

マクロな状態，マイクロな配置の数

【熱平衡状態とマクロな変数】

人間の感覚は温度 T ，圧力 P ，体積 V などの量を区別できる．これらは物体の状態を表すマクロ（巨視的）な変数である．熱平衡状態（熱の移動を含む T, P, V の変化が起きず，安定した状態）にある物体はその物体全体の T, P, V が一つの値に決まっている．熱平衡状態ではない状態では，これらの変数が物体のいろいろな部分で異なる値になっている（たとえば，左が高温で右が低温）．自然に起きる熱的な現象では，物体は必ず熱平衡状態へと近づき，いったん熱平衡状態になるとそれ以上変化が起きない．

【マクロな量とマイクロな量】

20世紀に，物質が原子や分子から成ることが実証された（古代ギリシャからそのアイデアはあった）．原子・分子は日常的な感覚では感知できないマイクロな実体である．個々の原子・分子のランダムな運動のエネルギーの平均が温度であり，原子・分子が壁に当たって及ぼす力の平均が圧力 \times 壁面積であり... というようにマクロな量はマイクロな量から導出できる．変化が起きない熱平衡状態においても，原子・分子の運動はランダムであり，マイクロな量は時間的に不規則な変動をする（平均値のまわりに揺らぐ）．非常にたくさんの原子・分子に対する平均をとると，揺らぎは見えなくなり（平均値に対する揺らぎの量の比が非常に小さくなり），マクロな量が感知される物理量として現れる．

【マイクロな状態とマクロな状態，等重率の原理，熱平衡】

マイクロな状態が異なっても（たとえば分子1と2の位置を交換しても）マクロな状態（温度や圧力）としては何も変わらない場合がある．マイクロ状態はどれも等しい確率で実現されると仮定（等重率の原理）して，「あるマクロ状態が出現する確率は，それを実現するマイクロ状態の数 $=$ マイクロな【配置の数】に比例」すると考える．

マイクロな「配置の数が少ない」マクロ状態から出発し，分子どうしの衝突や熱の出入りなどの乱雑な影響のもとで起きる時間的な変化では，徐々に「配置の数が多し」マクロ状態へと変わっていく．熱平衡状態では，配置の数が最大であり，その付近で揺らぐことはあっても，熱平衡状態から離れることはない．

【自然な変化とエントロピー増大】

カルノーエンジンの解析から分かったことは，可逆エンジン（最大効率を与える）が1サイクル運転すると「エンジンと熱源を含む世界」のエントロピーは変化しない．しかし，自然な（可逆ではない，有限の時間内に現実的に起きる）変化では「世界」のエントロピーが増大する．このことと「マイクロな配置の数」の考えを結びつけるとエントロピーに対するマイクロな理解ができあがる．

練習問題を通して，このような考え方に慣れていこう．

I: マクロ状態に関するミクロな配置 (空間的な分布=密度の分布=の場合)

- ・マクロな対象を構成する一つ一つの分子は重要性に差がない。

問題 I ではどの分子がどこにいるかは問題にせず (さらにどのような速度で運動するかも問題にせず), マクロな量としての密度がどうなるかだけに注目する。

分子のあるミクロな配置と他のミクロな配置は, まったく同等の可能性で実現する (等重率の原理)。

例: 部屋を 2 つに分けて気体分子の密度が部屋の両側でどのように異なるかを問う場合:

- ・ミクロな配置:

分子が 1 個のとき「分子が部屋の左にいる」および「右にいる」という 2 つの配置がある。

2 個(A と B)のとき「左に A,B」「左に A,右に B」「左に B,右に A」「右に A,B」という 4 つの配置がある

- ・マクロな状態:

分子が 1 個のとき「分子が左にいる」および「右にいる」という 2 つの状態がある。

分子が 2 個のとき「左に 2 個」「左右に 1 つずつ」「右に 2 個」という 3 つの状態がある。

- ・マクロな状態 (部屋全体が同じ密度, 半分だけ真空, etc) は, そのマクロ状態を実現するミクロな配置の数が多いほど実現する確率が多い。

十分長い時間たつとミクロな配置の数が多きマクロな状態に移行する。

最大の配置数をもつ状態になると, マクロな状態はそれ以上変化しない=熱平衡状態。

【問 0】基本概念の確認.

