統計力学 解答(2004/04/27)

田中 宗*

解答 1 (正規分布)

comment

次の積分をガウス積分という．

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \tag{A-1}$$

また，式 (A-1) より次式が導かれる．

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \tag{A-2}$$

式 (A-2) から次式が導かれる．

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = -\frac{d}{da}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = -\frac{d}{da}\sqrt{\frac{\pi}{a}} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a^3}} \tag{A-3}$$

(a) 式 (Q-1) より，

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} f(x|\boldsymbol{\theta})\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} A \cdot \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] dx = \int_{-\infty}^{\infty} A \cdot \exp\left(-\frac{\tilde{x}^2}{2\sigma^2}\right) d\tilde{x} \\ &= A \cdot \sqrt{2\sigma^2\pi} \end{aligned}$$

故に，規格化因子 A は,

$$A = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$$

(b) 平均値 $E(X)$ は,

$$E(X) = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] dx = \mu$$

2 乗平均 $E\left(X^2\right)$ は,

$$E\left(X^2\right) = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \cdot \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] dx = \mu^2 + \sigma^2$$

より，分散 $V(X) = E\left(X^2\right) - [E(X)]^2$ は,

$$V(X) = \sigma^2$$

である．

*居室：218　　shu-t@spin.t.u-tokyo.ac.jp
統計力学演習の問題は次の WEB ページに掲載します。
http://spin.t.u-tokyo.ac.jp/ ˜shu-t/enshu/enshu.html

解答 2 (鞍点法) $F(x) \sim \mathcal{O}(N)$ であることと，$F(x)$ は $x = x_0$ において最小値を取ることから，$a > 0$ として，

$$\begin{cases} F(x) = Nf(x) \\ f(x) \simeq f(x_0) + a \cdot (x - x_0)^2 + \cdots \end{cases}$$

と置ける．このとき式 (Q-2) は,

$$\begin{aligned} X &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-F(x)} dx \\ &\simeq \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-Nf(x_0) - Na(x - x_0)^2\right] &\text{(A-4)} \\ &= e^{-Nf(x_0)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Na(x-x_0)^2} dx \\ &= e^{-Nf(x_0)} \sqrt{\frac{\pi}{Na}} &\text{(A-5)} \end{aligned}$$

となる．また式 (A-5) で両辺の対数を取ると,

$$\log X = -Nf(x_0) + \mathcal{O}(\log N) \tag{A-6}$$

である．

comment

N が十分大きいとき，式 (A-6) の第 2 項は第 1 項に比べて非常に小さい．
また，式 (A-4) で 2 次の項で止めた理由は，例えば，$\exp\left(-x^2\right)$ に比べ，$\exp\left(-x^4\right)$ の方が $x \to \pm\infty$ で速く減衰するため，積分への寄与が小さいからである．

解答 3 (カノニカル分布)

$$\frac{\partial}{\partial T}(\beta F) = -\frac{1}{k_{\mathrm{B}} T^2} F + \beta \frac{\partial F}{\partial T}$$

より,

$$-k_{\mathrm{B}} T^2 \frac{\partial}{\partial T}(\beta F) = F - \frac{S}{T} = E$$

である．また,

$$\begin{aligned} E &= \frac{\sum_i E_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log\left[\sum_i \exp(-\beta E_i)\right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z &\text{(A-7)} \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta F) \end{aligned}$$

となり，式 (Q-3) が導かれた．

comment

式 (A-7) の変形が重要．このような計算方法は一般的な力 a が変位 $\langle A(a) \rangle$ を引き起こす応答率 χ_{aa} を表すときにも使われる．具体的には，比熱をエネルギーの平均値の 2 乗 $\langle E \rangle^2$ とエネルギーの 2 乗平均 $\langle E^2 \rangle$ で書き下すときなどに使われる[a]．

[a] 詳しくは次回の統計力学の講義や演習で触れる．

解答 4 (グランドカノニカル分布)

comment

カノニカル分布においては，粒子数 N を一定値のパラメータとして見てきた．グランドカノニカル分布においては，N を独立変数として見なす必要がある．つまり，dN に比例する項を付け加える必要がある．例えば，エネルギーの完全微分形は，

