平衡状態を記述したい。

(U, N) に対応する

ミクロじょーたい　typical.

→ ほぼそっくりのふるまい

確率モデルを使う。

カノニカル分布

N個の分子の各々が独立に

$\begin{cases} \text{確率 } 1-\rho \text{ で状態1} \\ \text{確率 } \rho \text{ で状態2} \end{cases}$ をとる。

状態2の分子のかず M ← いろいろかわる

$$\frac{M}{N} = \rho + O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)$$

$N \gg 1$ なら $\frac{M}{N}$ は ρ と考えてよい。

平衡状態の性質が記述される

この確率モデルでのミクロ状態の出現確率

分子の名前 $j = 1, 2, \dots, N$.

$$i_j = \begin{cases} 1. & \text{分子 } j \text{ が状態1.} \\ 2. & \text{分子 } j \text{ が状態2.} \end{cases}$$

ミクロ状態は $(i_1, i_2, \dots, i_N)$ で指定。

これがでる確率。

$$P(i_1, \dots, i_N) = \tilde{p}_{i_1} \tilde{p}_{i_2} \cdots \tilde{p}_{i_N}$$

ただし
$$\tilde{p}_i = \begin{cases} 1-\rho & i=1 \\ \rho & i=2 \end{cases}$$
$$= \frac{e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_2}{kT}}}$$

$$= \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{1}{kT} \boxed{\sum_{j=1}^{N} \epsilon_{i_j}}\right]$$

全エネルギー

$$Z = \left(e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_2}{kT}}\right)^N$$

より一般のカノニカル分布

ミクロ状態の出現確率 $\propto \exp\left[-\frac{E_{\text{ミクロ状態}}}{kT}\right]$

これによって平衡状態のマクロな性質が再現

ところで、

$$-k \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N = 1, 2} P(i_1, i_2, \dots, i_N) \log P(i_1, i_2, \dots, i_N)$$
$$= -Nk\{\tilde{p}_1 \log \tilde{p}_1 + \tilde{p}_2 \log \tilde{p}_2\}$$
$$= -Nk\{\rho \log \rho + (1-\rho)\log(1-\rho)\}$$
$$= Nk\sigma(\rho)$$
$$= S(U, N)$$

Gibbs エントロピー

・Gibbs 1839〜1903
アメリカ

Shannon エントロピーと同じ形