

統計物理学 I ・演習6 解答

セクションI: 偏微分と熱力学関数

セクションIの概要

本セクションでは、偏微分とマクスウェル関係式を用いて、熱力学量間の重要な関係式を導出する。これらの関係式は、実験重要な概念:

1. マクスウェル関係式: 热力学ポテンシャル（自由エネルギーなど）の2階偏微分の順序交換可能性から導かれる関係式
2. 偏微分の連鎖則: 変数変換における偏微分の関係
3. 热力学ポテンシャル: 系の平衡状態を記述する関数 (F, G, H など)

本セクションで導出する関係式は、理想気体と実在気体の違いを理解する上で重要である。

問1. 内部エネルギーの方程式

問題: 以下の関係式を導け。

$$(1) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T^2 \left\{ \frac{\partial(p/T)}{\partial T} \right\}_V$$

解答:

基本関係式の確認

熱力学の基本関係式は、第一法則と第二法則を結合したものである：

$$TdS = dU + pdV$$

ここで、 T は温度、 S はエントロピー、 U は内部エネルギー、 p は圧力、 V は体積である。

また、ヘルムホルツ自由エネルギー $F = U - TS$ の全微分は：

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV$$

導出の戦略

目標は、 $(\partial U / \partial V)_T$ を、圧力の温度依存性で表すことである。内部エネルギー U を直接測定するのは困難だが、圧力 p の温度

方法1: エントロピーを用いた導出

ステップ1: 内部エネルギーの全微分

$TdS = dU + pdV$ より、 $dU = TdS - pdV$ 。

U を T と V の関数として考えると、全微分は：

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

ステップ2: エントロピーの全微分

一方、 S も T と V の関数として：

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

ステップ3: 基本関係式への代入

$dU = TdS - pdV$ に dS を代入：

$$\begin{aligned} dU &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \right] - pdV \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right] dV \end{aligned}$$

ステップ4: 係数の比較

dU の2つの表現を比較すると：

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right] dV \end{aligned}$$

dV の係数を比較：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p$$

ステップ5: マクスウェル関係式の適用

マクスウェル関係式は、熱力学ポテンシャルの2階偏微分の順序交換可能性から導かれる。 $dF = -SdT - pdV$ より：

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \\ \frac{\partial(-S)}{\partial V} &= \frac{\partial(-p)}{\partial T} \end{aligned}$$

したがって：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

これは重要なマクスウェル関係式の1つである。

ステップ6: 最終的な関係式

ステップ4とステップ5の結果を組み合わせ：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

ステップ7: 右辺の整理

右辺を T^2 でくくる形に変形する：

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T^2 \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{p}{T^2} \right]$$

ここで、積の微分法則を逆に適用すると：

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T} \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial p}{\partial T} - \frac{p}{T^2}$$

したがって：

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T} \right) \right]_V = T^2 \left\{ \frac{\partial(p/T)}{\partial T} \right\}_V$$

答え：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T^2 \left\{ \frac{\partial(p/T)}{\partial T} \right\}_V$$

物理的意味：

式の解釈：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T^2 \left\{ \frac{\partial(p/T)}{\partial T} \right\}_V$$

この式は、内部エネルギーが体積に依存する度合いを、圧力の温度依存性から計算できることを示している。これは、内部エネルギーの温度依存性を示す。

理想気体の場合：

理想気体の状態方程式 $pV = nRT$ より：

$$\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$$

これは T に依存しないため：

$$\left\{ \frac{\partial(p/T)}{\partial T} \right\}_V = 0$$

したがって：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

これはジュールの法則 (Joule's law) として知られている：理想気体の内部エネルギーは体積に依存せず、温度のみに依存する。

実在気体の場合：

実在気体では、分子間相互作用により、圧力が温度に依存する。例えば、ファン・デル・ワールス気体では：

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

この場合、 p/T は温度に依存するため、内部エネルギーも体積に依存する。これは、分子間相互作用エネルギーが体積に依存するためである。

この関係式は、実在気体の内部エネルギーを実験的に決定する際に重要である。圧力の温度依存性を測定することで、内部エネルギーを計算することができる。

問2. 定圧熱容量と定積熱容量の関係式

問題: 以下の関係式を導け。

$$(2) \quad C_p = C_V + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

解答:

熱容量の定義

熱容量は、系に熱を加えたときの温度上昇の度合いを表す：

- 定積熱容量 C_V : 体積を一定に保ったときの熱容量

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

- 定圧熱容量 C_p : 圧力を一定に保ったときの熱容量

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

ここで、 $H = U + pV$ はエンタルピーである。

導出の戦略

C_p と C_V の関係を導くには、エンタルピー H とエントロピー S の関係を利用する。

方法1: エンタルピーを用いた導出

ステップ1: エンタルピーの全微分

$H = U + pV$ より：

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

基本関係式 $TdS = dU + pdV$ を代入：

$$dH = TdS + Vdp$$

ステップ2: エンタルピーを T と p の関数として表現

H を T と p の関数として：

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

ステップ3: エントロピーを T と p の関数として表現

一方、 S も T と p の関数として：

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

ステップ4: 基本関係式への代入

$dH = TdS + Vdp$ に dS を代入:

$$\begin{aligned} dH &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \right] + V dp \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \right] dp \end{aligned}$$

ステップ5: 係数の比較

dH の2つの表現を比較:

$$\begin{aligned} dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \right] dp \end{aligned}$$

dT の係数を比較:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

ステップ6: エントロピーの変数変換

S を T と V の関数として考えると:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

ここで、 p を一定に保つ ($dp = 0$) と、 V は T の関数になる。したがって:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

これは、偏微分の連鎖則の応用である。

ステップ7: 最終的な関係式

ステップ5とステップ6の結果を組み合わせ:

$$\begin{aligned} C_p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ &= C_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

ステップ8: マクスウェル関係式の適用

マクスウェル関係式より：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

したがって：

$$C_p = C_V + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

答え：

$$C_p = C_V + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

物理的意味：

$C_p > C_V$ の理由：

$$C_p = C_V + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

この式は、定圧熱容量が定積熱容量より大きい理由を説明している。

定圧過程と定積過程の違い：

1. 定積過程 ($dV = 0$) :
 - ・ 温度を上げるために必要な熱は、内部エネルギーを増やすだけ
 - ・ $C_V = (\partial U / \partial T)_V$
2. 定圧過程 ($dp = 0$) :
 - ・ 温度を上げると、体積が膨張する ($(\partial V / \partial T)_p > 0$)
 - ・ 体積が膨張すると、外部に対して仕事 pdV をする必要がある
 - ・ そのため、同じ温度上昇に対して、より多くの熱が必要

右辺第2項の意味：

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

この項は、体積変化に伴う追加のエネルギーを表している：

- ・ $(\partial V / \partial T)_p$: 定圧での体積の温度依存性 (熱膨張係数に関連)
- ・ $(\partial p / \partial T)_V$: 定積での圧力の温度依存性
- ・ これらの積に T をかけたものが、追加の熱容量に寄与

理想気体の場合 (マイヤーの関係式) :

理想気体の状態方程式 $pV = nRT$ より：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

したがって：

$$C_p - C_V = T \cdot \frac{nR}{p} \cdot \frac{nR}{V} = T \cdot \frac{(nR)^2}{pV} = T \cdot \frac{(nR)^2}{nRT} = nR$$

これはマイヤーの関係式 (Mayer's relation) として知られている。

実在気体の場合:

実在気体では、 $C_p - C_V$ は nR より大きくなる。これは、分子間相互作用により、体積変化に伴う追加のエネルギーが大きくなる。

セクションII: 輪ゴムの熱力学

セクションIIの概要

本セクションでは、輪ゴムの熱力学を扱う。輪ゴムは、通常のバネとは異なり、温度依存性を持つ弾性を示す興味深い系である。

輪ゴムの特徴:

1. 温度依存性のあるバネ定数: $k(T) = k_0 + k_1 T$
 - k_0 : 温度に依存しない部分 (通常の弾性)
 - k_1 : 温度依存部分 (エントロピー効果)
2. 伸びると発熱: 輪ゴムを素早く伸ばすと、温度が上昇する
 - これは、通常のバネ (伸ばすと温度が下がる) とは逆の挙動
3. エントロピー効果: 輪ゴムの弾性は、主にエントロピー効果による
 - 分子鎖が伸びると、エントロピーが減少する
 - これが、温度が高いほど張力が大きくなる理由

本セクションでは、温度依存性を持つバネ定数と比熱から、自由エネルギーと内部エネルギーを導出する。

問1. バネの自由エネルギー

問題: バネの張力が $X = -k(T)x$ ($k(T) = k_0 + k_1 T$) で与えられ、比熱が $C = \text{定数}$ のとき、自由エネルギーが

$$F(T, x) = -CT \left[\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - 1 \right] + \frac{1}{2} k(T) x^2$$

と書けることを示せ。ただし、 $F(T=0, x=0)=0$ とする。

解答:

基本関係式の確認

バネ (輪ゴム) の熱力学では、自由エネルギー F の全微分は :

$$dF = -SdT - Xdx$$

ここで、 S はエントロピー、 X は張力、 x は伸びである。張力は :

$$X = -k(T)x = -(k_0 + k_1 T)x$$

負号は、張力が伸びに反対方向に働くことを示している。

導出の戦略

与えられた条件から自由エネルギーを決定する : 1. 張力 $X = -k(T)x$ から、 F の x 依存性を決定 2. 比熱 C が定数であることから、 F の T 依存性を決定 3. 境界条件 $F(T=0, x=0)=0$ を適用

ステップ1: 張力からの条件

自由エネルギーの定義より：

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T = -X = k(T)x = (k_0 + k_1 T)x$$

これを x で積分する。 T を定数として扱う：

$$F(T, x) = \int_0^x k(T)x' dx' + f(T) = \frac{1}{2}k(T)x^2 + f(T)$$

ここで、 $f(T)$ は x に依存しない関数（積分定数）である。この関数は、 T のみに依存する部分を表す。

ステップ2: エントロピーからの条件

自由エネルギーの定義より：

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_x = -S$$

一方、ステップ1の結果 $F(T, x) = \frac{1}{2}k(T)x^2 + f(T)$ を T で偏微分：

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_x = \frac{1}{2} \frac{\partial k(T)}{\partial T} x^2 + f'(T) = \frac{1}{2} k_1 x^2 + f'(T)$$

したがって：

$$S = -\frac{1}{2}k_1 x^2 - f'(T)$$

重要な観察：

エントロピーは、 x に依存する項 ($-k_1 x^2 / 2$) と、 T に依存する項 ($-f'(T)$) からなる。 x に依存する項は、伸びが大きい。

ステップ3: 比熱からの条件

比熱 C は、 x を一定に保ったときの熱容量：

$$C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x$$

ステップ2の結果 $S = -\frac{1}{2}k_1 x^2 - f'(T)$ を T で偏微分：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x = -f''(T)$$

したがって：

$$C = -T f''(T)$$

C が定数なので：

$$f''(T) = -\frac{C}{T}$$

ステップ4: $f(T)$ の積分

$f''(T) = -C/T$ を積分 :

$$f'(T) = -C \int \frac{1}{T} dT = -C \ln T + A$$

ここで、 A は積分定数である。

もう一度積分 :

$$f(T) = -C \int \ln T dT + AT + B$$

部分積分を用いると :

$$\int \ln T dT = T \ln T - T$$

したがって :

$$f(T) = -C(T \ln T - T) + AT + B = -CT(\ln T - 1) + AT + B$$

ステップ5: 境界条件の適用

境界条件 $F(T = 0, x = 0) = 0$ を適用する。

$F(T, x) = -CT(\ln T - 1) + AT + B + \frac{1}{2}k(T)x^2$ において、 $T \rightarrow 0$ で $\ln T \rightarrow -\infty$ となるため、適切な基準温度 T_0 を導入

基準温度 T_0 の導入:

$$\ln T = \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \ln T_0$$

したがって :

$$\begin{aligned} f(T) &= -CT \left[\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \ln T_0 - 1 \right] + AT + B \\ &= -CT \left[\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - 1 \right] - CT \ln T_0 + AT + B \end{aligned}$$

$T \ln T_0$ の項は、 A の項と合わせて $A' = A - C \ln T_0$ とすることができる。また、 $F(T = 0, x = 0) = 0$ より、 $B = 0$ である。

さらに、 A' は T の線形項であるが、 $F(T = 0, x = 0) = 0$ の条件から、 $A' = 0$ とすることができる（または、 T_0 の選択で）
したがって :

$$f(T) = -CT \left[\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - 1 \right]$$

答え:

$$F(T, x) = -CT \left[\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - 1 \right] + \frac{1}{2} k(T) x^2$$

物理的意味:

自由エネルギーの2つの項:

$$F(T, x) = -CT \left[\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - 1 \right] + \frac{1}{2} k(T) x^2$$

1. 第1項 (温度依存項) : $-CT[\ln(T/T_0) - 1]$

- 温度のみに依存する部分
- エントロピー効果による寄与
- 比熱Cが定数であることから生じる

2. 第2項 (弾性エネルギー) : $\frac{1}{2}k(T)x^2$

- 伸びxに依存する部分
- バネの弾性エネルギー
- $k(T) = k_0 + k_1 T$ なので、温度が高いほど、同じ伸びに対してより大きなエネルギーが必要

輪ゴムの特徴:

- $k_1 > 0$ の場合: 温度が高いほど、バネ定数が大きくなる
 - これは、輪ゴムが伸びるときに発熱する理由
 - エントロピー効果により、温度が高いほど張力が大きくなる
- 通常のバネとの違い: 通常のバネでは $k_1 = 0$ (温度に依存しない)
 - 輪ゴムは、主にエントロピー効果による弾性を示す
 - 分子鎖が伸びると、エントロピーが減少し、これが張力の原因となる

問2. 内部エネルギーの計算

問題: 問1の結果と、内部エネルギーの関係式 (問1の(2)式のバネ版)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_T = T^2 \left\{ \frac{\partial (X/T)}{\partial T} \right\}_x$$

を用いて、内部エネルギー $U(T, x)$ を求めよ。ただし、 $U(T = 0, x = 0) = 0$ とする。

解答:

導出の戦略

問1で求めた自由エネルギー $F(T, x)$ と、セクションIで導出した内部エネルギーの関係式を用いて、内部エネルギー $U(T, x)$

ステップ1: 内部エネルギーの関係式の適用

セクションIの問1で導出した関係式のバネ版:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_T = T^2 \left\{ \frac{\partial (X/T)}{\partial T} \right\}_x$$

張力は $X = -k(T)x = -(k_0 + k_1 T)x$ なので:

$$\frac{X}{T} = -\frac{(k_0 + k_1 T)x}{T} = -\frac{k_0 x}{T} - k_1 x$$

これを T で偏微分 (x を一定に保つ) :

$$\left(\frac{\partial(X/T)}{\partial T} \right)_x = \frac{k_0 x}{T^2}$$

したがって :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_T = T^2 \cdot \frac{k_0 x}{T^2} = k_0 x$$