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \tag{A-8}$$

とする．ここで，$\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu$ とおく．この μ を**化学ポテンシャル**という．
こうすると，ルジャンドル変換より，

$$\begin{cases} dF = -SdT - pdV + \mu dN \\ dG = -SdT + Vdp + \mu dN \\ dH = TdS + Vdp + \mu dN \end{cases} \tag{A-9}$$

となる．以上より，

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p}$$

となる．ところで，化学ポテンシャル μ を 1 粒子あたりのギブスの自由エネルギーと見る見方もある．それは，式 (A-9) より，$G(T,p,N)$ と書けることは容易に分かるだろう．T,p は示強性の物理量なので，$N \to N+1$ としても T や p は変わらない．そのため，$G \to G+\mu$ となる．故に，帰納的に

$$G = \mu N \tag{A-10}$$

が示せる．
また，式 (A-8) より

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

だから，$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}$ が導かれる．

(a) 両系でエネルギー及び粒子数が保存するから，

$$\begin{cases} E_A + E_B = E \\ N_A + N_B = N \end{cases} \tag{A-11}$$

が成り立つ．ここで

$$\frac{W_A(E_A,N_A)\,W_B(E_B,N_B)}{W(E,N)} = \frac{W_A(E_A,N_A)\,W_B(E-E_A,N-N_A)}{W(E,N)} \tag{A-12}$$

を最大にする点が平衡点である．ここで分母は一定値だから分子についてのみ考えれば良い．

エネルギーについて

式 (A-11) に注意して式 (A-12) の分子を E_A で微分すると，

$$\begin{aligned}
\frac{\partial W_A(E_A,N_A)}{\partial E_A}W_B(E-E_A,N-N_A) \quad &+ \quad W_A(E_A,N_A)\frac{\partial W_B(E-E_A,N-N_A)}{\partial E_A}=0\\
\frac{\frac{\partial W_A(E_A,N_A)}{\partial E_A}}{W_A(E_A,N_A)} &= \frac{\frac{\partial W_B(E_B,N_B)}{\partial E_B}}{W_B(E_B,N_B)}\\
\frac{\partial}{\partial E_A}\log W_A(E_A,N_A) &= \frac{\partial}{\partial E_B}\log W_B(E_B,N_B)\\
\frac{1}{k_\mathrm{B}}\frac{\partial S_A(E_A,N_A)}{\partial E_A} &= \frac{1}{k_\mathrm{B}}\frac{\partial S_B(E_B,N_B)}{\partial E_B}\\
\frac{1}{k_\mathrm{B}T_A} &= \frac{1}{k_\mathrm{B}T_B}=\frac{1}{k_\mathrm{B}T} \qquad \text{(A-13)}
\end{aligned}$$

となり，注目する系 (系 A) と熱浴 (系 B) の温度が等しいという結果を得た．

粒子数について

先と同様の計算を行う．E_A で微分するところを N_A で微分すれば良い．

$$\begin{aligned}
\frac{1}{k_\mathrm{B}}\frac{\partial S_A(E_A,N_A)}{\partial N_A} &= \frac{1}{k_\mathrm{B}}\frac{\partial S_B(E_B,N_B)}{\partial N_B}\\
-\frac{1}{k_\mathrm{B}}\frac{\mu_A}{T_A} &= -\frac{1}{k_\mathrm{B}}\frac{\mu_B}{T_B}=-\frac{1}{k_\mathrm{B}}\frac{\mu}{T}
\end{aligned}$$

と式 (A-13) とから注目する系 (系 A) と熱浴 (系 B) の化学ポテンシャルが等しいという結果を得た．

comment

何の断わりもなく粒子数に関して微分を施したが，いま考えている系は**マクロなスケール**であるのであり，連続と見なせるため問題はない．もっとも，微分を差分に置き換えても結果は変わらない．エネルギー値も量子力学的には離散的な値を取るが，同様の理由により微分して差し支えない．

