練習問題の解答例集

福島 孝治 (東京大学大学院総合文化研究科)

平成 17 年 12 月 2 日: Ver. 1

練習問題1

1-1

表と裏の確率は同じなので，全ての可能性のうちに表が n 枚出る場合の数の割合が求める確率 $P_N(n)$ である:

$$P_N(n) = \frac{{}_NC_n}{2^N} = \frac{N!}{(N-n)!n!}\frac{1}{2^N} \tag{1.1}$$

1-2

$N \gg 1$ として，スターリングの公式 $\log(N!) \simeq N\log N - N$ より，

$$\begin{aligned}\log(P_N(n)) &= -N\log 2 + \log N! - \log((N-n)!) - \log n! \\ &\simeq -N\log 2 + N\log N - N - (N-n)\log(N-n) + (N-n) - n\log n + n \\ &= -N\log 2 + N\log N - (N-n)\log(N-n) - n\log n \end{aligned} \tag{1.2}$$

ここで，尤もらしい条件は，$\dfrac{d\log P_N(n)}{dn} = 0$ である．

$$\frac{d\log P_N(n)}{dn} = \log(N-n) - (N-n)\frac{-1}{N-n} - \log n - 1 = \log\left(\frac{N-n}{n}\right)$$

よって，尤もらしい n^* は $\dfrac{N-n^*}{n^*} = 1$ より，$\boxed{n^* = \dfrac{N}{2}}$

1-3

問題では $P_N(n)$ をテイラー展開で二次まで求めよとなっているが，ここでは $\log P_N(n)$ を展開する．

$$\begin{aligned}\log P_N(n) &= \log P_N(n^*) + \frac{1}{2!}\frac{d^2}{dn^2}\log P_N(n)\bigg|_{n=n^*}(n-n^*)^2 + O((n-n^*)^3) \\ &\downarrow \quad \frac{d^2}{dn^2}\log P_N(n) = \frac{d}{dn}\log\left(\frac{N-n}{n}\right) = \frac{-1}{N-n} - \frac{1}{n} \\ &\simeq \log P_N(N/2) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{N-N/2} + \frac{1}{N/2}\right)(n-n^*)^2 \\ &= -\frac{2}{N}(n-N/2)^2 + \text{const.}\end{aligned}$$

よって，定数 C を用いて，

$$P_N(n) = C\exp\left(-\frac{2}{N}\left(n - \frac{N}{2}\right)^2\right) \tag{1.3}$$

となる．これはガウス関数である．

1-4

(a) 元の積分変数 (x, y) から極座標

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r\cos\theta + \beta \\ r\sin\theta + \beta \end{pmatrix}, \quad dxdy = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} \end{vmatrix} drd\theta = rdrd\theta$$

に変数変換する．積分領域は，$r=[0:\infty],\theta=[0:2\pi]$

$$I^2 = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} r dr d\theta \exp\left(-\alpha r^2\right) = 2\pi \int_0^\infty r dr e^{-\alpha r^2} = 2\pi \left(-\frac{1}{2\alpha} e^{-\alpha r^2}\right)\Big|_0^\infty = \frac{\pi}{\alpha}$$

よって，$\boxed{I=\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}}$

(b)

$$\frac{d}{d\alpha} I = \frac{d}{d\alpha} \int_{-\infty}^\infty e^{-\alpha(x-\beta)^2} dx = -\int (x-\beta)^2 e^{-\alpha(x-\beta)^2} dx$$

左辺は前問の結果から直接微分して元め，右辺については奇関数の積分がゼロになることに注意すると，

$$-\frac{1}{2}\pi^{1/2}\alpha^{-3/2} = -\int dx x^2 e^{-\alpha(x-\beta)^2} - \beta^2 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

より，$$\boxed{\int dx x^2 e^{-\alpha(x-\beta)^2} = \left(\frac{1}{2\alpha} - \beta^2\right)\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}}$$

