2012-04-20

1-7 熱力学の基礎方程式

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

1-8. 熱力学の計算

$$F = U - TS$$ ヘルムホルツの自由エネルギー

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV + \mu dN$$

$$G = F + PV$$ ギブスの自由エネルギー

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

$$0 = d(F + PV - \mu N)$$
$$= -SdT + VdP - Nd\mu$$ ギブスデュエムの関係式

(状態は2つの示強変数で決まる)

計算例:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -P$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}$$
$$= -P + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} \quad \cdots **$$

$$\left(*: \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial (F+TS)}{\partial V}\right)_{T,N} = -P + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} \right)$$

*で偏微分の公式

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_t + \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_y \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_z$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$ を用いた。

Maxwell の関係式　　(自由)エネルギー → 状態量

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S \qquad \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$\parallel$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -P \qquad \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$$

**

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} \overset{\text{理想気体}}{=\!=\!=} -P+P=0$$

2. 統計力学の原理

2-1. 時間平均

観測量 $A(t)$

観測時間 T での平均値は $\bar{A} = \frac{1}{T}\int_0^T A(t')\,dt'$ 時間平均で与えられる。

統計力学

ミクロな情報 → マクロな状態方程式

↓

力学に従う：ハミルトニアン $\mathcal{H}$

$$\begin{cases} \dot{x} = \dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \\ \dot{p} = -\dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \end{cases}$$

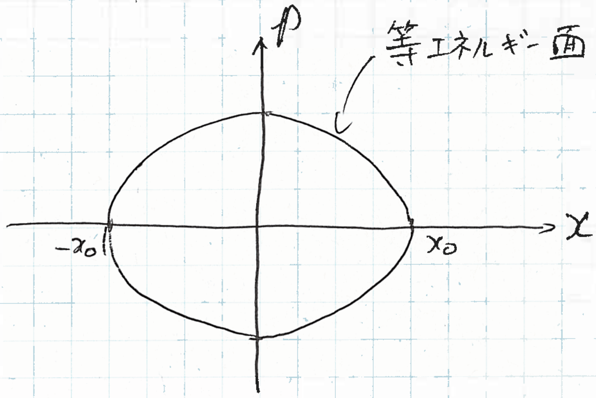
例) 調和振動子

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \quad (x(0)=x_0,\ p(0)=0)$$

$$\overline{x^2} = \frac{1}{T}\int_0^T x^2 \cos^2(\omega t)\,dt \xrightarrow{T\to\infty} \frac{1}{2}x_0^2$$

運動方程式を解かないといけないので、多変数への拡張の望みは薄い。従って他の方法を考える。

2-2. 位相空間での平均



$$\bar{A}=\frac{\int ds\, A(x,p)\tau(x,p)}{\int ds\, \tau(x,p)}$$

$\tau(x,p)ds$：滞在時間（dsを通過する）.

∘滞在時間

位相空間上での状態点(x,p)の速度$v(x,p)$

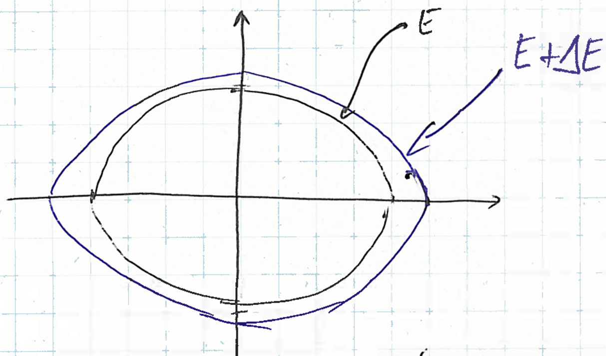
$$\begin{cases}\dot{x}=\dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial p}\\ \dot{p}=-\dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial x}\end{cases}\longrightarrow\quad v(x,p)\equiv\sqrt{\dot{x}^2+\dot{p}^2}$$

$$=\sqrt{\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p}\right)^2+\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x}\right)^2}=|\nabla \mathcal{H}|\Rightarrow \tau(x,p)\propto\frac{1}{|\nabla \mathcal{H}|}$$

$$\bar{A}=\frac{\int ds\, A(x,p)/|\nabla \mathcal{H}|}{\int ds\, 1/|\nabla \mathcal{H}|}$$

ΔEの幅をつける
（位相"体積"を考える）

$$\delta|\nabla \mathcal{H}|=\Delta E$$



$$\bar{A}=\frac{\int ds\, A(x,p)\frac{\delta}{\Delta E}}{\int \frac{\delta}{\Delta E}ds}=\frac{\int_{\text{等エネルギー殻}} A(x,p)\,dv}{\int dv}\qquad (dv=\delta\, ds)$$

時間平均＝等エネルギー面で覆われた位相体積での平均。

位相空間の体積を確率の測度として導入することは
リュービルの定理:

時間発展に対して位相体積が不変。

ということからももっともらしく思える。(一変数から多変数への拡張)

さらに状態数を結びつけるために

状態の出現確率として

等重率の原理

:エネルギー殻の中の位相空間の体積と状態数が比例する。

を採用する。