- ① 熱的な平衡状態にある物体の「マクロな状態」とは, 具体的にはどのような量で表されるか?
- ② ある「マクロな状態」を構成する「ミクロな配置」とはどのようなものか, 「原子・分子」を用いて述べよ。
- ③ 等重率の原理 (等確率の原理) とは何か?
- ④ いったん熱平衡状態になるとそれ以上の変化が起きないように見えることを, 「熱平衡状態を構成する配置の数」と「等重率の原理」をもとに説明せよ。

【問 1】 気体分子が入った容器を同じ大きさの 2 つの部分に分けるときのミクロな配置とマクロな状態について。(個々の分子がどちらの側に入ったかだけを考えることにする。分子は互いに区別することにする。)

- ① 容器内の分子が 1 個の場合の配置の数 (ミクロ状態の数) は何個?
- ② 2 個なら? ③ N 個なら? ④ 1 モルだと?
- ⑤ N 個の分子の全部が左にある配置は何個?
- ⑥ 1 個が左, 残り N-1 個が右となる配置は何個?

【問 2】 N 個の分子を含む体積 V の気体 (体積 V の容器に閉じ込められた N 個の気体分子) が, 内部エネルギーを変えずに体積 $V+\Delta V$ へ膨張する場合。(断熱的な

真空への膨張を考える: 空間的な配置だけを考えれば済むように, 内部エネルギーが変わらないとする)

- ① ミクロな配置の数は何倍になる?
- ② 体積が 2 倍になると?
- ③ 体積が V_1 から V_2 になると?

【問 3】 マクロ状態の数

<状況の説明> 容器が同じ大きさの 2 部屋に分かれ, 全部で N 個の分子を左右の部屋に分けて注入する。ただし, 左右の温度は等しく, それぞれの部屋の内部では均一に分子が分布する。

<質問> 左右の密度の組み合わせ (マクロ状態) に注目すると, 異なるマクロ状態は何個か?

【問 4】 【問 3】に対応するミクロな配置の数について.

- ① 「左の部屋に k 個, 右の部屋に $N-k$ 個」となるミクロな配置の数はどれだけか。(個々の分子がどちらの側に入ったかだけを考えることにする。分子は互いに区別することにする。)
- ② 配置の数が最大になる k の値は?

【問 5】 自然に起きる変化の例 (気体の真空中への断熱な膨張・拡散)

熱の出入りが無い真空容器の中に気体を注入すると、容器いっぱいになるのが自然な変化である。より正確に言うと、気体の真空中への断熱膨張は自然な過程

であり、反対に気体が縮んで容器が真空になる過程は不自然なのをどのように説明するか？

II: エネルギー準位に関するミクロな配置

エントロピーの定義は $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$ だから、ミクロな配置の数とエントロピーの関係を調べるには「物体へ熱が入ったとき配置の数にどんな変化が起きるか」を考察する必要がある。

ここでは、原子（分子）の位置があまり動かない固体について考えることにする。固体が熱エネルギーを得るとそのエネルギーがいろいろな原子に分配される。吸収した熱量が多いほど「エネルギーを原子に分配する仕方」が増える。熱を吸収した後の配置の数が増えることと、エントロピーが増加することが関連する。

数学的な取り扱いを簡単にするため、各原子の取り得るエネルギーが ϵ で等間隔に変わるとしよう。すなわちどの原子についても、そのエネルギーは $0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, \dots$ である。

2個の原子からなる固体 ($N = 2$) の場合、一方に $r_1\epsilon$ 他方に $r_2\epsilon$ のエネルギーが配分されているなら、全エネルギーは $E = r_1\epsilon + r_2\epsilon = r\epsilon$ と表せる。

全エネルギーが $E = 0$ なら $r = 0$ ($r_1 = r_2 = 0$) という場合しかありえない。すなわち、配置の数は $W = 1$ である。しかし、 $E = 3\epsilon$ なら (r_1, r_2) が $(0, 3), (1, 2), (2, 1), (3, 0)$ となり配置の数は $W = 4$ となる。

