

講義資料

http://d2mate.mdxes.iir.isct.ac.jp/D2MatE/D2MatE_programs.html?page=statistics

統計力学 (C)

元素戦略MDX研究センター 神谷利夫

物質理工学院材料系 久保田 雄太

第1回第2部 熱力学 補足資料

まぎらわしい 用語のまとめ

系と熱、エネルギー、物質の出入り

	熱 (エントロピー)	仕事 (エネルギー)	物質
孤立系	不可	不可	不可
断熱系	不可	可	不可
閉鎖系	可	可	不可
開放系	可	可	可

準静的過程、可逆過程、不可逆過程

準静的過程

系が熱力学的平衡の状態を保ったまま、ある状態から別の状態へと(ゆっくり)変化する過程

【非常に重要】状態方程式は熱平衡状態、準静的過程で成立
真空中への気体の拡散などには使えない

可逆過程

ある系の状態が別の状態に変化したとき、外部と系との間でやり取りした熱と仕事を元に戻して、外部に何ら変化を残さずに系を元の状態に戻すことができる過程

- ・ 変化の途中において、系内および系外との間で
熱平衡 (外温 = 内温)、力学的平衡 (外圧 = 内圧)、
化学的平衡 (化学ポテンシャルが同じ) が保たれていることが必要。
- ・ 準静的過程でエネルギー散逸がなければ可逆過程

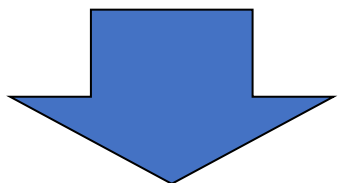
不可逆過程

実際の過程では、外圧 > 内圧 となり、系外がした仕事は系におよぼした仕事よりも大きいため、系外がした仕事の一部は損失になる。

外温と内温が違う場合に熱の出入りがあるとエントロピーが増大するので、これも不可逆過程

§ 1.4 準静的過程

平衡状態のままだと、異なる状態の議論ができない



仮想的な変化過程を考える:

「状態を変えるが、**平衡条件**を満たしている」

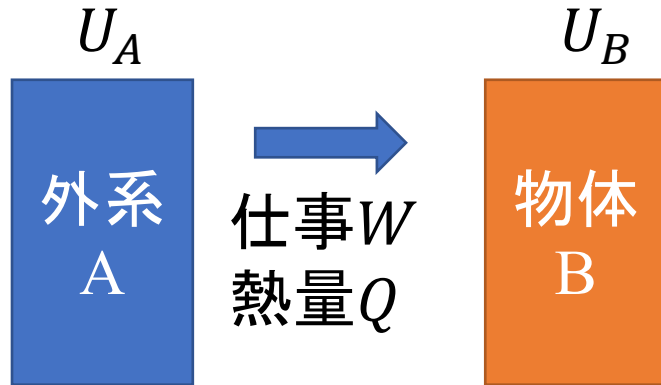
準静的過程: 系が熱力学的**平衡**の状態を保ったまま、
ある状態から別の状態へとゆっくり**変化する過程**

必要な条件: 外圧 = 内圧、外温 = 内温

熱のやり取りは あってもよい ($\Delta S = 0$)

「準静的」 かつ 「エネルギー散逸がない」 過程は**可逆過程**

§ 1.4 準静的過程



注: 状態量の微小変化 : d で表す

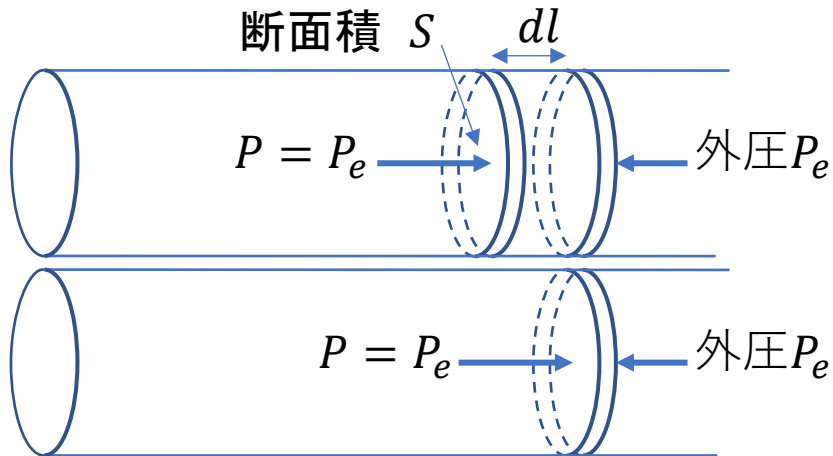
状態量でない量の微小変化 : δ で表す

A $\Rightarrow$ B の変化が非常に小さい場合 (微小変化)

- ・ 内部エネルギー変化: 微分量 $dU = U_B - U_A$
- ・ W, Q は状態量ではないので微分 dW, dQ では表せない

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (1.22)$$

1-6図 気体に加わる仕事



微小変化に伴う仕事

$$\delta W = -P_e S dl = -P_e dV \quad (1.23)$$

§ 2.1 可逆過程と不可逆過程

• 可逆過程 (可逆変化)

- 時間の流れを逆にしても実現可能な現象

単振動

摩擦が働かない
落体の運動

準静的な
水の蒸発

• 不可逆過程 (不可逆変化)

- 時間の流れを逆にしたら実現不可能な現象

高温から低温への
熱量の移動

ジュール熱が発生する
電流回路

摩擦熱

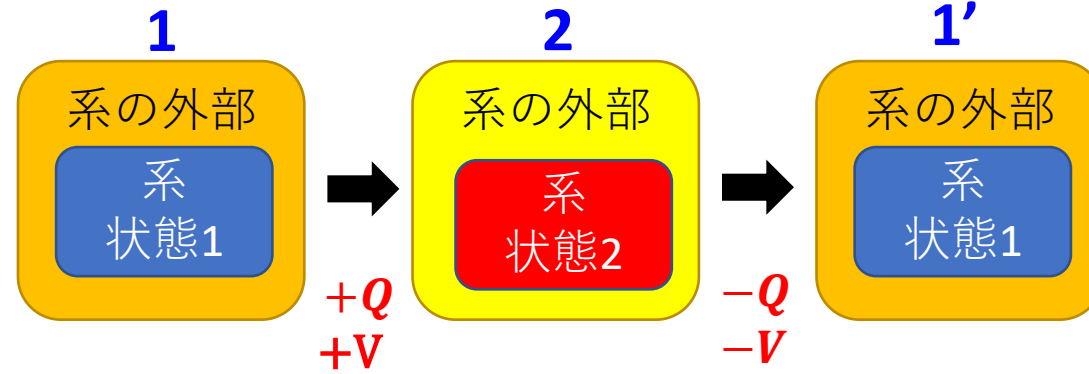
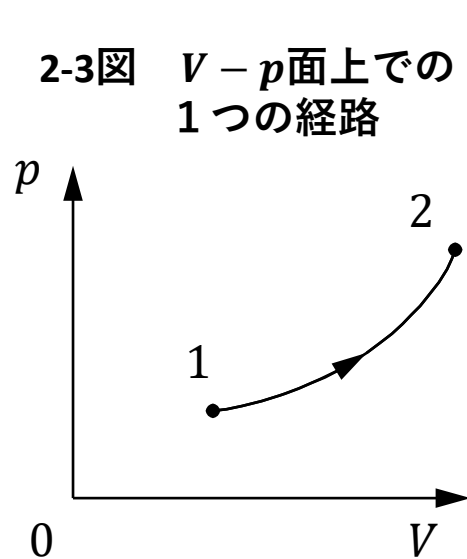
水中のインクの拡散

エネルギー散逸:

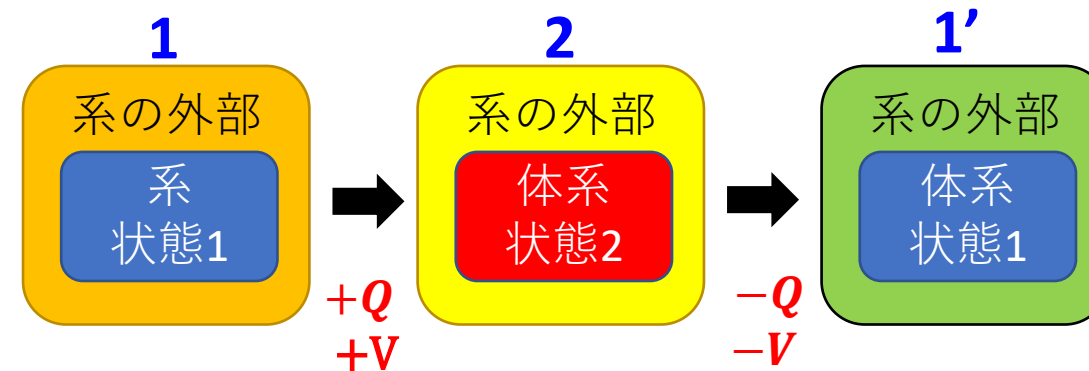
エネルギーが、**可逆的に回収できない**形態のエネルギーに変換されること
例: 拡散、熱 (多数のフォノンへの変換)

§ 2.1 可逆過程と不可逆過程の区別

ある変化を起こさせて、系の状態を状態1から状態2へ変化させたのち、状態1に戻す



1と1'で、系の外部の状態が同じであれば可逆過程



1と1'で、系の外部の状態が異なれば不可逆過程 (例: 系外の温度 $\neq$ 系の温度)

§ 2.1 可逆過程と不可逆過程の区別

可逆過程かどうかの判断が難しいことも多い:

逆説的になるが、

ΔS を計算して $\Delta S = 0$ であれば可逆過程
と判断できる

断熱過程

断熱過程

変化の過程で、外部との熱のやりとりがない過程

$$\delta Q = dU + \delta W = 0$$

準静的断熱過程

外部と**仕事のやりとりのみ**が存在する**準静的**な過程。

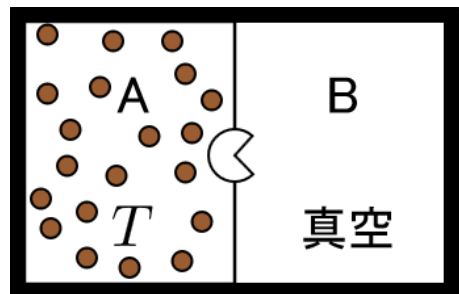
この時、過程は可逆である。

可逆な過程なので $dS = \delta Q/T$, 断熱過程なので $\delta Q = 0$ より、
 $dS = 0$: 「**等エントロピー過程**」とも呼ばれる

例：カルノーサイクルの断熱過程

準静的変化でない例: 断熱自由膨張

熱の出入りの無い系において、
気体分子の移動できる体積のみが急激に広がるような現象



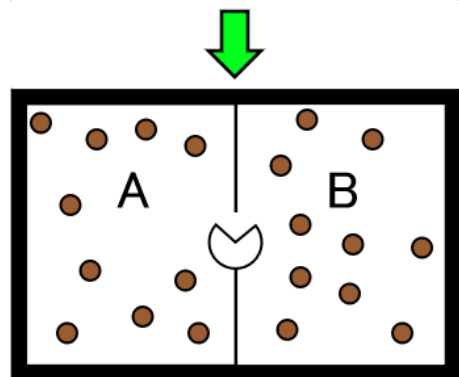
断熱材

系Aと系Bを仕切っていたコックを開いて、粒子が自由に行き来できるようにする。
系Bは真空なので系Aの粒子が系Bに移動する時には仕事をしない $\Rightarrow \delta W = 0$ 。

断熱条件により、 $\delta Q = 0$ 。

熱力学第1法則より $dU = 0$ 。

結果、温度は変化しない。



**断熱自由膨張は準静的な変化ではないので、
状態方程式が使えない。**

※ $PdV + VdP = nRdT$ が成立しない

$\Rightarrow$ **断熱自由膨張ではポアソンの関係式**

$PV^\gamma = \text{const}$, $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ が成立しない

体積は変化しているが温度は変わっていないことから
確認できる。

準靜的斷熱過程

§ 1.6 (準静的)断熱変化

断熱変化・断熱過程: 系外と熱の出入りがない状態変化

温度が変わる: 定温過程と対

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV = 0 \quad (1.39)$$

$$\Rightarrow dV = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}{\left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]} dT \quad (1.40)$$

温度を dT 変化させたときの体積変化 dV が計算できる

この微分方程式を適当な初期条件で解けば、温度 T における体積 $V(T)$ がわかる

§ 1.6 (準静的)断熱変化

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV = 0 \quad (1.39)$$

を適当な初期条件で解けば、温度 T における体積 $V(T)$ がわかる

理想気体の場合 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

定積比熱 $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ を (1.39) 式に代入して

$$C_v dT + P dV = 0$$

1モルの場合 $P = RT/V$ から、 $C_v dT + RT \frac{dV}{V} = 0$

$$C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \quad (1.42)$$

この微分方程式を解いて $\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{const.}$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (1.43)$$

$$PV^\gamma = \text{const.} \quad (1.44)$$

$$\gamma = C_p/C_v: \text{比熱比} \quad (1.41)$$

§ 1.6 準静的断熱変化

- $TV^{\gamma-1} = \text{const.} (\gamma - 1 > 0)$
- $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1}$
 $\Rightarrow \frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{\gamma-1}$

断熱圧縮 $V_0/V_1 > 1$

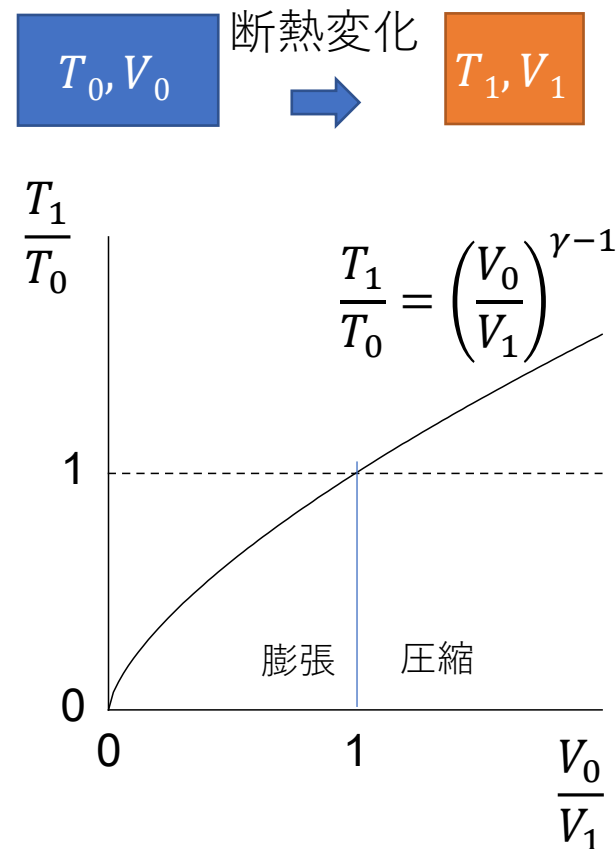
$$\frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{\gamma-1} > 1$$

