# 第13回：統計力学とエントロピー

**本日のゴール**

ボルツマンの原理

$$S = k \log W$$ の導出

エントロピー　　場合の数

**熱力学** ⟷ **統計力学**

接続

エントロピーは乱雑さ？

**熱力学と統計力学をつなげる**

# 1.1) ボルツマンの原理の導出

Helmholtz free energy $F$ に注目

$$F = U - TS$$

$$\begin{tikzcd}
W \arrow[r, leftrightarrow] \arrow[dr, bend right] & U \arrow[r, leftrightarrow] \arrow[d, leftrightarrow] & S \arrow[dl, bend left] \\
 & F &
\end{tikzcd}$$

$F$ で繋げられそう

$V$ 一定，$T$ で偏微分してみる

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT} - S - T\frac{dS}{dT}$$

（以前やった）

ここで $dU = TdS - PdV$ より

$$= T\cancel{\frac{dS}{dT}} - P\cancel{\frac{dV}{dT}} - S - T\cancel{\frac{dS}{dT}}$$

よって

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \qquad \cdots ①$$

$F$ と $S$ が繋がった

# 1.1) ボルツマンの原理の導出～続き～

次に, $\left(\frac{F}{T}\right)$ を $T$ で偏微分（$V$ 一定）　　$F$の統計力学的表現を知りたい

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V + F \cdot \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\right)$$

①より,

$$= -\frac{S}{T} - \frac{F}{T^2}$$

$$= -\frac{U}{T^2} \qquad \cdots ②$$

ここで

$$U = N \cdot \frac{\sum E_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Z}$$

より

# 1.1) ボルツマンの原理の導出～続き2～

前ページより，

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_V = -\frac{N\sum E_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{T^2 Z}$$

これをとくと，

$$F = -kTN\log\sum e^{-\frac{E_i}{kT}}$$ （証明略）

$$\underline{F} = -kTN\log \underline{Z} \qquad \cdots③$$

↑ ↑

ヘルムホルツ自由エネルギー　分配関数

熱力学　統計力学　が繋がった！

# 1.1) ボルツマンの原理の導出～続き3～

③ → ① 代入すると

$$-S = \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}(-kTN\log Z)$$

$$= -kN\log Z - T\cdot\frac{\partial}{\partial T}(kN\log Z)$$

③ 再び代入

(③ : $F = -kTN\log Z$)

$$= -kN\log Z + T\cdot\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)$$

② 代入

(②: $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_V = -\frac{U}{T^2}$)

$$= -kN\log Z - \frac{U}{T}$$

$$= -k\log Z\cdot\sum_j N_j - \frac{1}{T}\sum_j N_j E_j$$

$U$ の定義より

$$= k\sum_j N_j\left(-\log Z - \frac{E_j}{kT}\right)$$

数式変形が続くが、グッと我慢

# 1.1) ボルツマンの原理の導出～続き4～

$$\cdots = k \sum_j N_j \left( -\log Z + \log e^{-\frac{E_j}{kT}} \right)$$

$$= k \sum_j N_j \log \left( \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z} \right)$$

