$2m \quad\quad 2$

(6) ハミルトンの正準方程式を求めよ.

$$\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j} \quad \text{より} \quad \dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{\partial}{\partial p_x}\left(\frac{1}{2m}p_x^{\,2} + \frac{k}{2}x^2\right) = \frac{p_x}{m} \qquad \text{i.e.,} \quad \boxed{\dot{x} = \frac{p_x}{m}} \qquad \text{(v)}$$

$$-\dot{p}_j = \frac{\partial H}{\partial q_j} \quad \text{より} \quad \dot{p}_x = -\frac{\partial H}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{2m}p_x^{\,2} + \frac{k}{2}x^2\right) = -kx \qquad \text{i.e.,} \quad \boxed{\dot{p}_x = -kx} \qquad \text{(vi)}$$

(v)を微分して(vi)を代入すると

$$\ddot{x} = \frac{\dot{p}_x}{m} = -\frac{k}{m}x \qquad \text{i.e.,} \quad m\ddot{x} = -kx$$

となり Newton の運動方程式となる.

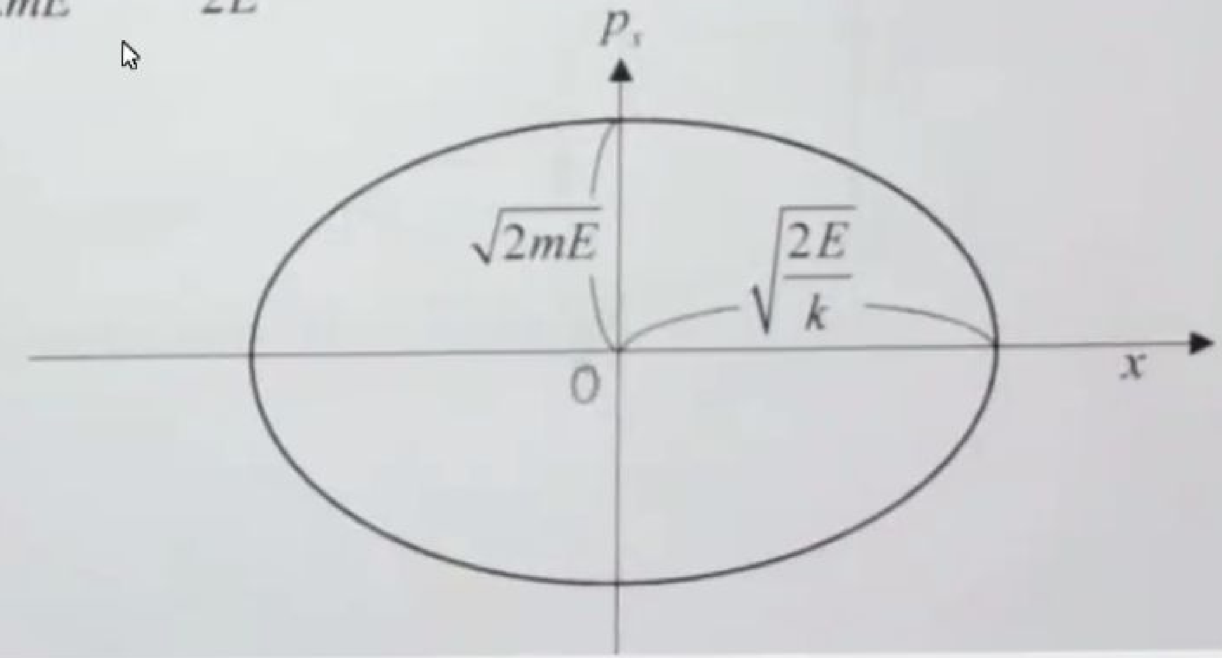
(7) (6)の位相空間での軌跡を求め図示せよ.

全系のエネルギーを $E = K + V$ とすると, $E = H$ なので

$$H = \frac{1}{2m}p_x^{\,2} + \frac{k}{2}x^2 = E \qquad \therefore \quad \frac{1}{2mE}p_x^{\,2} + \frac{k}{2E}x^2 = 1$$

軌跡は楕円となる.

