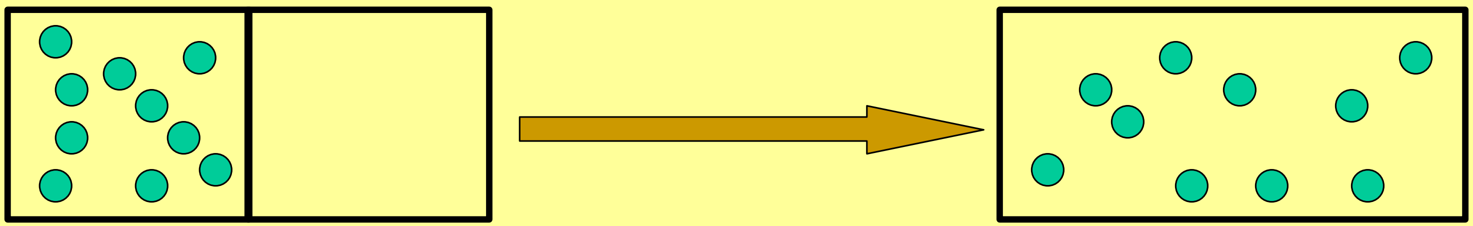
熱力学 (5)

8. 6.　統計力学の初歩

工学院大学の学生のみ利用可 :印刷不可 :再配布不可 (C)加藤潔 2001

エントロピー :ミクロ

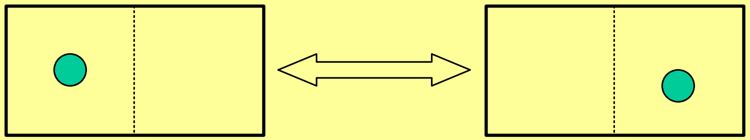
- 自由拡散
- 不可逆変化と考えた
  この不可逆性を分子の運動から考える



気体　真空　　　　　　　　気体

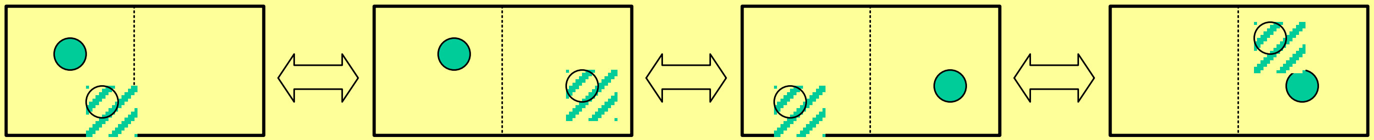
工学院大学の学生のみ利用可 :印刷不可 :再配布不可　(C)加藤潔 2001

1個の分子



1／2の確率で始状態にある

2個の分子



1／4の確率で始状態にある

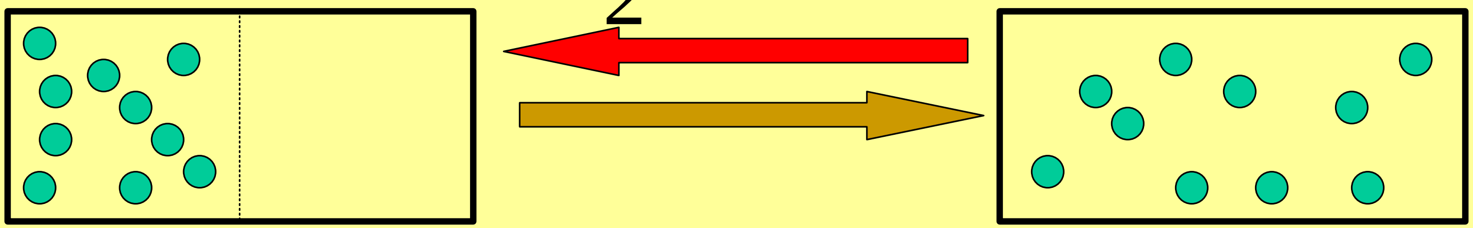
工学院大学の学生のみ利用可 :印刷不可 :再配布不可 (C)加藤潔 2001

エントロピー：ミクロ

- 気体：多数の分子： 1モル＝ 10^{23} 個

事実上不可能… 「不可逆変化」の解釈

$\frac{1}{2^N}$ の確率



気体　真空　　　　　　　　　　　気体

工学院大学の学生のみ利用可：印刷不可：再配布不可　(C)加藤潔 2001

状態の数

状態数 :積の法則

$X = A + B$

Aは a とおり

Bは b とおり

→ Xは ab とおり