(b) 系 A がエネルギー E_A，粒子数 N_A に在る確率 $P(E_A,N_A)$ は，

$$\begin{aligned}
P(E_A,N_A) &\propto W_A(E_A,N_A)W_B(E-E_A,N-N_A)\\
&= \exp\left\{\frac{1}{k_\mathrm{B}}\left[k_\mathrm{B}\log W_A(E_A,N_A)+k_\mathrm{B}\log W_B(E-E_A,N-N_A)\right]\right\}\\
&= \exp\left\{\frac{1}{k_\mathrm{B}}\left[S_A(E_A,N_A)+S_B(E-E_A,N-N_A)\right]\right\}\\
&\simeq \exp\left[\frac{1}{k_\mathrm{B}}S_B(E-E_A,N-N_A)\right] \qquad \text{(A-14)}\\
&\simeq \exp\left\{\frac{1}{k_\mathrm{B}}\left[S_B(E,N)+\frac{\partial S_B(E-E_A,N-N_A)}{\partial E_A}E_A\right.\right.\\
&\quad \left.\left.+\frac{\partial S_B(E-E_A,N-N_A)}{\partial N_A}N_A+\cdots\right]\right\} \qquad \text{(A-15)}\\
&\simeq \exp\left[\frac{S_B(E,N)}{k_\mathrm{B}}-\frac{E_A}{k_\mathrm{B}T}+\frac{\mu N_A}{k_\mathrm{B}T}\right]\\
&\propto \exp\left[-\frac{E_A(N_A)-\mu N_A}{k_\mathrm{B}T}\right] \qquad \text{(A-16)}
\end{aligned}$$

となり，式 (Q-4) が確かめられた．ここで

$$\Xi=\sum_i\sum_{N_A}\exp\left[-\frac{E_i^{(A)}(N_A)-\mu N_A}{k_\mathrm{B}T}\right] \qquad \text{(A-17)}$$

とすれば，$\frac{1}{\Xi}$ がグランドカノニカル分布の規格化因子となる．式 (A-17) においては，式 (A-16) における $E_A\left(N_A\right)$ を $E_i^{(A)}\left(N_A\right)$ と書き直したが，これは系 A が粒子数 N_A で，状態 i に在るときのエネルギーを指す．また，粒子数が N_A に固定されたときの分配関数を Z_{N_A} とすると，

$$Z_{N_A}=\sum_i \exp\left[-\frac{E_i^{(A)}\left(N_A\right)}{K_{\mathrm{B}}T}\right] \tag{A-18}$$

である．よって式 (A-17) より，

$$\Xi=\sum_{N_A} e^{\frac{\mu N_A}{k_{\mathrm{B}}T}} Z_{N_A}=\lambda^{N_A} Z_{N_A} \tag{A-19}$$

と表される．

comment

式 (A-14) への変形は，エントロピーが示量性の量であり，かつ注目する系 (系 A) より「浴」(系 B) のほうが非常に大きい ($N_A \ll N_B$) から，S_B の寄与のみを残した．
式 (A-15) への変形は，やはり $N_A \ll N_B$ から，全体のエネルギー E や粒子数 N に対して，$E \gg E_A$，$N \gg N_A$ が成立するため，E_A,N_A を微小としてテーラー展開した．

(c) グランドカノニカル分布におけるエネルギーは，

$$E=\frac{\sum_N \sum_n E_n \exp\left[-\beta\left(E_n-\mu N\right)\right]}{\sum_N \sum_n \exp\left[-\beta\left(E_n-\mu N\right)\right]}$$

となる．まず，

$$\frac{\partial}{\partial\beta}\log\Xi=\frac{1}{\Xi}\sum_N\sum_n\left(-E_n+\mu N\right)\exp\left[\left(-E_n+\mu N\right)\right]=-E+\mu\langle N\rangle$$

また，

$$\frac{\partial}{\partial\mu}\log\Xi=\frac{1}{\Xi}\sum_N\sum_n \beta N\exp\left[-\beta\left(E_n-\mu N\right)\right]=\beta\langle N\rangle$$

