Q ＆ A（7） 4～5 章	生命物理・化学統計熱力 担当： 高橋卓也（生命情）

4.6 復習 ［1］**長さＬの１次元空間中の理想気体１粒子の状態数**は、 *E と E+ΔE に対応する n の値を n と n+Δn、$h^2/(8L^2M) = a$ とすると $E= an^2$、E+ΔE= a* □ *と書けて Δn ～ΔE /(* □ *) = ΔE /{2* □ *}*。ρ(E)・ΔE＝Δn より １粒子の状態密度は **$\rho(E) = 1/\{2(aE)^{1/2}\}$ (1)** ［3］**長さ L、1 次元 N 個の粒子** N 次元の体積 $V_N(E)$ の正の部分（１/□）を E で微分 $V_N(r)$＝□。$V_N(E) = \pi^{N/2}$□/(N/2)！ **$\rho_N(E) = (dV_N(E)/dE)/2^N = (\pi^{N/2}/2^N)\{$□$\}/(N/2)!$ (3)**

4.7 復習 3 次元空間中の N 個の理想気体：$\rho_N(E)= (\pi^{3N/2}/2^{3N})\{(3N/2)$□$\}/(3N/2)!$ **同種粒子効果**を考え□で割り、*$a = h^3/(8L^3M)$ と $L^3= V$ を代入* $\rho_N(E)=(\pi^{3N/2}/2^{3N+1})/N!\ (3N)/(3N/2)!$ □$(h^2/8M$ V□。**状態数密度の対数** 。*N>>1 より* $\log\rho$ ～（□）$\log E$＋（□に依らない数）(2)。 *3N/2 と logE* に比例。**スターリング公式**の近似式(3.3.2) log*N!*～□*−N を(3N/2)! と N!に使うと* **$\log\rho \sim N\{3/2\log($□$)$ ＋log(□)＋□$\log(2\pi M/h^2)+5/2\}$ (2’)** **一般の場合** log ρ～□log *E* ＋（*E* に依らない数） **理想気体***：c ＝*□、***エネルギー等準位***：c ＝*□。

4．8 熱平衡にあるとき； 系１のエネルギーが *E1* になる確率 P(*E1*)は、等重率の原理から、状態数 ρ を使って **P(*E1*)～**□**=exp(σ1＋σ2) (1)** σ ＝□<u>はエントロピーに比例</u>する関数。ρ∝*E* □と書けるので ***σ～cNlogE*** (2)より微分は dσ/d*E* =*cN/E*、$d^2\sigma/dE^2$=*−cN/*□*となり* dσ/d*E*＞０、$d^2\sigma/dE^2$□０

σ1＋σ2 が最大のとき P も□。*ピーク位置は d(σ1＋σ2)/dE1＝*□。***dσ1/dE1＝ dσ2/dE2*** (3)

σ1＋σ2 を <u>E1</u> の付近で ΔE1= E1−<u>E1</u> とおいて□***次まで Taylor 展開****すると ΔE1 が微小のとき*
σ1(E1)+σ2 (E0−E1)= σ1(<u>E1</u>)+σ2 (E0−<u>E1</u>) +(dσ1/dE1 + dσ2/dE1)ΔE1+{(□***)/2}ΔE1²*** ･･･ (4) ***確率** P(E1)***最大**はΔE1= E1−<u>E1</u>=0 （**σ1+σ2** の一次微分=□）の時で、その値以外のときは、σ1+σ2 、そして確率 P(E1) も□していく。*

一般に ρ∝*E*□で $d^2\sigma/dE^2$=*$-cN/E^2$ より $(d^2\sigma i/dEi^2)(Ei-\underline{Ei})^2 = -cNi(Ei-\underline{Ei})^2/\underline{Ei}^2$。P はガウス分布 P～* exp{*−cNi*□*/$\underline{Ei}^2$*}。分布の幅は*$(Ei-\underline{Ei})/\underline{Ei} \sim Ni^{-1/2}$* 普通、系の粒子数 *Ni はアボガドロ数 NA 程度なので、傾きは非常に*□*マイナスの値、平衡位置（Ei=<u>Ei</u>）から僅かにエネルギーがずれたら確率 P は激減し、ほぼ*□。