原子の数 N と r が膨大なときの配置の数 $W(r)$ を調べるのがテーマである。

[問 1] 内部エネルギーが $E = r\epsilon$ となるマクロ状態を実現するミクロな配置の数 $W(r)$ を計算せよ。

- ① $r = 0, 1, 2, 3$ について。
- ② 一般の r について。

[問 2] [問 1] の固体で、 N と r が非常に大きく、内部エネルギーの増加が小さいときの、配置の数の変化。

<状況の説明> $N = 10^{20}$ 個の原子からなる固体の内部エネルギーが $E = r\epsilon$, $r = 10^{20}$ であるという。この固体が外部からエネルギー $q\epsilon$ をもらい、内部エネルギーが $E' = r\epsilon + q\epsilon$ となった。

<質問> E から E' にマクロ状態が変化したことによる

ミクロな配置の数の変化 $\left(\frac{W(r+q)}{W(r)}\right)$ を計算せよ。

- ① $q = 1, 2, 3$ について。
- ② N と r が q より非常に大きいとき ($N \neq r$ でもよい) の変化の概略値。

ただし、 N の具体的な値を代入する必要は無く非常に大きいことを留意して近似的に計算を行う。

[問 3] 内部エネルギーが減少するときの配置の数の変化。

上問では内部エネルギーが増加したが、逆に $q = 1, 2, 3$ のエネルギーを失うとミクロな配置の数はどのように変化するか？

(注意) $W(r)$ は、内部エネルギーが $E = \epsilon r$ となる配置の数である。エネルギーがどの原子にどれだけ分配されているかは問わない。内部エネルギーがひとつの原子だけに集中する場合もあれば、多数の原子に均等に分配される場合もあり、それらすべての場合の数が $W(r)$ である。これらの場合には熱平衡状態が含まれている。熱平衡状態は他の状態にくらべて極端にその配置の数が多い。 $W(r)$ は内部エネルギーが $E = \epsilon r$ 熱平衡状態の場合の数を近似的に求めたものと考えてよいだろう。

III: 自然におこる現象と配置の数の変化、熱平衡状態

2物体に温度差があると、温度が高い物体から熱エネルギーが流出して温度の低い物体に流入する。エネルギーを失った高温の物体ではミクロな配置の数が減少し、エネルギーを得た低温の物体では配置の数が増大する。実

は、両方の物体を合わせてみるとマイクロな配置の数は増加するのである。一方で、両方の物体の温度が等しい（2つの物体が熱平衡にある）状態では、全体の配置の数が最大となっている。すなわち熱がどちらの方向に流れても全体の配置の数が減少する。

2物体が完全に独立で互いに影響がないなら、2物体の全体のマイクロな配置の数は、各物体の配置の数の積である（独立事象の積事象）。たとえば、物体Aが2つの状態をとり、物体Bが3つの状態をとるなら、全体では6通り。Aの現在のマクロ状態を実現するマイクロの配置の数が W_A 、Bでは W_B であるとする： $W_A \times W_B$ 。

2物体が熱平衡になるにはエネルギーの授受があるから、「完全に独立で互いに影響がない」とはいかない。しかし、十分にゆっくと時間をかけて熱平衡になるならば、互いの影響がほとんど無視できると考えることができるので、独立事象の積事象として近似的にとりあつかえる。

微小なエネルギーが一方から流出しそれが他方に入るときに全体としてマイクロな配置の数が増えるなら、それは自然に起きる変化である。エネルギー移動の前後で配置の数を比較すると

$$W = W_A \times W_B < W' = W'_A \times W'_B$$

となっている。

物体を2つの部分AとBからなるとき、体積なら $V = V_A + V_B$ 、内部エネルギーなら $E = E_A + E_B$ のようになる。この状況を体積や内部エネルギーは加算的であるという。一方、平衡状態なら圧力は $P = P_A + P_B$ 、温度は $T = T_A + T_B$ であり加算的ではない。これらを前提にして、配置の数をみると $W = W_A \times W_B$ となっていずれの場合にも属さない。しかし、対数をとると $\log W = \log(W_A \times W_B) = \log W_A + \log W_B$ となって加算的な量になる。

【問 1】 2つの物体間に熱が流れるとき、全体の配置の数の変化。

<状況の説明> 2つの固体AとBは各々が別個に熱平衡状態にあるとする。また【問 II-2】と同じように、固体AとBが同じ準位構造(等間隔の ϵ)を持ち、固体内の原子の総数と内部エネルギーがそれぞれ $(N_A, r_A \epsilon)$ と $(N_B, r_B \epsilon)$ であるとする。固体AとBは互いに「ほとんど」独立（エネルギーの出入りが僅かにある）で、接触があってもそれぞれの熱平衡状態は変わらない。