重要な観察:

内部エネルギーの x 依存性は、 k_0 (温度に依存しない部分) のみに依存し、 k_1 (温度依存部分) には依存しない。これは、 k_1

ステップ2: 内部エネルギーの積分

ステップ1の結果 $\partial U / \partial x = k_0 x$ を x で積分 (T を定数として扱う) :

$$U(T, x) = \int_0^x k_0 x' dx' + g(T) = \frac{1}{2} k_0 x^2 + g(T)$$

ここで、 $g(T)$ は x に依存しない関数 (積分定数) である。

ステップ3: 比熱からの条件

内部エネルギーとエントロピーの関係 :

$$U = F + TS$$

問1より、自由エネルギーは :

$$F(T, x) = -CT \left[\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - 1 \right] + \frac{1}{2} k(T) x^2$$

エントロピーは :

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_x$$

F を T で偏微分 :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial T} &= -C \left[\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - 1 \right] - CT \cdot \frac{1}{T} + \frac{1}{2} k_1 x^2 \\ &= -C \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + C - C + \frac{1}{2} k_1 x^2 = -C \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{1}{2} k_1 x^2 \end{aligned}$$

したがって :

$$S = C \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \frac{1}{2} k_1 x^2$$

ステップ4: 内部エネルギーの計算

$U = F + TS$ に代入:

$$\begin{aligned}
 U &= -CT \left[\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - 1 \right] + \frac{1}{2}k(T)x^2 + T \left[C \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \frac{1}{2}k_1x^2 \right] \\
 &= -CT \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + CT + \frac{1}{2}(k_0 + k_1T)x^2 + CT \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \frac{1}{2}k_1Tx^2 \\
 &= CT + \frac{1}{2}k_0x^2 + \frac{1}{2}k_1Tx^2 - \frac{1}{2}k_1Tx^2 \\
 &= CT + \frac{1}{2}k_0x^2
 \end{aligned}$$

重要な結果:

内部エネルギーは、 k_1 （温度依存部分）を含まない。これは、 k_1 の効果が完全にエントロピー効果であることを示している。

答え:

$$U(T, x) = CT + \frac{1}{2}k_0x^2$$

物理的意味:

内部エネルギーの2つの項:

$$U(T, x) = CT + \frac{1}{2}k_0x^2$$

1. 第1項（温度依存項）: CT

- 温度に比例する項
- 比熱 C による寄与
- 熱運動のエネルギー

2. 第2項（弾性エネルギー）: $\frac{1}{2}k_0x^2$

- 伸び x の2乗に比例する項
- k_0 （温度に依存しない部分）による弾性エネルギー
- 通常のバネと同じ形

重要な観察:

- k_1 の効果: k_1 （温度依存部分）は内部エネルギーには現れない
 - これは、 k_1 の効果が完全にエントロピー効果であることを示している
 - 自由エネルギーには k_1 が含まれるが、それは TS 項を通じて現れる

輪ゴムの断熱伸長:

輪ゴムを素早く伸ばすと、断熱過程として U が一定に保たれる。 $U = CT + \frac{1}{2}k_0x^2$ が一定なので:

- x が増加すると、 $\frac{1}{2}k_0x^2$ が増加
- したがって、 CT が減少し、温度が下がるように見える

しかし、実際には: - エントロピー効果 (k_1 の効果) により、温度が上昇する - これは、輪ゴムが伸びるときに発熱する理由

通常のバネとの違い:

- 通常のバネ: $k_1 = 0$ なので、 $U = CT + \frac{1}{2}k_0x^2$
 - 断熱伸長では、温度が下がる
- 輪ゴム: $k_1 > 0$ なので、エントロピー効果が重要

- 断熱伸長では、エントロピー効果により温度が上昇する
-

セクションIII: 1成分理想気体

セクションIIIの概要

本セクションでは、1成分理想気体の熱力学を詳しく扱う。理想気体とは、以下の性質を持つ気体である：

1. 状態方程式: $pV = NRT$ (N はモル数、 R は気体定数)
2. 内部エネルギー: $U = cNRT$ (c は定数、通常は $c = 3/2$ (单原子気体) や $c = 5/2$ (二原子気体))
3. 分子間相互作用が無視できる: 粒子間の相互作用エネルギーが運動エネルギーに比べて無視できる

理想気体のエントロピーは、統計力学から導出される形で与えられる：

$$S = NR \ln(T^c V / N) + NS_0$$

ここで、 S_0 は定数項である。

本セクションでは、このエントロピーと内部エネルギーから出発して、以下の熱力学量を計算する：
- 化学ポテンシャル μ : 粒子を1個追加する際の自由エネルギーの変化
- ヘルムホルツ自由エネルギー F : 等温過程で利用可能な仕事を表す
- エントロピーの線形形式: 広延変数による表現

これらの量は、理想気体の平衡状態を完全に記述するために必要である。

問1. 化学ポテンシャルの計算

問題: エントロピー $S = NR \ln(T^c V / N) + NS_0$ と内部エネルギー $U = cNRT$ から、化学ポテンシャル μ を計算せよ。

解答:

基本関係式の確認

熱力学の基本関係式（第一法則と第二法則の結合）は、粒子数が変化する場合：

$$TdS = dU + pdV - \mu dN$$

ここで、 μ は化学ポテンシャルである。この式から、 dN の係数を比較することで μ を求めることができる。

ステップI: エントロピーの全微分

与えられたエントロピー:

$$S = NR \ln(T^c V / N) + NS_0$$

S を T, V, N の関数として全微分する。まず、 $\ln(T^c V / N) = c \ln T + \ln V - \ln N$ に注意すると：

$$\frac{\partial S}{\partial T} = NR \cdot \frac{c}{T} = \frac{cNR}{T}$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = NR \cdot \frac{1}{V} = \frac{NR}{V}$$

$$\frac{\partial S}{\partial N} = R \ln(T^c V / N) + NR \cdot \left(-\frac{1}{N} \right) + S_0 = R \ln(T^c V / N) - R + S_0$$

したがって：

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T}dT + \frac{\partial S}{\partial V}dV + \frac{\partial S}{\partial N}dN$$

$$= \frac{cNR}{T}dT + \frac{NR}{V}dV + [R \ln(T^cV/N) + S_0 - R] dN$$

ステップ2: 内部エネルギーの全微分

与えられた内部エネルギー:

$$U = cNRT$$

U を T と N の関数として全微分:

$$\frac{\partial U}{\partial T} = cNR, \quad \frac{\partial U}{\partial N} = cRT$$

したがって:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T}dT + \frac{\partial U}{\partial N}dN = cNRdT + cRTdN$$

ステップ3: 基本関係式への代入

TdS を計算:

$$TdS = cNRdT + \frac{NRT}{V}dV + T[R \ln(T^cV/N) + S_0 - R] dN$$

$dU + pdV$ を計算:

$$dU + pdV = cRTdN + cNRdT + pdV$$

したがって:

$$TdS = cNRdT + \frac{NRT}{V}dV + T[R \ln(T^cV/N) + S_0 - R] dN$$

$$dU + pdV = cRTdN + cNRdT + pdV$$

ステップ4: 係数の比較

$TdS = dU + pdV - \mu dN$ の各項の係数を比較する。

dV の係数:

$$\begin{aligned} TdS \text{の } dV \text{ の係数} &= \frac{NRT}{V} \\ dU + pdV \text{の } dV \text{ の係数} &= p \end{aligned}$$