1-5

規格化定数は，$C\int P_N(n)dn = 1$ より決まる．前問の答えより，積分領域が正であることに注意すると，$C\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{2/N}} = 1$ より，$C = 2\sqrt{\frac{2}{N\pi}}$ となり，

$$P_N(n) = 2\sqrt{\frac{2}{N\pi}} \exp\left(-\frac{2}{N}(n-N/2)^2\right)$$

である．

1-6 モーメントの計算

期待値と分散 $(\langle n^2\rangle - \langle n\rangle^2)$ はそれぞれ，

$$\langle n\rangle = \int dn n P_N(n) = \frac{N}{2} \tag{1.4}$$

$$\langle n^2\rangle - \langle n\rangle^2 = \int dn n^2 P_N(n) - \frac{N^2}{4} = (\frac{N}{4} + \frac{N^2}{4}) - \frac{N^2}{4} = \frac{N}{4} \tag{1.5}$$

となる．

1-7 実際の実験の検証．

スターリングの公式を使って，ガウス分布を出したが，それがどの程度の N からよく合っているのかを見てみたいということや，期待値とその分散によるゆらぎの効果が N とともにどうなっているのかを見たいというのが，題意である．

おまけ

この問題の確率分布 (1.1) は二項分布と呼ばれている．N を大きくないとしたときの平均値を見ておこう．平均値の計算には母関数を使うのが便利である．ここで母関数 $Q(z)$ を

$$Q(z) \equiv \sum_n z^n P_N(n) = \sum_n z^n \frac{N!}{(N-n)!n!}\frac{1}{2^N} = \frac{1}{2^N}(1+z)^N$$

と定義する．この母関数を用いると，平均値は

$$
\begin{aligned}
\langle n \rangle &= \sum_n n P_N(n) = \sum_n \frac{d}{dz} z^n P_N(n) \bigg|_{z=1} = \frac{d}{dz} Q(z=1) = \frac{N}{2} \\
\langle n^2 \rangle &= \sum_n n^2 P_N(n) = \sum_n \left(\frac{d^2}{dz^2} + \frac{d}{dz} \right) z^n P_N(n) \bigg|_{z=1} = \left(\frac{d^2}{dz^2} + \frac{d}{dz} \right) Q(z=1) = \frac{N(N-1)}{4} + \frac{N}{2}
\end{aligned}
$$

となり，N が大きいとしたときの評価と同じになっている．

練習問題 2

2-1

気体粒子は体積 V の容器の中で一様に存在しているとしているので，ある選ばれた粒子が領域 v に存在する確率は v/V である．それが n あるということは，領域の外に $N-n$ 個存在することになる．また，粒子の選び方は，${}_N C_n$ であることに注意すると，確率分布は,

$$
P_N(n) = {}_N C_n \left(\frac{v}{V} \right)^n \left(1 - \frac{v}{V} \right)^{N-n}
$$

となる．

2-2 母関数として，$Q(z) = \sum_n z^n P_N(n)$ を定義すると，

$$
Q(z) = \sum_n {}_N C_n z^n \left(\frac{v}{V} \right)^n \left(1 - \frac{v}{V} \right)^{N-n} = \left(1 - \frac{v}{V} + \frac{v}{V} z \right)^N
$$

である．平均値 $\overline{n}$ は,

$$
\overline{n} = \sum_n n P_N(n) = \frac{d}{dz} Q(z=1) = \frac{v}{V} N
$$

となり，分散は,

$$
\begin{aligned}
\overline{n^2} - \overline{n}^2 &= \left(\frac{d^2}{dz^2} + \frac{d}{dz} \right) Q(z=1) - \left(\frac{vN}{V} \right)^2 = \left(\frac{v}{V} \right)^2 N(N-1) + \frac{v}{V} N - \left(\frac{vN}{V} \right)^2 \\
&= N \left(\frac{v}{V} \right) \left(1 - \frac{v}{V} \right) = \overline{n} \left(1 - \frac{v}{V} \right) \qquad (2.1)
\end{aligned}
$$