それぞれの固体の熱平衡状態を実現する配置の数の概略値は、【問 II-2】の $W(r)$ で計算する。

<質問> 両方の固体が熱的に接触し、AからBにエネルギー $q\epsilon$ が入ったとき、その前後で全体のマイクロな配置の数を比較すると何倍に増えたか。

IV. エントロピーと配置の数 W の関係

【問 1】 理想気体の等温膨張における配置の数の増加を用いて、 $\frac{\Delta Q}{\Delta \log W} \simeq kT$ を導く。

① 粒子数 N の理想気体が等温で膨張し $V \rightarrow V + \Delta V$ となったとき、マイクロな配置の数が $W \rightarrow W'$ になるとする。 $\Delta \log W$ を V 、 ΔV 、 N を用いてあらわせ。（問 I-2 を参照）

② ①の結果を用いて $\frac{\Delta Q}{\Delta \log W} \simeq kT$ を導け。

【ヒント】：等温過程だから $\Delta Q = P\Delta V$ 。 $\frac{\Delta V}{V} \ll 1$ として $|x| \ll 1 \rightarrow \log(1+x) \simeq x$ を用いる。

【問 2】 自然に起きる変化を表す配置の数の不等式

前問が自然に起きる変化のときはどんな関係（不等式）が得られる？

【問 3】 熱平衡状態を表す配置の数の等式。

熱平衡が成り立つことを「A→BにもB→Aにも同じように熱が流れる」と読み替え、【問 2】の固体について熱平衡の条件式を書け。

【問 4】 Aにおける配置の数の対数をとった量の変化

$$\Delta \log W_A = \log W'_A - \log W_A$$

およびBについての同様の量を用いて、自然に起こる変化（熱平衡状態も含む）を表す式を書け。

③ 理想気体の等温膨張について熱力学で学んだエントロピー変化 ΔS を $\Delta \log W$ で表すと、 $\Delta S = k \Delta \log W$ となることを確認せよ。 k は気体定数 R を1モルの粒子数で割った値（ボルツマン定数）である。

解答

I

[問 0]

- ① 気体の場合は T, P, V, n (モル数あるいは $N \sim 6 \times 10^{23} n$ で与えられる分子数). V, N を組み合わせて密度 ρ もマクロな状態を表す量となっている.
- ② 我々の日常的な感覚で弁別できるのがマクロな状態 (気体ならば, たとえば T, P, V が決まった状態) である. 物体 (たとえば気体) 中の個々の分子についてひとつずつその状態 (位置, 速度) を指定すると, ミクロな状態が決まる. ある特定のマクロな状態を構成するミクロな状態を配置と呼ぶ.
- ③ あるマクロ状態を構成するミクロな状態はどれも同じ確率で出現する, という仮定.
- ④ 熱平衡状態というマクロな状態を構成する配置の数は, 分子の数の増加とともに天文学的な数字になる. 熱平衡ではない状態と比べると, その配置の数は桁違いに大きい. どのミクロ状態も同じで出現するという等重率の原理に従うとすると, 熱平衡状態が最大の確率で出現する. 熱平衡状態に到達すると, それが最大の確率で出続ける.

[問 1]

- ① 唯一の分子が「左にある」および「右にある」の 2 通り. 答: 2 個
- ② 分子 A について 2 通り, 分子 B について 2 通り, 両者が独立な事象だから $2 \times 2 = 2^2 = 4$ 通り. 答: 4 個
- ③ ②を拡張すると 答: 2^N 個
- ④ $N \approx 6.02 \times 10^{23}$ だから 答: $\approx 2^{6.02 \times 10^{23}}$ 個
- ⑤ このマクロ状態を実現するミクロ状態は唯一. 答: 1 個
- ⑥ このマクロ状態を実現するミクロ状態は, N 個の中から左に行く 1 コを選ぶ場合の数に等しい, 答え N 個

[問 2] 体積 V の箱を非常に小さな体積のセルに分割する. セルの大きさはどれも等しく全部で M 個とする. どの分子も箱の中をそれぞれ一定の速さで飛び回るとすると, 1 個の分子が 1 個のセルに滞在する時間 (=通過する時間) は, どのセルについても同じになる. 言い換えると, 1 個の分子が任意のセルに見出される確率はセルによらず等しい値となる.