故に，

$$E=-\frac{\partial}{\partial\beta}\log\Xi+k_{\mathrm{B}}\mu\frac{\partial}{\partial\mu}\log\Xi$$

となり，式 (Q-6) が示された．

(d) エネルギー E に在る状態数を $W(E)$ とする．式 (A-19) より，

$$
\begin{aligned}
\Xi &= \sum_N e^{\beta\mu N} Z_N = \sum_N \sum_n e^{\beta(-E_n+\mu N)} \\
&= \sum_N \sum_E W(E)\, e^{-\beta E} e^{\beta\mu N} = \sum_N \sum_E e^{\frac{S(E)}{k_\mathrm{B}}-\beta E} e^{\beta\mu N} \\
&= \sum_N \sum_E e^{-\beta(E-TS)} e^{\beta\mu N} \\
&\simeq e^{-\beta(F-\mu N)} \qquad \text{(A-20)} \\
&= e^{\beta(G-F)} \qquad \text{(A-21)} \\
&= e^{\beta p V}
\end{aligned}
$$

故に，

$$pV = k_\mathrm{B} T \log \Xi \qquad \text{(A-22)}$$

となる．

comment

式 (A-20) では鞍点法を用いた評価である．すなわち $\langle E \rangle$ で鋭いピークがあるから，それ以外を無視した．
また，式 (A-21) は，式 (A-10) を利用した．
式 (A-22) は，理想気体などの特殊な条件を使ったわけではないことに留意せよ．

解答 5 (マクスウェル・ボルツマン分布)

(a) 積分測度を

$$dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin\theta dv d\theta d\phi$$

と極座標変換する．等方性を仮定すると，これは $4\pi v^2 dv$ となるから，

$$P_v(v)\,dv = 4\pi v^2 \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}}\right)^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right) dv$$

となる．

(b) $P_v(v)$ が最大になる v_0 は，$\frac{\partial P_v(v)}{\partial v} = 0$ を満たす v だから，

$$v_0 = \sqrt{\frac{2k_{\mathrm{B}}T}{m}} \tag{A-23}$$

$P_v(v)$ に従う平均 $\langle v\rangle$ は，

$$\begin{aligned}\langle v\rangle &= \int_0^\infty v P_v(v)\,dv &\text{(A-24)}\\ &= 4\pi\left(\sqrt{\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}}\right)^3 \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_{\mathrm{B}}T}}\\ &= \sqrt{\frac{8k_{\mathrm{B}}T}{m\pi}} &\text{(A-25)}\end{aligned}$$

となる．また，$P_v(v)$ に従う 2 乗平均の平方根 $\sqrt{\langle v^2\rangle}$ は，

$$\begin{aligned}\langle v^2\rangle &= \int_0^\infty v^2 P_v(v)\,dv &\text{(A-26)}\\ &= 4\pi\left(\sqrt{\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}}\right)^3 \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{mv^2}{2k_{\mathrm{B}}T}} dv\\ &= \frac{3k_{\mathrm{B}}T}{m} &\text{(A-27)}\end{aligned}$$

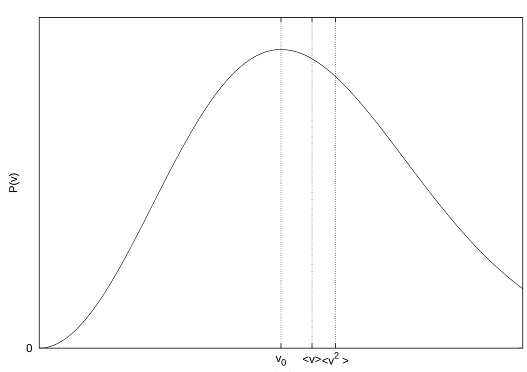
故に，

$$\sqrt{\langle v^2\rangle} = \sqrt{\frac{3k_{\mathrm{B}}T}{m}} \tag{A-28}$$

となる．式 (A-23)，(A-25)，(A-28) より，何れの方法で求めた速さについても

$$v \propto \sqrt{\frac{T}{m}} \tag{A-29}$$

が成り立つ．

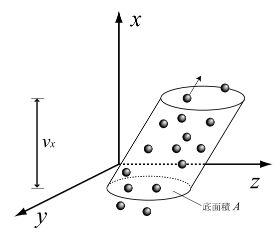


comment

式 (A-24)，(A-26) においては積分範囲に注意．いまは極座標表示しているから，積分範囲は $[0, \infty]$ である．
式 (A-27) より，理想気体を構成する運動エネルギーの平均値は $\frac{3}{2}k_{\mathrm{B}}T$ である．これは極めて重要な結果である[a].