→ **温度が上がる**

断熱膨張 $V_0/V_1 < 1$

$$\frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{\gamma-1} < 1$$

→ **温度が下がる**



§ 1.6 断熱線と等温線

断熱変化 $PV^\gamma = \text{const.} (\gamma > 1)$

等温変化 $PV = \text{const.}$

(V_0, P_0) で交差

断熱線

$$PV^\gamma = P_0 V_0^\gamma$$

P

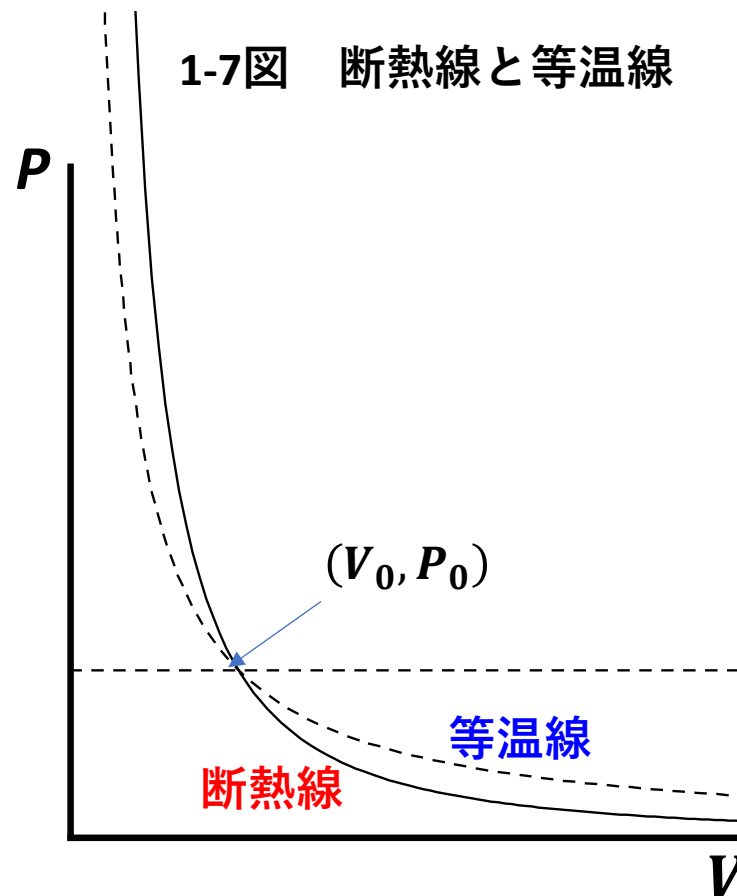
$$= P_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^\gamma$$

等温線

$$PV = P_0 V_0$$

$$P = P_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)$$

1-7図 断熱線と等温線



断熱線の変化は等温線よりも急峻

§ 1.6 準静的断熱変化

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV = 0 \quad (1.39)$$

を適当な初期条件で解けば、温度 T における体積 $V(T)$ がわかる

理想気体の場合 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

定積比熱 $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ を (1.39) 式に代入して

$$C_v dT + P dV = 0$$

1モルの場合 $P = RT/V$ から、 $C_v dT + RT \frac{dV}{V} = 0$

$$C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0$$

比熱比 $\gamma = C_p/C_v$ を定義すると (1.41)

$\gamma = 5/3$: 単原子分子(He, Ne,...)
 $\gamma = 7/5$: 2原子分子(H_2 , O_2 ,...)

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \quad (1.42)$$

この微分方程式を解いて

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{const.}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (1.43)$$

$$PV^\gamma = \text{const.} \quad (1.44)$$

ポアッソンの法則

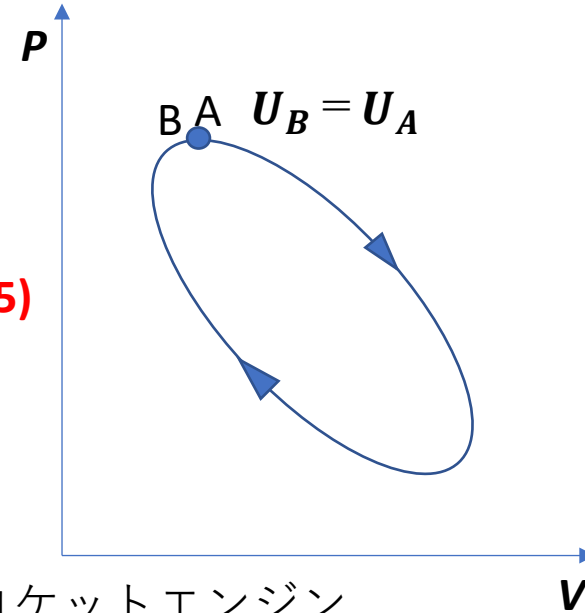
カルノーサイクル

§ 1.7 カルノーサイクル

サイクル: ある一つの状態から出発して、
再びその状態に戻る一回りの状態変化

終状態 = 始状態 ($U_B = U_A$)

熱力学第一法則 (1.21): $W + Q = U_B - U_A = 0$ (1.45)



熱機関: 熱を仕事に変える装置

蒸気機関、ガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、ロケットエンジン

作業物質: 熱機関に利用される物質

水蒸気、フロン（Hydro Chloro Fluoro Carbon, フロン規制前の空調）、
代替フロン（Hydro Fluoro Carbon, 空調）など

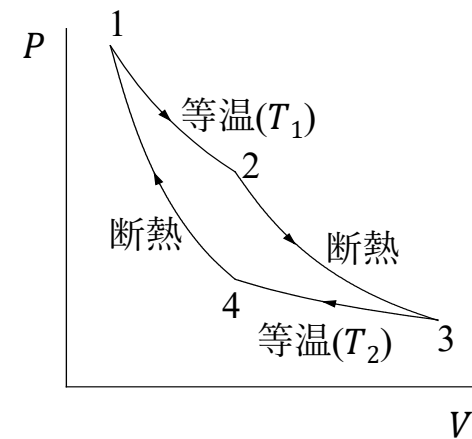
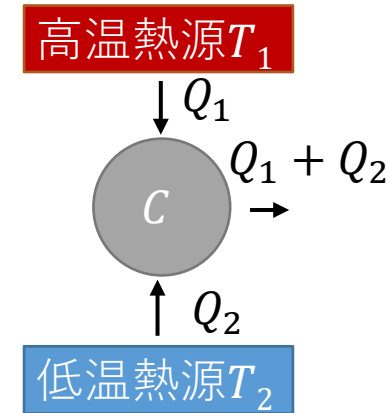
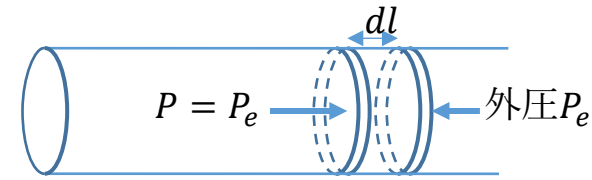
カルノーサイクル

理想気体を作業物質とする理想的な熱機関
準静的過程のみで構成

§ 1.7 カルノーサイクル

- n モルの理想気体を封入した摩擦のないシリンダーを考える
- 今までに出てきた 等温過程と断熱過程で、準静的なサイクルの思考実験をする
- 熱源として、高温熱源 T_1 と低温熱源 T_2 を用意する
- 熱サイクルとして、
 - 1→2) 高温熱源による等温膨張
 - 2→3) 断熱膨張 (理論的に扱いやすい)
 - 3→4) 低温熱源による等温収縮
 - 4→1) 断熱圧縮

を考える。



§ 1.7 カルノーサイクル (理想的な可逆熱機関)

1 → 2: **等温膨張**

気体は高温熱源から Q_1 の熱量をうけとる

$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q_1 = -W_1 = \int_{V_1}^{V_2} P dV =$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_1}{V} dV = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (1.46)$$

2 → 3: **断熱膨張**

$$\Delta Q = 0 \Rightarrow \Delta W = \Delta U = U(T_2) - U(T_1)$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