[問 1]で箱を左右の部屋に分けた状況はセルの数が 2 の場合に相当する. このとき, 分子 1 個では「等確率で起きるミクロ状態」が 2 通り実現し, N 個では 2^N 通りとなった. 本問では部屋 (セル) の数が 2 から M に変更される. セルの大きさを箱の大きさが k 倍になると, セルの数も k 倍になるから, 1 個の分子がとりうる場合の数も k 倍となる. 分子が 2 個であれば, M^2 から $(kM)^2$ となり場合の数は k^2 倍, N 個であれば k^N 倍となる.

- ① 体積の増加: $V \rightarrow V + \Delta V \Rightarrow$ ミクロ状態の数の増え方: $\left(\frac{V + \Delta V}{V}\right)^N = \left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right)^N$ 倍
- ② 体積が倍になると, 2^N 倍.
- ③ 体積が $V_1 \rightarrow V_2$ なら $\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$ 倍になる.

問題文に「内部エネルギーを変えずに」とあるのは, 分子の平均速度が変わるとミクロ状態の数のうち速度に依存する部分が増えるため, その状況を避けたかったから. すでに論じたとおり, 配置の数が多いマクロ状態に向かって自然な変化が起きる. この間で, 体積が大きくなると配置の数が大きくなることが示されたが, 気体の体積がどんな場合にも自然に大きくなるわけではない. たとえば気体の冷やし内部エネルギーを減らすと膨張しにくくなる.

[問 3] 左右の密度は (左右が同じ体積とするので) それぞれの部分に含まれる分子数に比例する. 1 つのマクロ

状態を(左の個数, 右の個数)と表すと, $(0, N), (1, N-1), (2, N-2), \dots, (N-1, 1), (N, 0)$ の計 $N+1$ 個ですべての場合をつくす.

答: $N+1$ 個

[問 4] 1 個の分子について, 左に行くか, 右に行くかの 2 通り. N 個なら 2^N 通りの場合があり, その内訳は「全てが右」, 「1 個が左で $N-1$ 個が右」, 「2 個が左で $N-2$ 個が右」, etc. 「全てが右に行くミクロな場合の数は 1」, 「1 個だけ左に行く場合の数は N 」, 「2 個だけ左に行く場合の数は $N \times (N-1) \div 2$ (N 個のうちから 1 個を選ぶ場合の数が N 通り, 取り出した 1 個を除外して残り $N-1$ 個から 1 個を選ぶ場合の数が $N-1$ 通り. この 2 つの事象は独立だから場合の数の積 $N \times (N-1)$ を得る. 左に入った 2 個が後・先の順を変えて現れた場合も計上してしまったので, 「どれが左に入っているか」だけに注目するときには $2! = 2$ 倍になっていることを補正する: $\div 2$ 」, etc. 一般的には「箱を 2 個用意して, 異なる N 個から k 個を選んで一方の箱へいれ, 残りを他の箱に入れる場合の数」は...

答:

$$\textcircled{1} \quad N \times (N-1) \times (N-2) \times \dots \times (N-k+1) \div k! = \frac{N!}{(N-k)!k!},$$

$$\textcircled{2} \quad k = \frac{N}{2} \text{ で最大となる}$$

(N は十分に大きい数だから, N が奇数ならとなりの偶数を用いて論じても状況に影響しない)

[問 5] 断熱で真空中に膨張するとき気体の内部エネルギーは変わらず, 分子の速さが変化しない. このとき, 体積が小さい状態よりも, 膨張して体積が大きい状態のほうがミクロな配置の数が大きい. したがって膨張する過程のほうが目にする機会が (圧倒的に) 多く, 自然な現象として認識される.

