2} / \Gamma(3\bar{N}/2 + 1) \quad (\text{M12})$$

と表せる。スタ - リングの近似を使えば、 $3\bar{N}/2$  が整数の場合、

$$\Gamma(3\bar{N}/2 + 1) = \left(\frac{3\bar{N}}{2}\right)! \cong \left(\frac{3\bar{N}}{2}/e\right)^{\frac{3\bar{N}}{2}} \quad (\text{M13})$$

となる。また、 $3\bar{N}/2$  が半整数の場合には、

$$\left(\frac{3\bar{N}}{2} + \frac{1}{2}\right)! \gg \Gamma\left(\frac{3\bar{N}}{2} + 1\right) \gg \left(\frac{3\bar{N}}{2} - \frac{1}{2}\right)!$$

である。ところが、 $\bar{N} \gg 1$  であるので、

$$\left(\frac{3\bar{N}}{2} \pm \frac{1}{2}\right)! \cong \left[\left(\frac{3\bar{N}}{2} \pm \frac{1}{2}\right)/e\right]^{\frac{3\bar{N}}{2} \pm \frac{1}{2}} \cong \left(\frac{3\bar{N}}{2e}\right)^{3\bar{N}/2}$$

が成立し、この場合にも、関数は、(M13)と近似できる。(M13)を(M12)に代入すれば、 $C_{3\bar{N}}$ は次のように近似できる。

$$C_{3\bar{N}} \cong \left( \frac{2\pi e}{3\bar{N}} \right)^{3\bar{N}/2} \quad (\text{M14})$$

(M14) を (M9) に代入することにより，体系のエネルギー - が  $E$  よりも小さい全状態数  $\tilde{\Gamma}(E)$  は，次のように与えられる。

$$\tilde{\Gamma}(E) \cong \left( \frac{4\pi emE}{3h^2\bar{N}} \right)^{3\bar{N}/2} V^{\bar{N}} \quad (\text{M15})$$

従って，エネルギー - が  $E$  と  $E + dE$  の間にある状態は

$$\tilde{\Gamma}(E) - \tilde{\Gamma}(E + dE) = \frac{3\bar{N}}{2} \left( \frac{4\pi em}{3h^2\bar{N}} \right)^{3\bar{N}/2} E^{3\bar{N}/2-1} V^{\bar{N}} dE$$

であるので， $3\bar{N}$  次元運動量空間のエネルギー -  $E$  に対応する球面上の点の数，すなわち，エネルギー -  $E$  の体系の数（状態数） $(E, V, \bar{N})$  は次のように表されることになる。

$$\frac{3\bar{N}}{2} \left( \frac{4\pi em}{3h^2\bar{N}} \right)^{3\bar{N}/2} E^{3\bar{N}/2-1} V^{\bar{N}} \quad (\text{M16})$$

ところが，これまでの扱いは， $\bar{N}$  個の気体分子は区別できるとして計算したことになっている。しかし，現実には， $\bar{N}$  個の分子は全く同一で区別できない。この事実を取り込むには，(M16) は  $\bar{N}! \cong (\bar{N}/e)^{\bar{N}}$  で割る必要がある。

以上より，エネルギー - が  $E$  である気体の状態数ないしは体係数は， $\bar{N} \gg 1$  を考慮して，

$$\Omega(E, V, \bar{N}) = \frac{3\bar{N}}{2} \left( \frac{4\pi m}{3h^2} \right)^{3\bar{N}/2} e^{5\bar{N}/2} \left( \frac{E}{\bar{N}} \right)^{3\bar{N}/2} \left( \frac{V}{\bar{N}} \right)^{\bar{N}} \quad (\text{M17})$$

となる。これより，エントロピー - は

$$S(E, V, N) = \bar{N}k \left[ \frac{5}{2} - \frac{3}{2} \ln \left( \frac{3h^2}{4\pi m} \right) \right] + \frac{3}{2} \bar{N}k \ln \left( \frac{E}{\bar{N}} \right) + \bar{N}k \ln \left( \frac{V}{\bar{N}} \right) \quad (\text{M18})$$