$$\boxed{W = W_A W_B}$$

朝食 :ごはん　パン
昼食 :A定食　カレー　ラーメン

ごはん, A定食
パン, A定食
ごはん, カレー
パン, カレー
ごはん, ラーメン
パン, ラーメン

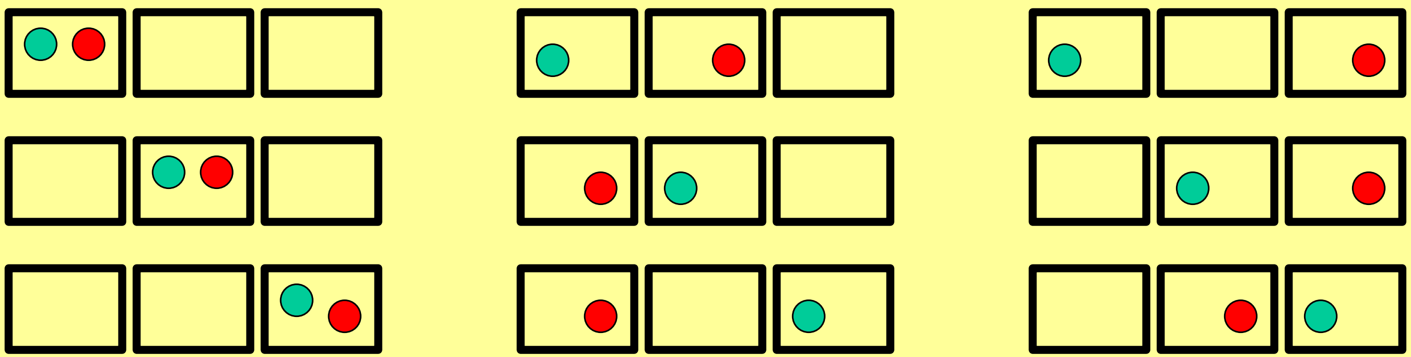
$$2 \times 3 = 6$$

工学院大学の学生のみ利用可 :印刷不可 :再配布不可　(C)加藤潔 2001

状態の数

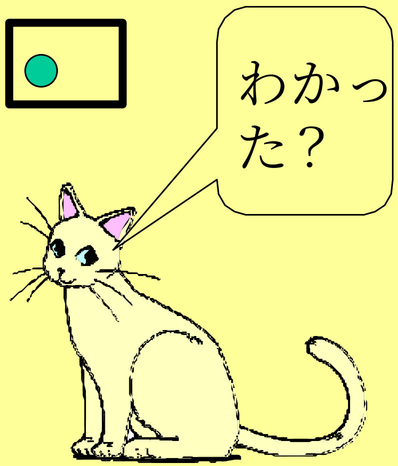
例）3つの部屋，2人

$3^2 = 9$　とおり



→ Nの部屋, K人

$\boxed{N^K}$　とおり



工学院大学の学生のみ利用可 :印刷不可 :再配布不可　(C)加藤潔 2001

エントロピー：ミクロ

- W＝微視的状態の数
- 1モルの気体が体積Vのなかにあるときの W　（→p.139-140, 図８．２２）

$$\mathbf{W} = \mathbf{N}^{\mathbf{K}} = (\mathbf{V} / \mathbf{v}_0)^{\mathbf{N_A}}$$

$$\mathbf{k_B} = \frac{\mathbf{R}}{\mathbf{N_A}}$$

$$\mathbf{k_B} \log \mathbf{W} = \mathbf{R}(\log \mathbf{V} - \log \mathbf{v}_0)$$