$N_j = \dfrac{N e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Z}$ より

$$= k \sum_j N_j \log \left( \frac{N_j}{N} \right)$$

$$= k \sum_j N_j \left( \log N_j - \log N \right)$$

ボルツマンの原理に近付いてきた

数式変形が続くが、
もう少しグッと我慢

# 1.1) ボルツマンの原理の導出～続き4～

$$\cdots = -kN\log N + k\sum_j N_j \log N_j$$

スターリングの公式より
$\log(N!) \cong N(\log N - 1)$

$$= -k\log\frac{N!}{N_0!\,N_1!\cdots N_j!}$$

$$= -k\log W$$

よって

$$S = k\log W$$

**"Boltzmannの原理"**

エントロピー　　場合の数
熱力学　　統計力学

**エントロピー増大の法則 = 場合の数が多い状態に向かう**

（無秩序）

# AIと人間の違い:　フレーム問題

## AI

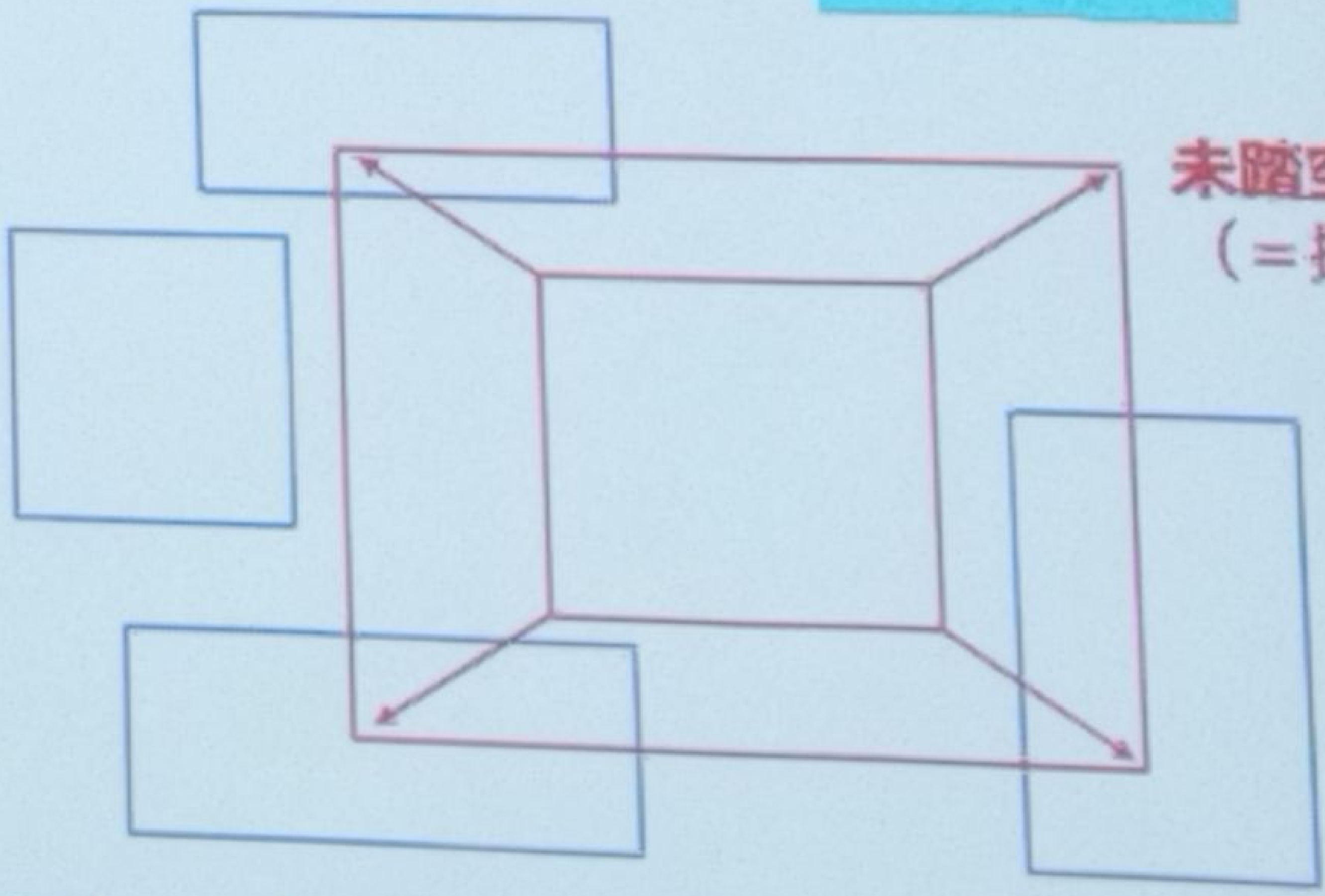
与えられた問題設定(フレーム)
の中でしか対応できない

ビッグデータでフレームを拡張できるが
有限の処理能力では対応が困難

## 人間

暗黙知を活用しながら
柔軟に問題設定(フレーム)を可変できる

**未踏空間を探索**できる
（＝探索的課題）



※ 情報のイメージ

問題に関係する事柄を抽出して
柔軟に対応できる。

# ものづくりの主役は人間

# 本日の課題

① 2準位系の平均のエネルギーと比熱を求めよ。

今、N個の独立な粒子からなる系を考え、各々の粒子は $-\varepsilon_0$ と $+\varepsilon_0$ の
2つのエネルギー準位しか取らないものとする。これを2準位系という。
一つの粒子に対する分配関数 $Z_1$ は $Z_1 = \sum E_l e^{-\frac{E_l}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} + e^{+\frac{\varepsilon_0}{kT}}$ となる。

**ヒント**

- 平均のエネルギー $<\varepsilon> = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}$
- 比熱は　$C_v = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta}\right)\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)$ で与えられる。
- $\cosh x = e^x + e^{-x}$ などの双曲線関数を適宜利用。