

5.1 復習 確率 $P(E)$ はエントロピー効果 ρ とエネルギー効果 () 因子) の積。
 $P(E) \propto \rho(E)$ (3) 定義より $\rho(E) = \exp(S/k)$ 。 $F \equiv$ () と定義すると F は系の自由エネルギー。
 確率 $P(E)$ が最大 \Leftrightarrow 自由エネルギー F が ()。 F が最小になるエネルギー E が実際 (確率最大 = 平衡状態) の系のエネルギー ($dF/dE =$ ())。この条件は 5.1.1 式 $1/T =$ () と同じ。平衡状態での熱浴の温度 T と、系の温度 T' は ()、そのとき系の自由エネルギーは ()。 $F \sim kT \log$ ()。

5.2 復習 重力と理想気体 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? 粒子の質量 M 、重力加速度 g とすると系の全エネルギー $E = Mg($ ()) + $U(T)$ (1)。 $\exp\{Mg(x_1 - x_2)/kT\} = \exp(Mgx_1/kT) \exp(Mgx_2/kT)$
 $= (V_1/N_1) / (V_2/N_2) = n_2/n_1 =$ () (4) 例題 $x_1 = 3300\text{m}$ の山頂に窒素ガスの入った箱を置いて地上 $x_2 = 0$ の箱とつなぎ温度 T を等しく 330K にした。地表の圧力 P_2 は山上の何倍になるか? $P_2/P_1 = \exp\{Mg(x_1 - x_2)/kT\}$
 $= \exp\{MNA g ($ ()) / $kNA330\} = \exp($ () $\times 9.8 \times 10 / R) = \exp($ () $\times 9.8 /$ ()) = $\exp($ ()) ~ 1.39

5.3 復習 圧力一定の場合の平衡条件。体積 V が可変のとき圧力一定の条件がさらに必要。そのとき系の確率は
 $P(E, V) \propto \exp\{- ($ ()) / $kT\} \equiv \exp(-G/kT)$ 。5.1 節の F と同じく $G \equiv E + PV - TS$ (4) を () にするような E, V の値を決めれば、それが平衡状態 (確率、状態数、 S 最大)。

5.4 化学ポテンシャル 全系がエネルギー E_0 、粒子数 N_0 で、それを2つの系1 (E_1, N_1)、2 (E_2, N_2) に分配する
 確率 $P(E_1, N_1)$ を状態数 ρ から考える。 $P(E_1, N_1) \propto \rho_1(E_1, N_1) \cdot \rho_2($ ()) (1)。 E_1 に関しては2つの系の () が等しいという式。5.3 同様、 N_1 についても $dN_1 + dN_2 = 0$ を使って、 $\partial S_1 / \partial N_1$ $E_1 =$ () (2)。

(内部) 化学ポテンシャル μ の定義は $-\mu/T \equiv$ () (3)。平衡条件(2)は温度も等しいので $\mu_1 =$ (4) これが2つの系の間の、粒子交換に対する平衡条件の式。 μ の定義式 $-\mu/T = \partial S / \partial N$ E, V を微小量の式に書き換えると $-\mu/T = \Delta S / \Delta N$ より $T \Delta S =$ () (ただし $\Delta E = \Delta V = 0$) (5) μ の異なる2つの系が拡散的に接触していると平衡ではない—粒子(物質)は移動(T は既に等しいとする)。 $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -(\mu_1 \Delta N_1 +$ ()) / $T = -$ () $\Delta N_1 / T$ (6) 全ての変化は $\Delta S > 0$ より、必ず μ の () 方へ物質は移動する。