3 → 4: **等温圧縮**

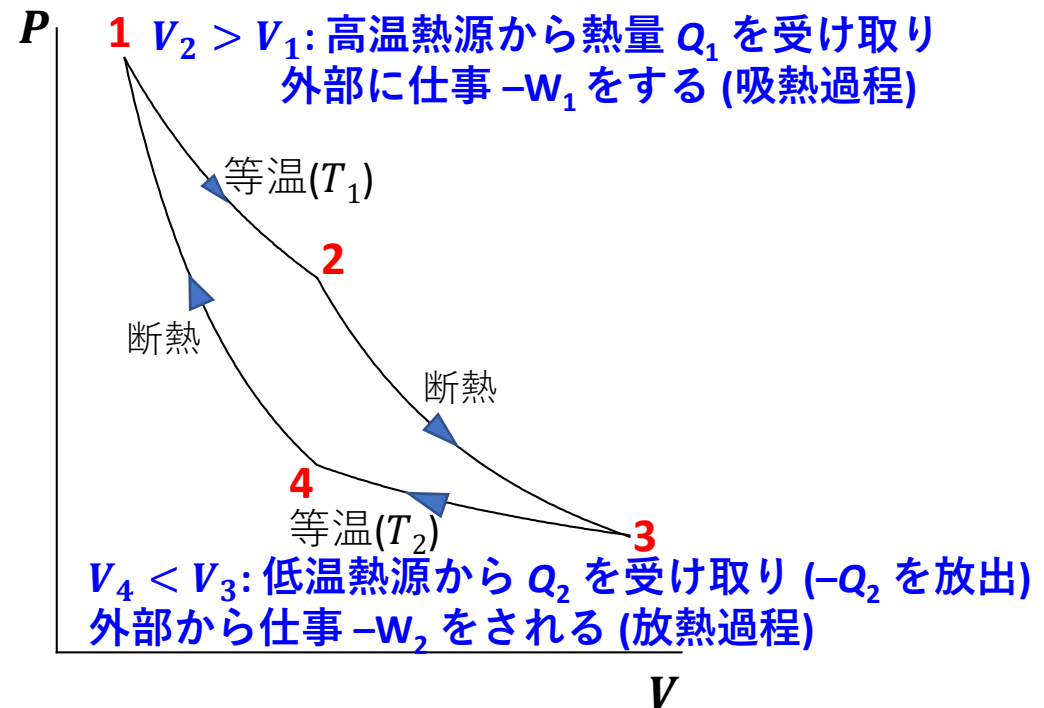
気体は低温熱源へ $|Q_2| = -Q_2$ の熱量を放出

$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q_2 = -W_2 = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} < 0 \quad (1.48)$$

4 → 1: **断熱圧縮**

$$\Delta Q = 0 \Rightarrow W = U(T_1) - U(T_2)$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1} \quad (1.47)$$



1サイクルが完了:

始状態も終状態も同じ

$$\Delta U = W + Q = 0$$

系が外部にした仕事 $-W$ は

系が吸収した総熱量 $Q = Q_1 + Q_2$
に等しい

$$\begin{aligned} -W &= nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \\ &= nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned} \quad (1.49)$$

§ 1.7 カルノーサイクル

- カルノーサイクルは「準静的」な熱機関

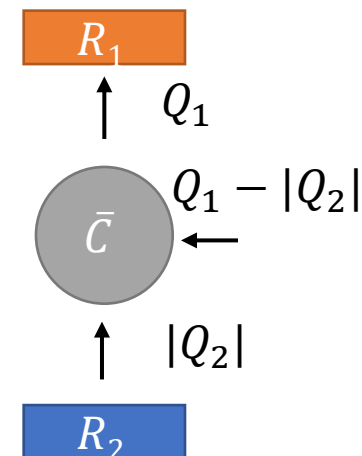
=> 可逆過程である

証明: カルノー効率を表す二つの式

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \text{ より、}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (\text{クラウジウスの式})$$

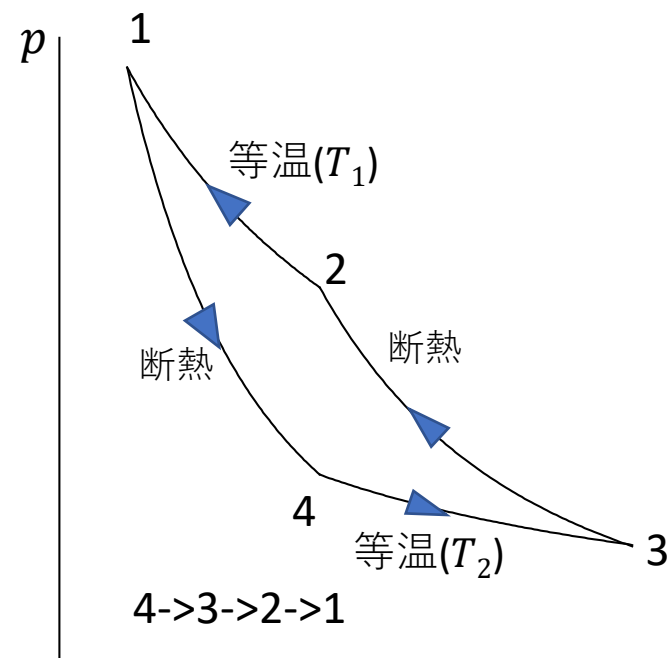
エントロピーの増大がない。可逆過程である。



- 実際の熱機関の効率はカルノーサイクルを超えられない

- 逆カルノーサイクル (カルノー冷凍機)

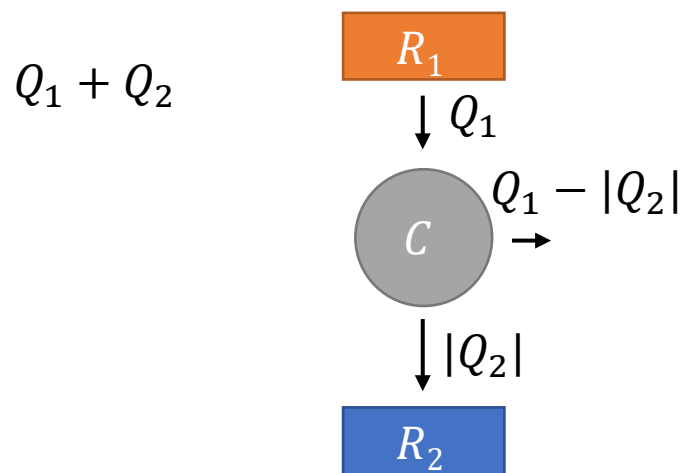
- 作業物質の外部から $Q_1 - |Q_2|$ の仕事をする
ことで、低温熱源から $|Q_2|$ の熱を奪い、
高温熱源に Q_1 の熱を与える。
- Q_1, Q_2 の符号が反転
(状態変化の向きを逆転させると符号も反転)



§ 1.7 カルノーサイクル

1サイクル: 高温熱源から Q_1 を受け取るが、
外部にする **仕事 $-W = Q_1 - |Q_2|$** は
低温熱源に捨てた Q_2 分だけ小さい

1-9図 カルノーサイクル
における熱量の授受



(b)

R_1 から熱量 Q_1 を受け取り、
 R_2 に熱量 Q_2 を捨てることで
仕事 $-W = Q_1 - |Q_2|$ に変える

効率 η

熱量 Q_1 のうち、何%が仕事として役に立ったかを示す量

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \quad (1.50)$$

$$Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.51)$$

熱機関は **高温熱源の温度が高く、
低温熱源の温度が低くないと
効率が悪い**

問 1000 K の高温熱源と 300 K の低温熱源の
間で働くカルノーサイクルの効率は？

$$\eta = \frac{1000 - 300}{1000} = 70 \%$$

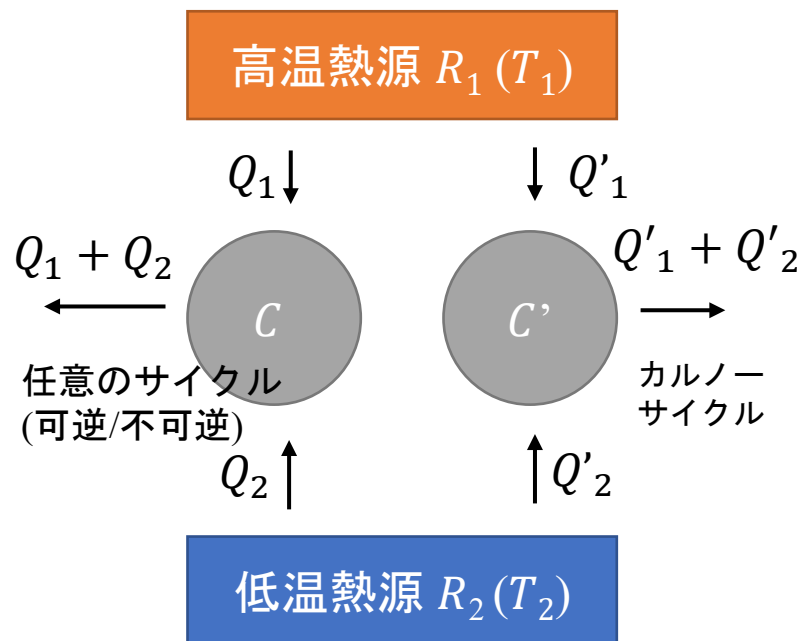
- ・ 可逆 ・ 不可逆サイクルの
数学的表現
- ・ エントロピーの発見 ・ 導出

