

A. エントロピーの定義を $S = k \log W$ とする理由を復習する

1 モルの理想気体が

- 等温 (絶対温度 T の熱源に接触し熱源と同じ温度を保ちながら, したがって準静的に) で膨張し, 体積が $V \rightarrow V + dV$ となる.

状態方程式 $PV = RT$ を既知とする. R は気体定数.

- この変化に伴い気体がピストンにした仕事はどれだけか, 力学的な関係に注目して答えよ.
- 温度が一定のとき理想気体の内部エネルギーも一定であることを用いると, 熱源から気体が吸収した熱量 dQ はどれだけか, P と dV を用いて表せ. ヒント: 熱力学の第一法則 (熱をエネルギーの一形態と考えたエネルギー保存則).
- 熱源と気体のそれぞれについて, また, 両方合わせた系のエントロピーの変化はどれだけか. エントロピーの熱力学的な定義にもとづき答えよ.
- 体積 V を M 個の同じ大きさの細胞に分ける. 体積 V の中で 1 個の粒子が自由に飛び回り, 長時間平均するとどの細胞に居る確率も同じである (等重率の原理). ある時刻に 1 個の粒子がどの細胞にあるかというマイクロ状態に注目する.
 - 1 粒子のマイクロ状態の数 W_1 は?
 - N 個の粒子が互いに全く独立に飛び回り, またどの細胞

も粒子の大きさより十分大きく何個の粒子でも同時に収容できるとすると, N 粒子のマイクロ状態の数 W_N は?

- 体積の変化 $V \rightarrow V+dV$ によって②は何倍変化する?
- あるマクロな状態を実現するマイクロ状態の数が W のとき

$$\dot{S} = k \log W,$$

ここでボルツマン定数 $k = \frac{R}{N} (\approx 1.4 \times 10^{-23} \text{ J/K})$

によって \dot{S} という量を定義する.

- ④の結果を用い, \dot{S} の変化 $d\dot{S}$ を体積変化の割合 $\frac{dV}{V}$ と気体定数 R で表せ.
- $\frac{dV}{V} \ll 1$ という条件を使い①の結果を簡単な式で近似せよ.
- ②および③の結果をあわせさらに理想気体の式 $PV=RT$ を用いて, \dot{S} を熱力学的なエントロピー S と同一視できることを示せ.

B. 熱力学的な定義 $dS = dQ/T$ と、マイクロな視点から導入した $S = k \log W$ とを用いて、熱吸収によるマイクロ状態の数の変化を計算する. ($k \approx 1.4 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)

- ①5gの金貨が温度 $T=300\text{K}(=27^\circ\text{C})$ で 0.001Jの熱エネルギーを吸収した(温度上昇は微小なので無視する). この金貨のマイクロ状態の数はどれだけ変化する? ②100 m³の空気が同じく 300K で 0.001J の熱を吸収するとそのマイクロ状態の数はどれだけ変化する? ($e^{2.3} \approx 10$)
- 氷よりも液体のときのほうが, 水の分子は自由に回転や移動ができるのでマイクロ状態の数が増える. 温度 $T=273 \text{ K}$ ($=0^\circ\text{C}$) のまま, 氷 1kg が溶けて液体の水になるには約

$3.4 \times 10^5 \text{ J}$ の融解熱が必要である. この変化でマイクロ状態の数は何倍になるか? (式は自分で書き, 計算は電卓)

- 温度が等しい2つの物体AとBを接触させて熱エネルギーの交換を許す(. A, B および A と B 全体のマイクロ状態の数は, 仮に $A \rightarrow B$ にエネルギー $dQ (>0)$ が流れたとしたら, どのように変化するか?