II

[問 1]

① $W(0) = 1$ は自明.

$$\bullet \quad W(1) = N$$

ϵ のエネルギー N 個の原子のどれか一つに与える場合の数である.

$$\bullet \quad W(2) = N + \frac{N \times (N-1)}{2} = \frac{1}{2} N \times (N+1)$$

中辺の第一項は 2ϵ のエネルギーを N 個の原子のどれか一つに渡す場合の, また第二項は 2 つの原子に ϵ ずつ渡す場合の数である.

$$\bullet \quad W(3) = N + N \times (N-1) + \frac{N \times (N-1) \times (N-2)}{3!} = \frac{1}{6} N \times (N+1) \times (N+2)$$

中辺の第一項は 3ϵ のエネルギーを N 個の原子のどれか一つに渡す場合の, また第二項は 2 つの原子に 2ϵ と ϵ を渡す場合 (エネルギーの値が異なるので 2 個の原子は等価でなくなり $1/2$ の因子がつかない). 最後の項が 3 個の原子に ϵ ずつ渡す場合の数である. 第二項は「 N 個がすべて区別できるなら $N!$ の並び方があるが, $(N-2)$ 個の組は内部の並び替え ($(N-2)!$ 通り) に意味がないから $N!/(N-2)! = N(N-1)$ と考えてもよい.

② $W(3)$ の式から $W(r) = \frac{1}{r!} N(N+1)(N+2) \dots (N+r-1) = \frac{(N+r-1)!}{r!(N-1)!}$ が予測され, 実際そのとおりになる.

N 個の箱 (原子) に全部で r 個の玉 (ϵ) 入れる仕方を数える方法: $N-1$ 個の箱と r 個の玉を 1 列に並べ, となりあう箱の間の玉を (0 個の場合も含めて) 左の箱に入れるとする. 列の左端が玉のとき, それら

を残りの1箱に入れる。列の右端が玉のときはそれらを隣の箱に入れる。こうして、問題の条件の場合の数は、白 r 個と黒 $N-1$ 個の石を並べるときの相異なるパターンの数に一致する。全部で $r+N-1$ 個の異なる石を並べる場合の数は $(N+r-1)!$ あるが、黒の中での取り替え $(N-1)!$ 、白の中での取り替え $r!$ はパターンを変えないので、その分を余計に勘定してのだから割ると $\frac{(N+r-1)!}{r!(N-1)!}$ となる。

$$\text{[問 2]} \quad \frac{W(r+q)}{W(r)} = \frac{(N+r+q-1)!}{(r+q)!(N-1)!} \div \frac{(N+r-1)!}{r!(N-1)!} = \frac{(N+r+q-1)(N+r+q-2)\cdots(N+r)}{(r+q)(r+q-1)\cdots(r+1)}$$

$$\text{① } N=r \text{ を代入すると: } \frac{W(r+q)}{W(r)} = \frac{(2N+q-1)(2N+q-2)\cdots(2N)}{(N+q)(N+q-1)\cdots(N+1)} = \frac{\left(2+\frac{q-1}{N}\right)\left(2+\frac{q-2}{N}\right)\cdots(2)}{\left(1+\frac{q}{N}\right)\left(1+\frac{q-1}{N}\right)\cdots\left(1+\frac{1}{N}\right)} \simeq 2^q, \text{ ただし } \frac{q}{N} \ll 1 \text{ より } \left(1+\frac{q}{N}\right) \simeq 1$$

$$\text{を用いた. } \frac{W(r+1)}{W(r)} \simeq 2, \frac{W(r+2)}{W(r)} \simeq 4, \frac{W(r+3)}{W(r)} \simeq 2^3 = 8$$

$$\text{② } \frac{W(r+q)}{W(r)} = \frac{(N+r+q-1)(N+r+q-2)\cdots(N+r)}{(r+q)(r+q-1)\cdots(r+1)} = \left(\frac{N+r}{r}\right)^q \times \frac{\left(1+\frac{q-1}{N+r}\right)\left(1+\frac{q-2}{N+r}\right)\cdots(1)}{\left(1+\frac{q}{r}\right)\left(1+\frac{q-1}{r}\right)\cdots\left(1+\frac{1}{r}\right)} \simeq \left(\frac{N+r}{r}\right)^q = \left(1+\frac{N}{r}\right)^q$$