したがって:

$$p = \frac{NRT}{V}$$

これは理想気体の状態方程式である。

dN の係数:

$$\begin{aligned} TdS \text{の } dN \text{ の係数} &= T[R \ln(T^cV/N) + S_0 - R] \\ dU + pdV \text{の } dN \text{ の係数} &= cRT \end{aligned}$$

したがって:

$$T[R \ln(T^cV/N) + S_0 - R] = cRT - \mu$$

これを μ について解くと:

$$-\mu = T[R \ln(T^cV/N) + S_0 - R] - cRT$$

$$\mu = -RT \ln(T^c V / N) - TS_0 + RT + cRT$$

$$= -RT \ln(T^c V / N) - TS_0 + (c + 1)RT$$

dTの係数:

$$TdS \text{の} dT \text{の係数} = cNR$$

$$dU + pdV \text{の} dT \text{の係数} = cNR$$

これは一致しており、整合性が取れている。

答え:

$$\mu = -RT \ln\left(\frac{T^c V}{N}\right) - TS_0 + (c + 1)RT$$

物理的意味:

化学ポテンシャル μ は、粒子を1個追加する際の自由エネルギーの変化を表す。理想気体の場合：

$$\mu = -RT \ln\left(\frac{T^c V}{N}\right) - TS_0 + (c + 1)RT$$

各項の意味:

1. $-RT \ln(T^c V / N)$ 項:

- 対数項は、エントロピー効果を表す。
- $T^c V / N$ が大きいほど（温度が高い、体積が大きい、粒子数が少ない）、化学ポテンシャルは低くなる。
- これは、粒子を追加することでエントロピーが増加し、系がより安定になることを意味する。

2. $-TS_0$ 項:

- 定数項による寄与。通常は基準エントロピーとして扱われる。

3. $(c + 1)RT$ 項:

- 内部エネルギーからの寄与。粒子を追加すると、内部エネルギーが cRT 増加する。
- また、エントロピーの温度依存性から RT の寄与がある。

化学ポテンシャルの性質:

- 温度依存性：温度が高いほど、 $\ln(T^c V / N)$ が大きくなり、化学ポテンシャルは低くなる。高温では粒子を追加しやすい。
- 体積依存性：体積が大きいほど、化学ポテンシャルは低くなる。広い空間では粒子を追加しやすい。
- 粒子数依存性：粒子数が少ないほど、化学ポテンシャルは低くなる。希薄な系では粒子を追加しやすい。

平衡条件:

2つの系が平衡にあるとき、化学ポテンシャルは等しい： $\mu_1 = \mu_2$ 。これにより、粒子の移動方向が決まる。

問2. ヘルムホルツ自由エネルギー

問題: 内部エネルギーとエントロピーから、ヘルムホルツ自由エネルギー $F(T, V, N)$ を求め、全微分形式を書け。また、各

解答:

ステップ1: 自由エネルギーの計算

$$F = U - TS = cNRT - T [NR \ln(T^c V / N) + NS_0]$$

$$= cNRT - NRT \ln(T^c V / N) - NTS_0$$

$$= NRT [c - \ln(T^c V / N)] - NTS_0$$

$$= NRT [c - c \ln T - \ln(V/N)] - NTS_0$$

ステップ2: 全微分と偏微分の計算

自由エネルギー $F(T, V, N)$ の全微分は :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} dN$$

各偏微分を詳しく計算する。

温度による偏微分:

$$F = NRT [c - \ln(T^c V / N)] - NTS_0$$

T で偏微分する際、積の微分法則を適用 :

$$\frac{\partial}{\partial T} [NRT \cdot \ln(T^c V / N)] = NR \cdot \ln(T^c V / N) + NRT \cdot \frac{\partial}{\partial T} \ln(T^c V / N)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln(T^c V / N) = \frac{\partial}{\partial T} (c \ln T + \ln V - \ln N) = \frac{c}{T}$$

したがって :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = NR [c - \ln(T^c V / N)] - NRT \cdot \frac{c}{T} - NS_0$$

$$= NR [c - \ln(T^c V / N) - c] - NS_0$$

$$= -NR \ln(T^c V / N) - NS_0 = -S$$

これは、 $F = U - TS$ から $\partial F / \partial T = -S$ であることと一致する。

体積による偏微分:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} &= \frac{\partial}{\partial V} [NRT [c - \ln(T^c V / N)] - NTS_0] \\ &= -NRT \cdot \frac{\partial}{\partial V} \ln(T^c V / N) = -NRT \cdot \frac{1}{V} = -\frac{NRT}{V} = -p \end{aligned}$$

これは、理想気体の状態方程式 $p = NRT/V$ と一致する。

粒子数による偏微分:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \frac{\partial}{\partial N} [NRT [c - \ln(T^c V / N)] - NTS_0]$$

積の微分法則を適用：

$$= RT [c - \ln(T^c V / N)] - NRT \cdot \frac{\partial}{\partial N} \ln(T^c V / N) - TS_0$$

$$\frac{\partial}{\partial N} \ln(T^c V / N) = \frac{\partial}{\partial N} (\ln(T^c V) - \ln N) = -\frac{1}{N}$$

したがって：

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = RT [c - \ln(T^c V / N)] + RT - TS_0$$

$$= RT [c + 1 - \ln(T^c V / N)] - TS_0 = \mu$$

これは問1で求めた化学ポテンシャルと一致する。

したがって：

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

答え：

$$F(T, V, N) = NRT [c - \ln(T^c V / N)] - NTS_0$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

各偏微分の対応： $- \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = -S$ (エントロピー) $- \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = -p$ (圧力) $- \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \mu$ (化学ポテンシャル)

物理的意味：

ヘルムホルツ自由エネルギー F の役割：

1. 等温過程での仕事： F は、等温過程で系が外部に対して行うことができる最大の仕事を表す。 $dF = -SdT - pdV + \mu dN$ より、等温 ($dT = 0$) で粒子数一定 ($dN = 0$) の過程では、 $dF = -pdV$ となり、体積変化による仕事が自由エネルギーの減少分に等しい。
2. 平衡条件：等温・等積・粒子数一定の条件下では、 F が最小になる状態が平衡状態である。
3. 完全な熱力学記述： $F(T, V, N)$ が与えられれば、以下の熱力学量がすべて導出できる：

- エントロピー： $S = -\partial F / \partial T$
- 圧力： $p = -\partial F / \partial V$
- 化学ポテンシャル： $\mu = \partial F / \partial N$
- 内部エネルギー： $U = F + TS$

共役変数の関係：

各偏微分は、対応する共役変数 (conjugate variable) を与える：

- (T, S) ： 温度とエントロピーは共役な変数対
- (p, V) ： 圧力と体積は共役な変数対
- (μ, N) ： 化学ポテンシャルと粒子数は共役な変数対

全微分 $dF = -SdT - pdV + \mu dN$ は、これらの共役変数の関係を明確に示している。

理想気体の特徴：

理想気体の自由エネルギーは、対数項を含むため、温度や体積の変化に対して非線形に振る舞う。これは、エントロピーの対

問3. 化学ポテンシャルの検証

問題: 問2の結果から、化学ポテンシャルを直接計算し、問1の結果と一致することを確認せよ。

解答:

問2より:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}$$

$$F = NRT [c - \ln(T^c V / N)] - NTS_0$$

N で偏微分する際、 $T^c V / N$ の中に N が含まれることに注意:

$$\mu = RT [c - \ln(T^c V / N)] - NRT \cdot \frac{\partial}{\partial N} \ln(T^c V / N) - TS_0$$

$$\frac{\partial}{\partial N} \ln(T^c V / N) = \frac{\partial}{\partial N} [\ln(T^c V) - \ln N] = -\frac{1}{N}$$