C. ボルツマン分布

N 個の粒子からなり, 全エネルギーが E の孤立系 (外界とは粒子もエネルギーも交換しない系) が熱平衡状態にある. 系を構成

する1個の粒子が離散的なエネルギー値 $\epsilon_k, k = 0, 1, 2, \dots$ をとる。熱平衡状態すなわち「マイクロ状態の数が最大となる」のは、エネルギー値 ϵ_j にある粒子数 n_j が

$$n_j = A e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}}, \quad N = \sum_j n_j = A \sum_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}} \rightarrow n_j = N \frac{e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}}}{\sum_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}}}$$

となるときである。この分布をボルツマン分布と呼ぶ。どの粒子も平等だから「1個の粒子が ϵ_j のエネルギーを持つ確率 $p(\epsilon_j)$ 」に従って ϵ_j の状態に n_j が来ると考えると、

$$p(\epsilon_j) = \frac{n_j}{N} = \frac{e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}}}{\sum_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}}}, \quad p(\epsilon_j) \propto e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}}$$

となる。

この系を、ある1粒子と残り ($N-1$ 個の粒子) の系に分けて考える。1粒子と残りの系の間にはエネルギーの交換がある。1粒子のエネルギーが ϵ のとき、残りの系は $E-\epsilon$ になる。残りの系は温度 T の熱平衡状態にあるとする。(1粒子のエネルギーが $\epsilon=0$ で) 残りの系が E のとき残りの系のマイクロ状態の数を $W(E)$ 、(1粒子が ϵ で) 残りが $E-\epsilon$ のときのそれを $W(E-\epsilon)$ とする。残りの系が温度 T で(1粒子から) ϵ をもらったときの状態の変化は

$$\frac{W(E-\epsilon)}{W(E)} = e^{-\epsilon/kT}$$

である。

大きな系の内部の粒子どうしは、ランダムにエネルギーを交換している。ある1つの粒子に注目すると、あるときはエネルギーが0(全エネルギー E を残りに $N-1$ 個で分配する)、あるときは ϵ ($N-1$ 個で $E-\epsilon$ を分配)、そしてその ϵ は最大 E までの様々な値をとる。しかし、エネルギーの値によって実現する確率は異なる。

9) ボルツマン分布に従う系について

① 1個の粒子の平均エネルギーはどのような式で表されるか?

② $\epsilon_j = j \times \Delta\epsilon$ と、エネルギー準位の間隔が等間隔のとき、①の平均エネルギーはどのような値になるか。ヒント:

$$\alpha e^{-\alpha x} = -\frac{d}{dx} e^{-\alpha x}, \quad \sum_j e^{-j \times \beta \Delta\epsilon} = \sum_j \left(\frac{1}{e^{\beta \Delta\epsilon}} \right)^j = \frac{1}{1 - \left(\frac{1}{e^{\beta \Delta\epsilon}} \right)}$$

③ $\frac{\Delta\epsilon}{kT} \rightarrow 0$ の極限で②の値はどのような値になるか。

10) 前問③は $\frac{\Delta\epsilon}{kT} \ll 1$ の極限であり「高温近似」という。前問のエネルギー準位と同じ等間隔の構造のときは、平均エネルギーは次の積分で表される:

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\int_0^\infty \epsilon e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon}{\int_0^\infty e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon}$$

この値を計算し、前問③の結果と比較せよ。

11) 水の気化熱は41kJ/mol, ガソリンは33kJ/mol. アスファルトの道路にこぼした水とガソリンとでは、300Kにおいて、どちらが何倍ぐらい速く蒸発するか、次の順序で考えよ。

- 1個の分子が蒸発するに要するエネルギーを ϵ_0 とする。
- ϵ_0 より大きなエネルギーを持つ分子が蒸発する。
- 各物質の分子について ϵ_0/kT を計算する。
- ボルツマン分布を用いて ϵ_0 より大きなエネルギーを持つ分子の割合を高温近似を用いて計算する:

$$\frac{\int_{\epsilon_0}^\infty e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon}{\int_0^\infty e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon}$$

- この値が蒸発速度の比となる。

計算に用いる可能性のある数値: $e^2 \sim 7.4$, $e^3 \sim 20$, $e^4 \sim 55$, $e^5 \sim 150$, $e^6 \sim 400$, etc

1) 仕事 = 力×移動距離 = (圧力×断面積) × (体積変化÷断面積) = (PS) × (dV/S) = PdV

2) 気体のエネルギーとしては内部エネルギーだけを考察すればよい.

全体の運動が生じるときは「気体全体としての運動エネルギー」を考察する必要がある: 風が吹く, 上昇気流がある, etc.

また, 気体は容器に入っている程度の大きさなので, 体積変化があっても全体の重心位置が変化するための位置エネルギーの変化は小さく無視できる.

さらに温度が一定という条件から, 理想気体であるために内部エネルギーも一定である.