と表される。ここで， $\bar{N}$  をモル数  $N$  で置き換えよう： $\bar{N} = NN_A$ 。このとき，エントロピー - は

$$S(E, V, N) = NR \left[ \frac{5}{2} (1 - \ln N_A) - \frac{3}{2} \ln \left( \frac{3h^2}{4\pi m} \right) \right] + \frac{3}{2} NR \ln \left( \frac{E}{N} \right) + NR \ln \left( \frac{V}{N} \right) \quad (\text{M19})$$

と表される。ここで，気体粒子の分子量を  $M_w$  とし， $N_A = 6.0221 \times 10^{23}$ ， $h = 6.6261 \times 10^{-34}$  (Js) を代入すれば，

$$NR \left[ \frac{5}{2} (1 - \ln N_A) - \frac{3}{2} \ln \left( \frac{3h^2}{4\pi m} \right) \right] = 4.4580NR + \frac{3}{2} NR \ln M_w \quad (\text{M20})$$

( $4.4580R \cong 37.066(\text{JK}^{-1})$ )となる。(M19) と (M20) を使えば，すべてのエネルギー - ，体積で完全に理想気体として振る舞う（仮想的な）気体の熱力学量が決定できる。

## カノニカル集団 canonical ensemble の統計力学

これまで、孤立系、すなわち、外部とエネルギーの交換をしない体系、を扱ってきた。この場合、系の内部エネルギー  $E$ 、エントロピー  $S$ 、体積  $V$ 、および粒子数  $\bar{N}$  は不変である。これは、孤立系では、 $E = E(S, V, \bar{N})$  ないしは  $S = S(E, V, \bar{N})$  の関係式が熱力学的基本式となることを意味している。ミクロな立場からみると、孤立系の取り得るすべての状態は等確率で実現すると想定される。このような状態に対応する体系の集合がミクロカノニカル集団であった。ミクロカノニカル集団における状態数  $\Omega(E, V, \bar{N})$  は

$$S(E, V, \bar{N}) = k \ln \Omega(E, V, \bar{N}) \quad (S1)$$

で熱力学量  $S$  と結び付けられる。すでに、例で示したように、この関係式によって、ミクロな量をマクロな量に関係づけることができる。

原理上は、(S1) の関係式に基づいて、あらゆる体系の熱力学量を導くことができるはずである。しかし、現実には、この方法で計算できるのは、ごく限られた場合にすぎない。実際、理想気体のような単純な体系でも、例でみたように、数学的にきわめて面倒な計算をしなければならなかった。もっと複雑な体系への適用は数学的能力を越えてしまうことになる。

我々のまわりで起きる現象、我々が日頃観察、観測する現象が起きる体系は、けっして、孤立系ではない。そこでは、エネルギー変化、熱の出入り、体積の変化、粒子数の変化がおきている。この章では、熱源と接して熱源との間で熱のやり取りのみをする体系を考えよう。ただし、熱源と体系の温度は等しいものとする。このような体系ではエントロピーは変化し、不変量ではない。孤立系では、 $E, S, V, \bar{N}$  すべてに束縛条件があったが、ここでは、 $E = E(S, V, \bar{N})$  における  $S$  に関する束縛条件をはずすことにする。[  $S = S(E, V, \bar{N})$  における  $E$  の束縛条件をはずすともいえる。 ]

ある一つの孤立系を熱源 thermal reservoir と (部分) 体系 subsystem の 2 つに分けよう。ここで、熱源は体系に比べて極めて大きいとする。熱源と体系を合わせたもの (孤立系) のエネルギーを  $E_{\text{tot}}$  とし、この孤立系の取り得る状態数を  $\Omega_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})$  と表記することにしよう。体系がそれぞれ状態  $1, 2, \dots, j, \dots$  にあり、そのエネルギーが  $E_1, E_2, \dots, E_j, \dots$  であるとき、熱源の取り得る状態数はそれぞれ  $\Omega_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_1), \Omega_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_2), \dots, \Omega_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_j), \dots$  となる。ここで、

$$\sum_j \Omega_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_j) = \Omega_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}) \quad (S2)$$