したがって:

$$\mu = RT [c - \ln(T^c V / N)] + RT - TS_0$$

$$= RT [c + 1 - \ln(T^c V / N)] - TS_0$$

$$= -RT \ln(T^c V / N) + (c + 1)RT - TS_0$$

これは問1の結果と一致する。

答え: 一致する。

問4. エントロピーの線形形式

問題: エントロピー $S(U, V, N)$ を、広延変数の線形和の形

$$S(U, V, N) = a_U U + a_V V + a_N N$$

で表し、式(8)を再現せよ。

解答:

基本関係式:

$$TdS = dU + pdV - \mu dN$$

したがって:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

係数を比較:

$$a_U = \frac{1}{T}, \quad a_V = \frac{p}{T}, \quad a_N = -\frac{\mu}{T}$$

理想気体の状態方程式と内部エネルギー:

$$p = \frac{NRT}{V}, \quad U = cNRT$$

したがって:

$$a_U = \frac{1}{T}, \quad a_V = \frac{NR}{V}, \quad a_N = -\frac{\mu}{T}$$

問1より:

$$\mu = -RT \ln(T^c V / N) - TS_0 + (c+1)RT$$

したがって:

$$a_N = R \ln(T^c V / N) + S_0 - (c+1)R$$

ステップ4: 線形形式から元の式への復元

係数を代入して、 S を計算する:

$$S = a_U U + a_V V + a_N N = \frac{1}{T}U + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}N$$

理想気体の状態方程式 $p = NRT/V$ と 内部エネルギー $-U = cNRT$ より:

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{T} \cdot cNRT + \frac{NRT/V}{T} \cdot V - \frac{\mu}{T}N \\ &= cNR + NR - \frac{\mu}{T}N \end{aligned}$$

問1より、 $\mu = -RT \ln(T^c V / N) - TS_0 + (c+1)RT$ なので:

$$\frac{\mu}{T} = -R \ln(T^c V / N) - S_0 + (c+1)R$$

したがって:

$$\begin{aligned} S &= cNR + NR - [-R \ln(T^c V / N) - S_0 + (c+1)R] N \\ &= cNR + NR + NR \ln(T^c V / N) + NS_0 - (c+1)NR \\ &= (c+1 - c-1)NR + NR \ln(T^c V / N) + NS_0 \\ &= NR \ln(T^c V / N) + NS_0 \end{aligned}$$

これは、元のエントロピーの式と一致する。

重要なポイント:

この計算により、エントロピー $S(U, V, N)$ が広延変数の線形和として表されることが確認された。ただし、係数 a_U, a_V, a_N は、 U, V, N に依存する ($T = U/(cNR)$ など)。これは、エントロピーが一次同次関数であることを示している。

答え:

$$S(U, V, N) = \frac{1}{T}U + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}N = NR \ln(T^c V / N) + NS_0$$

計算の詳細:

エントロピーの線形形式の重要性:

エントロピー $S(U, V, N)$ が広延変数の線形和として表されることは、熱力学の基本的な性質である。

$$S(U, V, N) = a_U U + a_V V + a_N N = \frac{1}{T}U + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}N$$

広延性と強度性:

1. 広延変数 (extensive variables) : 系のサイズに比例する変数

- U (内部エネルギー)
- V (体積)
- N (粒子数)
- S (エントロピー)

2. 強度変数 (intensive variables) : 系のサイズに依存しない変数

- T (温度)
- p (圧力)
- μ (化学ポテンシャル)

3. 係数の意味: 各係数 (a_U, a_V, a_N) は、対応する強度変数を温度で割ったものである :

- $a_U = 1/T$: 温度の逆数
- $a_V = p/T$: 圧力と温度の比
- $a_N = -\mu/T$: 化学ポテンシャルと温度の比 (負号)

一次同次性:

エントロピーは一次同次関数である。すなわち、すべての広延変数を λ 倍すると、エントロピーも λ 倍される :

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$$

これは、系を2つ合わせたとき、エントロピーが2倍になることを意味する (エントロピーの加法性)。

オイラーの関係式:

一次同次関数に対して、オイラーの関係式が成り立つ :

$$S = \frac{\partial S}{\partial U}U + \frac{\partial S}{\partial V}V + \frac{\partial S}{\partial N}N$$

これは、上記の線形形式と一致している。

理想気体の特徴:

理想気体では、エントロピーが U, V, N の線形和として表されるが、実際の式 $S = NR \ln(T^c V / N) + NS_0$ は対数項を含む。これは、 $T = U/(cNR)$ の関係により、 U が対数の中に現れるためである。しかし、 S を U, V, N の関数として表すと、線形形式に分解できる。

セクションIIIのまとめ

本セクションでは、1成分理想気体の熱力学を詳しく扱った。以下の重要な結果を得た :

1. 化学ポテンシャル:

$$\mu = -RT \ln \left(\frac{T^c V}{N} \right) - TS_0 + (c+1)RT$$

- 粒子を1個追加する際の自由エネルギーの変化を表す
- 温度、体積、粒子数に依存する
- 平衡条件では、2つの系の化学ポテンシャルが等しい

2. ヘルムホルツ自由エネルギー:

$$F(T, V, N) = NRT [c - \ln(T^c V / N)] - NT S_0$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

- 等温過程での最大仕事を表す
- 各偏微分が対応する熱力学量 (S, p, μ) を与える
- 完全な熱力学記述が可能

3. エントロピーの線形形式:

$$S(U, V, N) = \frac{1}{T}U + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}N$$

- エントロピーは広延変数 (U, V, N) の一次同次関数
- 各係数は対応する強度変数を温度で割ったもの
- オイラーの関係式が成り立つ

重要な概念:

- 広延変数と強度変数: 系のサイズに比例する変数と、サイズに依存しない変数
- 共役変数: 熱力学変数の対 $((T, S), (p, V), (\mu, N))$
- 一次同次性: すべての広延変数を入倍すると、エントロピーも入倍される

これらの結果は、理想気体の平衡状態を完全に記述するための基礎となる。

セクションIV: 2成分理想気体混合

セクションIVの概要

本セクションでは、2成分理想気体の混合によるエントロピー変化を扱う。これは、統計力学における重要な現象である。

混合エントロピーの重要性:

- 自発的混合: 異なる気体を混合すると、エントロピーが増加し、混合が自発的に起こる
- 第二法則: エントロピー増加は、第二法則の直接的な例である
- 理想気体の独立性: 理想気体では、各成分は独立に振る舞う（ダルトンの法則）

本セクションで扱う内容:

- 初期状態（仕切りで分離）のエントロピー
- 混合後のエントロピー
- エントロピー変化とその正負の判定

これらの結果は、溶液の混合、拡散現象など、多くの物理現象の理解に重要である。

問1. 初期状態のエントロピー

問題: 体積 V が仕切りで V_1 と V_2 に分けられ、それぞれに成分1 (N_1 モル) と成分2 (N_2 モル) が入っている平衡状態のエン

解説:

初期状態の設定

体積 V が仕切りで V_1 と V_2 に分けられ、それぞれに成分1 (N_1 モル) と成分2 (N_2 モル) が入っている。初期状態では、2つ

ステップ1: 各成分のエントロピー

セクションIIIで導出した理想気体のエントロピーを用いる：

成分1のエントロピー:

$$S_1(T, V_1, N_1) = N_1 R \ln(T^c V_1 / N_1) + N_1 S_0$$

成分2のエントロピー:

$$S_2(T, V_2, N_2) = N_2 R \ln(T^c V_2 / N_2) + N_2 S_0$$

ステップ2: 全エントロピー

2つの成分は独立しているため、全エントロピーは和:

$$S_{\text{tot}} = S_1 + S_2 = N_1 R \ln(T^c V_1 / N_1) + N_2 R \ln(T^c V_2 / N_2) + (N_1 + N_2) S_0$$

ステップ3: 平衡条件の適用

平衡状態では、圧力が等しい:

$$p_1 = \frac{N_1 RT}{V_1} = p_2 = \frac{N_2 RT}{V_2} = p$$

したがって:

$$\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2}$$

また、 $V_1 + V_2 = V$ なので:

$$\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} = \frac{N_1 + N_2}{V_1 + V_2} = \frac{N_1 + N_2}{V}$$

したがって:

$$V_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} V, \quad V_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2} V$$

ステップ4: エントロピーの整理

V_1 と V_2 を代入:

$$\begin{aligned} S_{\text{tot}} &= N_1 R \ln \left(\frac{T^c V_1}{N_1} \right) + N_2 R \ln \left(\frac{T^c V_2}{N_2} \right) + (N_1 + N_2) S_0 \\ &= N_1 R \ln \left(\frac{T^c V}{N_1 + N_2} \right) + N_2 R \ln \left(\frac{T^c V}{N_1 + N_2} \right) + (N_1 + N_2) S_0 \\ &= (N_1 + N_2) R \ln \left(\frac{T^c V}{N_1 + N_2} \right) + (N_1 + N_2) S_0 \end{aligned}$$

重要な観察:

初期状態のエントロピーは、2つの成分を合わせた1成分理想気体のエントロピーと同じ形になっている。これは、各成分が独立である。

$$S_{\text{tot}} = (N_1 + N_2) R \ln \left(\frac{T^c V}{N_1 + N_2} \right) + (N_1 + N_2) S_0$$

物理的意味:

初期状態の特徴:

- ・2つの気体は仕切りで分離されているが、圧力が平衡している
- ・各成分は、全体積のうち、自分のモル数に比例する部分を占有する
- ・エントロピーは、各成分が独立に占有する体積に依存する

エントロピーの解釈:

$$S_{\text{tot}} = (N_1 + N_2)R \ln \left(\frac{T^c V}{N_1 + N_2} \right) + (N_1 + N_2)S_0$$

この式は、 $N_1 + N_2$ モルの1成分理想気体が体積 V を占有する場合のエントロピーと同じである。これは、各成分が独立に振る舞う。

問2. 混合後のエントロピー

問題: 仕切りを取り除いて混合した後の平衡状態のエントロピー $S(T, V, N_1, N_2)$ を計算せよ。

解答:

混合後の状態

仕切りを取り除くと、2つの成分が混合し、各成分が全体積 V を占有する。

理想気体の独立性（ダルトンの法則）:

理想気体では、各成分は独立に振る舞う。これは、分子間相互作用が無視できるためである。したがって、各成分のエントロピーは、各成分のエントロピーの和となる。

各成分のエントロピー:

成分1のエントロピー（全体積 V を占有）:

$$S_1(T, V, N_1) = N_1 R \ln(T^c V / N_1) + N_1 S_0$$

成分2のエントロピー（全体積 V を占有）:

$$S_2(T, V, N_2) = N_2 R \ln(T^c V / N_2) + N_2 S_0$$

全エントロピー:

2つの成分は独立しているため、全エントロピーは和:

$$S(T, V, N_1, N_2) = S_1 + S_2 = N_1 R \ln(T^c V / N_1) + N_2 R \ln(T^c V / N_2) + (N_1 + N_2)S_0$$

重要な観察:

混合後のエントロピーは、各成分が全体積 V を占有する場合のエントロピーの和である。これは、理想気体の独立性による。

答え:

$$S(T, V, N_1, N_2) = N_1 R \ln \left(\frac{T^c V}{N_1} \right) + N_2 R \ln \left(\frac{T^c V}{N_2} \right) + (N_1 + N_2)S_0$$

物理的意味:

混合による変化:

- ・混合後、各成分は全体積 V を利用できるようになる
- ・初期状態では、各成分は V_1 や V_2 (V より小さい) を占有していた
- ・混合により、各成分が利用できる体積が増加する

エントロピーの増加:

エントロピーは、各成分がより大きな体積を占有できることにより増加する。これは、より多くの微視的状態が利用可能になる。

理想気体の特徴:

理想気体では、各成分は独立に振る舞うため、混合による相互作用の変化はない。エントロピー増加は、純粋に体積の利用可

問3. エントロピー変化

問題: エントロピー変化 $\Delta S = S(T, V, N_1, N_2) - \{S_1(T, V_1, N_1) + S_2(T, V_2, N_2)\}$ を計算し、正負を判定せよ。

解答:

エントロピー変化の計算

エントロピー変化は、混合後のエントロピーから初期状態のエントロピーを引いたものである：

$$\Delta S = S(T, V, N_1, N_2) - \{S_1(T, V_1, N_1) + S_2(T, V_2, N_2)\}$$

ステップ1: 初期状態のエントロピー

問1より：

$$S_1(T, V_1, N_1) + S_2(T, V_2, N_2) = (N_1 + N_2)R \ln \left(\frac{T^c V}{N_1 + N_2} \right) + (N_1 + N_2)S_0$$

ステップ2: 混合後のエントロピー

問2より：

$$S(T, V, N_1, N_2) = N_1 R \ln \left(\frac{T^c V}{N_1} \right) + N_2 R \ln \left(\frac{T^c V}{N_2} \right) + (N_1 + N_2)S_0$$

ステップ3: エントロピー変化の計算

$$\Delta S = N_1 R \ln \left(\frac{T^c V}{N_1} \right) + N_2 R \ln \left(\frac{T^c V}{N_2} \right) - (N_1 + N_2)R \ln \left(\frac{T^c V}{N_1 + N_2} \right)$$

T^c は共通なので：

$$\Delta S = R \left[N_1 \ln \left(\frac{V}{N_1} \right) + N_2 \ln \left(\frac{V}{N_2} \right) - (N_1 + N_2) \ln \left(\frac{V}{N_1 + N_2} \right) \right]$$

対数の性質 $\ln a - \ln b = \ln(a/b)$ を用いて整理：

$$\begin{aligned} \Delta S &= R \left[N_1 \ln \left(\frac{V/N_1}{V/(N_1 + N_2)} \right) + N_2 \ln \left(\frac{V/N_2}{V/(N_1 + N_2)} \right) \right] \\ &= R \left[N_1 \ln \left(\frac{N_1 + N_2}{N_1} \right) + N_2 \ln \left(\frac{N_1 + N_2}{N_2} \right) \right] \\ &= R \left[N_1 \ln \left(1 + \frac{N_2}{N_1} \right) + N_2 \ln \left(1 + \frac{N_1}{N_2} \right) \right] \end{aligned}$$

ステップ4: 正負の判定

$N_1 > 0, N_2 > 0$ なので、 $N_2/N_1 > 0, N_1/N_2 > 0$ である。

対数の性質より、 $x > 0$ のとき $\ln(1 + x) > 0$ なので：

$$\ln\left(1 + \frac{N_2}{N_1}\right) > 0, \quad \ln\left(1 + \frac{N_1}{N_2}\right) > 0$$