$|p_x| < \sqrt{2mE}$, $|x| < \sqrt{\dfrac{2E}{k}}$ なので



(熱力　電磁気)古典力学

解析力学 → 位相空間 $x-p_x$

W ← 数える ← h 不確定性

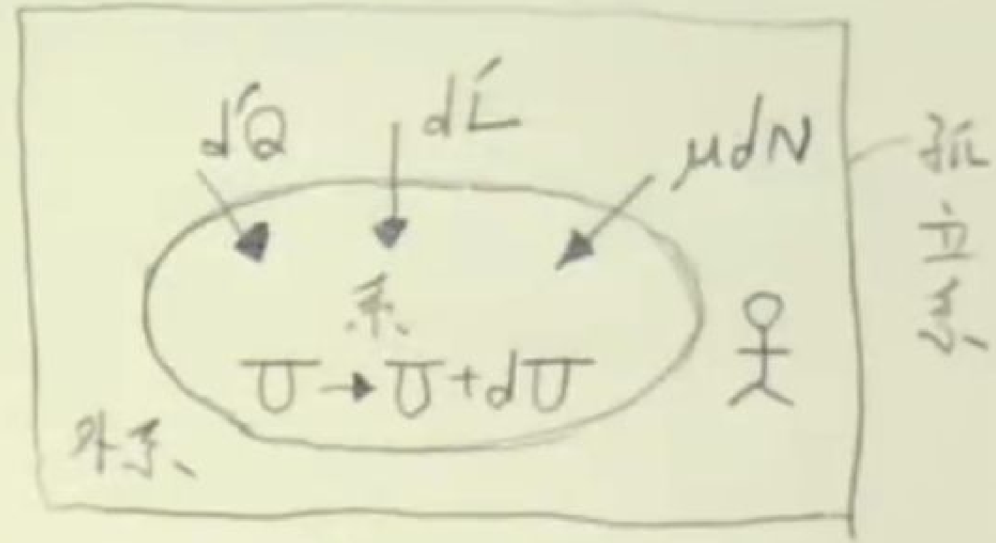
プランク定数

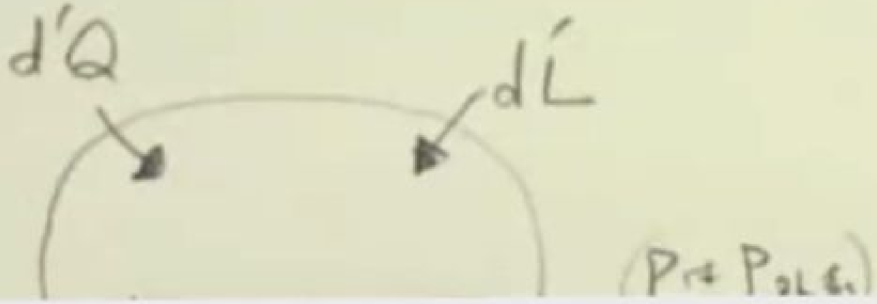
$S = k_B \ln W$

対数をとることで

示量的

(状態関数)