工学院大学の学生のみ利用可：印刷不可：再配布不可　(C)加藤潔 2001

エントロピー：ミクロ

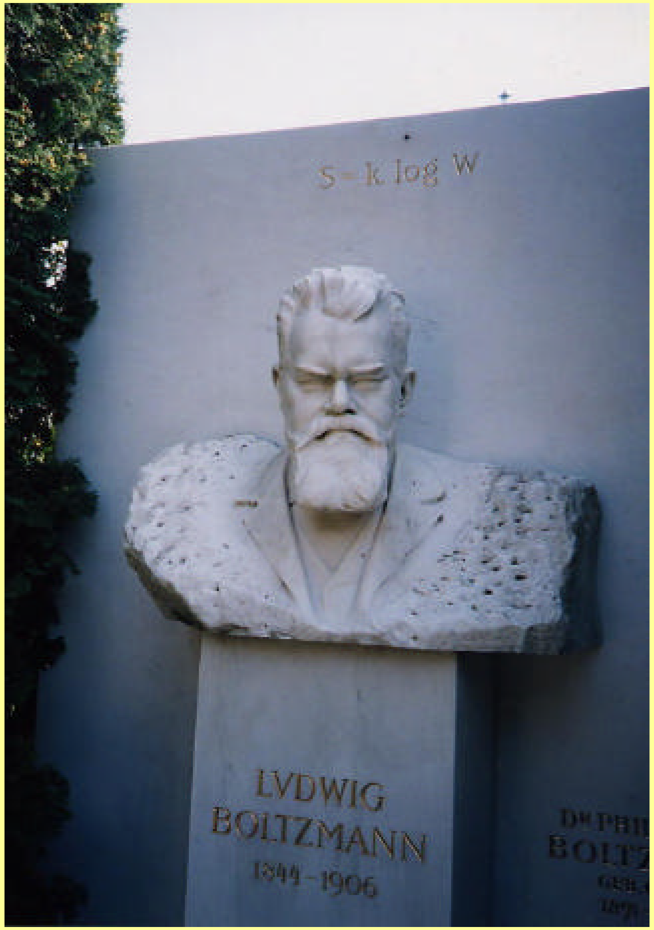
- 体積V_BとV_Aで差をとる

$$\mathbf{k_B}\log\mathbf{W_B} - \mathbf{k_B}\log\mathbf{W_A} = \mathbf{R}(\log\mathbf{V_B} - \log\mathbf{V_A})$$

- マクロなエントロピーSと同じものであることがわかる（ボルツマン）

$$\mathbf{S} = \mathbf{k_B}\log\mathbf{W}$$

工学院大学の学生のみ利用可 .印刷不可 .再配布不可　(C)加藤潔 2001



ウイーンにて： 岡村浩先生撮影

工学院大学の学生のみ利用可 :印刷不可 :再配布不可 (C)加藤潔 2001

8. 6. 2温度とカノニカル分布

ミクロなエントロピーの定義からの帰結
（この考え方が正しいことの自己点検）

- エントロピーの相加性

$$\mathbf{W} = \mathbf{W_A W_B}$$

- 温度の理解
  平衡な2つの部分は温度が同じ
  温度が増えるとエネルギーも増える
- カノニカル分布 （→ 次へ）

工学院大学の学生のみ利用可 :印刷不可 :再配布不可 (C)加藤潔 2001

カノニカル分布

- 「小さな」系のエネルギー分布

部分系がエネルギー
Eを持つ確率

$$\boxed{e^{-\frac{E}{k_B T}}}$$

工学院大学の学生のみ利用可：印刷不可：再配布不可　(C)加藤潔 2001

カノニカル分布

$$e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

高温 :ゆるやかな分布

低温 :E=0にピークのある
急傾斜な分布

→図(p 142)

状態数密度(ρ)

も考慮

$$e^{-\frac{E}{k_B T}} r(E)$$

工学院大学の学生のみ利用可 :印刷不可 .再配布不可 (C)加藤潔 2001

マクスウェル分布

- 気体分子運動論（8.2節）　分子の二乗速度の平均値＜v^2＞だけで議論
- 気体の分子はさまざまな速度を持っている
→ どんな分布か？

$$\mathbf{f}(\mathbf{v}) = \mathbf{N}\exp\left(-\frac{\mathbf{m}\mathbf{v}^2}{2\mathbf{k}_\mathbf{B}\mathbf{T}}\right)\mathbf{v}^2$$

図はp.143

工学院大学の学生のみ利用可 :印刷不可 :再配布不可　(C)加藤潔 2001