§ 2.3 可逆・不可逆サイクルの数学的表現

C : 任意のサイクル

C' : カルノーサイクル

2-5図 可逆サイクルと
不可逆サイクル



1サイクルで外部にする仕事

$$C: W_C = Q_1 + Q_2 \quad C': W_{C'} = Q'_1 + Q'_2$$

$$W = Q_1 + Q_2 + Q'_1 + Q'_2$$

- ・ 仮定: R_2 に変化が起こらないように Q'_2 を設定

$$Q_2 + Q'_2 = 0 \quad (2.3)$$

$\Rightarrow R_1$ は熱量 $Q_1 + Q'_1$ を失い、
外部に $Q_1 + Q'_1$ の仕事をしたことになる

- ・ トムソンの原理: 熱の全部は仕事に変わらない:

$$Q_1 + Q'_1 \leq 0 \quad (2.4)$$

でなければならない

$\Rightarrow |Q_1 + Q'_1|$ の仕事が熱に変換された

C が可逆サイクルの場合:

- ・ 逆向きの状態変化が可能であり

$$Q_1 + Q'_1 \geq 0$$

$Q_1 + Q'_1 \leq 0$ と両立するには

$$Q_1 + Q'_1 = 0: \text{可逆過程の条件}$$

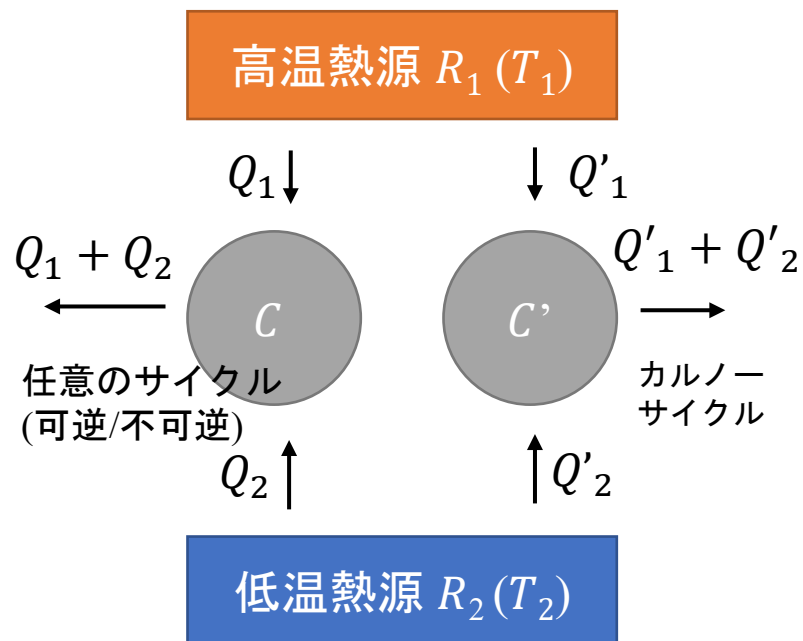
- ・ $Q_1 + Q'_1 < 0$: 不可逆過程

§ 2.3 可逆・不可逆サイクルの数学的表現

C : 任意のサイクル

C' : カルノーサイクル

2-5図 可逆サイクルと
不可逆サイクル



- C' はカルノーサイクルだから
クラウジウスの式 (1.52) が成立

$$\frac{Q'_1}{T_1} + \frac{Q'_2}{T_2} = 0 \quad (2.5)$$

- $Q_2 + Q'_2 = 0 \Rightarrow Q'_2 = -Q_2$ を代入

$$\frac{Q'_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \Rightarrow Q'_1 = \frac{T_1 Q_2}{T_2}$$

- $Q_1 + Q'_1 \leq 0$ に代入すると ($T_1 > 0$)

$$Q_1 + \frac{T_1 Q_2}{T_2} \leq 0$$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (2.6)$$

クラウジウスの不等式

- C が外部に仕事をするから $Q_1 > 0$ ($T_2 > 0$)

$$\frac{T_2}{T_1} + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 0 \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} \leq -\frac{T_2}{T_1}$$

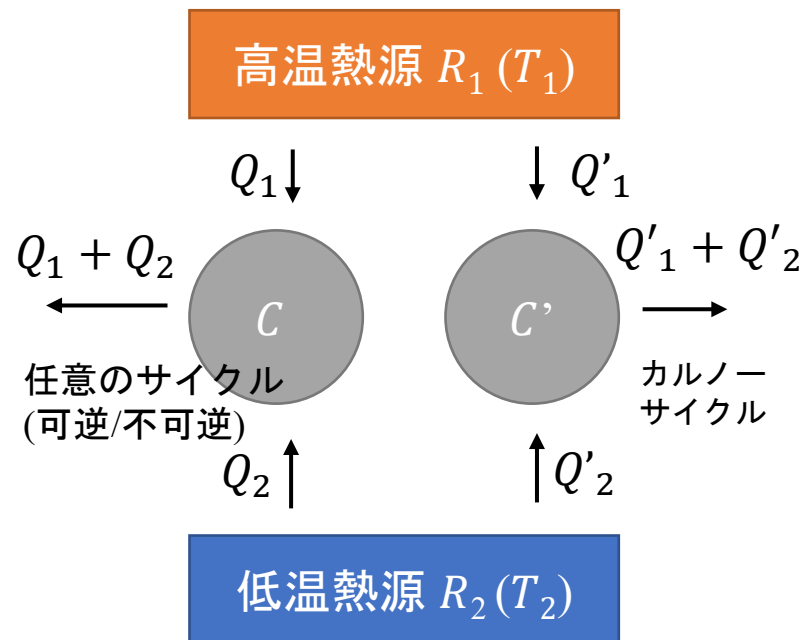
- 効率** $\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (2.7, 8)$

§ 2.3 可逆・不可逆サイクル: まとめ

C : 任意のサイクル

C' : カルノーサイクル

2-5図 可逆サイクルと
不可逆サイクル



あらゆる過程 (トムソンの原理)

$$Q_1 + Q'_1 \leq 0 \quad (2.4)$$

可逆過程

$$Q_1 + Q'_1 = 0$$

$$\frac{Q'_1}{T_1} + \frac{Q'_2}{T_2} = 0 \quad (2.5)$$

$$\text{効率 } \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (2.7, 8)$$

不可逆過程

$$Q_1 + Q'_1 < 0$$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \quad (2.6)$$

$$\text{効率 } \eta < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

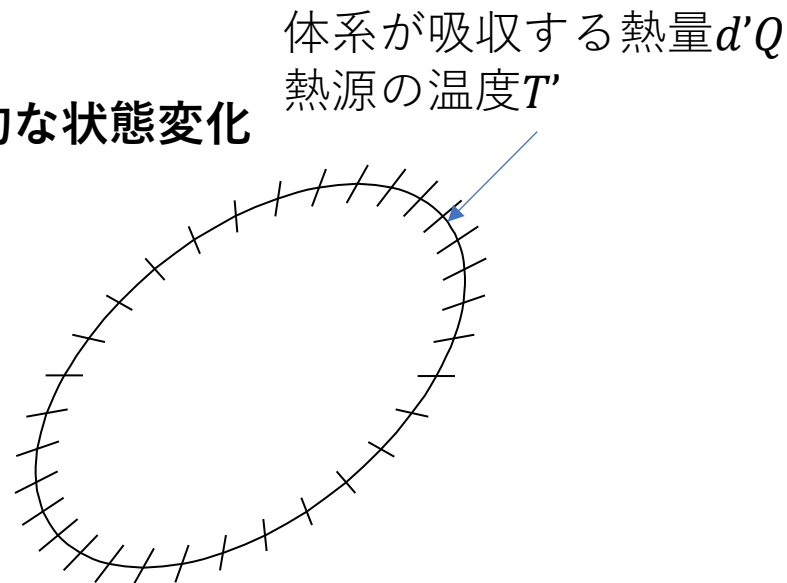
§ 2.4 連続的な状態変化

連続的に温度が変わる熱源との熱交換のサイクル

- 1 サイクルを閉曲線として、小部分に分割
- 小部分
 - 吸収する熱量 δQ
 - 熱源の温度 T' (一般の場合、系の温度 T とは異なる)
- クラウジウスの不等式を適用すると経路積分