力学的ポテンシャルがあるとき 粒子が系1、2にいるときのポテンシャルエネルギーをそれぞれ μ_{e1} 、 μ_{e2} とすると、それ以外のエネルギー (内部エネルギー U) は $U_1 = E_1 - N_1 \mu_{e1}$ 、 $U_2 =$ ()。 (1) 式に代入すると $P(U_1, N_1) \propto \rho_1(U_1, N_1) \cdot \rho_2($ ())。この式対数の U_1 と N_1 での微分 = 0 が平衡条件。 U_1 と E_1 は定数だけずれているだけだから、どちらで微分しても結果は同じ。つまり温度が () という条件は変わらない。
 $($ ()) $= dS_2 / dN_2$ 。ここで化学ポテンシャルの定義(3)式 $-\mu/T = \partial S_1 / \partial N_1$ E_1 、そして他の平衡条件 $\partial S_1 / \partial U_1$ $E_1 =$ ()、と $\partial U_1 / \partial N_1$ $E_1 =$ () を使うと $-\mu_1/T - \mu_{e1}/T =$ () よって $\mu_1 + \mu_{e1} =$ () (7) 平衡条件は全化学ポテンシャル $\mu_T (= \mu + \mu_e)$ が ()。

5.5 熱力学的な関係 2.4.7 式 $\Delta U = \Delta'Q - \Delta'W =$ () ($\Delta N = 0$) と、5.5.5 式 $T \Delta S = -\mu \Delta N$ ($\Delta E = \Delta V = 0$) より ΔN が0でないとき $\Delta U = T \Delta S - P \Delta V +$ () (1) この式から化学ポテンシャル μ とはエントロピー S も体積 V も変えずに粒子を () 増やしたときのエネルギー増加量。(1) 式で左辺が内部エネルギー ΔU のとき、 μ は () 化学ポテンシャルだが、外力の効果も含んだ全ポテンシャル ΔE のとき μ は () 化学ポテンシャル $\mu \Rightarrow$ ()、
 $\Delta E = \Delta U +$ () $= T \Delta S - P \Delta V + ($ ()) ΔN (2)

ヘルムホルツの自由エネルギー F は 5.1.4 式の T, V, N 一定の自由エネルギー F ($\equiv E - TS$) に平衡条件 5.1.5 式 (F 最小) で決まるエネルギーの値 $E = U$ を代入したものを $F = U - TS$ (3)。 $\Delta F = \Delta U -$ ()。 ΔU に(1)式代入 $\Delta F = T \Delta S - P \Delta V + \mu \Delta N - T \Delta S - S \Delta T$ 。よって $\Delta F =$ () (4) これと偏微分の定義から $\partial F / \partial T$ $V, N =$ ()、 $\partial F / \partial V$ $T, N =$ ()、 $\partial F / \partial N$ $T, V =$ () (5) などと求まる。 F を表すのに () な変数は () とわかる。

ギブスの自由エネルギー G の微小変化 $\Delta G =$ () (6) これと偏微分の定義から $\partial G / \partial T$ $P, N =$ ()、 $\partial G / \partial V$ $T, N =$ ()、 $\partial G / \partial N$ $T, P =$ () (7)。自然な変数は ()。 μ と G の関係: N と G は比例するので $G(T, P, N) \equiv$ () という形になる。よって $\partial G / \partial N$ $T, P =$ ()。これと(7)式 $\partial G / \partial N$ $T, P = \mu$ から $g = \mu$ 。つまり $G =$ () (8)。化学ポテンシャル μ とは () あたりの G のこと。

エンタルピー (熱量): $H \equiv$ ()。熱容量の測定するときなど、温度 T が変化し、 () が一定のとき、 H が自由エネルギーとなる \rightarrow () ($\Delta N = 0$)。これより $\partial H / \partial S$ $P =$ ()、 $\partial H / \partial P$ $S =$ ()。圧力一定 ($\Delta P = 0$) のとき、エンタルピー変化 $\Delta H =$ () は系が吸収した () $\Delta'Q$

6 系が温度 T のさらに大きい系 (熱浴) と熱平衡にあるとき、系がエネルギー E の状態になる確率はボルツマン因子 $\exp(-$ ()) に比例。これを用いれば各状態の ()、さらに分子の () までわかる