

4.8 復習 2つの系が熱平衡のとき 系1のエネルギーが E_1 になる確率 $P(E_1) = \frac{\rho_1(E_1)}{\rho_0(E_0)}$. $S_i = k \log \rho_i(E_i)$ を各系のエントロピーと定義すると $P(E_1) = \exp\left\{\frac{S_1(E_1) - S_0(E_0)}{k}\right\}$. 熱平衡状態では確率が最大になるので、 $\rho_1 \times \rho_2$ や $S_1 + S_2$ も $\frac{d(S_1 + S_2)}{dE_1} = 0$. よって熱平衡条件は $dS_1/dE_1 = dS_2/dE_2$. ここで $T \equiv 1/(k \partial \log \rho / \partial E)_{V, N}$ と絶対温度を定義すると $1/T = k \partial \log \rho / \partial E = dS/dE$ となり、 $T_1 = T_2$ も熱平衡条件。

4.9 復習 単原子分子理想気体 サックール・テトロードの公式 $S = kN \left\{ \log \left(\frac{V}{N} \right) + \log \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{5}{2} \right\}$ (9) 例: 温度 $T=27.2\text{K}$, 単原子分子ネオン Ne 1モル, 1気圧から2気圧になった時, S の減少分 ΔS を求めよ. V が $V/2$ になる以外は変化なしだから $\Delta S = kN \{ \log(V/2) - \log(V) \} = kN \log(1/2)$. $\log 2 = 0.693$ と $kN = 8.31$ を使って小数点以下1桁まで計算すると, $\Delta S = -5.71 \text{ J/K}$. つまり S は 5.71 減少する。

5.1 熱浴とは 問題としている系 T と熱平衡にあり, その温度を常に一定に保つ働きがある巨大な $1/T = \frac{1}{k} \frac{dS}{dE}$ (1) 熱浴: エントロピー S_B , エネルギー $E_0 - E$, 温度 T_0 . 問題としている系: エントロピー S , エネルギー E , 温度 $T = 1/(dS/dE)$

系のエネルギーが E である確率 $P(E)$ 熱浴の状態数 ρ_B , 系の状態数 ρ とすると, この系がエネルギー E をもつ確率は 4.8.1 式と同じく $P(E) \propto \frac{\rho(E)}{\rho_B(E_0 - E)}$ (2) ここで E_0 は熱浴+系の全エネルギー. $S_B(E_0 - E) = k \log \rho_B(E_0 - E)$ を $E=0$ の周りで Taylor 展開。2次以上を無視できるので $S_B(E_0 - E) \sim S_B(E_0) - \frac{1}{T_0} E$.

これを (2) 式 $P(E) \propto \frac{\rho(E)}{\rho_B(E_0 - E)}$ に代入し, さらに定数 $S_B(E_0)/k$ を無視すると $P(E) \propto \rho(E) \exp(-E/kT)$ (3) 確率が出た! $\exp(-E/kT)$ は Boltzmann 因子: 系のエネルギー E が小さいほど確率が大きいことを意味する。つまり系はできるだけエネルギーを熱浴に放出して E が小さくなる方向へ変化する。これを Boltzmann 効果と呼ぶ。一方, エネルギー E が大きいほど $\rho(E)$ は大きい。系はエネルギーを吸収して E を大きくし, それによってエントロピー (そして確率) を大きくしようとする傾向がある。これが Boltzmann 効果。

$F \equiv -kT \log P(E)$ と定義すると $P(E) \propto \exp(-F/kT) = \exp(-F/T)$. $P(E)$ が最大するとき F が最小より F が最小になるエネルギー E が実際 (平衡状態) の系のエネルギー ($F = 0$). この条件は 5.1.1 式 $1/T = \frac{1}{k} \frac{dS}{dE}$ と同じ. F の最小値が $-kT \log \rho(E)$ の自由エネルギー (F または A で表す)。