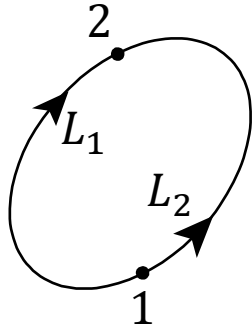
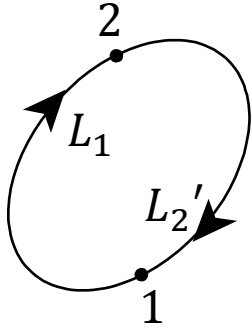
$$\oint \frac{\delta Q}{T'} \leq 0 \quad (2.12)$$

2-8図 連続的な状態変化



§ 2.5 エントロピー

2-9図 可逆過程で2通りの経路を考える



可逆サイクルを考える: 系の温度 T = 熱源の温度 T'

- 順経路: 状態1 $\Rightarrow L_1 \Rightarrow 2 \Rightarrow L_2' \Rightarrow$ 状態1

$$\oint \frac{\delta Q}{T'} = 0 \Rightarrow \int_{L_1} \frac{\delta Q}{T} + \int_{L_2'} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (2.13)$$

- 逆経路: 状態1 $\Rightarrow L_2 \Rightarrow 2 \Rightarrow L_1 \Rightarrow$ 状態1

$$\int_{L_1} \frac{\delta Q}{T} - \int_{L_2} \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow \int_{L_1} \frac{\delta Q}{T} = \int_{L_2} \frac{\delta Q}{T} \quad (2.14)$$

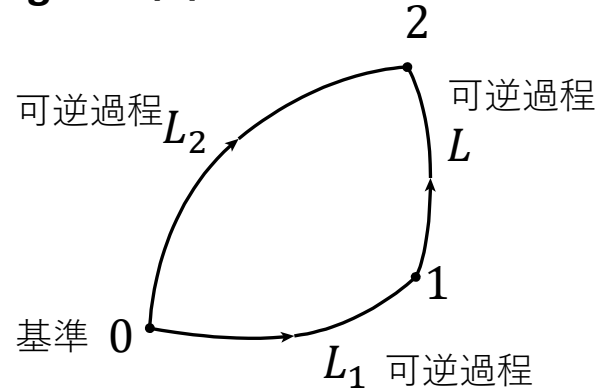
(2.14)の積分は、状態1,2のみで決まり、経路に依存しない
 $\Rightarrow$ 状態量である

適当に基準状態 0 を決めて、状態 $0 \Rightarrow 1, 0 \Rightarrow 2$ の可逆過程で
 以下の量を見ると、経路に依存しない状態量になる

$$\int_{L_1} \frac{\delta Q}{T} = S(1), \int_{L_2} \frac{\delta Q}{T} = S(2) \quad S: \text{エントロピー}$$

§ 2.5 エントロピー

Fig.2-10図



エントロピー S

$$\int_{L_1} \frac{d'Q}{T} = S(1), \int_{L_2} \frac{d'Q}{T} = S(2) \quad (2.16)$$

$$\int_{L_1} \frac{d'Q}{T} + \int_L \frac{d'Q}{T} = \int_{L_2} \frac{d'Q}{T}$$

$$\Rightarrow \int_L \frac{d'Q}{T} = S(2) - S(1) \quad (2.17)$$

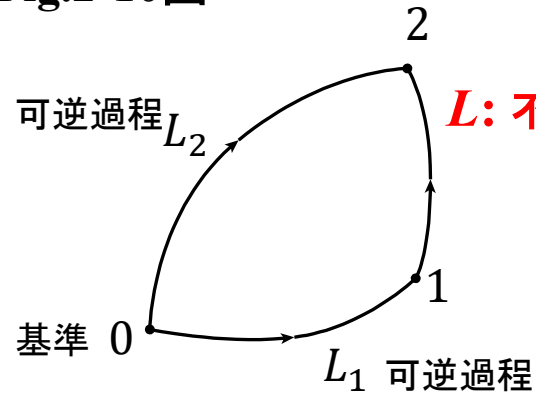
2が1に限りなく近づく極限を考える

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (2.18)$$

$$(dV = -\frac{d'W}{p} \text{ に似ている})$$

§ 2.5 不可逆変化とエントロピー

Fig.2-10図



L: 不可逆過程 $\Rightarrow$ 系の温度 $T \neq$ 熱源の温度 T'

$$\int_{L_1} \frac{d'Q}{T'} + \int_L \frac{d'Q}{T'} - \int_{L_2} \frac{d'Q}{T'} < 0$$

$$\Rightarrow S(1) + \int_L \frac{d'Q}{T'} - S(2) < 0$$

$$\Rightarrow \int_L \frac{d'Q}{T'} < S(2) - S(1) \quad (2.19)$$

$$\frac{\delta Q}{T'} < dS \quad (2.20)$$

(T' : 熱源の温度)

補足資料

2019年: 質量・温度・電流など4つの自然界の基本定数が更新された

2019年5月20日にSI単位系の定義変更が発効

- ・ K (温度)

現在: 水の三重点の熱力学温度の273.16分の1を1K

新SI: **ボルツマン定数**を $1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ と定義

- ・ A (電流)

現在: キログラムとメートルの定義に依存

新SI: **電気素量**を $1.602\,176\,634 \times 10^{-19} \text{ C}$ と定義

- ・ アボガドロ定数

新SI: 物質量の単位である**モル**(mol) を $6.02214076 \times 10^{23} / \text{mol}$ と定義

- ・ プランク定数 [kg (質量)]

現在: 国際キログラム原器の測定値

新SI: **プランク定数**を $6.626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ と定義

=> kgは秒およびメートルの定義に依存する形となる

以前に定義更新済:

- ・ **秒**: 基底状態で0 Kの ^{133}Cs 原子の超微細構造の周波数を9 192 631 770 Hzと定義
- ・ **メートル**: **光が真空中を進む長さ**を 299 792 458 m/s と定義

現在の保存則の考え方

ネーターの定理 (1915): 「系に連続的な対称性がある場合はそれに対応する保存則が存在する」

=> 少しわかりやすく

「全エネルギー関数*」に微分可能な**対称性**がある場合は
それに対応する**保存則**が存在する

* 正確にはラグランジアン $L(t, p_i, x_i) = \text{運動エネルギー} - \text{ポテンシャルエネルギー}$

- 時間に関する並進対称性 : エネルギー保存則
- 空間に関する並進対称性 : 運動量保存則
- 回転に関する対称性 : 角運動量保存則
- 波動関数の位相に関する対称性 : 粒子数 ($|\psi|^2$) 保存則
- ゲージ対称性 : 電荷保存則

現代素粒子物理学 (= 宇宙物理学 = 大統一理論)

1. 実験結果から要請される対称性をもつラグランジアンを作る
2. ラグランジアンをLegendre変換してハミルトニアンを作る
3. ハミルトニアンから導出される結果が
他の実験結果を説明できるかどうかを検証する

タイムトラベル?: 認識と時間

私たちは、3次元の空間と1次元の時間によって張られている **四次元時空**にいる

- 私たちは、どのようにして **空間の移動** を認識しているか？
視覚、その他、外部を把握する物理現象により、位置が同じかどうかを判断する
- 私たちは、どのようにして **時間の移動** を認識しているか？
時間が移動したことを判断できる方法が必要: 物理現象
- 私たちは、どのようにして **時間の移動方向** を認識しているか？
乱雑さ (エントロピーの増大) を経験的に認識している？

もし、時間が巻き戻って過去に行っただとして、認識できるか？

- 物理の方程式は可逆なので、あり得ない話ではない
- しかし、過去に戻ったとき、「現在」の記憶は残っていない。
「現在」を認識できなければ「過去に行っただという認識」もない

タイムマシンのパラドックス:

「私」を「過去」や「未来」の一部とは独立な存在としているために生じる

もし、私が未来に行っただとして、認識できるか？

- 時間が早送りになったとき、「早送りの時間」を「普通の時間」と区別できるか？
- 時間を飛び越えたら？ 飛び越えた時の間にも物理方程式で状態変化が起こっている？

