熱力学２　　熱力学１に引き続いて，基本的概念を身に着けるとともに，
現象を熱力学の原理を基に記述できることを目的とする．

講義予定（変更の可能性あり）　2024 年

１．	導入　熱力学の背景	9/16	熱力学位置づけ
２．	熱力学の原理１	9/23	
３．	熱力学の原理２	9/30	
４．	熱力学の原理３	10/7	
５．	相と平衡１	10/14	スポーツの日
６．	相と平衡２	10/21	
７．	現象の熱力学的考察１	10/28	
８．	現象の熱力学的考察２	11/4	文化の日振替休日
９．	混合の熱力学１	11/11	
１０．	混合の熱力学２	11/18	→ 次週 11/25 は理大祭整理日で休み
１１．	混合の熱力学３	12/2	
１２．	相図１	12/9	
１３．	相図２	12/16	
１４．	まとめ	12/23	14 回と 15 回の内容入れ替わる可能性あり※
１５．	達成度評価試験	2025 年 1/20	

熱力学の位置づけ

旋盤　　　熱　微視的力学的エネルギー

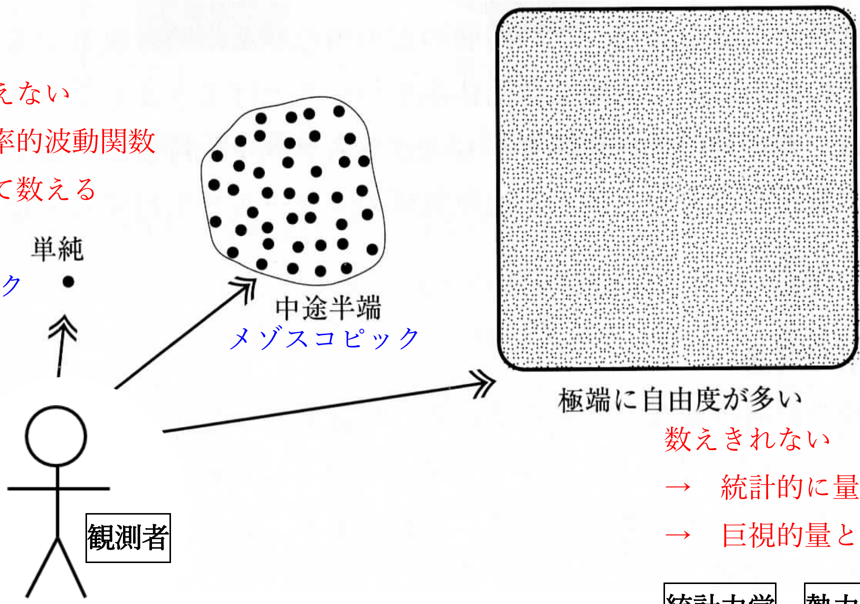
回転　巨視的力学的エネルギー

大砲の砲身の切削　→　熱素説の否定

量子力学

小さすぎて見えない
→　存在は確率的波動関数
→　量子として数える

ミクロスコピック



マクロスコピック

数えきれない
→　統計的に量子を数える
→　巨視的量として認識する

統計力学　熱力学

Metaphysical	形而上　神　天空　惑星　天体	形のないもの，超えたもの，精神的なもの
↕	“工学”	
Physical or Material	形而下　地上　人間世界	形あるもの，物質的なもの

Newton 力学　m,　x, y, z,　$t \rightarrow$　四次元空間における質量の運動　**古典力学**
質量，空間座標，時間

運動量　：　$\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v} = m\dfrac{d\boldsymbol{r}}{dt}$,　$\boldsymbol{v}$ は速度　(1)

角運動量：　$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}$　(2)

● 運動量を変化させるには力 $\boldsymbol{F}$ が必要

運動方程式　$\boxed{\boldsymbol{F} = \dfrac{d\boldsymbol{p}}{dt} = \dfrac{d(m\boldsymbol{v})}{dt} = m\dfrac{d}{dt}\dfrac{d\boldsymbol{r}}{dt} = m\dfrac{d^2\boldsymbol{r}}{dt^2} = m\ddot{\boldsymbol{r}}}$　(3)

微分方程式を積分して解くと m の位置の時間変化（軌跡）：$\boldsymbol{r}(t)$ が分かる！　→　惑星の運動を説明した

● 角運動量を変化させるにはトルク $\boldsymbol{N} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{F}$ が必要

$$\boldsymbol{N} = \frac{d\boldsymbol{L}}{dt}$$

$\boxed{\textbf{運動エネルギー：} K = \frac{1}{2}mv^2}$　(4)

時刻 $t = t_0$ のとき，位置 $x = x_0$,速度 $v = v_0$，そして $t = t_1$ のとき $x = x_1$, $v = v_1$ とする．

