

6.1 復習 エネルギー等準位の時 E の間隔 0.01, $n=10000$ 個, $kT=1$ の系で 分配関数 Z の値は?

$Z = \sum \exp(-E_i/kT) = e^0 + e^{-0.01} + \dots + e^{-99.99}$. $i=0$ から $n-1$ の等比級数の和の公式 $\sum r^i = (1-r^n)/(1-r)$. 今の例では $n=10000$, $r=e^{-0.01} \sim 1-0.01$. よって $Z = (1 - e^{-0.01 \times 10000}) / (1 - 0.01) \sim 1/0.01 = 100$.

6.4 仕事と圧力の求め方 $\Delta E = T\Delta S - P\Delta V$ で $\Delta V \neq 0$ のとき $\Delta E =$ これは温度の定義。例：一辺 L の箱の理想

気体で i 番目の状態のエネルギー E_i , この時 x 方向に系が及ぼす力 f_{xi} とする。 x 方向に ΔL 膨張なら $\Delta E_i = -$ これは系が外にする仕事。立方体が $x y z$ 各方向に均等に ΔL だけ膨張するとき $\Delta V \sim$ 。 $\Delta L \sim \Delta V /$ よって $\Delta E_i = -3\Delta L f_{xi} = -3 f_{xi} \Delta V / 3L^2 = -\Delta V$ $= -\Delta V P_i$ となる。

Z から P を計算。 $P = \sum P_i \cdot p_i = \sum (-$ $)$ 。式の Δ を微分 ∂ に置き換えると

$P = -\sum (\partial E_i / \partial V) T \exp(-E_i/kT) / Z = kT$ $/ Z =$ $/ \beta = -\partial F / \partial V$ T 。

U と圧力の関係式 ($\Delta N=0$) $U = F - TS \Rightarrow \Delta U = \Delta F - T\Delta S - S\Delta T = T\Delta S - P\Delta V \Rightarrow$ $= -P$

例題 Q1: 質量 M の理想気体分子の速度 v の分布は? $c = M/2kT$ として $p(v) =$ 。

Q2: 単原子分子の理想気体 N 分子の平均エネルギー (エネルギー期待値) 1: kNT 2: $3kNT/2$ 3: $kNT/2$ 4: $RT/2$

Q3: 温度 T での圧力 P を分配関数 Z と体積 V で表せ。 $P = -\partial F / \partial V T = -$ $/ \beta$

7.1 同種の理想気体分子の混合: S は に比例。全状態数が変わらない理由は 効果 = 。

異種の理想気体分子の混合: $S1 = kN1 [(3/2)\log(kT) + \log\{(V1 + \text{input})/N1\} + C]$. $x = V1/(V1 + V2) = N1/N$ とすると $\Delta S1 = kN1 \log\{\text{input}\} = -kN1 \log x$. $\Delta S = \Delta S1 + \Delta S2 = -kN1$ $>$ (2)。理由: x も $(1-x)$ も より小 \Rightarrow 常に対数 $<$ 。同種粒子効果が変わる \Rightarrow 混合で S は 。

混合のエントロピー ΔS の簡単な計算法: $N = N1 + N2$ のとき N 個の中から $N1$ 個を取り出す組み合わせ より、

$\Delta S = k \log\{N! / (N1! N2!)\} \sim -kN \{$ $+ (1-x) \log(1-x) \}$ (2) 式。

全部同種なら $N =$ だから $\Delta S =$ になっている。種類が増えても同じ。 $\Delta S = k \log\{N! / (N1! N2! \dots + NM!)\} \sim k\{N(\log N - 1) - \sum N_i(\log N_i - 1)\} = k\{\sum N_i \log N - \sum N_i \log N_i\} \sim -k \sum$ 。

7.2 液体の混合と分離: 一般に温度が ほど混ざりやすい。自由エネルギー変化 $\Delta F = \Delta E - T\Delta S =$ $+ TkN\{x_B \log x_B + (1-x_B) \log(1-x_B)\}$ 。 ΔF 最小が平衡条件 $d(\Delta F)/dx_B =$ 。 $d(\Delta F)/dx_B = N$ $= 0$ 。この x_B を x_{min} とすると $x_{min}/(1-x_{min}) = \exp(-\text{input})$ 。 $x_{min} = 1 / \{\exp(u/kT) + 1\}$ 。 $x_B \sim 0$ 近辺では 傾き $d(\Delta F)/dx_B < 0$ $\Delta F(0) = 0$ だから $x_B \sim 0$ で $\Delta F < 0$ 。 $u > 0$ でも $x_B \sim 0$ で 。