が成立する。全系 total system は孤立系であり、そこでの各状態はミクロカノニカル分布になっている。またそこから、 $j$  状態 (この状態のエネルギーは  $E_j$ ) にある体系を除いた熱源の取り得る状態も当然ミクロカノニカル分布でなくてはならない。これは任意の  $j$  に対して成立する。

以上より，体系が，そのエネルギー - が  $E_j$  で表される  $j$  状態に存在する確率  $f_j$  は

$$f_j = \frac{\Omega_{res}(E_{tot} - E_j)}{\Omega_{tot}(E_{tot})} \quad (S3)$$

で与えられる。この確率は，孤立系および熱源のエントロピー -  $S_{tot}$  および  $S_{res}$  を使って書き換えれば，

$$f_j = \frac{\exp\{S_{res}(E_{tot} - E_j)/k\}}{\exp\{S_{tot}(E_{tot})/k\}} \quad (S4)$$

となる。体系のエネルギー - の平均値を  $E$  とすれば，

$$S_{tot}(E_{tot}) = S(E) + S_{res}(E_{tot} - E) \quad (S5)$$

である。ここで， $S_{res}(E_{tot} - E_j)$  を平衡点  $E_{tot} - E$  のまわりで展開しよう。

$$\begin{aligned} S_{res}(E_{tot} - E_j) &= S_{res}(E_{tot} - E + E - E_j) \\ &= S_{res}(E_{tot} - E) + \frac{\partial S_{res}}{\partial (E_{tot} - E)}(E - E_j) \\ &= S_{res}(E_{tot} - E) + \frac{E - E_j}{T} \end{aligned} \quad (S6)$$

この関係式は展開より得たにもかかわらず，等式である。その理由は，この式が（体系と熱源が可逆的な熱交換をおこなうもとの，）熱源のエントロピー - 変化とエネルギー - 変化の関係を与えており，これは熱力学の法則そのものである。（S5），（S6）を（S4）に代入すれば，

$$f_j = \exp\{\beta[E - TS(E)] - \beta E_j\} \quad \beta \equiv \frac{1}{kT} \quad (S7)$$

となる。ところで， $E - TS$  は Helmholtz 自由エネルギー -  $F$  であるので，問題の体系が状態  $j$  を取る確率  $f_j$  は，ヘルムホルツの自由エネルギー -  $F$  を用いて，

$$f_j = e^{\beta F} e^{-\beta E_j} \quad (S8)$$

と書き表せる。

以上，形式上，目的の式は求まったが，この式には，未知数であると言うよりむしろ求めたい量である，ヘルムホルツの自由エネルギー -  $F$  が含まれる。しかし，この問題の解決の鍵は（S8）式の中にある。（S8）式において  $\exp(-\beta F)$  は状態とは独立な規格化定数にすぎない。しかも， $f_j$  が確率であることより，

$$\sum_j f_j = e^{\beta F} \sum_j e^{-\beta E_j} = 1 \quad (S9)$$

でなければならない。この関係より明らかに，状態和，ないしは，分配関数，カノニカル分配和 canonical partition sum

$$Z \equiv \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (S10)$$

を用いて， $F$  は次のように書き表すことができる。

$$e^{-\beta F} = Z, \quad (F = -kT \ln Z) \quad (S11)$$

この表式の意味は後で論じる。

熱源と接して平衡状態にある体系は、それが状態  $j$  を取る確率が (S 8) で与えられる統計集団を構成する。この統計集団はカノニカル集団 (正準集団) canonical ensemble と呼ばれる。カノニカル集団における確率分布がカノニカル分布 (正準分布, 標準分布ともいう) である。すなわち, (S 8) はカノニカル分布である。このカノニカル分布は一式にまとめれば,

$$f_j = e^{-\beta E_j} / \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (\text{S 1 2})$$

と書き表せる。ところで, 熱源と接する体系の大きさに関する制限はない。極端な場合体系は 1 粒子からなる。このとき,  $E_j$  は 1 粒子の取り得るエネルギー - になる。この 1 粒子からなるカノニカル分布をマクスウェル-ボルツマン分布 Maxwell-Boltzmann distribution という。