[問 3]

$$\frac{W(r-q)}{W(r)} = \frac{(N+r-q-1)!}{(r-q)!(N-1)!} \div \frac{(N+r-1)!}{r!(N-1)!} = \frac{r(r-1)(r-2)\cdots(r-q+1)}{(N+r-1)(N+r-2)\cdots(N+r-q)} = \frac{r^q \left(1-\frac{1}{N}\right)\left(1-\frac{2}{N}\right)\cdots\left(1-\frac{q-1}{N}\right)}{(N+r)^q \left(1-\frac{1}{N+r}\right)\left(1-\frac{2}{N+r}\right)\cdots\left(1-\frac{q}{N+r}\right)} \simeq \left(\frac{r}{N+r}\right)^q = \left(1+\frac{N}{r}\right)^{-q}$$

III

[問 1] $(N_A, r_A \varepsilon) \rightarrow (N_A, (r_A - r) \varepsilon)$ および $(N_B, r_B \varepsilon) \rightarrow (N_B, (r_B + r) \varepsilon)$ が起きた。A ではマイクロ状態の数が減り、B では増えた。それぞれ $\frac{W_A(r_A - q)}{W_A(r_A)} \simeq \left(1 + \frac{N_A}{r_A}\right)^{-q}$, $\frac{W_B(r_B + q)}{W_B(r_B)} \simeq \left(1 + \frac{N_B}{r_B}\right)^{+q}$ 倍に変化する。各物体が互いにほぼ独立なら、全

体としては $\frac{W_A(r_A - q)}{W_A(r_A)} \times \frac{W_B(r_B + q)}{W_B(r_B)} \simeq \left(1 + \frac{N_A}{r_A}\right)^{-q} \left(1 + \frac{N_B}{r_B}\right)^{+q}$ 倍になる。

[問 2]

自然に起きる変化では全体のマイクロな状態の数が増加する。 $\frac{W_A(r_A - q)}{W_A(r_A)} \times \frac{W_B(r_B + q)}{W_B(r_B)} \simeq \left(1 + \frac{N_A}{r_A}\right)^{-q} \left(1 + \frac{N_B}{r_B}\right)^{+q} > 1$

(注) $\left(1 + \frac{N_B}{r_B}\right) > \left(1 + \frac{N_A}{r_A}\right)$, したがって $\frac{N_B}{r_B} > \frac{N_A}{r_A}$, これを $\frac{r_A}{N_A} > \frac{r_B}{N_B}$ と書き換えると「1原子あたりの平均エネルギーが大きいほう (A) から小さいほう (B) に熱が流れる」のが自然に起きる現象ということになる。

[問 3]

熱平衡まで含め (等号), 熱の移動が $A \rightarrow B$ のとき $\left(1 + \frac{N_B}{r_B}\right)^q \geq \left(1 + \frac{N_A}{r_A}\right)^q$, $B \rightarrow A$ のとき $\left(1 + \frac{N_B}{r_B}\right)^q \leq \left(1 + \frac{N_A}{r_A}\right)^q$

熱平衡状態 (2式が同時に成立) では, $\left(1 + \frac{N_B}{r_B}\right)^q = \left(1 + \frac{N_A}{r_A}\right)^q$ となる。

[問 4]

$$\frac{W_A(r_A - q)}{W_A(r_A)} \times \frac{W_B(r_B + q)}{W_B(r_B)} \geq 1$$

$$\rightarrow \log W_A(r_A - q) - \log W_A(r_A) + \log W_B(r_B + q) - \log W_B(r_B)$$

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

IV

[問 1]

①[問 I-2]より, 配置の数は $\left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right)^N$ 倍になる. したがって $\Delta \log W = \log \left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right)^N = N \log \left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right)$.

$$\textcircled{2} \frac{\Delta Q}{\Delta \log W} = \frac{\Delta Q}{\log \left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right)^N} = \frac{p \Delta V}{N \log \left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right)} \simeq \frac{p \Delta V}{N \frac{\Delta V}{V}} = \frac{pV}{N} = \frac{nRT}{N} = kT, \quad k \equiv \frac{nR}{N} = \frac{R(\text{気体定数})}{N_A(\text{アボガドロ数})}$$

③温度 T の温過程で熱の流入 ΔQ があるとエントロピーが増える: $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$ (これがエントロピーの定義であった).

そこで, ②で得た式 $\frac{\Delta Q}{\Delta \log W} = kT$ を $\frac{\Delta Q}{T} = k \Delta \log W$ と書き直すと, $\Delta S = k \Delta \log W$ の関係を得る.