したがって：

$$\Delta S = R \left[N_1 \ln\left(1 + \frac{N_2}{N_1}\right) + N_2 \ln\left(1 + \frac{N_1}{N_2}\right) \right] > 0$$

重要な結果:

エントロピー変化は常に正である。これは、混合が自発的に起こることを示している。

答え：

$$\Delta S = R \left[N_1 \ln\left(1 + \frac{N_2}{N_1}\right) + N_2 \ln\left(1 + \frac{N_1}{N_2}\right) \right] > 0$$

物理的意味:

エントロピー増加の理由：

$$\Delta S = R \left[N_1 \ln\left(1 + \frac{N_2}{N_1}\right) + N_2 \ln\left(1 + \frac{N_1}{N_2}\right) \right] > 0$$

エントロピーは混合により増加する。これは、以下の理由による：

1. 体積の利用可能性: 各成分が、より大きな体積（全体積 V ）を利用できるようになる
2. 微視的状態の増加: より多くの微視的状態が利用可能になる
3. 独立性: 理想気体では、各成分は独立に振る舞うため、混合による相互作用の変化はない

第二法則との関係:

エントロピー増加 ($\Delta S > 0$) は、混合が自発的に起こることを示している。これは、熱力学の第二法則の直接的な例である。

混合エントロピーの特徴:

- 混合エントロピーは、各成分のモル数に依存する
- 等モル混合 ($N_1 = N_2$) の場合、混合エントロピーは最大になる
- 理想気体では、混合エントロピーは体積の利用可能性の増加による

実在気体との違い:

実在気体では、分子間相互作用により、混合エントロピーは理想気体の場合とは異なる。しかし、希薄な気体では、理想気体

セクションV: ポアソン分布の導出

セクションVの概要

本セクションでは、ポアソン分布を統計力学の観点から導出する。ポアソン分布は、統計力学において重要な確率分布である。

ポアソン分布の重要性:

1. 稀な事象の記述: ポアソン分布は、稀な事象 ($p \ll 1$) の発生回数を記述する
2. 粒子数揺らぎ: 理想気体の粒子数揺らぎなど、統計力学における重要な現象を記述する

3. 極限分布: 二項分布の極限として現れる

導出の戦略:

1. 二項分布から出発
2. 母関数を用いて統計量を計算
3. 極限を取ってポアソン分布を導出

本セクションで扱う内容:

- 分子の位置の確率
- 二項分布の導出
- 母関数と統計量
- ポアソン分布への極限遷移

これらの結果は、統計力学における粒子数揺らぎ、拡散現象など、多くの物理現象の理解に重要である。

問1. 1個の分子が体積 v に含まれる確率

問題: 体積 V の容器に N 個の分子がランダムに分布している。体積 v の部分領域に1個の分子が含まれる確率 p を求めよ。

解答:

等確率の原理（等重率の原理）

統計力学の基本原理として、等確率の原理（principle of equal a priori probability）がある。これは、平衡状態において、すなはち分子の位置の確率

体積 V の容器に N 個の分子がランダムに分布している場合、各分子の位置は完全にランダムであると仮定する。したがって、

$$p = \frac{v}{V}$$

確率の性質:

- $0 \leq p \leq 1$ ($v \leq V$ のとき)
- $p = 1$ ($v = V$ のとき、すべての分子が領域内)
- $p \rightarrow 0$ ($v/V \rightarrow 0$ のとき、領域が非常に小さい)

答え:

$$p = \frac{v}{V}$$

物理的意味:

- 分子の位置がランダムであるため、特定の領域に存在する確率は、その領域の体積比に比例する
 - これは、等確率の原理（等重率の原理）に基づいている
 - この仮定は、理想気体の統計力学的記述の基礎となる
-

問2. 平均分子数の予想

問題: 体積 v に含まれる分子数 n の平均値 $\langle n \rangle$ を予想せよ。

解答:

期待値の計算

各分子が独立に確率 p で体積 v に含まれるため、体積 v に含まれる分子数 n の期待値（平均値）は：

$$\langle n \rangle = \sum_{i=1}^N (\text{分子 } i \text{ が領域内にある確率}) = Np$$

ここで、各分子は独立に確率 p で領域内にあるため、期待値は Np である。

数密度の導入

$p = v/V$ を代入：

$$\langle n \rangle = Np = N \cdot \frac{v}{V} = \frac{N}{V} \cdot v = \rho v$$

ここで、 $\rho = N/V$ は数密度 (number density) である。

答え：

$$\langle n \rangle = \rho v = \frac{Nv}{V}$$

物理的意味：

- 平均分子数は、数密度と体積の積に等しい
 - これは直感的に理解できる結果である
 - 数密度 ρ は、単位体積あたりの分子数を表す
 - この関係式は、統計力学における基本的な関係である
-

問3. 確率分布の係数

問題: n 個の分子が体積 v に含まれる確率 $P(n)$ が

$$P(n) = Ap^\alpha(1-p)^\beta$$

の形で与えられるとき、 A , α , β を求めよ。

解答：

二項分布の導出

n 個の分子が体積 v に含まれ、残りの $(N - n)$ 個が体積 v の外にある確率を計算する。

組み合わせの数：

N 個の分子から n 個を選ぶ組み合わせの数は：

$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

これは二項係数である。

各組み合わせの確率：

選ばれた n 個の分子が領域内にある確率: p^n 選ばれなかった $(N - n)$ 個の分子が領域外にある確率: $(1-p)^{N-n}$ したがって、各組み合わせの確率は $p^n(1-p)^{N-n}$ である。

全確率：

$$P(n) = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n}$$

これは二項分布 (binomial distribution) である。

係数の対応:

与えられた形式 $P(n) = Ap^\alpha(1-p)^\beta$ と比較 :

$$A = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}, \quad \alpha = n, \quad \beta = N - n$$

答え:

$$A = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}, \quad \alpha = n, \quad \beta = N - n$$

物理的意味:

- これは二項分布である
 - n 個の分子を選ぶ組み合わせの数が $\binom{N}{n}$ 通りあり、それぞれの確率が $p^n(1-p)^{N-n}$ である
 - 二項分布は、独立な試行の繰り返しから生じる確率分布である
-

問4. 母関数と統計量

問題: 母関数

$$F(x) = \sum_{n=0}^N x^n P(n)$$

を用いて、以下の関係式を示せ:

$$\langle n \rangle = \left. \frac{dF(x)}{dx} \right|_{x=1}$$
$$\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle = \left. \frac{d^2 F(x)}{dx^2} \right|_{x=1}$$

解答:

母関数の定義

母関数 (generating function) は、確率分布のすべてのモーメント (平均、分散など) を計算するための便利なツールである

$$F(x) = \sum_{n=0}^N x^n P(n)$$

ステップ1: 平均値の導出

母関数を x で微分 :

$$\frac{dF(x)}{dx} = \frac{d}{dx} \sum_{n=0}^N x^n P(n) = \sum_{n=0}^N nx^{n-1} P(n)$$

$x = 1$ を代入 :

$$\left. \frac{dF(x)}{dx} \right|_{x=1} = \sum_{n=0}^N nP(n) = \langle n \rangle$$

重要な観察:

母関数の1階微分を $x = 1$ で評価すると、平均値が得られる。これは、 x^n の係数が n に比例するためである。

ステップ2: 分散の導出

母関数を2階微分 :

$$\frac{d^2 F(x)}{dx^2} = \frac{d^2}{dx^2} \sum_{n=0}^N x^n P(n) = \sum_{n=0}^N n(n-1)x^{n-2} P(n)$$

