

# ボルツマン定数

クロメル@物理のかぎプロジェクト

2010-01-27

この記事では、ボルツマン定数の定義である「一分子あたりの気体定数」

$$k_B = \frac{R}{N_A} \quad (1)$$

(ただし、 $R$  が気体定数で、 $N_A$  がアボガドロ数)

と「ボルツマンの関係式」つまり、

$$S = c \log \Omega_0 \quad (2)$$

( $S$  はエントロピー、 $c$  はある定数、 $\Omega_0$  は系の状態数)

において、

$$k_B = c \quad (3)$$

となることを確認します。

## 理想気体の状態数

まず、 $N$  個の単原子分子からなる体積  $V$  の箱に詰まっている理想気体を考えます。この系の状態数  $\Omega_0$  を古典的に求めます。

この系のエネルギーは、

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

ここで、系の分子のデカルト座標に共役な、運動量を  $p_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, 3N$ ) としました。エネルギーが  $E$  以下の状態数は、次の式で求められます。

$$\Omega_0(E, N, V) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{H \leq E} d\Gamma$$

$$\frac{1}{h^{3N} N!} \int_{H \leq E} \prod_{i=1}^{3N} dx_i \prod_{i=1}^{3N} dp_i$$

ここで、 $h$  はプランク定数、 $H$  は系のエネルギー、 $d\Gamma$  は位相空間における微小体積要素です。

位置座標についての積分は、 $V^N$  となりますから、

$$\Omega_0(E, V, N) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int_{\sum p_i^2 \leq 2mE} \prod_{i=1}^{3N} dp_i$$

この式の積分部分は、半径  $\sqrt{2mE}$  の  $3N$  次元の球の超体積なので\*1、

$$\Omega_0(E, N, V) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \quad (4)$$

となります。

## 数学的準備

ここで、ガンマ関数は、

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt$$

であり、具体的な値としては、 $n$  が自然数の時、

$$\Gamma(n+1) = n! \quad (5)$$

$$\Gamma(n + \frac{1}{2}) = \frac{(2n)!}{2^{2n} n!} \sqrt{\pi} \quad (6)$$

が挙げられます。

また、スターリングの公式

$$N! = N \log N - N \quad (7)$$

も使います。

## エントロピーと熱力学的関係

準備が整ったのでエントロピーを計算します。式 (2) より、

$$\begin{aligned} S(E, N, V) &= c \log \Omega_0 \\ &= Nc \left\{ \log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \frac{2E}{3N} + \log \frac{(2\pi m)^{3/2} e^{5/2}}{h^3} \right\} \end{aligned} \quad (8)$$

今、式 (5)、式 (6)、式 (7) を用いました。熱力学的関係により\*2、

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} = \frac{Nc}{V} \quad (9)$$

\*1  $n$  次元の単位球（半径が1の球）の体積は、 $\frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2}+1)}$  です。

よって,

$$pV = NcT \quad (10)$$

となります\*3 .

これを理想気体の方程式

$$\begin{aligned} pV &= nRT \\ &= nN_A k_B T \\ &= Nk_B T \end{aligned} \quad (11)$$

と比較すれば,

$$c = k_B \quad (12)$$

が成立することが分かります .

それでは, 今日はこの辺で .

---

\*2 ここでは, エントロピーの定義  $dS = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$  を用います .

\*3 最初に一原子分子としましたが, 状態数を求める際の位置座標での積分から状態数が  $V^N$  の因子がでてくるのは変わらないので, これは二つ以上の原子からなる分子についても同様です .