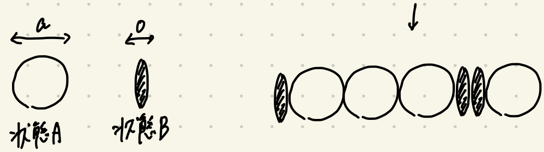
東工大院試　平成29年度　午後

$\boxed{1}$ N個の分子からなる鎖 → 分子鎖



(1) カノニカルアンサンブルで扱う

張力 f とつりあう様に外力 f で引っ張られている。

1分子の状態Aはエネルギー $-af$

状態B 〃 0

分配関数 Z_1 を求める。

$$Z_1 = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

$$= \underbrace{e^{-\beta 0}}_{\text{状態B}} + \underbrace{e^{\beta a f}}_{\text{状態A}}$$

$$= 1 + e^{\beta a f}$$

(2) (1)から Nコの分子の分配関数 Z_N

自由エネルギー $G = -k_BT\log Z_N$

$$Z_N = (1+e^{\beta a f})^N$$

$$\frac{N!}{N_A!\,N_B!} = \frac{N!}{N_A!(N-N_A)!}$$

$$\rightarrow \sum_{N_A=0}^{N} \underbrace{\frac{N!}{N_A!(N-N_A)!}}_{{}_N C_{N_A}} e^{N_A}\cdot e^{\beta a f}\cdot 1^{(N-N_A)}$$

$$= (e^{\beta a f}+1)^N$$

二項分布の積率母関数は以下のようにして導出されます。

$$\begin{aligned}M_X(t) &= E(e^{tk})\\ &= \sum_{k=0}^{n} e^{tk} P(X=k)\\ &= \sum_{k=0}^{n} e^{tk}\binom{n}{k} p^k(1-p)^{n-k}\\ &= \sum_{k=0}^{n} e^{tk}\,{}_nC_k\, p^k(1-p)^{n-k}\\ &= \sum_{k=0}^{n} {}_nC_k (e^t p)^k (1-p)^{n-k}\\ &= (e^t p + 1 - p)^n\end{aligned}$$

$$\therefore G = -k_BT\log(1+e^{\beta a f})^N$$

$$= -Nk_BT\log(1+e^{\beta a f}) \quad //$$

(3) 分子鎖の張力 f

長さ ΔL 増加の為には、外から $f\Delta L$ の仕事

$$dU = f\,dL + T\,dS$$

$dU = -PdV + TdS$ の1次元ver.

$$G = U - fL - TS$$

$$\therefore dG = dU - f\,dL - L\,df - T\,dS - S\,dT$$

$$= \cancel{f\,dL} + \cancel{T\,dS} - \cancel{f\,dL} - L\,df - \cancel{T\,dS} - S\,dT$$

$$= -L\,df - S\,dT \quad //$$

(4) 温度T、張力 f のときの分子鎖の長さLを求める。

$$dG = -L\,df - S\,dT$$

Tなぜか0に

$$L = -\frac{dG}{df}$$

$$= Nk_BT\,\frac{\beta a e^{\beta a f}}{1+e^{\beta a f}}$$

$\beta = \dfrac{1}{k_BT}$ より

$$L = Na\frac{e^{\beta af}}{1+e^{\beta af}}$$

$$= Na\frac{1}{e^{-\beta af}+1}$$

(5)

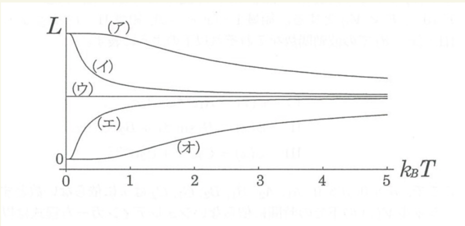


図 2

(a) $af = 0$

$L = \frac{1}{2}Na \longrightarrow$ (ウ)

Tに依らない為変化なし.

(b) $af = \frac{1}{3}$

$$L = Na\frac{1}{1+e^{-\frac{\beta}{3}}} \xrightarrow[\beta\to\infty]{T\to 0} Na \quad (イ)$$

$\propto Na(1-e^{-\frac{\beta}{3}})$

(c) $af = 3$ k_BT より βは無限大から0へ近づいてる

$$L = Na\frac{1}{1+e^{-3\beta}} \longrightarrow Na \quad (ア)$$

$\propto Na(1-e^{-3\beta})$

よく分からない

(6) T, f のとき S を求めよ.

恐らくβの中にTが入ってるから?

$dG = -Ldf - SdT$

なぜ0に

$$S = -\frac{dG}{dT}$$

$$= -\frac{d\beta}{dT}\frac{dG}{d\beta}$$

普通にTで微分してはいけないの? なぜβを挟む?