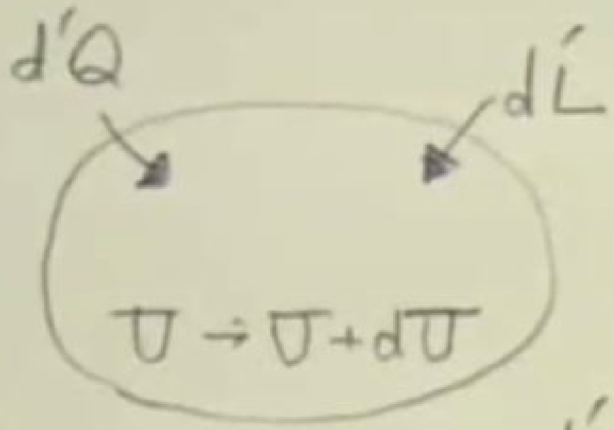




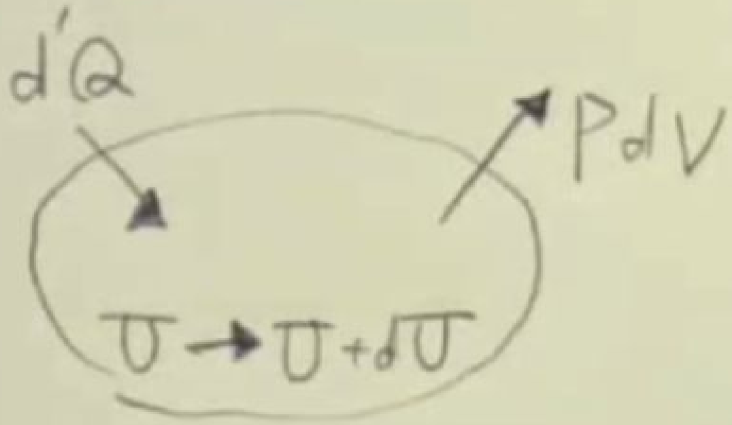
外系が系にする仕事

〃

系が得る仕事



(Pは $P_{外系}$)
↓
$$d'L = -PdV$$



外系が系にする仕事
〃
系が得る仕事
〃
$$L = -\int_{V_1}^{V_2} P_{外系}\, dV$$

圧縮 $dV<0 \rightarrow L>0$
膨張 $dV>0 \rightarrow L<0$

系のエネルギー増えるとき $L>0$ とする!

$d'Q \longleftrightarrow d'L$

きていないのかを内省してください.

1）内部エネルギー表示$U[S,V,N]$に書き換えよ.

式(1)より

$$\frac{1}{R}\left(\frac{S}{N}-\frac{S_0}{N_0}\right)=\ln\left(\left(\frac{U}{U_0}\right)^c\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N}{N_0}\right)^{-(c+1)}\right)\quad\Leftrightarrow\quad e^{\frac{1}{R}\left(\frac{S}{N}-\frac{S_0}{N_0}\right)}=\left(\frac{U}{U_0}\right)^c\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N}{N_0}\right)^{-(c+1)}$$

$$\Leftrightarrow U_0^c e^{\frac{1}{R}\left(\frac{S}{N}-\frac{S_0}{N_0}\right)}=U^c\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N}{N_0}\right)^{-(c+1)}\quad\Leftrightarrow U_0^c\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-1}\left(\frac{N}{N_0}\right)^{(c+1)}e^{\frac{1}{R}\left(\frac{S}{N}-\frac{S_0}{N_0}\right)}=U^c$$

$$\Leftrightarrow U=U_0^{\frac{c}{c}}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{1}{c}}\left(\frac{N}{N_0}\right)^{\frac{c+1}{c}}e^{\frac{1}{cR}\left(\frac{S}{N}-\frac{S_0}{N_0}\right)}$$

$$\therefore\quad U=U_0\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{1}{c}}\left(\frac{N}{N_0}\right)^{1+\frac{1}{c}}e^{\frac{1}{cR}\left(\frac{S}{N}-\frac{S_0}{N_0}\right)}\qquad // \qquad \text{(i)}$$

2) U を S,V,N を変数とする多変数関数とするとき，偏微分を用いて U の全微分 dU を書け.

$U[S,V,N]$ なので，$dU = \frac{\partial U}{\partial S}dS + \frac{\partial U}{\partial V}dV + \frac{\partial U}{\partial N}dN$ // (ii)

3) T,P をそれぞれ U の偏微分として書け.

熱力学第一法則より $dU = TdS - PdV + \mu dN$ なので，

式(ii)と比較して，$T = \frac{\partial U}{\partial S}$，$P = -\frac{\partial U}{\partial V}$ //

$dU = d'Q + d'L + \mu dN$

$dU = TdS - PdV + \mu dN$

4) T,P をそれぞれ $[S,V,N]$ の関数として書け.

