I

マクロ状態と
ミクロな配置の数

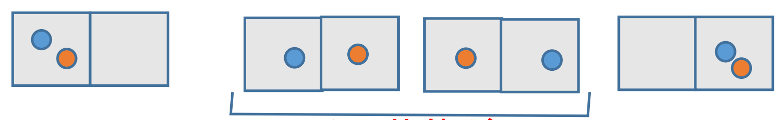
Ⅰ-1. 配置の数

状況

- 左右の同じ大きさの部屋
- マクロ：左右の密度に注目
- ミクロ：分子の配置

1. １個　全部で2通り

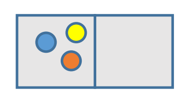
2. ２個　全部で2^2通り



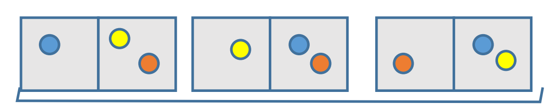
N個　全部で2^N通り

１モル＝6×10^{23}個　　全部で$2^{6\times10^{23}}$通り

3.「全部が左にある」配置の数　　１通り



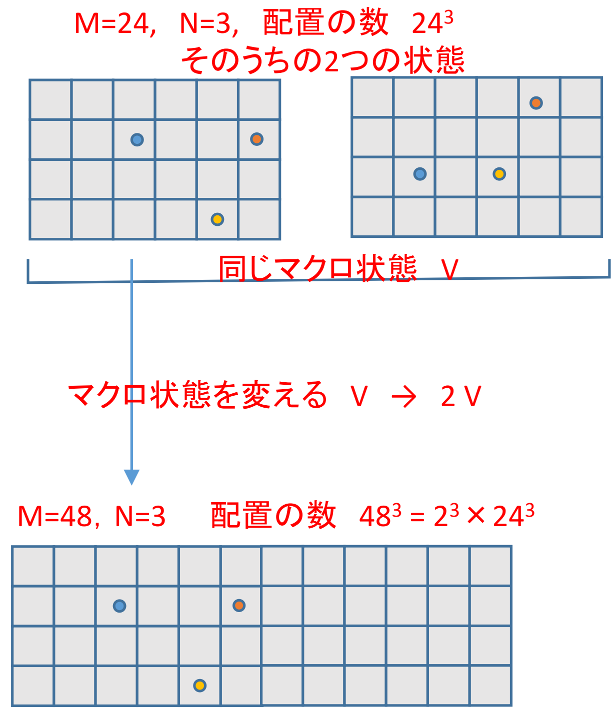
4.「１個が左, N-1個が右にある」配置の数　N 通り



I−2. 体積の増加 vs 配置数の増加

状況

- 等速で飛び回る分子のスナップ写真
- 容器内をM個の「細胞」に分割
- ミクロ状態：「どの分子がどの細胞内にいるか」



- 配置の数
  - 1個の分子： M通り
  - 2個の分子： M^2通り
  - N個の分子： M^N通り （互いに独立）
- 体積がk倍になると（細胞の体積は不変，個数がk倍）
  - N個の分子の配置の数： $(k\,M)^N = k^N \times M^N$
  - $k^N = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N = \left(\frac{V+\Delta V}{V}\right)^N = (1+\Delta V/V)^N$
- 膨張により分子の速さが変化すると，速さに関わるミクロ状態が変化するため
  - 真空への断熱膨張とする（内部エネルギーが一定 → 速さが一定）

I−3.分子の個数とマクロ状態の個数

- 状況
  - 箱を2等分し，全部でN個の分子を分けて詰める
  - 左右の温度は同じとする
  - 密度（または圧力）が異なると，異なるマクロ状態
- 推論
  - 密度は分子数に比例する.
  - （左の分子数，右の分子数）
    - (N,0), (N-1,1), (N-2,2),…,(1,N-1),(0,N)
    - 合計N+1通りの異なるマクロ状態がある.