疎水性相互作用 (水と油の分離) まるで油分子間に が働くように見える。タンパク質の folding 過程 (構造形成) も原理は同じ。疎水的なアミノ酸側鎖がコア () を形成。2次構造形成に比べ時間がかかる \sim 秒。

2次構造形成は速い (ヘリックス: \sim サブマイクロ秒, β シート: \sim 秒)

7.3 ゴムの弾性の本質: 高分子は完全に伸びるより、多少縮んだ方が方向のエントロピーは 。鎖長が $l = 2sd$

になる確率: N のうち右向きが $N/2+s$ 個になる確率 $P(s) = \rho(s)/2^N$. $\rho(s) =$ $= N! / \{(N/2+s)! (N/2-s)!\}$ 。 $N \gg 1$ ならガウス分布 (3.4 節) \Rightarrow この確率は $|s| < cN^{1/2}$ で積分すると ~ 1 。鎖長 $l = 2sd \sim 2$ 。これは最大長 Nd に比べ非常に短い。 $l/Nd \sim 1/$ $\ll 1 \Rightarrow$ 高分子は縮んだ方がエントロピー的に 。

鎖を曲げるのに必要な力 f の計算: 力 \cdot 距離 $= 2fd$ 。完全に縮んだ状態 ($s=0$) を基準にして自由エネルギーを計算。 $F(s) = -2fds - kT \log \rho(s) \sim -2fds +$ $+ \text{定数}$ (3)。 $dF/ds = -2fd + 4kTs/N = 0 \Rightarrow s = fdN/(2kT)$ 。 $l = 2sd =$ f 。 $f = kT/(d^2 N)$ (4) この高分子はバネと同じく力に して伸びる

7.4 ゴムが縮む力は温度が上がると増加 (冷やすとゴムは固くなる) する理由: $F = E - TS$ より、温度があがると TS (E 不変)。 効果が優勢になって縮む。

鎖を一つ伸ばす仕事 $\Delta E = 2fd$ 外力ポテンシャル: U が温度だけで決まる時 $U = U_0(T)$ (1)。ただし $E = U - 2fds = U - f$ 。 S も長さに依らない部分 $S_0(T)$ を使う。 $S = S_0(T) - 2ks^2/N = S_0(T) -$ (2)

[1] ゴムを断熱的に引っ張ると? $T' > T$ ゴムは伸ばすと温度が 。 [2] 等温的に $l \Rightarrow l'$ \sim 伸ばすと? 必要な仕事 $W = \int f(x) dx$ 積分範囲: $l < x < l'$ 。7.3 節 $f = kT/(d^2 N) \Rightarrow W = -$ $kT/(2d^2 N) = T\Delta S$ 。等温なので仕事は全て熱として周囲に発散。(2) 式 $S = S_0(T) - k l^2 / (2d^2 N) \Rightarrow \Delta S (l \Rightarrow l') = -$ 。

張力 f とゴム長 l の関係: 7.3.4 から $f = l (k/d^2 N)$ $T = \alpha T l$ (4) ゴムの状態方程式。エネルギー保存則: $P\Delta V \Rightarrow -f \Delta l$ より $\Delta U = T\Delta S - P\Delta V \Rightarrow \Delta U = T\Delta S +$ 。自由エネルギー $F = U - TS \Rightarrow \Delta F = -S\Delta T +$ $\Rightarrow f = \partial F / \partial l T = \alpha T l$ 。 l で積分 $\Rightarrow F = F_0(T) + \alpha T$ 。 $S = -\partial F / \partial T l = -\partial F_0 / \partial T - \alpha$ $= S_0(T) - (k/d^2 N) l^2 / 2$ (2) 式と一致。 $U = F + TS = F_0(T) + \alpha T l^2 / 2 - T \partial F_0(T) / \partial T - \alpha T l^2 / 2 = F_0(T) - T$ 。