2-3 N, V は十分大きいとするので，$1/N$, $1/V$ は微小量である．ここでは，これらの微小量の 2 次の量は小さいとして無視をすることにする．

$$
\begin{aligned}
P_N(n) &= \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{v}{N} \right)^n \left(1 - \frac{v}{V} \right)^{N-n} \\
&\downarrow \ \text{スターリングの公式より}, \log N! = N \log N - N \\
&\downarrow \ \left[N! \simeq N^N e^{-N}, \ \ (N-n)! \simeq (N-n)^{N-n} e^{-(N-n)} \right] \\
&\simeq \frac{1}{n!} \frac{N^N}{(N-n)^{N-n}} e^{-n} \left(\frac{v}{N} \right)^n \left(1 - \frac{v}{V} \right)^{N-n} = \frac{e^{-n}}{n!} \left(\frac{Nv}{V} \right)^n \left\{ \frac{N}{N-n} \left(1 - \frac{v}{V} \right) \right\}^{N-n}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&\downarrow \quad \left[\overline{n} = \frac{vN}{V}, \quad \right] \\
&\simeq \quad \frac{e^{-n}}{n!}\overline{n}^n \left(1 + \frac{n}{N} - \frac{v}{V}\right)^{N-n} = \frac{e^{-n}}{n!}\overline{n}^n \exp\left((N-n)\log\left(1+\frac{n}{N}-\frac{v}{V}\right)\right) \\
&\downarrow \quad \left[(N-n)\log\left(1+\frac{n}{N}-\frac{v}{V}\right) \simeq (N-n)\left(\frac{n}{N}-\frac{v}{V}\right) \simeq n - \frac{vN}{V} = n - \overline{n}\right] \\
&\simeq \quad \frac{e^{-n}}{n!}\overline{n}^n \exp(n-\overline{n}) = \frac{\overline{n}^n}{n!}e^{-\overline{n}} \qquad (2.2)
\end{aligned}
$$

この確率分布は規格化条件も満たしている;

$$
\sum_{n=0}^{\infty} P_N(n) = \sum_n \frac{\overline{n}^n}{n!}e^{-\overline{n}} = 1
$$

別解：この結果は母関数 $Q(z)$ の極限からも求めることができる．

$$
\begin{aligned}
Q(z) &= \left(1 - \frac{v}{V} + \frac{v}{V}z\right)^N = \left(1 - (1-z)\frac{v}{V}\right) = \exp\left\{N\log\left(1-(1-z)\frac{v}{V}\right)\right\} \\
&\simeq \exp\left\{-\frac{Nv}{V}(1-z)\right\} = e^{-\overline{n}(1-z)} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\overline{n}}\frac{\overline{n}^n}{n!}z^n = \sum_{n=0}^{\infty} P_N(n)z^n
\end{aligned}
$$

定義の式と比較すれば，式 (2.2) が得られる．

2-4 $n, \overline{n}$ が十分大きいとして，$P_N(n)$ は

$$
\log P_N(n) = n\log\overline{n} - \overline{n} - \log n! \simeq n\log\overline{n} - \overline{n} - n\log n + n
$$

尤もらしい値 n^* は，極値の条件 $\dfrac{d\log P_N(n)}{dn} = \log\bar(n) - \log n = 0$ より, $n^* = \overline{n}$ であることがわかる．その周りでテーラー展開すると,

$$
\log P_N(n) = \frac{1}{2}\left(-\frac{1}{n}\right)\Big|_{n=n*}(n-n^*)^2 + \cdots
$$

となり,

$$
P_N(n) \simeq \exp\left(-\frac{(n-\overline{n})^2}{2\overline{n}}\right)
$$

とガウス分布になることがわかる．**2-2** で求めた分散は，N, V が大きい極限で $\overline{n}$ になることがわかり，確かに分散が半値幅になっていることが確認できる．

練習問題 3

これは一般の高次元球の体積を求める問題．多重積分の練習問題である．
半径 R の d 次元球の体積 V_d は,

$$
V_d = \int\cdots\int_{x_1^2+x_2^2+\cdots+x_d^2\le R^2} dx_1 dx_2 \cdots dx_n \qquad (3.1)
$$

STEP1:(極座標表示) d 次元球座標 $(r,\theta_1,\cdots,\theta_{d-2},\phi)$ を

$$\begin{aligned}
x_1 &= r\cos\theta_1 \\
x_2 &= r\sin\theta_1\cos\theta_2 \\
&\vdots \\
x_{d-2} &= r\sin\theta_1\cdots\sin\theta_{d-3}\cos\theta_{d-2} \\
x_{d-1} &= r\sin\theta_1\cdots\sin\theta_{d-3}\sin\theta_{d-2}\cos\phi \\
x_d &= r\sin\theta_1\cdots\sin\theta_{d-3}\sin\theta_{d-2}\sin\phi
\end{aligned}$$