カノニカル分布の別の導き方も紹介しておこう。( 1 ) 個の同等な体系よりなる 1 つの (仮想的) 巨大集団を考えよう。各体系は, 状態  $1, 2, \dots, j, \dots$  のどれかにあり, それらの状態が取るエネルギー - を  $E_1, E_2, \dots, E_j, \dots$  とする。この巨大集団において,  $j$  状態にある体系の数を  $v_j$  とすれば,

$$\sum_j v_j = v \quad (\text{S 1 3})$$

でなければならない。さらに巨大集団は確定したエネルギー -  $E_{tot}$  をもつとすれば,

$$\sum_j E_j v_j = E_{tot} = E v \quad (\text{S 1 4})$$

が成り立つ。ここで,  $E$  は体系のもつ平均のエネルギー - である。この場合, この巨大集団は, 孤立系であり, そこでは, (S 1 3), (S 1 4) を満たす ( 個の体系からなる孤立系が取り得る ) 任意の状態は等確率で実現するとしてよい。

(S 1 3), (S 1 4) 両条件を満たす 1 組の (  $v_1, v_2, \dots$  ) に対して, 巨大集団の取り得る状態数 (  $v_1, v_2, \dots$  ) は,  $v$  を  $v_1, v_2, \dots$  に分ける仕方の数に等しい。

$$\Omega(v_1, v_2, \dots) = \frac{v!}{v_1! v_2! \dots} \quad (\text{S 1 5})$$

(S 1 3), (S 1 4) を満たす (  $v_1, v_2, \dots$  ) の分け方は, いく通りもあり, その各々に対して, (S 1 5) が計算できる。  $n$  番目の分け方を (  $v_1^{(n)}, v_2^{(n)}, \dots$  ) と書くことにすれば, 孤立系の取り得る全状態数 は

$$\Omega = \Omega(v_1^{(1)}, v_2^{(1)}, \dots) + \Omega(v_1^{(2)}, v_2^{(2)}, \dots) + \dots + \Omega(v_1^{(n)}, v_2^{(n)}, \dots) + \dots \quad (\text{S 1 6})$$

と表される。孤立系, すなわち, 巨大集団のエントロピー -  $S$  は (S 1) 式に (S 1 6) を代入したものである。

$v_1, v_2, \dots$  のとき, (S 1 6) 右辺は, 最大項で置き換えることができる。この事実より, (S 1 5) に対して,

$$S = k \ln \Omega(v_1, v_2, \dots) \quad (\text{S 1 7})$$

と書き, 条件 (S 1 3), (S 1 4) のもとで, (S 1 7) を最大にするように (  $v_1, v_2, \dots$  ) を選ぶ。

$2, \dots$ ) を決めれば, これが, 孤立系のエントロピー - となることを解る。

直接の証明ではないが, (S 1 6) の右辺を, その最大項と置き換えることの妥当性は以下の例より理解できる。

- - コインを  $N$  回投げた場合における表の出る回数の分布 - -

コインを  $N$  回投げた場合, 表の出る回数の分布を考えよう。  $N$  ( $N$  は偶数としよう) 回投げたときの場合の数  $W$  は

$$W = 2^N \quad (\text{S 1 8})$$

通りある。このうち, 表と裏が同数出の場合の数

$$W_0 = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} \quad (\text{S 1 9})$$

が最大である。表の出る回数が  $N/2 + n$  となる場合の数  $W(n)$  は

$$W(n) = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} - n\right)! \left(\frac{N}{2} + n\right)!} = \frac{\left(\frac{N}{2}\right) \left(\frac{N}{2} - 1\right) \cdots \left(\frac{N}{2} - n + 1\right)}{\left(\frac{N}{2} + 1\right) \left(\frac{N}{2} + 2\right) \cdots \left(\frac{N}{2} + n\right)} W_0 \quad (\text{S 2 0})$$

$$= \frac{(1 - \Delta)(1 - 2\Delta) \cdots (1 - (n - 1)\Delta)}{(1 + \Delta)(1 + 2\Delta) \cdots (1 + n\Delta)} W_0, \quad (\Delta = 2/N)$$