I-4.　I- 3のミクロな配置の数

- I- 3の各マクロ状態に対するミクロな配置の数

- 左に$\left(\frac{N}{2}-n\right)$個，右に$\left(\frac{N}{2}+n\right)$の場合は既出

- 左にk個，右に$(N-k)$個の場合も全く同様

$$\frac{N!}{k!\,(N-k)!}$$

I- 5. 等重率の原理と確率的解釈

- 気体は“自然に”真空中に膨張する

- 配置の数
  - 小さな体積と大きな体積で何が違うか
  - N個の分子：配置の数は，体積がk倍になるとk^N倍

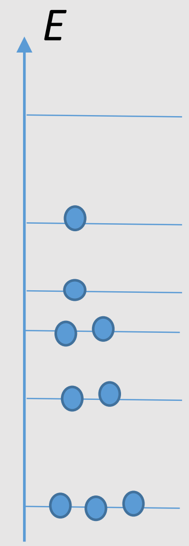
- 熱平衡
  - それ以上変化しない状態
  - どのミクロ状態も同じ確率で実現する
  - ２つのマクロ状態を比較すると，
    そのマクロ状態を実現する配置数が多いほうを目にしやすい.

- 例：真空への断熱膨張で体積が2倍．分子数が6×10^{23}個
  - 膨張した状態のほうが$2^{6\times10^{23}}$倍も目にしやすい！

ＩＩ
エネルギー準位を考慮した配置

エネルギー準位

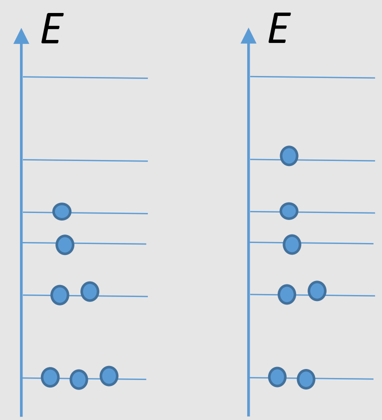
- 1個の分子のエネルギーが離散的
  - 箱（のような閉じた領域）の内部での往復運動
  - 振動，回転（往復運動の一種）
  - エネルギー準位の構造



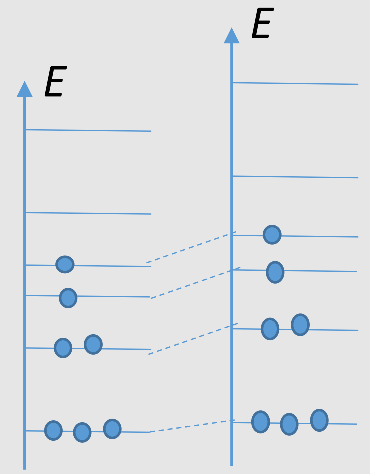
- 同じ環境にある同種の分子
  - どの分子も同じエネルギー準位構造
- エネルギー準位
  - 1個の分子のエネルギー準位を描く
  - そのエネルギー準位に何個の分子があるかを描く
  - 基底状態，励起状態