で定義する．積分領域を $D_d(R)$ をとすると，それは変数 $(r,\theta_1,\cdots\theta_{d-2},\phi)$ では,

$$\begin{aligned}
D_d(R) &= \{\boldsymbol{x}\in\mathbf{R}^d \mid |\boldsymbol{x}|^2 = x_1^2+x_2^2+\cdots+x_d^2 \le R^2\} \\
&= \{r,\theta_1,\cdots,\theta_{d-2},\phi | 0\le r\le R, 0\le\theta_1,\cdots,\theta_{d-2}\le\pi, 0\le\phi\le 2\pi\}
\end{aligned}$$

と表される．

STEP2. (変数変換のヤコビ行列式) この変数変換のヤコビ行列式を求めるのは面倒なので，新しい変数 $(y_1,y_2,\cdots,y_d)$ を以下のように導入する．

$$\begin{aligned}
y_1 &= \sqrt{x_1^2+x_2^2+\cdots+x_d^2} \\
y_i &= x_{i-1} \qquad\qquad (i=2,\cdots,d)
\end{aligned}$$

変数 $(x_1,x_2,\cdots,x_d)$ から変数 $(y_1,y_2,\cdots,y_d)$ への変数変換は，$x_{i-1}=y_i(i=2,d)$ であり，$x_d^2 = y_1^2-(x_1^2+\cdots+x_{d-1}^2) = y_1^2-(y_2^2+\cdots+y_d^2)$ であることに気づけばよい．この変数変換のヤコビ行列式は,

$$\frac{\partial(x_1,x_2,\cdots,x_d)}{\partial(y_1,y_2,\cdots,y_d)} = \begin{vmatrix} 0 & 1 & & & \\ & 0 & 1 & & \\ & & & & \\ & & & 0 & 1 \\ \frac{\partial x_d}{\partial y_1} & .. & .. & .. & .. \end{vmatrix} = (-)^{1+d}\frac{y_1}{x_d} = (-)^{1+d}\frac{1}{\sin\theta_1\cdots\sin\theta_{d-2}\sin\phi}$$

である．本当に求めたいのは極座標への変数変換である．そのヤコビ行列式は,

$$\frac{\partial(x_1,x_2,\cdots,x_d)}{\partial(r,\theta_1,\cdots,\theta_{d-2},\phi)} = \frac{\partial(x_1,x_2,\cdots,x_d)}{\partial(y_1,y_2,\cdots,y_d)}\frac{\partial(y_1,y_2,\cdots,y_d)}{\partial(r,\theta_1,\cdots,\theta_{d-2},\phi)}$$

であるが,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial(y_1,y_2,\cdots,y_d)}{\partial(r,\theta_1,\cdots,\theta_{d-2},\phi)} &= \begin{vmatrix} 1 & 0 & .. & .. & 0 \\ \star & -r\sin\theta_1 & 0 & & \\ \star & & & & \\ \star & .. & .. & .. & -r\sin\theta_1\cdots\sin\phi \end{vmatrix} \\
&= (-)^{d-1}r^{d-1}\sin^{d-1}\theta_1\sin^{d-2}\theta_2\cdots\sin\phi
\end{aligned}$$

であるので，まとめると，

$$\frac{\partial(x_1, x_2, \cdots, x_d)}{\partial(r, \theta_1, \cdots, \theta_{d-2}, \phi)} = r^{d-1}\sin^{d-2}\theta_1 \sin^{d-3}\theta_2 \cdots \sin\theta_{d-2} \tag{3.2}$$

STEP3:(積分) ここで実際に積分してみると，

$$\begin{aligned} V_d(R) &= \int dr d\theta_1 \cdots \theta_{d-2} d\phi r^{d-1} \sin^{d-2}\theta_1 \sin^{d-3}\theta_2 \cdots \sin\theta_{d-2} \\ &= 2\pi \frac{R^d}{d}\left(\int d\theta_1 \sin^{d-2}\theta_1\right)\left(\int d\theta_2 \sin^{d-3}\theta_2\right)\cdots\left(\int d\theta_{d-2}\sin\theta_{d-2}\right) \\ &= 2\pi\frac{R^d}{d} I(d-2,0) I(d-3,0)\cdots I(1,0) \end{aligned} \tag{3.3}$$