式(iii)に式(i)をそれぞれ代入すると，

4) T, P をそれぞれ$[S,V,N]$の関数として書け.

式(iii)に式(i)をそれぞれ代入すると,

$$T=\frac{\partial U}{\partial S}=\frac{\partial}{\partial S}\left(U_0\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{1}{c}}\left(\frac{N}{N_0}\right)^{1+\frac{1}{c}}e^{\frac{1}{cR}\left(\frac{S}{N}-\frac{S_0}{N_0}\right)}\right)=U_0\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{1}{c}}\left(\frac{N}{N_0}\right)^{1+\frac{1}{c}}\frac{1}{cNR}e^{\frac{1}{cR}\left(\frac{S}{N}-\frac{S_0}{N_0}\right)}=\frac{U}{cNR} \quad // \qquad \text{(iv)}$$

$$P=-\frac{\partial U}{\partial V}=-\frac{\partial}{\partial V}\left(U_0\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{1}{c}}\left(\frac{N}{N_0}\right)^{1+\frac{1}{c}}e^{\frac{1}{cR}\left(\frac{S}{N}-\frac{S_0}{N_0}\right)}\right)=-U_0\left(-\frac{1}{c}\right)V^{-\frac{1}{c}-1}\left(\frac{1}{V_0}\right)^{-\frac{1}{c}}\left(\frac{N}{N_0}\right)^{1+\frac{1}{c}}e^{\frac{1}{cR}\left(\frac{S}{N}-\frac{S_0}{N_0}\right)}$$

$$=\frac{1}{cV}\left(U_0\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{1}{c}}\left(\frac{N}{N_0}\right)^{1+\frac{1}{c}}e^{\frac{1}{cR}\left(\frac{S}{N}-\frac{S_0}{N_0}\right)}\right)=\frac{U}{cV} \quad // \qquad \text{(v)}$$

5) T を S の微分から求めよ．

$S[U,V,N]$ であり，$dS=\frac{1}{T}dU+\frac{P}{T}dV-\frac{\mu}{T}dN$ なので，$\frac{\partial S}{\partial U}=\frac{1}{T}$ 　よって，式(1)を代入して

$$\frac{\partial S}{\partial U}=\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{N}{N_0}S_0+RN\ln\left(\left(\frac{U}{U_0}\right)^c\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{N}{N_0}\right)^{-(c+1)}\right)\right)=\frac{\partial}{\partial U}(cRN\ln U)=\frac{cNR}{U}\equiv\frac{1}{T}$$

$\therefore\quad T=\frac{U}{cNR}$ 　　式(iv)と同じ結果である！ 　(vi

理想気体の気体分子運動論と状態方程式

高校の物理では，容器内の気体は圧倒的多数の理想気体分子から成っており，そして気体分子の壁への衝突から気体が壁に及ぼす圧力を見積もった．

気体分子運動論であつかう圧力の定義が，熱力学の圧力の定義と等しいという仮定が必要であった．

次頁

$$P = \frac{nm\langle v^2 \rangle}{3V} \qquad \text{←資料 1-1 (i)} \tag{2}$$

ここで，V：気体容器の体積，n：容器内の分子数，m：分子の質量，v：分子の速度，$\langle\cdots\rangle$ は…の平均

さらに状態方程式にたどり着くためには，次の仮定が必要であった．

温度　統計量

$$k_B T = \frac{m\langle v^2 \rangle}{3} \qquad \text{←資料 1-1 (ii)} \tag{3}$$

ここで，T：温度，k_B：ボルツマン定数

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle$$

$$\frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle = \frac{m}{2}\cdot\frac{\langle v^2 \rangle}{3} = \frac{1}{2}k_B T$$

$$\therefore k_B T = \frac{m\langle v^2 \rangle}{3}$$

そして理想気体の状態方程式にたどり着いた.

$$\text{i.e.,} \quad PV = nk_{\mathrm{B}}T \tag{4}$$

モル数: N で書けば,

$$PV = NRT \qquad R = k_{\mathrm{B}}N_{\mathrm{A}} \text{ は気体定数} \qquad N = \frac{n}{N_{\mathrm{A}}} \tag{5}$$

即ち, [illegible]で表現できなければ, 状態方程式に到達しない.
しか[illegible]自明ではない. この仮定が無ければ状態方程式には至らない.

