熱力学第3法則

OKでは $S=0$ となり得る
完全結晶では $S=0$
あらゆる物質で $S\geqq 0$

$$\Delta G = G(T) - G(0) = H(T) - H(0) - TS(T)$$

---

マックスウェル・ボルツマン分布

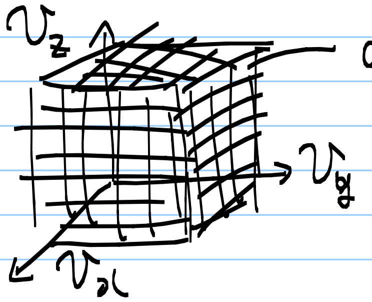
理想気体（温度T）
並進運動の速度 $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$
であるような分子数

$$n(v)\,d^3v \propto e^{-E(v)/k_BT}\,d^3v$$

質量　　　　‖

$$N\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2k_BT}\,d^3v$$

全分子数　　　$k_B$：ボルツマン定数




$d^3v = dv_x\,dv_y\,dv_z$

各々の箱に入る確率

$$p \propto d^3v$$

$(v_x, v_y, v_z)$ には依らない

$$p = A\,d^3v$$

箱1に $n_1$ 個
　2　$n_2$
　⋮
入る分布の実現確率

$$P(n_1, n_2, \cdots) = \frac{N!}{n_1!\,n_2!\cdots} p^{n_1} p^{n_2} \cdots \quad ①$$

$\infty$

$$N = \sum_{v=1}^{\infty} n_v \quad ②$$

$\varepsilon_v = \frac{m}{2}v^2$

全エネルギー $E = \sum_{v=1}^{\infty} n_v \varepsilon_v$ ③

②③の条件下で①が最大となるような$n_v$の組を求める。→ Lagrangeの未定定数法

$$I(n_1, n_2, \cdots) = \ln P(n_1, n_2, \cdots) + \alpha\left(N - \sum_{v=1}^{\infty} n_v\right) + \beta\left(E - \sum_{v=1}^{\infty} n_v \varepsilon_v\right)$$

Stirlingの公式 $\ln N! \cong N \ln N - N$

(Nが十分大きいとき)

(自習) $\frac{\partial I}{\partial n_v} = 0$ となる $n_v^*$ は

$$n_v^* = p\, e^{-\alpha - \beta \varepsilon_v}$$

となることを示せ.

$N = \sum_v n_v^*$ より $N = A e^{-\alpha} \left(\frac{2\pi}{\beta m}\right)^{\frac{3}{2}}$ ‥ ②'

を示せ. $\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \text{ を使う}\right)$

$$\left( \sum_v p \,\square = A \sum_v d^3 v \,\square \right)$$

$$\left( \qquad = A \iiint d^3v \, \Box \right)$$

$E = \sum_v n_v^* \varepsilon_v$ より $E = -\dfrac{\partial N}{\partial \beta} = \dfrac{3N}{2\beta}$ ③'

を示せ。

②' ③' から $\alpha, \beta$ を求め、

$$n_v^* = N\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta m v^2/2}$$

を示せ。

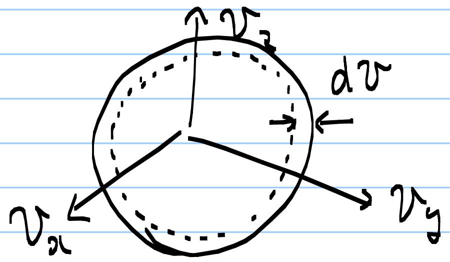
$$\frac{1}{\beta} = \frac{2E}{3N} \Rightarrow$$ 1自由度当りのエネルギー ∝ 温度

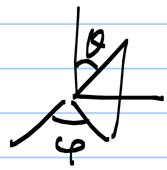
$$\frac{E}{3N} = \frac{1}{2\beta} = \frac{k_B T}{2}$$

エネルギー等分配則

$$n_v \, d^3v \propto e^{-mv^2/2k_BT} \, d^3v$$

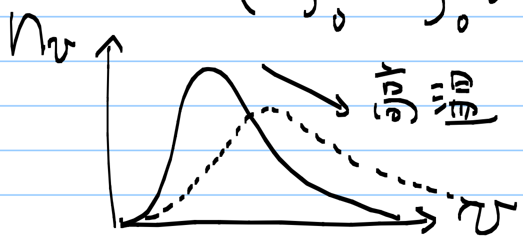
$dv_x \, dv_y \, dv_z$



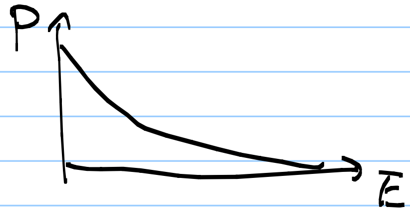

$$\rightarrow 4\pi v^2 e^{-mv^2/2k_BT} \, dv$$

$$\left( \begin{array}{l} d^3v = v^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, dv \\ \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \rightarrow 4\pi \end{array} \right)$$



## ボルツマンの原理

エネルギーEの状態が温度Tで実現する確率は $e^{-E/k_BT}$ に比例する。




## 分配関数 (partition function)

$$Q = \sum_i e^{-\varepsilon_i/k_BT}$$