最後の式で，$I(m,n)$ を

$$I(m,n) = \int_0^\pi \sin^m x \cos^n x dx$$

と定義する．ここで m,n は非負の整数とする．この $I(m,n)$ が求まればよい．

STEP4:(積分の評価) この関数 $I(m,n)$ は $\cos x$ で積分することで，次の漸加式が成り立つことがわかる：

$$I(m,n) = \frac{m-1}{m+n} I(m-2,n) \tag{3.4}$$

これを解けば，

$$I(m,0) = \frac{(m-1)!!}{m!!} I(0,0) = \frac{(m-1)!!}{m!!}\pi \quad \text{for even } m$$

$$I(m,0) = \frac{(m-1)!!}{m!!} I(1,0) = \frac{(m-1)!!}{m!!}2 \quad \text{for odd } m$$

まとめると，d が偶数の時には，

$$V_d(R) = 2\pi\frac{R^d}{d}\frac{(d-3)!!}{(d-2)!!}\frac{(d-4)!!}{(d-3)!!}\cdots 1\pi^{\frac{d-2}{2}} 2^{\frac{d-2}{2}} = \frac{R^d}{d}\sqrt{\pi}^d\sqrt{2}^d\frac{1}{(d-2)!!} = \frac{R^d\sqrt{2\pi}^d}{d!!} \tag{3.5}$$

ここで，記号 $n!! = n(n-2)(n-4)\cdots 2$ を用いた．最後の形は，Γ 関数を使って，$V_d(R) = \frac{(R\sqrt{\pi})^d}{\Gamma(\frac{d}{2}+1)}$ と表すことも出来て，この場合は奇数の時にも成り立つ式になっている．表面積は R で微分して，$S_d(R) = d\frac{R^{d-1}\sqrt{\pi}^d}{\Gamma(\frac{d}{2}+1)}$ である[1]．

この結果はもっと簡単に求めることもできる．

[1]確かに，d=3 では，$V = \frac{R^3\pi^{3/2}}{\Gamma(5/2)} = \frac{4\pi R^3}{3}$ となっている．

$\boxed{\text{練習問題 4}}$

これは講義ノートを順にまとめていけば達成できるので，解答は省略する．

4-1

$$p_I^\alpha = \frac{W_{II}(E_{tot} - E_I^\alpha)}{W_{tot}(E_{tot})}$$

4-2 $\log(p_I^\alpha)$ のテーラー展開より示すことが出来る．

$$C = \frac{d}{dE_I^\alpha} \log W_{II}(E_{tot} - E_I^\alpha)\bigg|_{E_I^\alpha=0} = -\frac{d}{dE_{II}} \log W_{II}(E_{II})\bigg|_{E_{II}=E_{tot}}$$

4-4

$$p_I^\alpha = \frac{\exp\left(-\frac{E_I^\alpha}{k_B T}\right)}{\sum_\alpha \exp\left(-\frac{E_I^\alpha}{k_B T}\right)}$$

4-5

$$\langle E \rangle = -\frac{d}{d\beta} \log Z$$

ただし，Z は 4-4 の規格化定数で，β は $1/k_B T$ を表す．

$\boxed{\text{練習問題 5}}$

尤もらしい状態や熱平衡状態の考え方とエントロピーとの関係を考えてみる問題である．簡単のために，エネルギーは離散的なレベルで表されているとして，解答例を以下に示す．

5-1

まず，エネルギー E の結合系の統計力学的エントロピーは，結合系のミクロな状態数 $W(E)$ を用いて，

$$S_{1+2}(E) = k_\mathrm{B} \log W(E)$$

と表される．ここでは k_B はボルツマン定数である．ところで，結合系は 2 つの部分系 1，2 からなっているので，状態数 $W(E)$ は部分系の状態数を用いて，

$$W(E) = \sum_{E_1+E_2=E} W_1(E_1) W_2(E_2)$$

と書くことができる[2]．ここで和はエネルギー E のもとでの，部分系 1，2 への全てのエネルギー分配についてとる．結局，結合系のエントロピーは，

$$S_{1+2}(E) = k_\mathrm{B} \log\left(\sum_{E_1+E_2=E} W_1(E_1) W_2(E_2)\right) \tag{5.1}$$