エネルギー等分配の法則

ある自由度のエネルギー $= \boxed{\varepsilon = \frac{1}{2}c\xi^2}$ のとき

$\langle \varepsilon \rangle = \langle \frac{1}{2}c\xi^2 \rangle = \frac{1}{2}k_{\mathrm{B}}T \leftarrow$ (1自由度当り)

5回目の課題へ

解： Step 1 式(6)， Step 2 式(7)より

$$S = k_B \ln W = k_B \ln \frac{M!}{(M-n)!\,n!} = k_B \left(\ln M! - \ln(M-n)! - \ln n! \right)$$

$\downarrow \leftarrow \quad \ln x! \approx x \ln x - x$ ： スターリングの公式（大きな数の階乗を解析関数に置き換える公式）

Bk

$$S \approx k_B \left(M \ln M - M - (M-n)\ln(M-n) + (M-n) - n \ln n + n \right)$$

$$= k_B \left(M \ln M - M \ln(M-n) + n \ln(M-n) - n \ln n \right)$$

$$= k_B \left(M \ln \frac{M}{M-n} + n \ln(M-n) - n \ln n \right) = k_B \left(M \ln \frac{1}{1-\frac{n}{M}} + n \ln M(1-\frac{n}{M}) - n \ln n \right)$$

$\downarrow \leftarrow \quad n << M$ なので，$\dfrac{n}{M} \approx 0$，そして，$\ln 1 = 0$

$$S \approx k_B \left(n \ln M - n \ln n \right) \tag{9}$$

これに対して，$V = vM$ （1 個のセル体積：v） (10)

$$\therefore \quad S = k_B \left(n \ln \frac{V}{v} - n \ln n \right) = k_B \left(n \ln V - n \ln v - n \ln n \right) \tag{11}$$

※ 内部エネルギーとは気体分子の位置エネルギーと運動エネルギーの総和

式(11)： $S=k_B(n\ln V-n\ln v-n\ln n)$

$v=\frac{V}{M}$

配置 → $S[V,N]$ Uを含まない

問題： 式(14)を実行せよ．

解： 式(11)より， $S=k_{\mathrm{B}}\left(n\ln V-\ln v^n n^n\right)$

説明: ところが，この式は変数Uに依存していない．なぜならば，この格子気体モデルにおいて，気体分子は相互作用をしないので，粒子配置による位置エネルギーは考えていないし，更に 粒子は格子のセルに配置しているだけなので，運動エネルギーも考慮されていないからである．

したがって，

$$\frac{\partial S}{\partial U}=0 \quad \text{となり，} T \text{は不定となる．} \quad // \tag{15}$$

不思議！気体の状態方程式を得るだけなら，粒子配置のエントロピーについて考えればよかった． cf 式(13)

しかし，気体の格子モデルは不十分で，通常の理想気体について成立する，

$U=cnk_{\mathrm{B}}T$ ここで，ck_{B}は1粒子当たりの比熱

という関係式は得られない！！ そこで，

Sには分子の運動エネルギーを考慮したUを変数として含むべき！

仕事：$\Delta L' = -\int_{V_1}^{2V_1} P_{外}\, dV$　　　ここで，$P_{外} = P$ ←変化途中の P

→ $P = \frac{1}{V} NRT_1$，膨張とともに圧力は減少する

$$= -NRT_1 \int_{V_1}^{2V_1} \frac{1}{V}\, dV \qquad \leftarrow \because\ PV = NRT_1$$

$$= -NRT_1 \ln\frac{2V_1}{V_1} = -NRT_1 \ln 2 < 0 \qquad (20)$$

→ 系は外系に仕事するので負

熱：$\Delta Q' = [\Delta U - \Delta L']_{\Delta U=0} = -\Delta L'$　←∵ $\Delta U = 0$ ←等温過程なので，内部エネルギーは変化しない