$\beta = \frac{1}{k_BT}$

$$= \frac{1}{k_BT^2}\frac{dG}{d\beta}$$

$$= \beta^2 k_B\frac{\partial G}{\partial \beta}$$

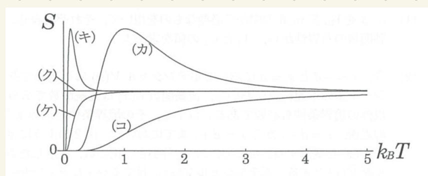
$G = -Nk_BT\log(1+e^{\beta af})$

$$\frac{\partial G}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta}\left\{-N\frac{1}{\beta}\log(1+e^{\beta af})\right\}$$

$$= \frac{N}{\beta^2}\log(1+e^{\beta af}) - \frac{N}{\beta}\frac{af e^{\beta af}}{1+e^{\beta af}}$$

$$S = Nk_B\left[\log(1+e^{\beta af}) - \beta af\frac{1}{1+e^{-\beta af}}\right]$$

(7)



(a) $af = 0$ $S = Nk_B\log 2$ (ク)

(b) $af = \frac{1}{3}$ $S = Nk_B\left[\log(1+e^{\frac{\beta}{3}}) - \frac{\beta}{3}\frac{1}{1+e^{-\frac{\beta}{3}}}\right]$

β大で $\approx Nk_B\frac{1}{3}\beta e^{-\frac{\beta}{3}}$ (ケ)

(c) $af = 3$ $S \approx Nk_B\frac{1}{3}\beta e^{-3\beta}$ (コ)

分からない

(8) T一定で

分子鎖の長さを $\dfrac{Na}{2}$ から $\dfrac{2Na}{3}$ まで準静的、

鎖が放出する熱 を求める。

$\Delta Q = T\Delta S$

のエントロピー変化でわかる

エントロピー S を長さの関数として表したい

$$L = Na\frac{e^{\beta af}}{1+e^{\beta af}}$$

$$\frac{L}{Na}(1+e^{\beta af}) = e^{\beta af}$$

$$\frac{L}{Na} = e^{\beta af}\left(1-\frac{L}{Na}\right)$$

$$e^{\beta af} = \frac{L}{Na}\left(1-\frac{L}{Na}\right)^{-1}$$

$$\beta af = \log\left[\frac{L}{Na}\left(1-\frac{L}{Na}\right)^{-1}\right]$$

$$\therefore\ S = Nk_B\left[\log(1+e^{\beta af}) - \beta af\,\frac{1}{1+e^{-\beta af}}\right]$$

より

$$S = Nk_B\left[\log\left(1+\frac{L}{Na}\left(1-\frac{L}{Na}\right)^{-1}\right) - \frac{1}{1+\frac{L}{Na}\left(1-\frac{L}{Na}\right)}\log\left[\frac{L}{Na}\left(1-\frac{L}{Na}\right)^{-1}\right]\right]$$

→ $\dfrac{L}{Na}$ になって欲しい…

↳ならない

$$\frac{1}{1+\frac{L}{Na}-\frac{L^2}{N^2a^2}} = \frac{1}{\frac{N^2a^2+NaL-L^2}{N^2a^2}} = \frac{N^2a^2}{N^2a^2+NaL-L^2}$$

$$S(L) = k_B\left[N\ln\left\{1+\frac{L}{Na}\left(1-\frac{L}{Na}\right)^{-1}\right\} - \frac{L}{a}\ln\left\{\frac{L}{Na}\left(1-\frac{L}{Na}\right)^{-1}\right\}\right]$$

$$\therefore\ \Delta Q = T\cdot\Delta S$$

$$= TS\left(\frac{Na}{2}\right) - TS\left(\frac{2Na}{3}\right)$$

$$= Tk_B\Big[N\ln\left\{1+\frac{1}{Na}\frac{Na}{2}\left(1-\frac{1}{Na}\frac{Na}{2}\right)^{-1}\right\} - N\ln\left\{1+\frac{1}{Na}\frac{2Na}{3}\left(1-\frac{1}{Na}\frac{2Na}{3}\right)^{-1}\right\}$$
$$- \frac{1}{a}\frac{Na}{2}\ln\left\{\frac{1}{Na}\frac{Na}{2}\left(1-\frac{1}{Na}\frac{Na}{2}\right)^{-1}\right\} + \frac{1}{a}\frac{2Na}{3}\ln\left\{\frac{1}{Na}\frac{2Na}{3}\left(1-\frac{1}{Na}\frac{2Na}{3}\right)^{-1}\right\}\Big]$$

$$= Tk_B\left[N\ln\left\{1+\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}\right)^{-1}\right\} - N\ln\left\{1+\frac{2}{3}\left(\frac{1}{3}\right)^{-1}\right\} - \frac{N}{2}\ln\left\{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}\right)^{-1}\right\} + \frac{2N}{3}\ln\left\{\frac{2}{3}\left(\frac{1}{3}\right)^{-1}\right\}\right]$$

$$= Tk_B\left[N\ln 2 - N\ln 3 \underbrace{-\frac{N}{2}\ln 1}_{0} + \frac{2N}{3}\ln 2\right]$$

$$= NTk_B\left(\frac{5}{3}\ln 2 - \ln 3\right)$$