てなる．

[2]おはじきの問題で言えば，10 個のおはじき (エネルギー) を 2 班で分ける場合の数 $W(10)$ を考える．1 班に一個，2 班に 9 個分ける時にそれぞれの班の内部での場合の数は，$W_1(1)$ と $W_2(9)$ とすれば，そのかけ算が $W(10)$ へ寄与するが，その他にも，$(2,8), (3,7)$ 等の全ての和が寄与する．

5-2

次に，等重率の原理から，部分系への最も確からしいエネルギー分配について考える．平衡状態ではこの最も確からしいエネルギー分配が実現されている．結合系にエネルギー E を与えたときに，部分系 1 に E_1，部分系 2 に E_2 を見出す確率 $P(E_1, E_2)$ は，

$$P(E_1, E_2) = \frac{W_1(E_1)W_2(E_2)}{W(E)} = \frac{W_1(E_1)W_2(E-E_1)}{W(E)}$$

となり，E_1 の関数である．これを E_1 について，確率を最大化するエネルギー E_1^* の回りで展開する．

$$\begin{aligned}\log P(E_1, E_2) \ &\simeq\ \log W_1(E_1^*)W_2(E_2^*) + \underline{\frac{d}{dE_1}\log W_1(E_1)W_2(E_2)\bigg|_{E_1=E_1^*}}(E_1 - E_1^*) \\ &\quad + \frac{1}{2}\frac{d^2}{dE_1^2}\log W_1(E_1)W_2(E_2)\bigg|_{E_1=E_1^*}(E_1 - E_1^*)^2 + O((E_1-E_1^*)^3)\end{aligned}$$

ここで，第二項の係数 (下線部) がゼロになるのが，確率最大の (E_1^* を決める) 条件であり，これが部分系の温度がつり合う条件を意味している．この近似で確率 $P(E_1, E_2)$ は，

$$P(E_1, E_2) = P(E_1^*, E_2^*)\exp\left(\frac{1}{2}A(E_1 - E_1^*)^2\right)$$

と表せる．ここで，

$$A = \frac{d^2}{dE_1^2}\log W_1(E_1)W_2(E_2)\bigg|_{E_1=E_1^*} = \left(\frac{d^2}{dE_1^2}\log W_1(E_1) + \frac{d^2}{dE_2^2}\log W_2(E_2)\right)\bigg|_{E_1=E_1^*}$$

である．今，確率 $P(E_1)$ が唯一の極大点 $E_1 = E_1^*$ しかなく，そのピークは十分鋭いとする．つまり，A は負の小さくない値をとると仮定する．これは具体的に $W(E)$ の関数形の性質なので，具体的なモデルを与えないと完全な議論はできないが，多くの統計力学的なモデル (理想気体，調和振動子系,,,) はその性質を持っている．系の要素数 N が大きい極限では確実にエネルギー E_1 は E_1^* の値を取る．その仮定が満たされている場合は，確率 $P(E_1, E_2)$ は尤もらしい値でよく近似され，その時，結合系のエントロピーは，その平衡状態において，

$$S_{1+2} = k_{\mathrm{B}}\log W_1(E_1^*)W_2(E_2^*) = k_{\mathrm{B}}\log W_1(E_1^*) + k_{\mathrm{B}}\log W_2(E_2^*) = S_1 + S_2 \qquad (5.2)$$

と部分系のエントロピーの和で表される．

5-3

接触前の平衡状態の部分系 1，2 がもっているエネルギーをそれぞれ E_1^0，E_2^0 とする．それらの温度との関係は，

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\partial}{\partial E_1}S_1(E_1^0), \qquad \frac{1}{T_2} = \frac{\partial}{\partial E_2}S_2(E_2^0),$$

となっている．接触前の温度は $T_1 > T_2$ とすると，熱接触によって，部分系 1 のエネルギーが部分系 2 に移動していくことが自然だと考えられる．エントロピーの変化は，

$$dS_{1+2}(E_1^0+E_2^0) = \frac{\partial}{\partial E_1}S_1(E_1^0)dE_1 + \frac{\partial}{\partial E_2}S_2(E_1^0)dE_2 = \left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)dE_1$$

