Ｑ　＆　Ａ（１０）　復習問題　｜　生命物理・化学統計熱力　担当：　高橋卓也（生命情）

5 復習　N,T,V 一定のとき熱浴の中の系のエネルギーが E となる確率 $P(E)\propto\rho(E)$ ［　　　　］(3)。F ≡ と定義すると $P(E)\propto\exp(-F/kT)$。確率 $P(E)$が最大⇔自由エネルギーF が［　　］。F が最小になるエネルギーEが実際（確率最大＝平衡状態）の系のエネルギー（dF/dE=［　］）。この条件は 5.1.1 式　$1/T$=［　　　］と同じ。平衡状態での熱浴の温度 T と、系の温度 T'は［　　　］、そのとき系の自由エネルギーは［　　］。F～kT log［　　　］。
N,T,P 一定のとき V が変化する効果が加わるので自由エネルギーG＝$E-TS$+［　　］。

5.4 復習　重力と理想気体：高さ $x1, x2$ の２つの箱の中の粒子数 $N1$、$N2$ の関係式を化学ポテンシャルを使って求めよ。内部化学ポテンシャル μ は定義 5.4.3 式から μ ≡ － T［　　　　　］。サックール・テトロード公式 4.9.9 は $S=kN\{\log($［　　　　　］$)+\log(2\pi kM/h^2)^{3/2}+5/2\}=-kN\{\log(N/V)+C'\}$。ここで外部化学ポテンシャル μe1 は重力のエネルギーだから M［　　］。平衡状態では２つの箱の全化学ポテンシャルは等しくなるから μ1+μe1=μ2+μe2。よって μ1-μ2=［　　　　　］となり $-kT\{\log(n1)-\log(n2)\}=kT\log($［　　　　］$)=Mg($［　　　　　］$)$。

6 復習　P(E)∝ρ(E)exp(-E/kT)。<u>エネルギーEi を持つ、ある１つの状態 i の確率</u>［　　　　］。$p(Ei)=\exp(-Ei/kT)/$ (1)　これはミクロな状態の確率！確率は規格化条件を満たす $\Sigma\ p(Ei)$=［　　］(2)→$Z(T)$=［　　　　　　　　　］(3)

6.1 マクロな確率：$P(E)\Delta E\propto\rho(E)\ \exp(-E/kT)$［　　］。$\Delta\Omega(E)$：系が $E\pm\Delta E/2$ の範囲のすべての状態数。$\Delta\Omega(E)$=［　　　　　　］。$p(E\mathrm{i})$は系がエネルギーEi を持つ、特定の唯一の状態（i 番目の状態）になるミクロな確率。

Eの間隔 0.01、n＝10000 個、kT=1 {$E1, E2$,・・$E10000$}＝{0, 0.01, 0.02, …, 99.99}。 Q1　分配関数 Z の値は？
$Z=\ \Sigma\exp(-Ei/kT)=e^0+e^{-0.01}\cdots+e^{-99.99}$。i=0 から n-1 の等比級数の和の公式 $\Sigma r^i=(1-r$［　］$)/($［　　　］$)$。今の例では n=10000、 $r=e^{-0.01}\sim1-0.01$。$Z=(1-e^{-0.01\times10000})/(1-1+0.01)\sim1/0.01$=［　　　　］。
Q２　i＝０番目のミクロな状態の確率は？ $p(E\mathrm{i})=e$［　　］/Z。i=0 より $p(E0)\sim e$［　　］/［　　］=［　　］/100＝［　　　］。
Q３　E=3 の確率密度 $P(3)$をミクロな状態の確率を使って計算し、マクロな確率の値と比較せよ。$P(3)$は E=［　　］～の間のミクロな確率の和＝$p(E250)+p(E251)..p(E350)=(e^{-2.50}+e^{-2.51}..+e^{-3.49})/Z\ =e^{-2.50}\{\Sigma(e$［　　　］$)^i\}/100$ $\sim0.082(1-e$［　　　　］$)/(1-e^{-0.01})\}/100\sim0.082(1-0.368)\sim0.052$。

ボルツマン分布を使えば、　$\underline{E}\equiv\ \Sigma Ei\cdot p(Ei)$=［　　　　　　　　　　　］(4)

分配関数から熱力学量（$E, F, S..$）を計算　$Z(\beta)=\ \Sigma\exp(-\beta Ei)$　β で微分する。これより $\underline{E}(E)$=－(5)　S の定義式：$S\equiv-\partial F/\partial T=-\partial F/\partial(1/k\beta)$=［　　　　　　　］(6)　E=の形に変形すると $E=F+\beta\,dF/d\beta$ =－$d(\log Z)/d\beta$ これは βF=［　　　］+定数。(6)より S=－k［　　　　　　　］(8)