統計力学と場の量子論

R.P. Feynmanの経路積分量子化

K.Wilsonの繰り込み群

- 統計力学と場の量子論はある意味で等価である
- 離散的な時空の上で定義した場の量子論は、形式的に統計力学とみなせる
- その仮想的な統計力学の(2次以上の)相転移点が連続時空の場の量子論に対応する

富谷昭夫、これならわかる機械学習入門 (講談社、2021) p.209

第10章 Column「統計力学と場の量子論」

K.G.Wilson and J. Kogut, “The renormalization group and the ϵ expansion”, Phys. Rep. 56, 1-61, 1979

園田英徳、今度こそわかるくりこみ理論 (講談社、2014)

新井朝雄、河東泰之、原隆、廣島文生、量子場の数理 (数学書房、2014)

なぜ時間は一方向にしか進まないのか？

東大が解明に向け前進

～量子力学から熱力学第二法則の導出に成功

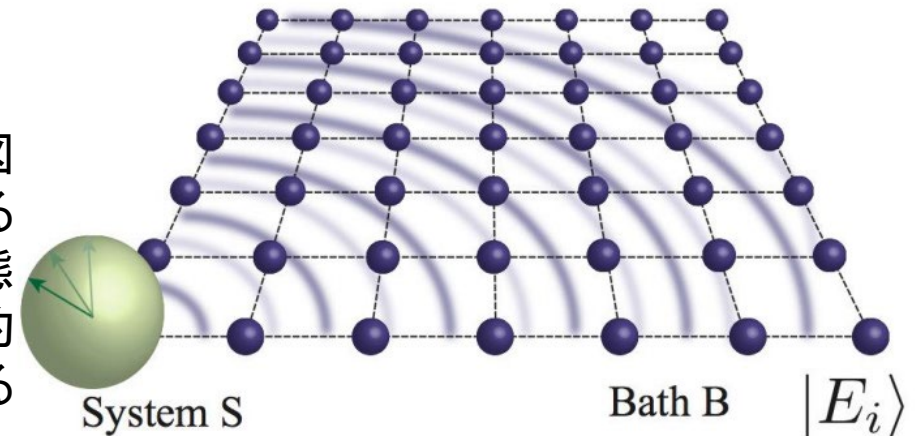
2017/9/7 PC Watch <https://pc.watch.impress.co.jp/docs/news/1079587.html>

解説記事 http://noneq.c.u-tokyo.ac.jp/wp-content/uploads/2021/10/Kaisetsu_KIS2018.pdf

量子力学のシュレディンガー方程式などは時間反転に対して対称
⇒ 熱力学第二法則を説明できない？

カノニカル分布などの統計力学の概念を使うことなく、
多体系の量子力学から熱力学第二法則を導出することに成功。
さらに、「ゆらぎの定理」と呼ばれる熱力学第二法則の一般化を
同様の設定で証明することにも成功した。

本研究の設定の模式図
全系はシステムSと熱浴Bからなる
熱浴の初期状態はエネルギー固有状態
熱浴は格子上の量子多体系で、相互作用は局所的
システムSは熱浴の一部とのみ相互作用している



§ 1.2 実在気体の状態方程式: Van der Waalsの状態方程式

理想気体の問題

- ・ 原子・分子には有限の大きさがある: $V = 0$ になることはない
- ・ 原子・分子間には引力があるので物質は安定に存在している

Van der Waalsの状態方程式:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (1.14)$$

van der Waals定数: b : 排除体積効果

a : 分子間引力 ($-a n^2 / V^2$) の効果

※ $a = b = 0$ の場合は理想気体の状態方程式に一致

その他の状態方程式

http://sekigin.jp/science/chem/chem_03_4_2.html

【参考】

ファンデルワールスの状態方程式 (van der Waals equation)

オランダの物理学者ヨハネス・ディーデリク・ファン・デル・ワールス (Johannes Diderik van der Waals, 1837年～1923年) は、分子の大きさと分子間力を考慮した気体の状態方程式を 1873年の博士論文「液体と気体の連続性について」の中で提唱した。

$$P = nRT / (V - nb) - a n^2 / V^2$$

ビリアル方程式 (virial equation)

気体の状態を、とくに高圧または凝縮温度付近まで精度よく表すために用いられる状態式の一つで、気体の圧力およびモル体積をそれぞれ P 、 V としたとき、モル体積 V の逆数の冪級数 (べききゅうすう: power series) に展開するビリアル展開 (virial expansion) で表した方程式。

$$PV = nRT (1 + B/V + C/V^2 + \dots)$$

B , C , $\dots$ は、それぞれ第二ビリアル係数、第三ビリアル係数 $\dots$ という。ビリアル係数 (virial coefficient) は、体積に依存しない温度だけの関数である。

ディーテリチの状態方程式 (Dieterici equation)

実在気体の圧力と体積との関係を表す式の一つ。

$$P \cdot \exp \left(\frac{na}{RTV} \right) = nRT / (V - nb)$$

a , b は定数で、定圧条件ではファンデルワールスの状態方程式と同じ形になる。

ペン＝ロビンソンの状態方程式 (Peng-Robinson equation)

ペン (Ding-Yu Peng) とロビンソン (Donald B. Robinson) が提案したファンデルワールスの状態方程式を発展し、高圧条件下で用いられる状態方程式。

$$P = RT / (v - b) - a \alpha / \{v(v + b) + b(v - b)\}$$

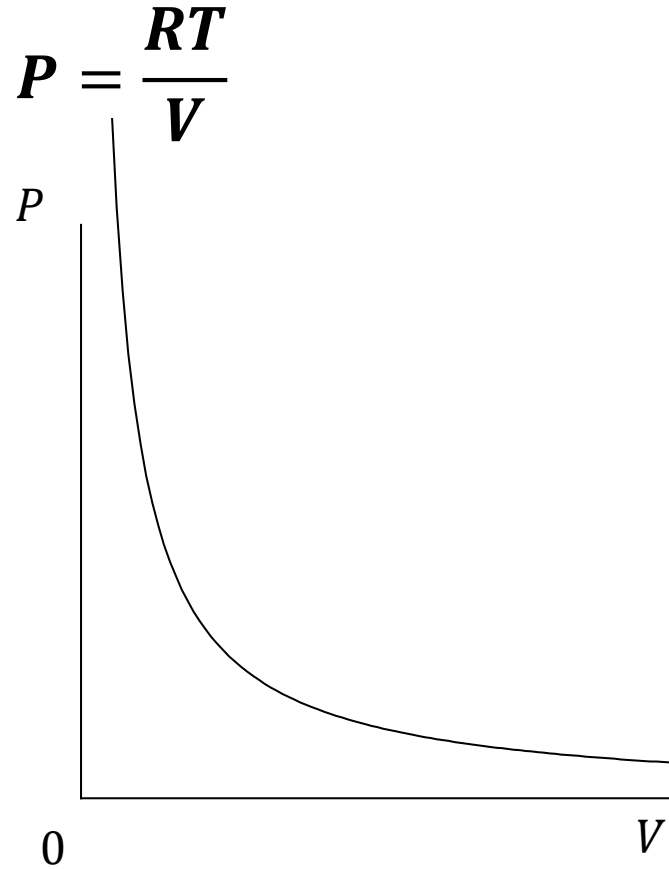
レドリッヒ＝クオンの状態方程式 (Redlich-Kwong equation)