4.9 温度の定義：*1/τ≡*□(1) *熱平衡の条件(4.8.3)式に(1)を代入すると* ***τ1=***□(2) 熱平衡の時に等しい τ は温度の定義として良い！理想気体の場合(4.7.2)式 log ρ～(3/2)*N*log*E* から **τ=(**□**)(*E/N*) (3)**。これを(1.3.1)式 *ε=E/N*=(□)*kT* と比べると **τ＝**□***T*** (4) 統計力学での温度の定義。 理想気体に限らず適用可能。

エントロピーの定義 *(4.9.1)式 1/τ≡∂σ/∂E)V,N を微小変化量で書き直すと* ***ΔE=***□***Δσ*** *(ただし* ***ΔV=ΔN=0****)* **(5)** *体積変化も物質移動（粒子数変化）も無いときのエネルギーの変化は熱の移動Δ’Q=*□。2.4 節では ***Δ’Q=***□***ΔS (6)***とエントロピー *S* を定義した。 (5)と(6)式と比較し(4)も考えて ***S=***□(7)。*σ は状態数 ρ* を計算できれば、一般の系でも計算可能。**単原子分子理想気体での*サックール・テトロードの公式は S=kN*{log(**□***V/N*) ＋log(2π*kM/h*²)**□**＋5/2}** (9) 例：温度 T=27.2K、ネオン１モル、２気圧になった時、*V* が半分になるので log2=0.693 と *kNA=R=8.31* を使って小数点以下１桁まで計算すると *S は*□J/K 減少。

4．10 エントロピー非減少の法則（第 2 法則）： ２つの系が熱的に接触しているとき、温度が等しくなるようにエネルギーが分配される状態数が圧倒的に□。熱平衡になるようエネルギーが分配される確率がほとんど□。等重率の原理が成り立つ限り、状態数（確率）最大の熱平衡状態＝エントロピー□の状態へ系は移行。

直感的説明：全体は孤立しているので熱の出入りは左右で等しいΔ’Q1＝－Δ’Q２＜０。平衡まで常に T1□T2.
Δ*S*＝Δ*SR*＋Δ*SL*＝Δ’Q2/T2＋Δ’Q1/T1＝Δ’Q2(□) □0 全エントロピーの変化は常に□。

高温(左：350K)と低温（右：250K）の単原子分子の理想気体１モル（*N1*=*N2*=NA）を接触させ、熱平衡になったときの温度 T、平衡になるまでに移動したエネルギー（熱Δ’Q）と左右それぞれの状態数、エントロピーの増減を有効数字２桁で計算せよ（外とのエネルギーの移動や体積変化は無く、*N1*=6.02×10²³、*R*=*kN1*～8.31J/K とする)。**解：**単原子分子理想気体なので１分子の比熱Ｃも等しく□*k*。全体の内部エネルギー保存からΔU= □(□ *N1*+□*N2*) = 3/2*k*(*N1*＋*N2*)T より T= (350 *N1*+250 *N2*)/(*N1*＋*N2*)=□K。左右での内部エネルギーの変化＝左右でのΔ’Q なのでΔ’Q1 = 3/2*k*(□)*N1* =−□J=－Δ’Q２ 。**温度だけが変化する時、温度以外の部分は打ち消しあい消える。**左：Δ*SL/k=N*{log(300□)－log(350□)}=*3/2NA* log(□)=*3/2NA* (−0.154)
=−□。右：Δ*SR/k=3/2NA* log(□)=*3/2NA*(0.182)= □全体：Δ*S/k*=□＝Δ(log ρ)＝log(ρ後/ρ前)。状態数密度の接触前後での比率は
ρ後/ρ前＝exp(□)～１０^(□) 状態の数は激増！