エネルギー等分配則(2)

分配関数 $Q(T)$には系が取り得るエネルギー状態の情報がすべて含まれており、分配関数がわかれば系に関するあらゆる熱力学量を具体的に知ることができる。詳しくは統計熱力学の正書に譲り、ここでは系の内部エネルギーを分配関数から導いてみることにする。数学が得意なら式変形の意味を考えながらその過程を追うとよいし、得意でなくても結果の有用性に気が付くだろう。さて、分配関数 Q の自然対数をとって温度 T について微分すると次の関係式を得る。

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right) = \frac{1}{Q}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right) = \frac{1}{Q}\frac{\partial}{\partial T}\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} = \frac{1}{Q}\sum_i \frac{\partial}{\partial T} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}$$

$$= \frac{1}{Q}\sum_i \frac{\varepsilon_i}{k_B T^2} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} = \frac{1}{k_B T^2}\sum_i \varepsilon_i \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}}{Q} = \frac{1}{k_B T^2}\sum_i \varepsilon_i p_i = \frac{\langle E\rangle}{k_B T^2}$$

これより、

$$\langle E\rangle = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)$$

が導かれ、分配関数から内部エネルギーの平均値$\langle E\rangle$が得られることがわかる。

N個の粒子からなる系のエネルギーEが個々の粒子のエネルギーε_jの和で書けるとき、全系の分配関数 Q は個々の粒子の分配関数 q_j の積で表される。ただし、互いに区別できない粒子の集合体では、例えば、$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \ldots$ と $E' = \varepsilon_2 + \varepsilon_1 + \ldots$ は同じ状態を指すので、これらを 1 つの状態と数えなければならない。このような数え過ぎをしないために、可能な順列の数 $N!$で割っておく必要がある。

$$Q(V,T) = \frac{q^N}{N!}$$

一例として、単原子理想気体ではエネルギーの要素は並進運動だけであり、その分配関数は次式で与えられる。

$$Q(V,T) = \frac{1}{N!}\left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} V\right]^N$$

この分配関数 Q の表式を$\langle E\rangle$の式にあてはめて、内部エネルギーUを計算すると、

$$U=\langle E\rangle=k_\mathrm{B}T^2\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial T}\right)=k_\mathrm{B}T^2\frac{\partial}{\partial T}\left\{N\ln\left[\left(\frac{2\pi mk_\mathrm{B}T}{h^2}\right)^{3/2}V\right]-\ln N!\right\}$$

$$=k_\mathrm{B}T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{3N}{2}\ln T+\left[T\text{を含まない項}\right]\right)=k_\mathrm{B}T^2\frac{3N}{2}\frac{\partial\ln T}{\partial T}=\frac{3}{2}Nk_\mathrm{B}T=\frac{3}{2}nRT$$

となる。この結果は、気体分子の並進運動に 1 分子あたり$(3/2)k_\mathrm{B}T$のエネルギーが割り振られており、分子は 3 次元運動の 1 自由度あたり平均して$(1/2)\,k_\mathrm{B}T$ずつのエネルギーをもつことを意味している。分子数 N は膨大な数であるために平均値のばらつきは極めて小さく、各自由度に分配されているエネルギーは正確に$(1/2)\,k_\mathrm{B}T$ずつであるといえる。