

1. 熱力学を分子・原子から(力学として)説明する。

第1法則: エネルギー保存則

熱と仕事の出入りは、内部エネルギーの変化になる。
 ---> 分子原子の持つエネルギーが内部エネルギー

第2法則: エントロピー増大の法則

断熱系のエントロピーは増大する ?

2. 非可逆変化の例: 完全ガスの自由膨張

Fig.9

V_A から V_A+V_B に自由膨張 内部エネルギー一定ゆえ温度も一定
 等温変化で置き換えて

$$S_2 - S_1 = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{GR}{T} \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} = GR \ln \frac{V_A + V_B}{V_A}$$

分子, 原子はどうなっているか?

---> 自由に飛び回る空間の広さが変わっただけ

エントロピーと分子の飛び回る空間の広さに何か関係があるのでは?

S_1 の分子配置と S_2 の分子配置の違いは?

S_2 から 偶然 S_1 に戻ることはないのか ?

3. 分子の空間配置をどう表すか?

p.11 の 2.1節 空間を等しいサイズの小さい細胞に分割
 細胞数 z は体積 V に比例

4. 体積 V の空間(z 個の細胞)に N 個の分子を配置する配置の数は

$$W = \frac{z^N}{N!} \quad (\text{重複可能, 分子の個性無視})$$

5. V_1, V_2 二つに分けた空間に N_1, N_2 個の分子を配置する配置数

$$W(N_1, N_2) = \frac{z_1^{N_1}}{N_1!} \times \frac{z_2^{N_2}}{N_2!} = \frac{z_1^{N_1} z_2^{N_2}}{N_1! N_2!} \quad (\text{分子の個性無視})$$

6. $V (=V_1+V_2)$ の中の V_1 に N_1 個, V_2 に N_2 個 が配置される確率は
 配置の数の比,

$$w = \frac{W(N_1, N_2)}{W} = \frac{z_1^{N_1} z_2^{N_2}}{N_1! N_2!} \frac{N!}{z^{N_1+N_2}} = \frac{N!}{N_1! N_2!} \left(\frac{z_1}{z}\right)^{N_1} \left(\frac{z_2}{z}\right)^{N_2} = \frac{N!}{N_1! N_2!} \left(\frac{V_1}{V}\right)^{N_1} \left(\frac{V_2}{V}\right)^{N_2}$$

7. 確率の計算例

$V = 37 \text{ m}^3 = 3 \times 3 \times 4.1$: 教室の 1/4 程度

$N = 10^{27}$ 標準状態

$V_B = 30 \times 10^{-9} \text{ m}^3 = 37 \text{ mm}^3$: 3.3mm 立方の小さいさいころ程度の空間

$N_B = 0$ となる確率

$$w = \frac{N!}{N!0!} \left(\frac{V_A}{V} \right)^N \left(\frac{V_B}{V} \right)^0 = \left(1 - \frac{V_B}{V} \right)^{10^{27}} = (1 - 10^{-9})^{10^{27}} = 10^{-4.34 \times 10^{17}}$$

地球の歴史との比較

8. N が膨大な数であるとき、均一な分布からほんのわずかにずれた分布の可能性はほぼゼロとして間違いなし。

ただし、 N が大きくない場合は 第2法則からのずれが生じる。

9. 気体の自由膨張

変化前: 体積 V_A に N 個の分子を配置する配置数 $W_1 = \frac{z_A^N}{N!}$

変化後: 体積 $V_A + V_B$ に N 個の分子を配置する配置数 $W_2 = \frac{(z_A + z_B)^N}{N!}$

配置数の比: $\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{z_A + z_B}{z_A} \right)^N = \left(\frac{V_A + V_B}{V_A} \right)^N$

$$S_2 - S_1 = GR \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} = N k \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} = k \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_A} \right)^N = k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

つまり、 $S = k \ln W$ となっている。

W: 対象とする巨視的状态に対応する微視的状态の数

その(巨視的)状態の起こりやすさを表す。

10. 拡張

重力場(ポテンシャル場)では均一な分布にならない <— 位置エネルギー保存
温度変化がある系(速度のエネルギーも含めて)

—> 位置と速度(運動量)を座標とする空間(位相空間)での配置を考える。