熱の流入　vs　外部からの仕事

- 熱の流入
  - 箱の壁が熱い
  - 分子が壁と衝突し増速する
  - 高いエネルギー準位の分子が増える
  - 準位構造が不変で「分布」が変わる

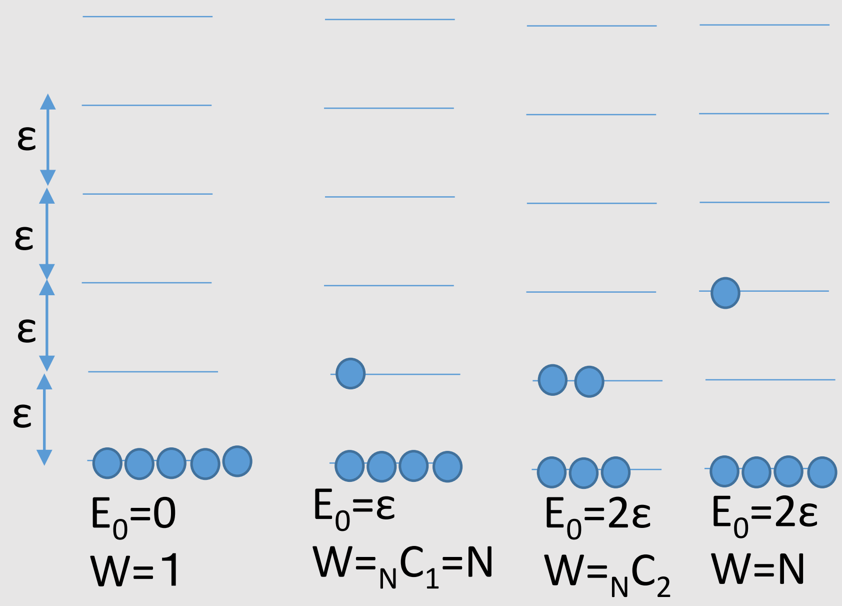


- 仕事の注入
  - ピストンを押し込む
  - 箱の１辺が短くなる
  - エネルギー準位が上昇する
  - 「分布」が変わらず準位構造が変わる



等しいエネルギー間隔のモデル　と熱流入による内部エネルギー増大

- 固体（結晶）を構成する原子
  - モデル：等しいエネルギー間隔εの構造
- 系の全エネルギーEと配置の数W
  - 最低エネルギー状態：
    - 全ての原子が基底状態
  - 次の状態：
    - 1個だけが第1励起状態
  - その次の状態：
    - ２個が第1励起状態
    - 1個が第２励起状態



ＩＩ−1-1. 全エネルギーと配置の数

- E=0
  - 全ての原子が基底状態にある
  - W(0)=1

- E=ε
  - εをもつ原子が1個，他はすべて基底状態
  - N個の原子から（εをもつ）1個を選ぶ仕方　　W(1)=N

Ⅱ−1-2. 全エネルギーと配置の数

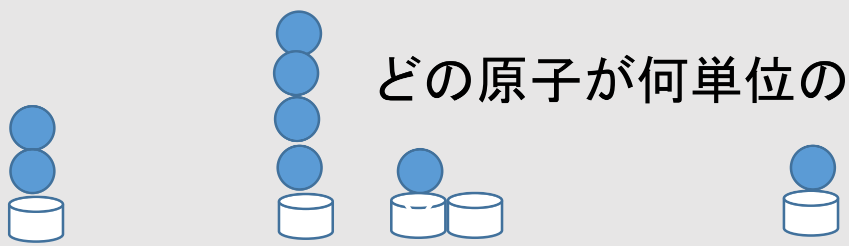
- E=2ε
  - 2ε の原子が1個　$W_1 = N$
  - εの原子が2個　$W_2 = \frac{N!}{(N-2)!2!} = \frac{N(N-1)}{2}$
  - 合計 $W(2) = W_1 + W_2 = \frac{N(N+1)}{2!}$
- E=3ε
  - 3εが1個　$W_1 = N$
  - 2εが1個＋εが1個　$W_2 = \frac{N!}{1!1!(N-2)!} = N(N-1)$
  - εが3個　$W_3 = \frac{N}{(N-3)!3!} = \frac{N(N-1)(N-2)}{3!}$
  - 合計　$W(3) = W_1 + W_2 + W_3 = \frac{N(N+1)(N+2)}{3!}$

I I −1-3　全エネルギーと配置の数

- $W(r) = \dfrac{N(N+1)(N+2)\cdots(N+r-1)}{r!} = \dfrac{(N+r-1)!}{(N-1)!r!}$

- 玉(r個，エネルギーの塊)と
  皿（N-1枚，原子)を一列に並べる
  - 皿と皿の間の玉を右側の皿に入れる
  - もう一枚別に皿を用意し，右端に来た玉を入れる

どの原子が何単位のエネルギーをもつか



原子の数-1枚の皿と　総単位数のエネルギーの玉を用意して並べる

ⅠⅠ−2-1　内部エネルギー変化と配置の数の変化

- $W(r) = \frac{(N+r-1)!}{(N-1)!r!}$　　$E = r\varepsilon \to E' = (r+q)\varepsilon$
- $\frac{W(r+q)}{W(r)} = \frac{(N+r+q-1)!}{(N-1)!(r+q)!} \times \frac{(N-1)!r!}{(N+r-1)!}$

$$= \frac{(N+r+q-1)(N+r+q-2)\cdots(N+r)}{(r+q)(r+q-1)\cdots(r+1)}$$

題意より　$N = r = 10^{20}$,

配置の数の増加は

(1)　q=1: $\frac{W(r+1)}{W(r)} = \frac{N+r}{r+1} = \frac{N+N}{N+1} \sim 2$倍

(2)　q=2: $\frac{W(r+2)}{W(r)} = \frac{(N+r+1)(N+r)}{(r+2)(r+1)} \sim \frac{(2N)^2}{N^2} = 4$倍