[a]次回以降の演習でこの結果のより一般的な結論である**等分配則**について触れる予定である．

(c) 単位時間当りに小孔を通過する粒子は，小孔に垂直な速度成分に比例する長さを持つ筒の中に在る．ここで噴出粒子の速度 $\mathbf{v}$ に対する数密度を $\nu(\mathbf{v})$ とすると，



$$\nu(\mathbf{v})\, dv_x dv_y dv_z = \rho P(v_x, v_y, v_z)\, A v_x dv_x dv_y dv_z$$

である．
故に，噴出粒子の個数は，

$$\begin{aligned}
\nu &= \rho A \int_0^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{\infty}^{\infty} dv_z \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}}\right)^3 v_x e^{-\frac{m}{2k_{\mathrm{B}}T}\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)} \\
&= \rho A \sqrt{\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}} \int_0^{\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2k_{\mathrm{B}}T}} dv_x \\
&= \rho A \sqrt{\frac{k_{\mathrm{B}}T}{2\pi m}} \qquad \text{(A-30)}
\end{aligned}$$

(d) 式 (A-30) と，理想気体の状態方程式，すなわち

$$p = \rho k_{\mathrm{B}} T$$

より，

$$\nu = A \cdot \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_{\mathrm{B}} T}} \propto \frac{p}{\sqrt{T}} \qquad \text{(A-31)}$$

また定常状態においては，$\nu_{A\to B} = \nu_{B\to A}$ であるから，

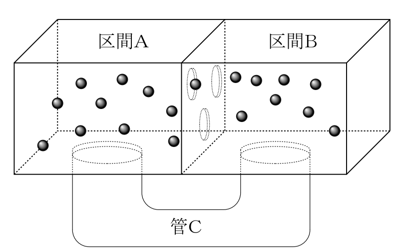
$$\frac{p_A}{\sqrt{T_A}} = \frac{p_B}{\sqrt{T_B}}$$

故に，

$$\frac{p_A}{p_B} = \sqrt{\frac{T_A}{T_B}}$$

が成り立つ．

管 C をつけたとき



穴を開放して管 C にも気体が流れるようにすると，$p_A = p_B$ となるから，式 (A-31) より，$T_A < T_B$ のとき $\nu_{A\to B} > \nu_{B\to A}$ だから $B \to A$ の定常流が管 C 内で起こる．

comment

ここで考えてきた理論は，分子間の衝突が問題とならない程度に気体を希薄にしないと成り立たない．このように希薄な場合を **Knudsen 領域**にあるという．

解答 6 (情報論的エントロピー)

(a) 確率の規格化とエネルギーが全系で保存することから，

$$\begin{cases} \sum_i P(s_i) = 1 \\ \sum_i P(s_i) E(s_i) = E \end{cases}$$

なる条件式が成り立つ．エントロピーは平衡状態で最高となるから，ラグランジュの未定係数法を用いて S_{I} を最大にする条件を求める．

$$-k_{\mathrm{B}} \sum_i P(s_i) \log P(s_i) + \lambda \sum_i P(s_i) + \kappa \sum_i P(s_i) E(s_i)$$

に対し，それぞれの $P(s_i)$ について変分を取ると，

$$0 = (\delta P(s_i)) \left[-k_{\mathrm{B}} \log P(s_i) - k_{\mathrm{B}} + \lambda + \kappa E(s_i)\right] + (\delta P(s_i))^2 \left(-\frac{k_{\mathrm{B}}}{P(s_i)}\right) + \cdots \qquad \text{(A-32)}$$