6.2 N 粒子の分配関数 Z の計算：　$Ei=\varepsilon i(0)+\varepsilon i(1)\cdots+\varepsilon i(N)$=［　　　　　］。$p(\mathrm{Ei})=\exp(-\beta Ei)$は系が Ei であるミクロ確率。全粒子が区別可能（［　　　　］効果を無視）なら、$Z=\Sigma e\{-\beta\varepsilon(1)\}\ \Sigma e\{-\beta\varepsilon(2)\}..\ \Sigma e\{-\beta\varepsilon(N)\}=z$［　］。z は１粒子の分配関数で、z ≡［　　　　　］(2)例えば N＝１なら Z=［　　］。区別可能でないときは並べ換えの場合の数［　　　］で割る。

例題：分配関数の方法で E と S を計算　解法：理想気体の式(4.5.6)を(2)式 $z(\beta)\equiv\Sigma e^{-\beta\varepsilon}$ に代入。$\alpha\equiv\beta h^2/(8ML^2)$と定義すると $z(\beta)=\Sigma\exp\{-$［　］$(nx^2+ny^2+nz^2)$。nx, ny, nz は０～∞の値をとるので $z(\beta)=\Sigma\exp(-\alpha nx^2)\times\Sigma\exp(-\alpha ny^2)\times\Sigma$［　　　　　］と独立にできる。無限和は積分で置換できる Σ→［　　　］。 $z(\beta)=\int dnx\ \exp(-\alpha nx^2)\times\int dny\ \exp(-\alpha ny^2)\times\int dnz\ \exp(-\alpha nz^2)$。ガウス積分を使い $z(\beta)=\{$［　　　　　　］$/2\}^3=(\pi/4\alpha)^{3/2}=(2\pi ML^2/\beta h^2)^{3/2}=L^3(2\pi$［　　　］$h^2)^{3/2}$。$N$ 粒子の分配関数は同種粒子効果を考え $N!$で割る。Z=［　　　　］。6.1.1 式から E=－$d(\log Z)/d\beta$。対数の微分なので β の項だけ計算し E=－$N\ d\{\log($［　　　　　］$)\}/d\beta=-N\ d\{(-3/2)\log(\beta)\}/d\beta$ $=N(3/2)(1/\beta)=(3/2)N$［　　　　］. これは式 (4.9.8)と一致。6.1.8 式の $S=-k\beta^2 d(1/\beta\log Z)/d\beta=k\log Z-k\beta\,d\log Z/d\beta=k\log(z^N/N!)$+［　　］$=kN\log(z)-k$［　　　］+(3/2)［　　］。$\log N!\sim N\log N-N$ より $S=kN[\log\{\{2\pi MkT/h^2\}^{3/2}V\}+(3/2)]$ －$kN($［　　　　　］$)$ $=kN\{\log($［　　　　］$)+\log(2\pi Mk/h^2)^{3/2}+(5/2)\}$　公式(4.9.9)と一致

６．３理想気体中の分子の速度分布：系が１粒子（エネルギー ε, 分配関数 z(T)）なら $p(\varepsilon)=\exp(-$［　］$/kT)/$［　　］。
速度ベクトル v (vx, vy, vz)とすると $\varepsilon=M$［　　］$/2=M(vx^2+vy^2+vz^2)/2$。つまり１粒子が速度 v (vx, vy, vz)である確率密度は $p(\mathbf{v})=\exp\{-(vx^2+vy^2+vz^2)$［　　　　］$)\}/z(T)$。$z(T)=\{(2\pi kT)/M\}^{3/2}$

$p(\mathbf{v})=\{$［　　　　　　　　］$\}^{3/2}\ \exp\{-(vx2+vy2+vz2)M/2kT\}$ (1)マックスウェル（・ボルツマン）の速度分布と呼ぶ。［　　］原子でなくても理想気体なら(1)式は成立し、回転や振動のエネルギーは並進エネルギーとは独立(分布に［　　　　］がない)

速さが v から v+Δv の間にいる確率　$p(v)$［　　　　　　］$\Delta v=4\pi v^2\Delta v\ \{M/(2\pi kT)\}^{3/2}\exp\{-M$［　　　］$/2kT\}$。確率を最大にする速さは $d\{v^2\exp(-Mv^2/2kT)\}/dv$ ＝０から計算でき、その値は vm=［　　　　　　　］(2)速さの最頻値