(3)　q=3: $\frac{W(r+3)}{W(r)} = \frac{(N+r+2)(N+r+1)(N+r)}{(r+3)(r+2)(r+1)} \sim \frac{(2N)^3}{N^3} = 8$倍

ⅠⅠ−2-2　内部エネルギー増加と配置の数の増加

- $\frac{W(r+q)}{W(r)}=\frac{(N+r+q-1)!}{(N-1)!(r+q)!}\times\frac{(N-1)!r!}{(N+r-1)!}$
  $=\frac{(N+r+q-1)(N+r+q-2)\cdots(N+r)}{(r+q)(r+q-1)\cdots(r+1)}$

- $\frac{W(r+q)}{W(r)}=\left(\frac{N+r}{r}\right)^q\frac{\left(1+\frac{q-1}{N+r}\right)\left(1+\frac{q-2}{N+r}\right)\cdots(1)}{\left(1+\frac{q}{r}\right)\left(1+\frac{q-1}{r}\right)\cdots\left(1+\frac{1}{r}\right)}$
  $\sim\left(\frac{N+r}{r}\right)^q\left\{1+\left(\frac{q}{N}\right)^2\text{のオーダー}\right\}$
  $\sim\left(\frac{N+r}{r}\right)^q=\left(1+\frac{N}{r}\right)^q\ \rightarrow 2^q(N\simeq r\text{のとき})$

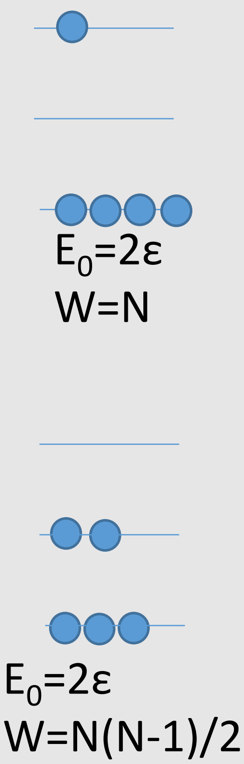
ⅠⅠ−2-3　内部エネルギーの減少と配置の数の減少

- $\frac{W(r-q)}{W(r)}$

$$\sim \left(\frac{N+r}{r}\right)^{-q} = \left(1+\frac{N}{r}\right)^{-q} \rightarrow 2^{-q} (N \simeq r\text{のとき})$$

W(r)は熱平衡状態と非平衡状態をあわせた配置の数

- 非平衡状態
  - ✓一部の原子・分子にエネルギーが集中する
- 熱平衡状態：
  - ✓どの原子・分子にも「できるだけ均等に」エネルギーが行きわたる
  - ✓配置の数が最大の分布
- 熱平衡状態は，配置の数が非常に多い
  - ✓Bの問題は，熱平衡状態と非平衡状態の全てを含めた配置の数 W (r) を求めている，しかし
    - ✓そのほとんどが熱平衡状態の配置であると想定できる
    - ✓（不正確だが）熱平衡の配置の数を求めたと思ってよい



ＩＩＩ－１　熱的な接触と配置の数の変化

- 高温の物体 A:　原子の数 $= N_A$
  - 内部エネルギー: $r_A\varepsilon \to (r_A - q)\varepsilon$
  - 配置の数の変化 : $\dfrac{W_A(r_A - q)}{W_A(r_A)} \sim \left(1+\dfrac{N_A}{r_A}\right)^{-q}$

- 低温の物体 B:　原子の数 $= N_B$,
  - 内部エネルギー: $r_B\varepsilon \to (r_B + q)\varepsilon$
  - 配置の数の変化 : $\dfrac{W_B(r_B + q)}{W_B(r_B)} \sim \left(1+\dfrac{N_B}{r_B}\right)^{q}$

- A+Bの配置の数の変化

$$\frac{W'}{W} = \frac{W_A(r_A - q)W_B(r_B + q)}{W_A(r_A)W_B(r_B)} \sim \left(1+\frac{N_A}{r_A}\right)^{-q}\left(1+\frac{N_B}{r_B}\right)^{q} = \left(\frac{1+\dfrac{N_B}{r_B}}{1+\dfrac{N_A}{r_A}}\right)^{q}$$

