Ｑ ＆ Ａ（５） ～３ 章 | 生命物理・化学統計熱力 担当： 高橋卓也（生命）

2.5 ２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 V が３倍になったとき気体のエントロピーの変化ΔＳを R=8.3 として計算せよ。 **(1)断熱だから** $\Delta' Q = T\Delta S =$ □ つまり $\Delta S =$ □。
(2)温度一定で体積以外の変化が無いので $\Delta S = kN \log($ □ $/V) =$ □ $R \log$ □ $= 2\times 8.3 \times 1.1 \sim 18$(J/K)

2.7 熱機関の最大効率 高温 T1=300K、低温 T2=300K で動いている時、最大効率＝1− □ ＝ □.

3.1 確率分布： N 個の粒子のうちｎ個が左にいる確率は P(N, n)= □ / □ = □。
3.2 スターリングの公式（階乗！の近似式） $N! \sim$ □。**3.3** N→∞ のとき
$\delta =$ □ $-1/2$。 $P(N,n) \sim C\cdot\exp(-$ □ $)$：$\delta=0$（$n=$ □）で最大値。**3.3.1 式** $C=$ □。

3.3 定数項 C を $P(N,n)$ の □ 条件から決める方法。*確率の総和は* □ *だから、規格化条件* Σ □ ＝ １。*新しく変数* $z = n-N/2$ *を導入。* $\delta = n/N - 1/2 =$ □。$P \sim C\exp(-2$ □ $/N)$：$-N/2<z<N/2$。*規格化条件を積分で表現* ∫ □ $dz = 1$。*$-N/2<z<N/2$ の積分範囲は N→∞では* □ $<z<$ □。*この範囲で積分すると*
$\int C\exp(-2$ □ $/N)dz = C$ □ $=1$ *となるので* $P(N,\delta) \sim$ □ $\exp(-2N$ □ $)$ （7’）。

3.4 平均値とゆらぎ $P(N,n) \sim (2/\pi N)^{1/2}\exp(-2N$ □ $)$ *に* $\delta =$ □ $-1/2$ *を代入。*
$P = 1/(\pi$ □ $)^{1/2}\exp\{-(n-N/2)^2/($ □ $)\} = 1/$ □ $\exp\{-(n-\langle n\rangle)^2/(2$ □ $)\}$ これは正規分布。
よって、ｎの平均値$\langle n\rangle =$ □、*分散* $\sigma^2 =$ □。*ｎのゆらぎ（標準偏差）* $\sigma =$ □ /2。
N→∞でδのゆらぎ⇔ $\sigma/N \sim$ □ → □。*ゆらぎは０、つまり分布の中央（n=* □ *）に確率が集中。*
→ｎの平均値がN/2からずれる確率は、ほぼ０。→大量のコインを投げると、確実に □ *が表になる。*
平均値⟨n⟩と分散σ²を求める $\langle n\rangle = \int nP(N,n)\,dn$。 $\sigma^2 = \langle (n-\langle n\rangle)^2\rangle = \int n^2 P(N,n)\,dn - \langle n\rangle^2$。
P(N,n)がガウス関数（正規分布）のとき、積分を計算すると 同じ結果$\langle n\rangle =$ □, $\sigma^2 =$ □ *が得られる。*

3.4 粒子数Ｎが十分大きいとき ゆらぎがほぼ０なので、 *全体としての振る舞いを* □ *値で置き換えても良い*
N 粒子が全く、お互いにほとんど影響を及ぼさず、勝手に動くなら、容器の上下、左右、どこでも □ *は均一。が成立。もし* □ *や電場のような場所に関して非対称な相互作用が働くと、そうはならない。*

4 章 統計力学では、膨大な数の粒子の集団を □ **と** □ **を用いて調べる。**統計力学での１つ１つの確率は の原理に基づいて求める。等重率の原理と膨大な粒子が存在することから、対象となる系全体の振る舞いを計算できる。□ の定義、□ 条件、エントロピー □ の法則など、全て □ の原理から理解できる

4.1 エネルギーE である、N粒子系の状態数ρ (N,E)： *古典力学では数えられないが* □ *力学では数えられる。*
エントロピー は状態数の対数に比例。 $S(E) \sim$ □。
例：E=4 でN=3 の時 *各粒子のエネルギーe=0,1,2 の３状態が可能なら、それぞれの粒子の e の値で状態が表現可能.*
(0,2,2) (1,1,2) (1,2,1) (2,0,2) (2,1,1) (2,2,0) の６状態（６サンプル）の間を遷移する。 $\rho(3,4)=$ □。*このようなサンプルの集合を* □ *ensemble。全エネルギーE を制限しない全状態は* □ *＝２７状態*

4.2 等重率の原理：ある時刻に系がある特定の状態にいる確率Ｐは、すべての可能な状態に対して等しい：P= □。
ρ=6：1 個のサイコロで、６が出る確率＝ □。ρ=4：2 個の気体分子が箱の左にいる確率＝ □。ρ=8：3 個のコインが全て表になる確率＝ □。**３**で出てきた □ の原理と同じ。

4.2 ボルツマンのＨ定理 任意のアンサンブルを考える。個々のサンプル（状態）は時間ともに変化＝ □。
時間が十分たつなら、どの状態も同じ割合で出現（何回もコインを投げると裏と表の確率は、各 1/2 へ)。
結論： □ を満たす □ が必ず実現する。Boltzmann が提案した □。

4.2 等重率の原理が成立するなら、どの状態も同じ □ ***で出現。*** *等重率の原理を満たすアンサンブルを使って* □ *を計算すると、それは必ず* □ *での値。理由：粒子数が大きいとき、アンサンブルの中で、系が状態である* □ *の数の方が圧倒的に多いから時間が十分たった状態も、必ず平衡状態。*

4.3 等重率への移行：遷移確率とは？ ｎ個の状態があり、それらが移り変わるとき（例：1 個のサイコロを続けて投げた時の出目の変化)。□ 確率 $P(i\to j)$とは i 番の状態が j 番の状態に移る確率（この例なら、n=6, $P(i\to j)$ ＝ □。P は確率なので、全て足し合わせると１。 $P(i\to i) +$ □ $= 1$（例では、全ての $P(i\to j) = 1/6$ より、1/6＋ □ ×1/6＝１） ***詳細釣り合いの原理：*** *全ての i と j に対して遷移確率* $P(i\to j) =$ □。
遷移確率に関して、 □ ***の原理 が成立していれば、*** □ ***の原理が実現！***

4.4 エネルギーと状態数 *N粒子の全エネルギーEが、個々の粒子のエネルギーεｉの和になる場合、*粒子の最も低いエネルギー（基底状態）を０とする。*E=0なら全粒子のエネルギーは等しく* □。このとき状態数ρ（E=0）＝ □。