$x = 1$ を代入 :

$$\left. \frac{d^2 F(x)}{dx^2} \right|_{x=1} = \sum_{n=0}^N n(n-1)P(n) = \langle n(n-1) \rangle$$

ここで、 $\langle n(n-1) \rangle = \langle n^2 - n \rangle = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle$ なので :

$$\left. \frac{d^2 F(x)}{dx^2} \right|_{x=1} = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle$$

重要な観察:

母関数の2階微分を $x = 1$ で評価すると、 $\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle$ が得られる。これから、分散 $\langle \delta n^2 \rangle = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2$ を計算できる。

答え: 示された。

物理的意味:

- ・母関数は、確率分布のすべてのモーメント（平均、分散など）を計算するための便利なツールである
 - ・微分操作により、統計量を簡単に計算できる
 - ・母関数の方法は、直接的な計算よりも計算が簡単になる場合が多い
-

問5. 母関数の具体形と統計量の計算

問題: 問3の結果を母関数の定義に代入し、

$$F(x) = \{(1-p) + px\}^N$$

を示せ。また、これを用いて平均値 $\langle n \rangle$ と分散 $\langle \delta n^2 \rangle$ を計算せよ。

解答:

ステップ1: 母関数の計算

問3の結果 $P(n) = {}^N_n p^n (1-p)^{N-n}$ を母関数の定義に代入 :

$$F(x) = \sum_{n=0}^N x^n P(n) = \sum_{n=0}^N x^n \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n}$$

$$= \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} (px)^n (1-p)^{N-n}$$

二項定理の適用:

二項定理より：

$$(a+b)^N = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} a^{N-n} b^n$$

ここで、 $a = 1 - p$, $b = px$ とすると：

$$F(x) = \{(1-p) + px\}^N$$

重要な結果:

二項分布の母関数は、閉じた形で表すことができる。これは、統計量の計算を大幅に簡略化する。

ステップ2: 平均値の計算

$$\frac{dF(x)}{dx} = N\{(1-p) + px\}^{N-1} \cdot p$$

$x = 1$ を代入:

$$\langle n \rangle = N\{(1-p) + p\}^{N-1} \cdot p = N \cdot 1^{N-1} \cdot p = Np = \rho v$$

問2の予想と一致する。

ステップ3: 分散の計算

$$\frac{d^2F(x)}{dx^2} = N(N-1)\{(1-p) + px\}^{N-2} \cdot p^2$$

$x = 1$ を代入:

$$\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle = N(N-1)p^2$$

したがって:

$$\langle n^2 \rangle = N(N-1)p^2 + Np$$

分散:

$$\langle \delta n^2 \rangle = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = N(N-1)p^2 + Np - (Np)^2$$

$$= N^2p^2 - Np^2 + Np - N^2p^2 = Np(1-p)$$

答え:

$$F(x) = \{(1-p) + px\}^N$$

$$\langle n \rangle = Np = \rho v$$

$$\langle \delta n^2 \rangle = Np(1-p) = \rho v(1-p)$$

物理的意味:

平均値と分散:

$$\langle n \rangle = Np = \rho v$$

$$\langle \delta n^2 \rangle = Np(1-p) = \rho v(1-p)$$

1. 平均値: 数密度と体積の積に等しい。これは直感的に理解できる結果である。
2. 分散: $Np(1-p)$ で与えられる。これは二項分布の標準的な結果である。
3. $p \ll 1$ の極限: $p \ll 1$ のとき、 $1-p \approx 1$ なので:

$$\langle \delta n^2 \rangle \approx Np = \langle n \rangle$$

これは、分散が平均に等しくなることを意味する。これは、ポアソン分布の特徴である。

二項分布の特徴:

- 平均値と分散は、 N と p に依存する
 - p が小さいとき、分散は平均に近づく
 - これは、ポアソン分布への極限遷移の準備となる
-

問6. ポアソン分布への極限

問題: $\rho = N/V$ を固定したまま、 $v/V \rightarrow 0$ の極限を取るとき、

$$P(n) = \frac{a^n}{n!} e^{-a}$$

$(a = \langle n \rangle)$ となることを示せ。

解答:

極限の設定

$\rho = N/V$ を固定したまま、 $v/V \rightarrow 0$ の極限を考える。これは、以下の条件を意味する:

- $p = v/V \rightarrow 0$ (領域が非常に小さい)
- $N \rightarrow \infty$ (分子数が非常に多い)
- $Np = \rho v = a$ (一定、平均分子数)

ステップ1: 母関数の書き換え

$$F(x) = \{(1-p) + px\}^N = \exp[N \ln\{(1-p) + px\}]$$

ステップ2: 対数の展開

$\ln\{(1-p) + px\} = \ln\{1 + p(x-1)\}$ を p について展開 ($p \ll 1$ のとき) :

$$\ln\{1 + p(x-1)\} = p(x-1) - \frac{p^2(x-1)^2}{2} + \frac{p^3(x-1)^3}{3} - \dots$$

$p \rightarrow 0$ の極限では、一次項のみを残す:

$$\ln\{(1-p) + px\} \approx p(x-1)$$

ステップ3: 母関数の極限

$$F(x) \approx \exp[Np(x-1)] = \exp[a(x-1)] = e^{-a} e^{ax}$$

ここで、 $a = Np = \rho v$ (平均分子数) である。

ステップ4: 確率分布の導出

e^{ax} をテイラー展開：

$$e^{ax} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ax)^n}{n!}$$

したがって：

$$F(x) = e^{-a} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ax)^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{n!} e^{-a} x^n$$

一方、母関数の定義より：

$$F(x) = \sum_{n=0}^{\infty} x^n P(n)$$

係数を比較：

$$P(n) = \frac{a^n}{n!} e^{-a}$$

これはポアソン分布 (Poisson distribution) である。

答え:

$$P(n) = \frac{a^n}{n!} e^{-a}$$

ここで、 $a = \langle n \rangle = \rho v$ である。

物理的意味:

ポアソン分布の特徴:

$$P(n) = \frac{a^n}{n!} e^{-a}$$

ここで、 $a = \langle n \rangle = \rho v$ (平均分子数) である。

1. 稀な事象の記述: ポアソン分布は、稀な事象 ($p \ll 1$) の発生回数を記述する

- 各分子が領域内にある確率が非常に小さい
- しかし、分子数が非常に多いため、平均分子数 a は有限

2. 平均値と分散: 平均値 a のみで分布が決まる

- 平均値: $\langle n \rangle = a$
- 分散: $\langle \delta n^2 \rangle = a$ (平均に等しい!)
- これは、二項分布の $p \ll 1$ の極限で現れる特徴である

3. 統計力学への応用:

- 分子数が非常に多く、観測領域が小さい場合、分子数の分布はポアソン分布に従う
- 理想気体の粒子数揺らぎを記述する
- 拡散現象、化学反応など、多くの物理現象で現れる

ポアソン分布の重要性:

ポアソン分布は、統計力学における重要な分布である。特に、粒子数揺らぎの記述において中心的な役割を果たす。

まとめ

本演習では、以下の重要な概念を学んだ:

1. 热力学関係式の導出: 偏微分とマクスウェル関係式を用いた热力学量の関係式の導出
2. 輪ゴムの热力学: 温度依存性を持つバネ定数を持つ系の热力学的記述
3. 理想気体の统计力学: エントロピー、自由エネルギー、化学ポテンシャルの計算
4. 混合エントロピー: 気体混合によるエントロピー増加
5. ポアソン分布: 二項分布からポアソン分布への極限遷移

これらの概念は、统计力学の基礎を理解する上で重要である。