となる．２次の項が負だから，式 (A-32) を満たす $P(s_i)$ は S_{I} を最大にする．変分の１次までを取り，

$$-k_{\mathrm{B}} \log P(s_i) - k_{\mathrm{B}} + \lambda + \kappa E(s_i) = 0$$

から，

$$P(s_i) = e^{\frac{\kappa}{k_{\mathrm{B}}} - 1} \cdot e^{\frac{\kappa}{k_{\mathrm{B}}} E(s_i)}$$

ただし，$\sum_i P(s_i)$ が収束するためには $\kappa < 0$ だから，$\frac{\kappa}{k_{\mathrm{B}}} = -\beta$(ただし $\beta > 0$) とおく．

$$1 = \sum_i P(s_i) = e^{\frac{\lambda}{k_{\mathrm{B}}} - 1} \sum_i e^{-\beta E_i} \equiv e^{\frac{\lambda}{k_{\mathrm{B}}} - 1} Z(\beta)$$

と置くと，

$$P(s_i) = \frac{e^{\beta E_i}}{Z(\beta)}$$

となり，$\beta = \frac{1}{k_{\mathrm{B}} T}$ と見れば，カノニカル分布と一致する．

(b) 先の条件に加え，全系で粒子数も保存するから

$$\begin{cases} \sum_i P(s_i) = 1 \\ \sum_i P(s_i) E(s_i) = E \\ \sum_i P(s_i) N(s_i) = N \end{cases}$$

が成立する．ここで，

$$-k_{\mathrm{B}} \sum_i P(s_i) \log P(s_i) + \lambda \sum_i P(s_i) + \kappa \sum_i P(s_i) E(s_i) + \xi \sum_i P(s_i) N(s_i)$$

に対し，各 $P(s_i)$ で変分を取り，$\frac{\kappa}{k_{\mathrm{B}}} \equiv \beta$，$\frac{\xi}{k_{\mathrm{B}}} \equiv \mu\beta$ と見なせば，グランドカノニカル分布と一致する．

(c) 等重率の原理より，エネルギー E の縮重度を $W(E)$ とすると，$P(s_i^{\mathrm{eq}}) = \frac{1}{W(E)}$ である．これを S_{I} に代入すると，

$$S_{\mathrm{I}} = -k_{\mathrm{B}} \sum_i \frac{1}{W(E)} \log \left[\frac{1}{W(E)}\right] = k_{\mathrm{B}} \sum_i \frac{1}{W(E)} \log W(E) = k_{\mathrm{B}} \log W(E) = S_{\mathrm{st}}$$

で情報論的エントロピーと式 (Q-) で定義したエントロピーが一致した．

(d) **カノニカル分布**

$P\left(s_i\right)=\frac{1}{Z}e^{-\beta E_i}$ であるから，これを S_{I} に代入すると，

$$\begin{aligned} S_{\mathrm{I}} &= -k_{\mathrm{B}}\sum_i \frac{1}{Z}e^{-\beta E_i}\log\frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \\ &= k_{\mathrm{B}}\left(\sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}\beta E_i+\sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}\log Z\right) \\ &= \frac{\langle E\rangle - F}{T}=S_{\mathrm{st}} \end{aligned}$$

となり，一致することが確かめられた．

グランドカノニカル分布

$P\left(s_i\right)=\frac{1}{\Xi}e^{-\beta(E_i-\mu N)}$ であるから，これを S_{I} に代入すると，

$$\begin{aligned} S_{\mathrm{I}} &= -k_{\mathrm{B}}\sum_i \frac{1}{\Xi}e^{-\beta(E_i-\mu N)}\log\frac{e^{-\beta(E_i-\mu N)}}{\Xi} \\ &= \frac{1}{T}\left(\langle E\rangle-\mu\langle N\rangle\right)+k_{\mathrm{B}}\log\Xi \\ &= \frac{1}{T}\left(\langle E\rangle-\mu\langle N\rangle+\mu N-F\right)=S_{\mathrm{st}} \end{aligned} \tag{A-33}$$

となり，一致することが確かめられた．

comment

式 (A-33) において，式 (A-22) を使用した．