化学工学で用いられるファンデルワールスの状態方程式を改良した状態方程式。

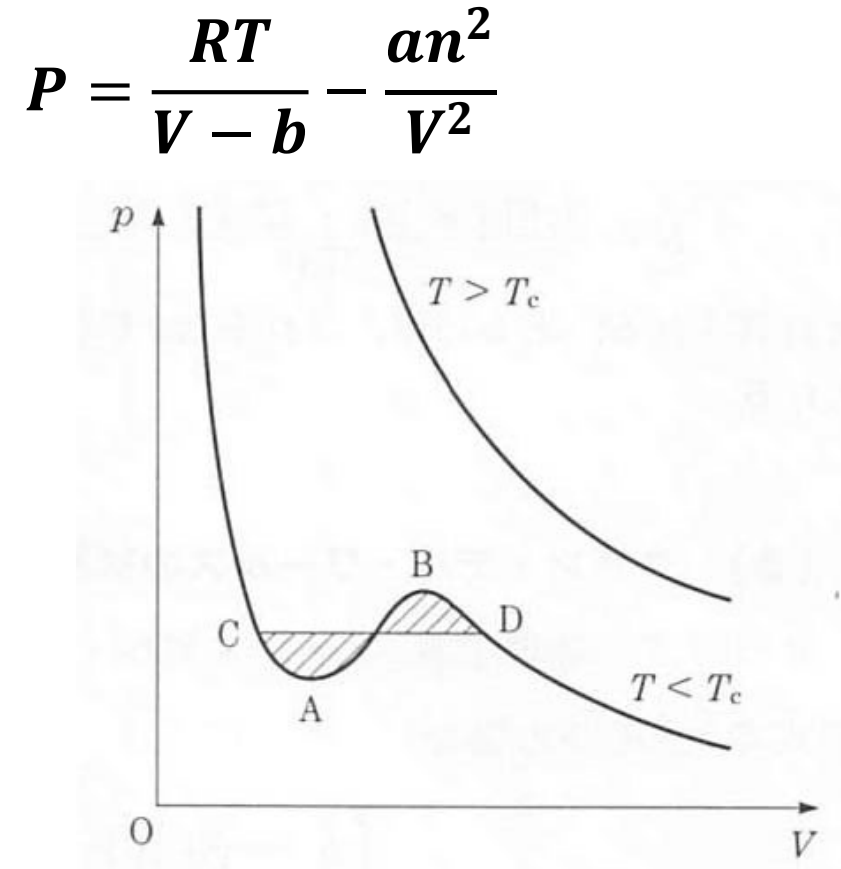
$$P = nRT / (V - nb) - a n^2 / \{ T^{0.5} V(V + nb) \}$$

§ 1.2 等温線 (P - V 図)

1-1図 理想気体の等温線

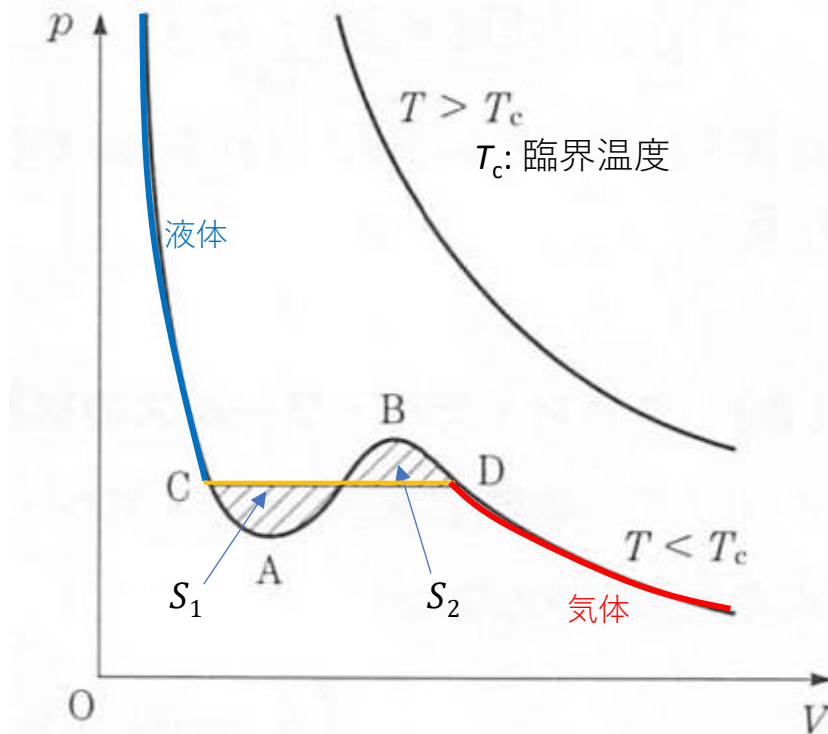


1-2図 Van der Waals気体の等温線

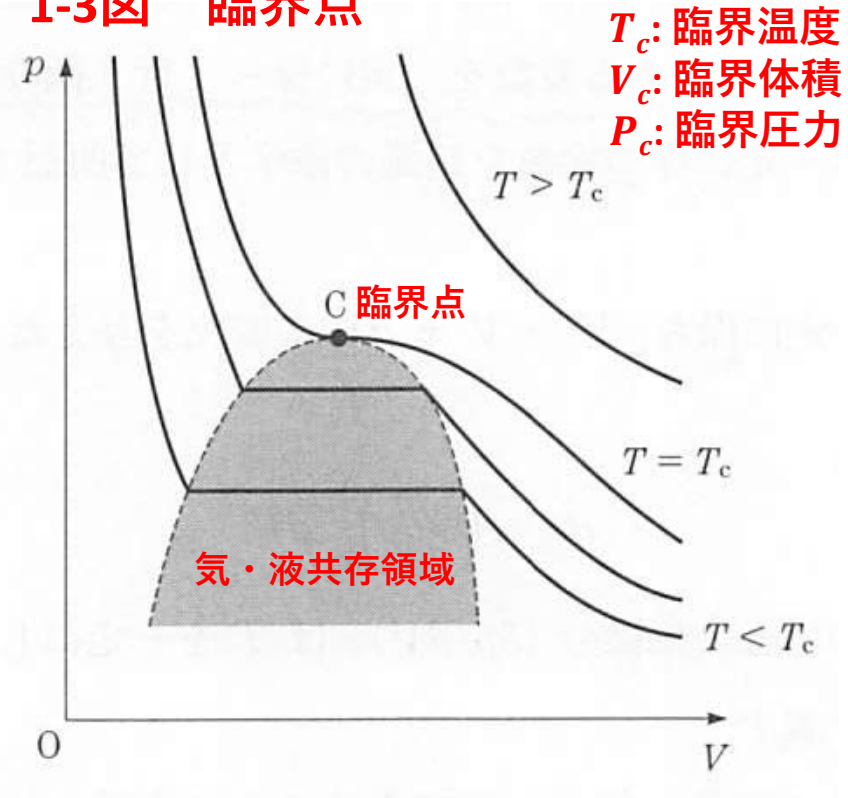


§ 1.2 Van der Waals式の解釈

1-2図 Van der Waals気体の等温線



1-3図 臨界点



- ・ 圧力が A ~ B の領域では **同じ P に対して異なる V が存在**
Van der Waals 方程式は不安定な解。実際の物質では相分離が起こる
- ・ 自由エネルギーの考察から: **Maxwell の規則**

詳細は

http://www.fnorio.com/0105van_der_Waals%27_equation_of_state1/van_der_Waals%27_equation_of_state1.htm

- ・ C ~ D の領域では液相 C と気相 D に分相する
- ・ 実際の物質では C ~ D の領域では圧力は P_t で一定になる
- ・ P_t は図の面積が $S_1 = S_2$ の条件から決まる

Van der Waals気体の等温線の計算例

臨界定数

$$T_c = \frac{8a}{27bR}, P_c = \frac{a}{27b^2}, V_c = 3b$$

臨界定数から van der Waals定数を逆算できる

$$a = 3P_c V_c^2, b = \frac{V_c}{3}, R = \frac{8P_c V_c}{3T_c}$$

	T_c / K	p_c / Pa	$V_c [\text{m}^3 \text{mol}^{-1}]$	$a [\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \text{mol}^{-2}]$	$b [\text{m}^3 \text{mol}^{-1}]$
空気	132.5	3.77E+06	8.81E-05	1.35E-01	3.66E-05
He	5.201	2.27E+05	5.75E-05	3.45E-03	2.38E-05
H ₂	33.2	1.32E+06	6.38E-05	2.48E-02	2.67E-05
N ₂	126.2	3.40E+06	8.92E-05	1.41E-01	3.92E-05
O ₂	154.58	5.04E+06	7.34E-05	1.38E-01	3.19E-05
CO ₂	304.21	7.38E+06	9.44E-05	3.65E-01	4.28E-05
H ₂ O	647.3	2.21E+07	5.71E-05	5.53E-01	3.30E-05

CO₂での計算例