ⅠⅠⅠ−2　自然に起きる変化

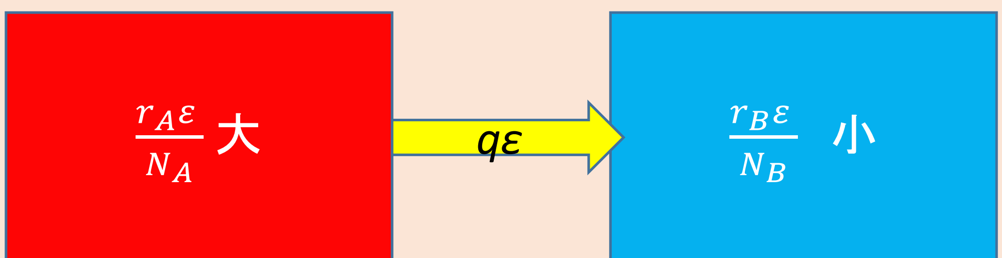
- A+Bの配置の数が増加する

$$\frac{W'}{W} \sim \left(\frac{1+\frac{N_B}{r_B}}{1+\frac{N_A}{r_A}}\right)^q > 1 \quad \therefore \quad \frac{1+\frac{N_B}{r_B}}{1+\frac{N_A}{r_A}} > 1$$

$$1+\frac{N_B}{r_B} > 1+\frac{N_A}{r_A} \quad \rightarrow \quad \frac{r_A}{N_A} > \frac{r_B}{N_B}$$

- 1原子あたりの平均エネルギー

$\frac{r\varepsilon}{N}$　が大きい物体A (高温)　から　小さい物体B　（低温）に熱が流れる



ⅠⅠⅠ−3&4
エネルギー準位構造の一般化

- 移動する熱エネルギー：　$\Delta Q = q\varepsilon$

- 熱平衡状態: $\left(1+\frac{N_B}{r_B}\right)^q \geq \left(1+\frac{N_A}{r_A}\right)^q, \left(1+\frac{N_B}{r_B}\right)^q \leq \left(1+\frac{N_A}{r_A}\right)^q$

$$\rightarrow \left(1+\frac{N_B}{r_B}\right)^q = \left(1+\frac{N_A}{r_A}\right)^q \rightarrow \log\left(1+\frac{N_B}{r_B}\right) = \log\left(1+\frac{N_A}{r_A}\right)$$

$$\frac{\Delta Q}{\log\left(1+\frac{N_B}{r_B}\right)} = \frac{\Delta Q}{\log\left(1+\frac{N_A}{r_A}\right)}$$

重要事項

- 自然に起きる変化による系の配置の数の変化

$$W = W_A \times W_B \rightarrow W' = W_A' \times W_B'$$

$$\frac{W'}{W} = \frac{W_A'}{W_A} \times \frac{W_B'}{W_B} \geq 1$$

- 対数による表現（積→和）

$$\Delta \log W \equiv \log \frac{W_A'}{W_A} = \log W_A{}' - \log W_A \, , etc.$$

$$\Delta \log W = \Delta \log W_B + \Delta \log W_A \geq 0$$

Ⅳ−1 -1気体の等温膨張による配置の数の変化（ A2参照）

- $V \rightarrow V' = V + \Delta V$

$$\frac{W'}{W} = \left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right)^N$$

$$\Delta \log W = N \log\left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right)$$

Ⅳ−1-2　理想気体の熱力学

- 等温膨張 $V \to V + \Delta V$
- 外にした仕事　$P\Delta V$
- 流入した熱　　$\Delta Q = P\Delta V$

$$\frac{\Delta Q}{\Delta \log W} = \frac{P\Delta V}{N\log\left(1+\frac{\Delta V}{V}\right)} \simeq \frac{P\Delta V}{N\frac{\Delta V}{V}} = \frac{PV}{N} = \frac{nRT}{N} = \frac{nR}{N}T$$
$$= k_B T$$

$k_B = \frac{nR}{N}$ (ボルツマン定数)

Ⅳ−1　エントロピーと配置の数

$$\frac{\Delta Q}{\Delta \log W} = k_B T$$

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = k_B \, \Delta \log W$$