5.2 重力と理想気体 Q: それぞれ高さ x_1, x_2 の2つの箱の中の粒子数 N_1, N_2 はどうなるか? 温度も体積も一定なので, 状態を決める条件は, 自由エネルギー $F = E - TS$ 最小. 粒子の質量 M , 重力加速度 g とすると系の全エネルギー $E = Mg(x_1 + x_2) + U(T)$ (1). 理想気体のエントロピーは各部分の和 つまり $S = S_1(V_1, T, N_1) + S_2(V_2, T, N_2)$ F 最小という条件は N_1 を独立変数と考え $dN_2 = -dN_1$ を使うと, $dF/dN_1 = Mg(x_1 - x_2) - T \left(\frac{dS_1}{dN_1} - \frac{dS_2}{dN_2} \right) = 0$ (2) 単原子分子の理想気体のエントロピーは 4.9.9 式より s を温度 T のみの N に依存しない関数として $S = kN \{ \log \left(\frac{V}{N} \right) + s(T) \}$ (3) と書ける。よって $dS/dN = k \{ \log(V/N) + s(T) \} + kN \{-1/N\} = k \log(V/N) + k \{ s(T) - 1 \}$ これを (2) に代入 $dF/dN_1 = Mg(x_1 - x_2) - kT \{ \log(V_1/N_1) - \log(V_2/N_2) \} = 0$.

$x_1 = 0$ (系1は地表) として変形すると $\exp(-Mg x_2/kT) = n_2/n_1 = P_2/P_1$. 密度や圧力は高度 x_2 が上がると指数関数的に減少する。質量 M が大きいほど効果が大きい。 $x_1 = 0$ での値 (V_1, N_1) を一定と見ると $N_2 \propto \exp(-Mg x_2/kT)$ 体積が大きいほど, N_2 が多く, そこでの粒子数 N も N_1 になる

5.3 体積が変化し, 圧力 P (粒子数 N , 温度 T も) 一定の場合平衡条件は 「 $\frac{1}{T} \frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} \frac{dS_B}{dE_B}$ (Gibbs) の自由エネルギー G 最小 」。

接触: 2つの系の間壁が自由に移動できて体積 V が可変である接触 (V も変数)。 $\frac{1}{T} \frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} \frac{dS_B}{dE_B}$ 接触もある。この平衡条件は E_1, V_1 に対して全系の ρ (S も) 最大. S は E_1 と V_1 のどちらで $\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS}{dV_1}$ しても $\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS}{dV_1}$ (1) $\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{1}{T_1}$, $\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{P_1}{T_1}$ (1'). $\Delta U = \Delta E = 0$ のとき $T \Delta S = P \Delta V \Rightarrow \Delta S / \Delta V = P/T$. よって (1') 式は $P_1/T_1 = P_2/T_2$ となる。温度が等しいとき, これは $P_1 = P_2$ 一定の式。

$S_B = k \log \rho_B$ を1次まで Taylor 展開. $S_B(E_0 - E, V_0 - V) \sim S_B(E_0, V_0) + \frac{\partial S_B}{\partial E_1} V_1 \left(\frac{E_1 - E_0}{kT_0} \right) + \frac{\partial S_B}{\partial V_1} V_1 \left(\frac{V_1 - V_0}{kT_0} \right)$ (2). (1) の等温条件と $\Delta S / \Delta V = P/T$ から $\frac{\partial S}{\partial E} = 1/T, \frac{\partial S}{\partial V} = P/T$ (3). よって $S_B(E_0 - E, V_0 - V) \sim S_B(E_0, V_0) - \frac{E - E_0}{T_0} - \frac{P_0(V - V_0)}{T_0}$. これを使い $P(E, V) \propto \rho \cdot \rho_B = \exp(S/k + S_B/k) \sim \exp\{S/k + S_B(E_0, V_0)/k - (E - E_0)/kT_0 - P_0(V - V_0)/kT_0\}/k$. $S_B(E_0, V_0)$ は E, V によらず一定だから無視できて $P(E, V) \propto \exp\{-G/kT\} \equiv \exp(-G/kT)$. 5.1 節の F と同じく $G \equiv E + PV - TS$ (4) を G にするような E, V の値を決めれば, それが平衡状態

生体高分子の安定性は G で理解できる: 変性状態と天然状態の濃度と自由エネルギーをそれぞれ C_D, C_N, G_D, G_N とすると, 1モル当たりの自由エネルギー差 $\Delta G_D = G_D - G_N$, モル平衡定数は $K_D = C_D/C_N = \exp(-\Delta G_D/kT)$.

5.4 化学ポテンシャル μ . 接触 ($\frac{1}{T} \frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} \frac{dS_B}{dE_B}$) 的接触) とは, 2つの系の間で, 粒子が移動できるような接触