

1.3 復習問題: 標準状態 (1気圧、0°C) での酸素分子 O₂ の平均の速さを有効数字1桁で求めよ。ただし O₂ は理想気体、O原子の原子量 16g とする。理想気体の1分子の平均並進運動エネルギーは $\frac{1}{2} M \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m \bar{v}^2$
 $= \frac{3}{2} kT$ 。Mは1分子の質量で、酸素分子 O₂ だから $M = 32 \times 10^{-3} \text{ kg}$ となり、 $\bar{v}^2 = 3000 \times 32 / 93.75 RT$
 $= 93.75 \times 8.3145 \times 273.15 \times 32 / 93.75 \times 8.3145 \times 273.15 \times 32 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}^2$ よって $\bar{v} \sim 480 \text{ m/s}$ (0°Cでも 480速!)

2.4 熱の計算(エントロピーの定義)復習 $\Delta S \equiv \Delta'Q/T = \frac{\Delta'Q}{T}$ これが定義! $\Delta'Q = T \Delta S$ (6)
 $\Delta U = \int C_V dT$ (7) $\partial U/\partial S = T$, $\partial U/\partial V = P$ (8)

2.5 理想気体エントロピー $\partial S/\partial U = 1/T$, $\partial S/\partial V = P/T$ (2)。1.3の(4)を使い、独立変数を U, V から T, V に変換。 $\Delta S = \int C_V dT + \int P/T dV$ $\partial S/\partial T = C_V/T$, $\partial S/\partial V = P/T$ (3) 積分して $S = (3/2) kN \ln(V) + S_1(V)$ 上の右式から $\partial S_1(V)/\partial V = P/T = kN/V \Rightarrow S_1(V) = kN \ln(V) + S_2$ S₂ は N だけに依存 以上より $S = kN \ln(V) + S_2$ これを示量変数にしたい
 変数は V, N に依存しない、変数は V, N に比例 $S = kN \{ \ln(V) + c \}$ (5) と書け、状態方程式を使って V/N を書き換えると $S = kN \{ \ln(V/N) + c' \}$ T を消去 $= kN \{ \ln(V/N) + c'' \}$ (5'), この式から熱を計算できる! 例 等温膨張 $V_1, T \rightarrow V_2, T: \Delta'Q = T \Delta S = kNT \ln(V_2/V_1)$ (2.2.2) 例 微小な自由膨張 $\Delta V: \Delta'Q = T \Delta S = kNT \Delta V = kNT \Delta V$ (2.2.5)

問題 エントロピーの計算: 1モルの単原子理想気体が、2つの過程(1) 準静断熱膨張 (2) 準静等温膨張 で体積が2倍になったとき気体のエントロピーの変化 ΔS を、それぞれ計算せよ。(1)断熱だから $\Delta'Q = T \Delta S = 0$ つまり $\Delta S = 0$ 。(2)温度一定で体積の変化だけしか無いので $\Delta S = kN \ln(2) = 5.8 \text{ J/K}$

2.6 不可逆性とエントロピーの変化 2つの温度 $T_1 > T_2$ の物質が接触し、微小熱量が移動したとするとエネルギー保存則より $\Delta'Q = 0$ (1) $T_1 > T_2$ より $\Delta S_1 < 0$, $\Delta S_2 > 0$ 。熱が移る時、常に全 S は $\Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$ 可逆反応の時は(1)式で T が等しいので S は不変。エントロピーの単位 熱/温度だから J/K 。自由断熱膨張 (例: 気体が攪拌される) の時 $\Delta'Q = T \Delta S = P \Delta V > 0$ やはり常に全 S は $\Delta S > 0$ 。

2.7 熱機関の最大効率 カルノーサイクルの効率 $\eta = (T_1 - T_2)/T_1 = 1 - T_2/T_1$ 。熱機関の効率はエネルギー保存 $\Delta'W = \Delta'Q_1 - \Delta'Q_2$ より $\eta = \Delta'W/\Delta'Q_1 = 1 - \Delta'Q_2/\Delta'Q_1$ 。第2法則より、高温熱源での S の減少分は低温熱源での増大分 $\Delta S_1 = \Delta'Q_1/T_1 = \Delta S_2 = \Delta'Q_2/T_2$ より $\eta = 1 - \Delta'Q_2/\Delta'Q_1 = 1 - T_2/T_1$ 。これがカルノーの不等式
 クラウジウスの不等式は複数の熱源への一般化: 熱源 i に入る熱を $\Delta'Q_i$ として $\sum \Delta'Q_i/T_i \leq 0$

3. 確率論入門: 公平なコインなら、コインの表が出る割合は、ほとんど確実に 50% になる。同様に、1個1個の粒子の振る舞いについてはわからなくても、その平均の動きは決まってしまうことがある。

3.1 粒子数の確率分布 確率計算の出発点: 現象の可能性の全てが同等に生じるとみる。粒子1個が箱の中の右か左にいる確率; 左右の体積も環境も同じなら、どちらも 1/2。粒子が2個 (A, B) あるとき: 全部で 4 状態
 粒子が N 個のときは? 粒子が区別できるなら全部で 2^N 通りの場合がある。N 個のうち n 個が左にある確率は? N 個の区別がつかない粒から n 個選ぶ場合の数は $\frac{N!}{n!(N-n)!} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$ よって、n 個が左にある場合の確率は $\frac{1}{2^N} \frac{N!}{n!(N-n)!}$ を掛けて $P(N, n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N$ 。粒子が2個のとき、上の式が正しいことが簡単にわかる $P(2, 0) = 2C_0/4 = 1/4$ $P(2, 1) = 2C_1/4 = 2/4 = 1/2$ $P(2, 2) = 2C_2/4 = 1/4$

確率分布 $P(N, n)$ は N が増えるほど中心付近 ($n \sim N/2$) の割合が高くなる。例: N=8 だと 中心 1/3 で 0.711。

3.3 粒子数が無限の確率分布 (ガウス分布) スターリング公式: $N! \sim \sqrt{2\pi N} (N/e)^N$ 。N=10 のとき誤差 < 1%。N! の対数 $\log(N!) \sim N \log(N) - N + O(\log N)$ (1) 次に $\log\{N \choose n\} = \log\{N!/(n!(N-n)!)\} \sim N \log N - n \log n - (N-n) \log(N-n) - N + n + (N-n) = N \log N - n \log n - (N-n) \log(N-n) + n$ (3)

確率分布 $P(N, n)$ の近似式 $\log\{P(N, n)\} = \log\{N \choose n\} - N \log 2 \sim N \log N - n \log n - (N-n) \log(N-n) - N \log 2 + n$
 $\sim -N \log 2 - n \log \left(\frac{n}{N}\right) - (N-n) \log \left(\frac{N-n}{N}\right) + n$ δ が小さい時 $\log(1+2\delta) \sim 2\delta - 2\delta^2 + O(\delta^3)$ より
 $\log\{P\} \sim -N \log 2 - N \left(\frac{n}{N} \log \frac{n}{N} + \frac{N-n}{N} \log \frac{N-n}{N}\right) + n = -N \left[\frac{n}{N} \log \frac{n}{N} + \frac{N-n}{N} \log \frac{N-n}{N} - \log 2 \right] + n$
 $\sim C \cdot \exp\left(-\frac{2N}{\delta} \left(\frac{n}{N} - \frac{1}{2}\right)^2\right)$: C を定数項とするガウス分布。中心極限定理: N 無限大で 2 項分布はガウス (正規) 分布になる