ここで，$1/T_1 - 1/T_2 < 0$ でかつ $dE_1 < 0$ なので[3]，変化分は正，つまり増加していることがわかる．

また，平衡状態でのエネルギー分配 (E_1^*, E_2^*) はエネルギー $(E = E_1^0 + E_2^0)$ 一定のもとでの最も確率の大きな分配が実現されている．すなわち，平衡状態で実現される分配の確率は，平衡状態でないここでの初期条件としての分配 (E_1^0, E_2^0) の確率よりも大きい：

$$W_1(E_1^*)W_2(E_2^*) > W_1(E_1^0)W_2(E_2^0)$$

このことから，

$$S_{1+2}(E) > S_1(E_1^0) + S_2(E_2^0)$$

が言える．熱接触のために結合系のエントロピーは増大したことになる[4]．

練習問題 9

ギブスのパラドックスについて，練習問題を考えてみた．

9-1

ヘルムホルツの自由エネルギーは $F = E - TS$ なので，

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{T}(E-F) = \frac{1}{T}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z + k_{\mathrm{B}}T\log Z\right) = k_{\mathrm{B}}T\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z + k_{\mathrm{B}}\log Z \\ &= \frac{\partial}{\partial T}(k_{\mathrm{B}}T\log Z)\left(= -\frac{\partial}{\partial T}F\right) \end{aligned} \tag{9.1}$$

である．これは後で使う．

9-2

混合前の理想気体の分配関数は，それぞれ，

$$Z_A = \frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi m_A k_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)^{3N/2}, \quad Z_B = \frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi m_B k_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)^{3N/2}$$

である．相互作用の無いふたつの系の自由エネルギー F_{befor} は，

$$F_{\mathrm{before}} = -k_{\mathrm{B}}T\log(Z_A Z_B) = Nk_{\mathrm{B}}T\left(2\log\frac{N}{V} - \frac{3}{2}\log\left(\frac{2\pi m_A k_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right) - \frac{3}{2}\log\left(\frac{2\pi m_B k_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)\right)$$

---

[3] ここが自然な仮定になっている．

[4] しかし，これは熱力学第二法則を証明したことには全くなっていないことに注意されたい．エントロピー増大則を，統計力学の言葉で最も確率の大きな状態が実現すると言い替えただけである．あるいは，第二法則とうまく整合するような，エントロピーを統計力学的に設定したとみることもできる．

である．

9-3

区別できるの２種類の気体を隔てる壁をとり外した後の分配関数は，

$$Z = \frac{(2V)^{2N}}{N!N!}\left(\frac{2\pi m_A k_{\rm B}T}{h^2}\right)^{3N/2}\left(\frac{2\pi m_B k_{\rm B}T}{h^2}\right)^{3N/2} \tag{9.2}$$

であり，自由エネルギーは，

$$F_{\rm after} = -k_{\rm B}T\log(Z) = Nk_{\rm B}T\left(2\log\frac{N}{2V} - \frac{3}{2}\log\left(\frac{2\pi m_A k_{\rm B}T}{h^2}\right) - \frac{3}{2}\log\left(\frac{2\pi m_B k_{\rm B}T}{h^2}\right)\right)$$

である．

9-4

圧力は，$P = -\frac{\partial}{\partial V}F$ なので，調べてみると，

$$P_{\rm before} = -\frac{\partial}{\partial V}F_{\rm before} = \frac{2Nk_{\rm B}T}{V} \quad P_{\rm after} = -\frac{\partial}{\partial V}F_{\rm after} = \frac{2Nk_{\rm B}T}{V}$$

であり，変化ない．

9-5

エントロピーの変化分は，

$$\Delta S \;=\; -\frac{\partial}{\partial T}\left(F_{\rm after} - F_{\rm before}\right) = Nk_{\rm B}\left(2\log 2V - 2\log V\right) = 2Nk_{\rm B}\log 2 \tag{9.3}$$

となる．これが混合のエントロピーである．

２種類の気体が区別できるとしたが，そのことを忘れて質量を同じにしてみると，同じ気体を混ぜただけでエントロピーが増加してしまっていることになる．これはギブスによって最初に指摘され，ギブスのパラドックスと呼ばれている．

