Q ＆ A（１２） ～８～章　｜　生命物理・化学統計熱力　担当：　高橋卓也（生命情）

**7.1　理想気体分子を３種類各１モルを混合したときのΔS を有効数字２桁で求めよ。**
一般式はΔ$S$～$-k\Sigma N_i \log(N_i/N)$}。各１モルで３種だからΔ$S$=－３$kN_a\log(1/3)$＝3□log□～□ (J/K)

**7.2 混合と分離**：温度が□ほど混ざりやすい。　$x_{min}$＝１/{exp(□)＋１}。

**7.3 ゴム**：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□。*ゴムは伸ばすと*温度は□。

**鎖を曲げるのに必要な力 $f$ の計算**：力・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。$F(s)=-2fds-kT\log\rho(s)$～$-2fds+$□+定数　(3)。$dF/ds=-2fd+4kTs/N=0$　⇒$s=fdN/(2kT)$。
$l=2sd=$(□)$f$。$f=lkT/(d^2N)$ (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。

**8.1 内部運動**：４原子分子の**自由度** $f$＝12=4X3＝並進□+回転□+振動□+変角□＋ねじれ角□。タンパク質の□角φφもねじれ角。$N$原子分子の $f$=□=並進□+回転□+振動□+変角□＋ねじれ角□。

**多原子分子の分配関数**：全エネルギーε＝ε(並進)＋ε(□)。１分子分配関数は z=Σexp[－β{ε($n$)+ε($i$)}]
=[Σexp{－βε($n$)}][Σexp{－□]=z(□)・z(内部)と独立に計算可能。各内部運動も□に計算可能

**8.2 振動の分配関数**:バネ定数$k$、自然長$x0$で単振動している２原子の古典力学の振動エネルギー：ε=□。
現実の世界は量子力学だからεは、とびとびの値 ε=□= $h\omega i/2\pi=hfi$ ($i$=0,1,2,3,‥)。これは 4.4 節のエネルギー準位が□の実例。バネ定数 $k$、質量 $m$、*振動数 $f$* の単振動なら$\omega=2\pi$□。z(振動)＝Σexp{－βε($i$)}＝ Σexp(－□$i$)これは例によって $r$=□の∞項の等比級数の和。z(振動)＝1/(1-$r$) ＝1/(1-exp(－$a$)) (2) よって$N$分子の分配関数は $Z=z^N$= (1- exp(－□))$^{-N}$ (3)。

*内部運動の状態方程式への寄与*：$P=kT\,\partial$(□)$/\partial V$。*Z(振動)は体積 V とは無関係だから V で*□*すると消える。状態方程式は*□*だけで決まり、内部運動（振動・・）は影響しない⇒ P=*□(一般式)

***内部エネルギーへの寄与と温度の効果***：*6.1.5 と 8.2.3 から内部エネルギーへの振動の寄与は* $U=-d\log Z/d\beta$＝
－□$\beta$/(1－exp(－□)) (5) これは 4.4 節と同じ。ただし間隔１⇒□より 4.7 節で E⇒E/
となるので $1/T\equiv k\partial\log\rho/\partial E$～$k$ log(1+N□)/ℏω。*E は分配関数からの計算結果の式(5)の U と一致。*

**8.3 高温極限　並進と振動の寄与**：ℏωβ=$a$ <<□*のとき近*exp(－$a$)～1－$a$。 $z$(振動)＝1/(1- exp(－ℏωβ))～ 1/(□) ∝β□。6.2.3⇒ $z$(並進)=(□)□$V$ ∝β□$V$ (2)。log $z$(振動)～－logβ＋$C$～□＋$C'$。$U$(振動)=－$N$ $d$log$z$(振動)/$d\beta$=$N$/β～□。
$U$(並進)～(□)($N/\beta$)= 3/2 $kNT$。 $F$(並進)～$kNT$(□log$T$+□+$C'$)。
$S$(並進)～$kN${□log$T$+log(□)+$C''$} (4)。(3)と(4)から $U$=$U$(並進)+$U$(振動)～□$kNT$。
現実の理想気体では□**の寄与**のため 5/2**(8.4 節)**。

粒子の質量 $M$、位置 $x$、運動量 $p$、バネ定数 $K$ とすると古典力学的な振動に関するエネルギー$E=Mv^2/2+$□/2
=□$/2M+Kx^2/2$。$p$と $x$に関して積分すると $z=C\int dx\int dp\,\exp\{-\beta(p^2/2M+Kx^2/2)\}=C\int dp\,\exp(-\beta p^2/2\int dx\,\exp(-\beta Kx^2/2)=C$ (□)$^{1/2}$ $C$(□)$^{1/2}$=$2\pi C(M/K)^{1/2}/\beta\propto$ β□ (5)。これは前の(2)式と一致。

古典力学的な並進運動のエネルギーは $E=(px^2+py^2+pz^2)/2M$。よって$z=C$□$\int dpx\int dpy\int dpz\,\exp\{-\beta(px^2+py^2+pz^2)/2M\}=CV(2\pi M/\beta)^{3/2}\propto V\beta$□ (6)。$U$(並進)～(□)($N/\beta$)= 3/2 $kNT$。$p$の１つの積分につき$\beta$□。

**8.4 低温極限では**ℏωβ>>１つまり exp(- βℏω)<<□(1)。よって $z$～1+exp(－βℏω) (2)。量子力学的世界では $T$⇒０ (β⇒□) のとき z⇒□。 (2)を使うと $U$(振動)=－$N$ $d$log $z/d\beta$～□exp(－βℏω)、$CV$(振動)=$dU/dT$～$N$(□)$^2$exp(－βℏω)/□、$S$(振動)=－$dF/dT$～$N$ℏωexp(－βℏω) /□ (3)。低温極限で振動に関してエネルギー最低の状態（□状態)。T⇒0 すべてが基底状態⇒状態数□⇒$S$=□。熱力学第□法則（$T$⇒0 のとき $S$⇒0)

**運動の**□**温度と**は基底状態と２番目の状態のエネルギー差*ΔE の時のΘ≡*□*のこと。*水素分子も酸素分子も常温 T～300K では $C$～□。***Θr<T<Θv* 並進&回転** □凍結。

例題８章　Q:　８原子分子の自由度は？　並進□回転□振動□変角□ねじれ角□、全部で□。
Q:高温極限で各自由度に分配されるエネルギーは□。Q:T=50K のとき水素分子の凍結される運動は□。