となる。従って,

$$\begin{aligned} \ln W(n) &= \ln W_0 + \ln(1 - \Delta) + \ln(1 - 2\Delta) + \cdots + \ln(1 - (n - 1)\Delta) \\ &\quad - \ln(1 + \Delta) - \ln(1 + 2\Delta) - \cdots - \ln(1 + n\Delta) \\ &\cong \ln W_0 - n^2 \Delta = \ln(W_0 e^{-2n^2/N}) \end{aligned} \quad (\text{S 2 1})$$

より,

$$W(n) \cong W_0 \exp(-2n^2/N) \quad (\text{S 2 2})$$

が成立する。分布  $W(n)/W_0$  は  $\sqrt{N} \geq |n|$  の範囲でのみ値をもつと考えてよい。ここで,  $x = n/N$  とおけば,  $1/\sqrt{N} \geq |x|$  であるので,  $N$  が大きければ, 分布は最大値の近傍でのみ値をもつことになる。これは, 次のように確かめることができる。コインを投げる回数が 100 回するとき, 表の出る回数は 40 から 60 うちのどれかといってよい。それがもし 10, 000 回なら表の出る回数は, 4900 回から 5100 回である。さらに, それが 10<sup>6</sup> 回なら表の出る回数は 499,000 回から 501,000 回となる (499000 501000 500000)。このように, 相対的な分布の範囲は, 中心値のところへどんどん狭まっていく。

ここで, 近似の数学的な意味に, 触れておこう。これまで用いた Stirling の近似 (E 5) を用いれば, (S 1 9) の  $W_0$  は

$$W_0 = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} \approx \frac{(N/e)^N}{(N/2e)^N} = 2^N = W \quad (\text{S } 23)$$

となり、これはまさに、最大値があらゆる場合の数  $W$  とほとんど同じであることを示している。しかしこれは少し奇妙である。その理由を考えてみよう。実は Stirling の近似公式は

$$N! \cong N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N} \quad (N \gg 1) \quad (\text{S } 24)$$

と書くのがより正確な定義とされている。これを用いて  $W_0$  を計算すると、

$$W_0 = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} 2^N \quad (\text{S } 25)$$

となり、 $W$  より  $\sqrt{2/\pi N}$  だけ小さくなる。しかし、この対数は次のように近似できる。

$$\begin{aligned} \ln W_0 &= N \ln 2 + \frac{1}{2} \ln 2 - \frac{1}{2} \ln \pi - \frac{1}{2} \ln N \cong N \ln 2 - \frac{1}{2} \ln N \\ &= N \ln 2 \left(1 - \frac{\ln N}{2N \ln 2}\right) \cong N \ln 2 \left(1 - \frac{1/N}{2 \ln 2}\right) \cong N \ln 2 \end{aligned} \quad (\text{S } 26)$$

これより、対数を取る限り、(S 23) と (S 25) は同じであるといえる。また、Stirling 公式として、(S 24) のかわりに、より簡略な (E 5) が使えるのはこの事情のためである。さかのぼって、(S 16) の右辺が最大項で置き換えられるのは、同じ事情、すなわち、最終的にはその対数をとるからである。

条件 (S 13)、(S 14) のもとで、(S 17) を最大にするには、つぎのようにすればよい。

(S 17) は Stirling 近似公式を使って、次のように書き表せる。

$$S/k = v \ln v/e - v_1 \ln v_1/e - v_2 \ln v_2/e - \dots \quad (\text{S } 27)$$

これが最大であれば、分布を微小量ずらし： $(v_1, v_2, \dots)$  ( $v_1 + \delta v_1, v_2 + \delta v_2, \dots$ ) ても、不変である。

$$\begin{aligned} \delta(S/k) &= - \sum_j \{(v_j + \delta v_j) \ln(v_j + \delta v_j) - v_j \ln v_j\} \\ &= - \sum_j (\ln v_j + 1) \delta v_j = 0 \end{aligned} \quad (\text{S } 28)$$