したがって, 気体に流入するエネルギー(dQ)と, 流出するエネルギー(PdV)が等しい. $dQ = PdV$

3) $T =$ 一定で準静的に熱 dQ が流入すると, エントロピーの増加は

$$dS = dQ/T$$

である ($dQ > 0$). 熱の流出では $dQ < 0$ として同じ式を用いる.

熱源からは熱 $|dQ|$ が流出したから, エントロピーは $|dQ|/T$ だけ減少: $dS_{\text{熱源}} = -\frac{|dQ|}{T}$

気体では同量の熱が流入したから, $|dQ|/T$ だけ増加: $dS_{\text{気体}} = \frac{|dQ|}{T}$

全体のエントロピーは変わらない: $dS_{\text{全体}} = dS_{\text{熱源}} + dS_{\text{気体}} = -\frac{|dQ|}{T} + \frac{|dQ|}{T} = 0$

準静的, すなわち, ほとんど熱平衡状態を保ちながら変化するときだけ, エントロピーを変えずに熱の移動が起きる.

現実の系では準静的な変化は起きず, 熱の移動により全系のエントロピーは必ず増大する.

4) ① $W_1 = M$ ② $W_N = M^N$

③ $V + dV$ のときの細胞の数を $M + dM$ とすると状態の数は $W'_N = (M + dM)^N$ である. 体積変化により生ずる状態の数の変化を比で表すと

$$\frac{W'_N}{W_N} = \frac{(M + dM)^N}{M^N} = \left(1 + \frac{dM}{M}\right)^N = \left(1 + \frac{dV}{V}\right)^N$$

最後の等号は, 細胞の大きさが一定であり $\frac{V}{M} = \frac{V+dV}{M+dM}$ となることを用いた.

5) ① $d\tilde{S} = k \log W' - k \log W = k \log \frac{W'}{W} = k \log \left(1 + \frac{dV}{V}\right) = kN \log \left(1 + \frac{dV}{V}\right) = R \log \left(1 + \frac{dV}{V}\right)$

② $d\tilde{S} = R \log \left(1 + \frac{dV}{V}\right) \approx R \frac{dV}{V}$

③ 2) と 3) を合わせ, $PV=RT$ (あるいは $P/T=R/V$) により変形すると

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{PdV}{T} = \frac{RdV}{V}$$

となり②の結論である $d\tilde{S} = R \frac{dV}{V}$ と同じ式を得る.

6) ①②

熱を吸収する前のマイクロ状態の数を W とし, 吸収した後の数を W' とすると,

$$dS = S' - S = k \log W' - k \log W = k \log \frac{W'}{W} \quad \text{より} \quad \frac{W'}{W} = e^{\frac{dS}{k}}$$

さらに $dS = \frac{dQ}{T}$ より

$$\frac{W'}{W} = e^{\frac{dQ}{kT}}$$

ここで

$$\frac{dQ}{kT} \approx \frac{0.001 J}{1.4 \times 10^{-23} \frac{J}{K} \times 300 K} \approx 2.4 \times 10^{17}, \quad e^{2.3} \approx 10 \quad \text{を用いると} \quad \frac{W'}{W} = e^{\frac{dQ}{kT}} \approx 10^{10^{17}}$$

を得る. 熱の吸収によるマイクロ状態の数の増加 (比) は, 物質の個性には依存せず, 温度と熱量だけで決まることに注意せよ.

7)

$$\frac{W'}{W} = e^{\frac{dQ}{kT}} = e^{\frac{3.4 \times 10^5 J}{1.4 \times 10^{-23} \frac{J}{K} \times 273 K}} = e^{8.9 \times 10^{25}} = 10^{4 \times 10^{25}}$$

8) A は dQ を失い ($-dQ$ を得て) でマイクロ状態の数が $W_A \rightarrow W_A'$ に変化するとき

$$\frac{W_A'}{W_A} = e^{-\frac{dQ}{kT}}$$

一方 B は dQ を得るので

$$\frac{W_B'}{W_B} = e^{\frac{dQ}{kT}}$$

全体のマイクロ状態の数の変化は

$$\frac{W_A' \times W_B'}{W_A \times W_B} = e^{-\frac{dQ}{kT}} e^{\frac{dQ}{kT}} = e^{-\frac{dQ}{kT} + \frac{dQ}{kT}} = e^0 = 1$$

となり, 変化がない.