9-6

区別できないときには，分配関数の式 (9.2) において，

$$\frac{1}{N!N!} \to \frac{1}{(2N)!}$$

としなければならない．これは同じ状態の数えすぎを割ることに相当している．

9-7

9-5. で二種類の気体を区別できないときに，それらを混合すると，ミクロな状態数は増え，エントロピーが増えた．ぐちゃぐちゃに混ざった状態から混合前のように二種類の気体を分離することはエントロピーが減ることになり，熱力学第二法則を考えると，戻ることはできない[5]．一方で，同じ気体を混ぜるだけでは状況の変化が全く区別できないということであり，エントロピーが増えないのは自然な結果である．気体分子の識別性を認識せずに，9-5 の結果を導いてしまうと困惑してしまう．

[5] コーヒーに混ぜたクリープは元にはもどせないということ

$\boxed{\text{練習問題 6}}$

表向きのコインの数を $N_+ = pN$ とすると，その場合の数 $W(p)$ は，

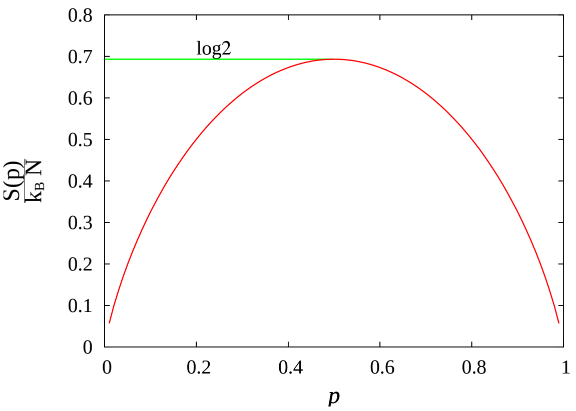
$$W(p) = {}_N C_{N_+} = \frac{N!}{N+!(N-N_+!)}$$

である．ここから決まる統計力学的エントロピーは，

$$\frac{S(p)}{k_B} = \log W(p)) = \log\left(\frac{N!}{N+!(N-N_+!)}\right) \simeq -N\left[p\log p + (1-p)\log(1-p)\right]$$

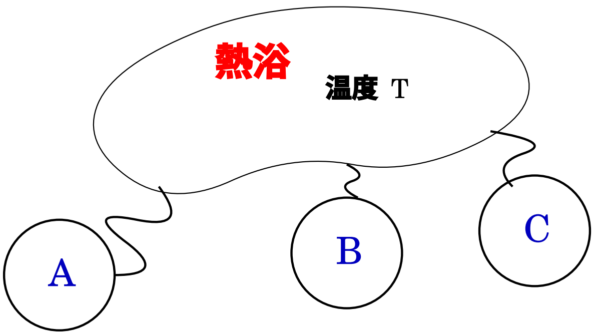
最後の等式ではスターリングの項式を用いた．この式は二項エントロピーと呼ばれている．

この $S(p)$ を最大にする p は，$p = 0.5$ であり，そのときの値は，$N\log 2$ である．丁度表裏が半分のときに一番エントロピーが大きいというわけであるが，この一番場合の数が多くて，ぐちゃぐちゃした感じがわかるだろうか．一方で表ばかり (p=1) や裏ばかり (p=0) は場合の数は一通りしか無く，エントロピーはゼロである．



$\boxed{\text{練習問題 7}}$

問題文に明記されていなくて，想定されている状況がわかりにくかったかもしれない．例えば右図のような状況を考えている．大きな温度 T の熱浴に，部分系 A,B,C が弱く接触しているとする．部分系は (ほぼ) 独立とすれば，確率の基本原理より独立事象の確率は積で表される．



そのときの分配関数もやはり積で表されるので，ほぼ自明に，

$$Z_{A+B+C} = Z_A Z_B Z_C \tag{7.1}$$

である．また対応する自由エネルギーは，

$$F_{A+B+C} = -\frac{1}{\beta}\log Z_{A+B+C} = -\frac{\log Z_A + \log Z_B + \log Z_c}{\beta} \tag{7.2}$$

$\boxed{\text{練習問題 8}}$