この変分は (S 13)、(S 14) を不変に保って、行われなければならないことより、

$$\sum_j \delta v_j = 0 \quad (\text{S } 29)$$

$$\sum_j E_j \delta v_j = 0 \quad (\text{S } 30)$$

でなければならない。(S 29) を (S 28) に代入すれば、

$$\sum_j (\ln v_j) \delta v_j = 0 \quad (\text{S } 31)$$

となる。従って、数学的には、条件 (S 29)、(S 30) のもとで (S 31) を満たす、 $v_j$  を決定するにはどうすればよいかということになる。この目的には、Lagrange の未定

乗数法が適用できる。

条件 (S 2 9) , (S 3 0) のために , (S 3 1) の変分 (  $\delta v_1, \delta v_2, \dots$  ) のうち 2 つは独立にはとれない。この独立でないものを  $\delta v_1$  と  $\delta v_2$  としよう。この 2 つの変分に関して ,

$$(\ln v_1 + \alpha + \beta E_1) = 0, \quad (\ln v_2 + \alpha + \beta E_2) = 0 \quad (S 3 2)$$

となるように ,  $\alpha$  と  $\beta$  を選ぼう。いま (S 2 9) に  $\delta v_1$  , (S 3 0) に  $\delta v_2$  をかけたものを (S 3 1) 加えると ,

$$\sum_j (\ln v_j + \alpha + \beta E_j) \delta v_j = 0 \quad (S 3 3)$$

がえられる。ここで ,  $\alpha$  と  $\beta$  は Lagrange の未定乗数と呼ばれるものである。(S 3 3) 式は独立な  $\delta v_3, \delta v_4, \dots$  に対して成立することより , この式の ( ) 内は 0 でなくてはならない。結局すべての  $j$  に関して ,

$$\ln v_j + \alpha + \beta E_j = 0, \quad v_j = \exp(-\alpha - \beta E_j) \quad (S 3 4)$$

が成り立つ。

対象とする孤立系において , 状態  $j$  を見出す確率は  $f_j = v_j / \sum_j v_j$  であることより ,

$$f_j = \exp(-\beta E_j) / \sum_j \exp(-\beta E_j) \quad (S 3 5)$$

となり ,  $\beta$  が決まることになる。さらに , エネルギー  $E$  の平均値は  $E = \sum_j E_j f_j$  で計算できる

ことより ,

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left\{ \sum_j \exp(-\beta E_j) \right\} \quad (S 3 6)$$

また ,

$$E = F - TS = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial \left( \frac{1}{kT} \right)} \left( \frac{F}{kT} \right) \quad (S 3 7)$$

である。(S 3 6) , (S 3 7) の比較より ,

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad F = -kT \ln \left( \sum_j \exp(-\beta E_j) \right)$$

となる。以上より , (S 3 5) は , (S 1 2) と全く同じものであることが確認できる。また , ここで考えた孤立系である巨大集団は , カノニカル集団そのものであることも , 理解できる。

この章では , 分配関数  $Z$  : (S 1 0) およびヘルムホルツ自由エネルギー  $F$  : (S 1 0) について , さらに , 調べてみよう。両者の間には

$$F(T, V, \bar{N}) = -kT \ln Z(T, V, \bar{N}) = -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad (S 3 8)$$

の関係がある。この関係はミクロカノニカル集団における状態数  $\Omega(E, V, \bar{N})$  とエン

トロピ -  $S$  の関係 ( S 1 ) :

$$S(E, V, \bar{N}) = k \ln \Omega(E, V, \bar{N})$$

に類似している。これは、 $Z$  と の間に関連があることを示唆している。

この関連を見つけるために、 $Z$  の定義 ( S 1 0 ) に戻ることにする。我々が対象にしているのは、熱源と接する体系であり、この体系の取り得る状態のエネルギー - の対数の和をとることになる。この対象とする体系は熱力学で扱う体系であり、一般にそれ自体充分大きい体系である。このような大きな体系においてはエネルギー - は連続的に変化する。このような場合 ( S 1 0 ) の和は積分で置き換えなければならない。この体系がエネルギー -  $E$  をもつとき、いくつかの状態があるだろうか。ところで、既に論じたように、エネルギー - 一定の体系は、ミクロカノニカル集団になっていた。すなわち、求めたい状態数は、まさに、ミクロカノニカル集団における状態数  $(E, V, \bar{N})$  である。従って、熱力学が対象とするような大きな体系の状態和ないしは分配関数は ( S 1 0 ) よりも、むしろ、次のように書き表したほうがよいことになる。

$$Z(T, V, \bar{N}) \equiv Z(\beta) = \int_0^{\infty} \Omega(E, V, \bar{N}) e^{-\beta E} dE \quad (S 3 9)$$