導出その１　（運動方程式に速度を掛けて積分する）

先ず，質点の運動方程式は，　$F = m\dfrac{dv}{dt}$.　この両辺に速度：$\dfrac{dx}{dt} = v$ を掛けて，t で積分する．

$$\int_{t=t_0}^{t_1} F\frac{dx}{dt}dt = \int_{t=t_0}^{t_1} mv\frac{dv}{dt}dt \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \text{左辺} = \displaystyle\int_{t=t_0}^{t_1} F\frac{dx}{dt}dt = \int_{x=x_0}^{x_1} Fdx = W\text{：外力が成した仕事} \\ \text{右辺} = \displaystyle\int_{v=v_0}^{v_1} mvdv = \left[\frac{1}{2}mv^2\right]_{v=v_0}^{v_1} = \frac{1}{2}mv_1^2 - \frac{1}{2}mv_0^2 \end{cases}$$

$$\therefore \quad W = \frac{1}{2}mv_1^2 - \frac{1}{2}mv_0^2 = K_1 - K_0$$

即ち，質点に成された**仕事**の量だけ**運動エネルギー**が増加する．
逆に，**運動エネルギー**を持った質点（物体）は**仕事**をすることができる．

導出その２　（仕事の定義に運動方程式を代入する）

先ず，仕事の定義は，$W = \displaystyle\int Fdx$.　これに運動方程式 $F = m\dfrac{dv}{dt}$ を代入する．

$$W = \int_{x=x_0}^{x_1} m\frac{dv}{dt}dx = \int_{v=v_0}^{v_1} m\frac{dx}{dt}dv = \int_{v=v_0}^{v_1} mvdv = \left[\frac{1}{2}mv^2\right]_{v=v_0}^{v_1} = \frac{1}{2}mv_1^2 - \frac{1}{2}mv_0^2$$

位置エネルギー：V　　位置の変化による仕事を計算する

その１　重力：　$F=-mg$　(5)

重力加速度を g とし，鉛直上方に向かって x 軸を取ると，重力は鉛直下方に働くので，$F=-mg$

質量 m の質点が高さ h から 0 まで落下するとき，重力が行う仕事は，

$$W=\int_{x=h}^{0}(-mg)dx=\left[-mg\,x\right]_{x=h}^{0}=0-\left(-mgh\right)=mgh \qquad (5)'$$

これは，質点が高さ h の位置にあるときのエネルギー（位置エネルギー）である．

その２　質量万有引力：　$F=-G\dfrac{Mm}{r^2}$　(6)

質量 M の質点から距離 r の距離にある質量 m の質点に働く力は，$F=-G\dfrac{Mm}{r^2}$　ここで，G は万有引力定数

無限遠方 $r=\infty$ を位置エネルギーの基準とすると，万有引力が働いている質点に対して外力の行う仕事は

$$W=\int_{r=\infty}^{r}(G\frac{Mm}{r^2})dr=\left[-GMm\frac{1}{r}\right]_{r=\infty}^{r}=-G\frac{Mm}{r} \qquad (6)'$$

その３　単振動　$F=-kx$　(7)

質量 m の質点にバネが及ぼす力は $F=-kx$　ここで，k はバネ定数，x は質点の変位

$x=0$ から $x=x$ まで質点を変位させるのに外力が行う仕事は，

$$W=\int_{x=0}^{x}(kx)dx=\left[\frac{1}{2}kx^2\right]_{x=0}^{x}=\frac{1}{2}kx^2 \qquad (7)'$$

この仕事分のエネルギーがバネに蓄えられることになる．弾性エネルギー

その４　電位

電荷 Q の質点から距離 r の距離にある電荷 q の質点に働く力は，$F=k\dfrac{Qq}{r^2}$　ここで，$k=\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}$ は定数

無限遠方 $r=\infty$ を位置エネルギーの基準とすると，クーロン力が働いている q に対して外力の行う仕事は

$$W=\int_{r=\infty}^{r}(-k\frac{Qq}{r^2})dr=\left[k\frac{Qq}{r}\right]_{r=\infty}^{r}=k\frac{Qq}{r} \qquad Q\text{ と }q\text{ の符号により正にも負にもなる} \qquad (8)$$

$q=+1[C]$ の当りの位置エネルギーが電位となる．

保存力　ポテンシャル$V(\boldsymbol{r})$から保存力$\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r})$が求められる．（ポテンシャルが速度に依存しない場合）

$$\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r}) = -gradV(\boldsymbol{r}) = -\nabla V(\boldsymbol{r}) \qquad \text{即ち，} \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} \dfrac{\partial V(\boldsymbol{r})}{\partial x} \\ \dfrac{\partial V(\boldsymbol{r})}{\partial y} \\ \dfrac{\partial V(\boldsymbol{r})}{\partial z} \end{pmatrix} \tag{9}$$

例　保存力場　$\boldsymbol{F} = -\nabla V(\boldsymbol{r})$

重力：　$F = -\dfrac{d}{dh}(mgh) = -mg$　　一様な重力場のポテンシャル：gh

重力:　$F_G = -\nabla_r = -\dfrac{d}{dr}\left(-G\dfrac{Mm}{r}\right) = -G\dfrac{Mm}{r^2}$　　M が作るポテンシャル場：$-G\dfrac{M}{r}$

