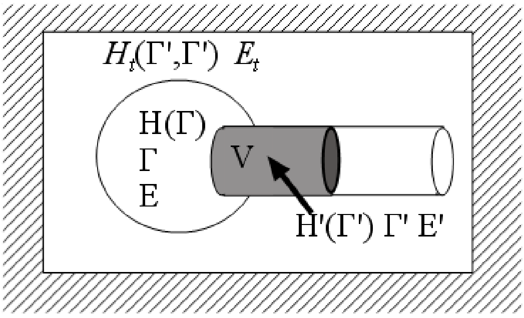
統計力学からの温度の導出の一般化

理想気体温度計

任意の物体を考えよう。$H(\Gamma)$ でその状態が表現される物体の温度は $H'(\Gamma')$ で状態が規定される理想気体温度計を用いて測定できるとしよう。物体の温度が変わると、温度計内の理想気体の温度が変わり、体積 V が変化する。この体積変化により温度が測れるとする。物体と温度計の熱のやりとりはあるが、全体は断熱のミクロカノニカル集合（アンサンブル）である。



全体のハミルトニアン $H_t(\Gamma,\Gamma')$ は $H_t(\Gamma,\Gamma') = H(\Gamma) + H'(\Gamma') + H_{\mathrm{int}}(\Gamma,\Gamma')$ と書けるが、界面の項 $H_{\mathrm{int}}(\Gamma,\Gamma')$ は無視できるとする。全エネルギーは $E_t = E + E'$ で与えられる。全体は断熱的なのでハミルトニアンの総和はエネルギー E_t でなくてはならないから、全体の確率密度関数 $P_t(\Gamma,\Gamma')$ は

$$P_t(\Gamma,\Gamma') = C\delta[E_t - H(\Gamma) - H'(\Gamma')]$$

で与えられる。

物体がエネルギー E を持つ確率は

$$\begin{aligned}
P(E) &= \int d\Gamma d\Gamma' \delta[E - H(\Gamma)] P_t(\Gamma,\Gamma') \\
&= C\int d\Gamma d\Gamma' \delta[E - H(\Gamma)]\delta[E_t - H(\Gamma) - H'(\Gamma')] \\
&= C\int d\Gamma d\Gamma' \delta[E - H(\Gamma)]\delta[E_t - E - H'(\Gamma')]
\end{aligned}$$

で与えられる。

状態密度関数は物体、理想気体温度計それぞれ

$$W(E) = \int d\Gamma \delta[E - H(\Gamma)] = \int d\Gamma \frac{\partial \theta[E - H(\Gamma)]}{\partial E} = \frac{\partial \Omega(E)}{\partial E}$$

$$W'(E') = \int d\Gamma' \delta[E' - H'(\Gamma')]$$

で与えられるので、これらを用いて $P(E)$ を表すと、

$$P(E) = CW(E)W'(E') = CW(E)W'(E_t - E)$$

この確率 $P(E)$ を最大にする E が平衡状態における物体のエネルギーである。$P(E)$ を最大にする E の条件は、対数をとってからエネルギーで微分することで求められる。

$$\frac{\partial \ln W(E)}{\partial E} + \frac{\partial \ln W'(E')}{\partial E'}\frac{\partial E'}{\partial E} = 0$$

理想気体温度計の部分には、理想気体の結果が使えるので、

$$\frac{\partial \ln W'(E')}{\partial E'} = \frac{(3N'/2)-1}{E'} \approx \frac{3N'}{2E'} = \frac{1}{k_B T}$$

そして、$\dfrac{\partial E'}{\partial E} = -1$ であるから、任意の物体の $W(E)$ についても

$$\frac{\partial \ln W(E)}{\partial E} = \frac{1}{k_B T}$$

の関係が成立する。

$$\frac{\partial \ln W(E)}{\partial E} = \frac{1}{k_B T}$$

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} = \frac{1}{k_B T}$$

の関係は理想気体に限らず成立する。状態数、あるいは状態密度関数のエネルギー微分は温度（の逆数）である。