なお、エネルギー - 変化が不連続な場合にも ( S 1 0 ) は、( S 3 9 ) と類似の形に書き直すことができる。

$$Z(T, V, \bar{N}) = \sum_j \Omega(E_j, V, \bar{N}) e^{-\beta E_j} \quad (S 4 0)$$

( S 3 9 ) のような積分はラプラス変換 Laplace transform といわれる。従って、数学的には、分配関数は、ミクロカノニカル集団の状態数のラプラス変換であるといえる。逆に、ミクロカノニカル集団の状態数は分配関数のラプラス逆変換 Inverse Laplace transform により得ることができる。

$$\Omega(E) \equiv \Omega(E, V, \bar{N}) = \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} Z(p) e^{pE} dp \quad (S 4 1)$$

以上の議論より、ミクロカノニカル分布とカノニカル分布の違いと両者の間の関係が理解できたであろう。実際の熱力学量の計算は、カノニカル分布の場合のほうが、ミクロカノニカル分布の場合よりもはるかに容易である。しかも、カノニカル分布の場合の解が分かっていたら、それから、カノニカル分布の場合の解を導くことができる。

最後に、カノニカル分布の実際の応用例を述べておこう。( E 1 3 ) 式は、1つの適用例である。ここでは、体系の平均のエネルギー - が

$$\langle E \rangle \equiv E = \sum_j E_j f_j = -\frac{d}{d\beta} \ln Z(\beta) \quad (S 4 2)$$

で与えられることを使った。もう1つの例として、理想気体の熱力学量の導出のために、カノニカル分布を適用してみよう。このためには、分子の並進運動に対する分配関数を計算する必要がある。質量  $m$  の分子 1 個の並進運動のエネルギー - は

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

である。ところで，(M5)で与えたように，微小体積 $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ 中の状態数は $dx dy dz dp_x dp_y dp_z / h^3$ であることより，体積 $V$ の容器中の1分子の分配関数は

$$\begin{aligned} z_{transl} &= \frac{1}{h^3} \iiint dx dy dz \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x dp_y dp_z \exp[-\beta(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m] \\ &= \frac{V}{h^3} [2\pi mkT]^{3/2} \end{aligned} \quad (S43)$$

となる。ただし，ここで，

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} \quad (\alpha > 0)$$

という公式を使った。体積 $V$ 中に $\bar{N}$ 個の分子が存在する場合，全エネルギー $E$ が個々の分子の並進運動のエネルギー $\varepsilon$ の和であることより，その分配関数 $Z$ は $(z_{transl})^{\bar{N}}$ であることが期待される。しかし，既に述べたように，これでは， $\bar{N}$ 個の分子は区別できることになっている。気体分子は区別できないことを考慮すれば，分配関数は

$$Z = \frac{1}{\bar{N}!} z_{transl}^{\bar{N}} = \frac{V^{\bar{N}}}{\bar{N}! h^{3\bar{N}}} [2\pi mkT]^{3\bar{N}/2} \quad (S44)$$

でなければならない。

理想気体のヘルムホルツ自由エネルギー $F$ は，定義(S38)にもとづいて，

$$F = -kT \ln Z = -\bar{N}kT \ln \left[ \frac{V}{\bar{N}} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] - \bar{N}kT \quad (S45)$$

と表される。ここで，スタ-リングの公式を使った。また，エネルギー $E$ の平均値，すなわち，内部エネルギー $E$ は

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2} \bar{N}kT \quad (S46)$$

であるので，エントロピー $S$ は

$$S = \frac{E - F}{T} = \frac{5}{2} \bar{N}k + \bar{N}k \ln \left( \frac{V}{\bar{N}} \right) + \frac{3}{2} \bar{N}k \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) \quad (S47)$$

となる。これに(S46)を代入すれば，以前求めた(M16)と同じになることを確かめることができる。