$$= NRT_1 \ln 2 > 0 \qquad \leftarrow \because\ 式(20)の仕事を代入$$

$\Delta Q'$　　$\Delta L'$

$U \to U + \Delta U$

$\Delta Q' + \Delta L' = \Delta U$

よって，エントロピー変化は

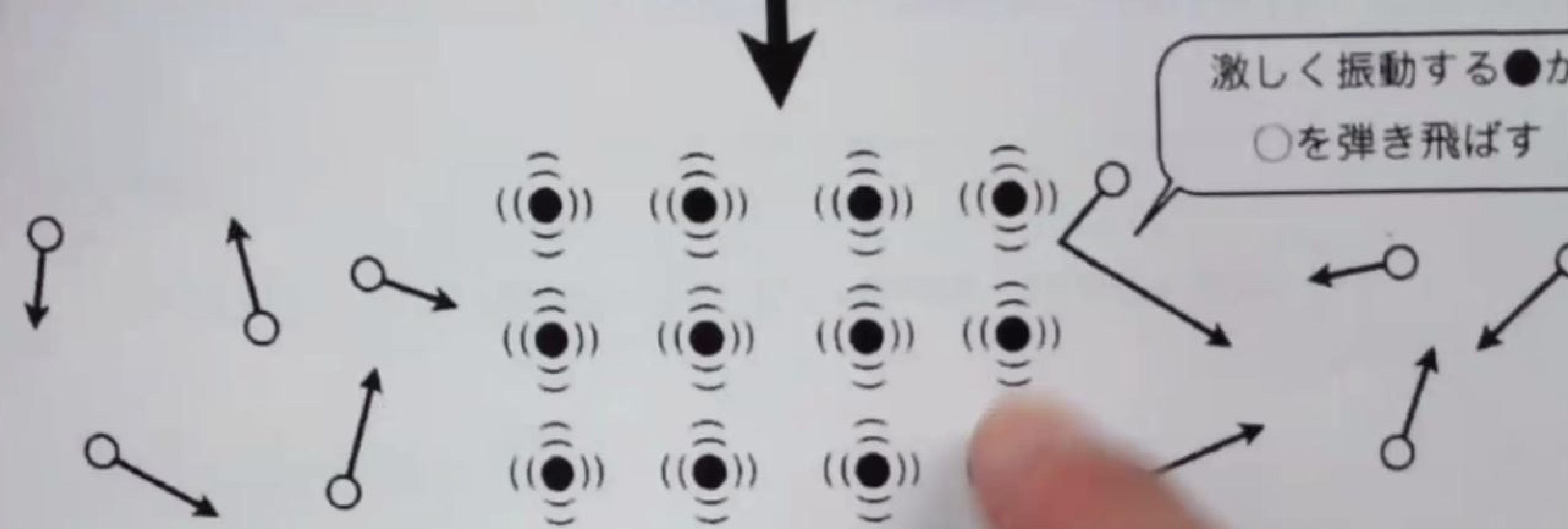
$$\Delta S = \int_{状態1}^{状態2} \frac{d'Q}{T_1} \qquad \leftarrow \because\ 等温準静的過程なので等号が成立する．\ dS = \frac{d'Q}{T}$$

$$= \frac{1}{T_1} \int_{状態1}^{状態2} d'Q = \frac{1}{T_1} \Delta Q' \qquad \leftarrow \because\ \int_{状態1}^{状態2} d'Q = Q'; 系に入ってきた熱（式(21)）そのもの$$

$$= \frac{NRT_1 \ln 2}{T_1} = NR \ln 2 > 0 \qquad (22)$$

（注 $\ln 2 \fallingdotseq 0.693147\cdots$）

S が増えた！
$\parallel$
$k_B \ln W$ ──→ W が増えた！


激しく振動する●か
○を弾き飛ばす