熱の流れの向きを逆転させても結論は変わらない. 結局, 熱の移動によってマイクロ状態の数は変化せず, 自発的な熱の移動は起こらない. すなわち A と B は熱平衡状態にある.

9) ① エネルギーの平均値は $\langle \varepsilon \rangle = \sum_j \varepsilon_j p(\varepsilon) = \frac{\sum_j \varepsilon_j e^{-\beta \varepsilon_j}}{\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}}$

② $\frac{1}{kT} = \beta$ とおくと,

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \frac{\sum_j \varepsilon_j e^{-\beta \varepsilon_j}}{\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}} = -\frac{d}{d\beta} \frac{\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}}{\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}} = -\frac{d}{d\beta} \left\{ \frac{1}{1 - \left(\frac{1}{e^{\beta \Delta \varepsilon}} \right)} \right\} \\ &= -\frac{d}{d\beta} \left\{ \frac{e^{\beta \Delta \varepsilon}}{e^{\beta \Delta \varepsilon} - 1} \right\} = -\frac{-e^{\beta \Delta \varepsilon} \Delta \varepsilon}{(e^{\beta \Delta \varepsilon} - 1)^2} = \frac{e^{\beta \Delta \varepsilon} \Delta \varepsilon}{(e^{\beta \Delta \varepsilon} - 1)^2} \times \frac{(e^{\beta \Delta \varepsilon} - 1)}{e^{\beta \Delta \varepsilon}} \\ &= \frac{\Delta \varepsilon}{e^{\beta \Delta \varepsilon} - 1} = \frac{\Delta \varepsilon}{e^{\frac{\Delta \varepsilon}{kT}} - 1} = kT \times \frac{\frac{\Delta \varepsilon}{kT}}{e^{\frac{\Delta \varepsilon}{kT}} - 1} \end{aligned}$$

③ $\langle \varepsilon \rangle = kT \times \frac{\frac{\Delta \varepsilon}{kT}}{e^{\frac{\Delta \varepsilon}{kT}} - 1} \rightarrow \left(\frac{\Delta \varepsilon}{kT} \rightarrow 0 \right) \rightarrow kT$

10)

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon = kT \int_0^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) = kT \int_0^{\infty} e^{-x} dx = kT, \quad \because \int_0^{\infty} e^{-x} dx = [-e^{-x}]_0^{\infty} = 1$$

$$\int_0^{\infty} \epsilon e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon = (kT)^2 \int_0^{\infty} \left(\frac{\epsilon}{kT}\right) e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) = (kT)^2 \int_0^{\infty} x e^{-x} dx = (kT)^2, \quad \because \int_0^{\infty} x e^{-x} dx = [x \times (-e^{-x})]_0^{\infty} - \left\{ -\int_0^{\infty} e^{-x} dx \right\} = 1$$

よって

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\int_0^{\infty} \epsilon e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon} = \frac{(kT)^2}{kT} = kT$$

となり、前問③の結果を再現できた。

$$10) \quad \text{水} : \frac{\epsilon_0}{kT} = \frac{41kJ}{RT} = \frac{41 \times 10^3}{8.3 \times 300} \approx \frac{41}{2.5} \approx 16 \quad \text{ガソリン} : \frac{\epsilon_0}{kT} = \frac{33kJ}{RT} = \frac{33 \times 10^3}{8.3 \times 300} \approx \frac{33}{2.5} \approx 13$$

ϵ_0 より高いエネルギーを持つものの割合（高温近似）を表す式

$$\int_{\epsilon_0}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon = kT \int_{x=\frac{\epsilon_0}{kT}}^{\infty} e^{-x} dx = kT [-e^{-x}]_{\frac{\epsilon_0}{kT}}^{\infty} = kT \times e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}, \quad \int_0^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon = kT$$

となるから、

$$\frac{\int_{\epsilon_0}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon} = e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}$$

したがって

$$\frac{\text{ガソリンの } e^{-\epsilon_0/kT}}{\text{水の } e^{-\epsilon_0/kT}} = \frac{e^{-13}}{e^{-16}} = e^3 \sim 20$$

となるので、ガソリンの蒸発は20倍ぐらい速いと見積もられる。