現実の2状態系での実験結果

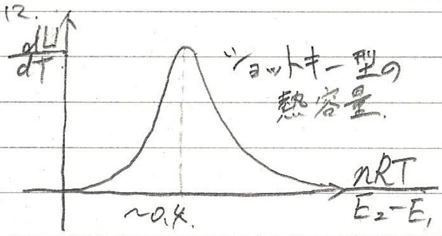
$$U = \frac{E_1 \exp\left(\frac{E_2-E_1}{nRT}\right)+E_2}{\exp\left(\frac{E_2-E_1}{nRT}\right)+1}$$

n: 物質量(モル数)

$n = \frac{N}{N_A}$ ← 分子の個数 ← Avogadro定数

$N_A \simeq 6.02\times10^{23}$/mol

特に



$R \simeq 8.31$ J/K·mol
気体定数

よって実験とあわせれば

$$\frac{E_2-E_1}{nRT} = \frac{\Delta\epsilon}{\alpha T}$$

$$\parallel$$

$$\frac{N\Delta\epsilon}{nRT}$$

N_A

Boltzmann定数

$$\therefore \alpha = \frac{R}{N_A} =: \boxed{k} \simeq 1.38\times10^{-23}\ \mathrm{J/K}$$

k_Bとも書く.

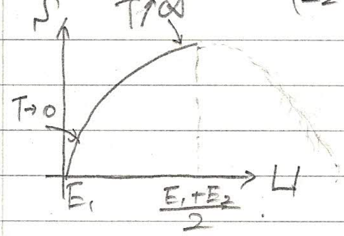
よってこの系のエントロピーは

$$S(U,N) = k\log W(U,N)$$

$$= Nk\log\sigma\left(\frac{U-E_1}{N\Delta\epsilon}\right)$$

$N\Delta\epsilon = E_2-E_1$

$$= -\frac{kN}{E_2-E_1}\left\{(U-E_1)\log\frac{U-E_1}{E_2-E_1} + (E_2-U)\log\frac{E_2-U}{E_2-E_1}\right\}$$



より一般の系で

$$\boxed{S(U,X) = k\log W(U,X)}$$

平衡状態(U,X)に対応するミクロ状態の数

1877
Boltzmann
(1844~1906)

$(U,X) \xrightarrow{a} (U',X')$ が可能

$\Longleftrightarrow S(U,X) \le S(U',X')$

$\Longleftrightarrow W(U,X) \le W(U',X')$

ところで

$$\otimes \rightarrow \frac{E_2-U}{U-E_1} = e^{\frac{\Delta\epsilon}{kT}}$$

$U=E_1+\Delta\epsilon M$

$U-E_1=\Delta\epsilon M$

$E_2-U=\Delta\epsilon(N-M)$

$c=\frac{M}{N}$ $\quad \frac{1-c}{c} = e^{\frac{\Delta\epsilon}{kT}}$

$$c = \frac{e^{-\frac{\epsilon_2}{kT}}}{e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}}+e^{-\frac{\epsilon_2}{kT}}}$$

$$1-c = \frac{e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}}}{e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}}+e^{-\frac{\epsilon_2}{kT}}}$$