クーロン力:　$F_C = -\nabla_r = -\dfrac{d}{dr}\left(\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{Qq}{r}\right) = \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{Qq}{r^2}$　　Q が作るポテンシャル場：$\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{Q}{r}$

バネ復元力：　$F = -\dfrac{d}{dx}\left(\dfrac{1}{2}kx^2\right) = -kx$　　バネによるポテンシャル：$\dfrac{1}{2}kx^2$

電磁気学

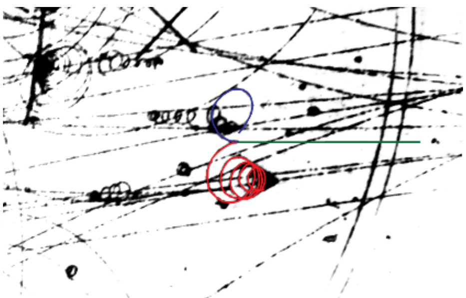
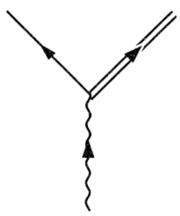
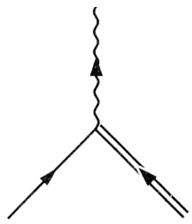
電荷　電界　　電流　磁界　透磁率　磁束密度　　誘電率

$q \to \boldsymbol{E}$　　$\dfrac{dq}{dt} = I \to \boldsymbol{H} \to \mu\boldsymbol{H} = \boldsymbol{B} \to$　真空中 μ_0 ε_0 $\to \dfrac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}} = c$：光速

光速度一定として時空を考えると，

$x, y, z, t \to x, y, z, ict$　として実験事実の　$c =$ 一定　を等速度運動間の座標間に適応すると特殊相対性理論

$$E = mc^2 = \frac{m_0}{\sqrt{1-\left(\frac{v}{c}\right)^2}}c^2 = m_0c^2\left\{1+\frac{1}{2}\left(\frac{v}{c}\right)^2+\frac{3}{8}\left(\frac{v}{c}\right)^4+\frac{5}{16}\left(\frac{v}{c}\right)^6+\cdots\right\} \xrightarrow[v^2 \ll c^2]{} m_0c^2+\frac{1}{2}m_0v^2$$

更に，加速度運動をする系に拡張して一般相対性理論となる．

$$R^{\mu\nu} - \frac{1}{2}g^{\mu\nu}R - \Lambda g^{\mu\nu} = \frac{8\pi}{c^4}GT^{\mu\nu}$$　アインシュタイン方程式

解析力学　N 個の質点系を考える．i 番目の質点の質量 m_i の Newton の運動方程式は

$\boxed{\boldsymbol{F}_i = m_i \ddot{\boldsymbol{r}}_i}$ ここで $\boldsymbol{F}_i$ は外力，$\ddot{\boldsymbol{r}}_i$ は質点 i の座標 $\boldsymbol{r}_i$ の時間 t による二階微分（いわゆる加速度）　(1)

この運動方程式を書き換えると，

$m_i\ddot{\boldsymbol{r}}_i - \boldsymbol{F}_i = 0$（外力 $\boldsymbol{F}_i$ は仮想的な力 $m_i\ddot{\boldsymbol{r}}_i$ と釣り合い平衡している）と考えられる．

質点の実際の軌跡に沿った各質点ではこの仮想的平衡が成立している．

実際の軌跡のある点の所を少し変形 $\delta\boldsymbol{r}$ させたとすると，それの要する仮想仕事は 0 となる．

$\boxed{\sum_i (m_i\ddot{\boldsymbol{r}}_i - \boldsymbol{F}_i)\cdot\delta\boldsymbol{r}_i = 0}$：ダランベールの原理

$\downarrow\leftarrow$ $\boxed{\begin{array}{l} \boldsymbol{r}_1 = \boldsymbol{r}_1(q_1,q_2,q_3,\ \cdots q_{3N},t) \\ \boldsymbol{r}_2 = \boldsymbol{r}_3(q_1,q_2,q_3,\ \cdots q_{3N},t) \\ \cdots \\ \boldsymbol{r}_N = \boldsymbol{r}_N(q_1,q_2,q_3,\ \cdots q_{3N},t) \end{array}}$　一般化座標 q_j　$(j=1,2,\cdots,3N)$ を導入して

$\downarrow\leftarrow$ $\boxed{K \equiv \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{\boldsymbol{r}}_i^2}$　運動エネルギー

$\downarrow\leftarrow$ $\boxed{Q_j \equiv \sum_i \boldsymbol{F}_i \cdot \frac{\partial \boldsymbol{r}_i}{\partial q_j}}$　一般化力 Q_j

$$\sum_j \left\{ \left[\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial K}{\partial \dot{q}_j}\right) - \frac{\partial K}{\partial q_j} \right] - Q_j \right\} \delta q_j = 0$$

ここで，δq_j は任意なので，$\{\cdots\} = 0$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial K}{\partial \dot{q}_j}\right) - \frac{\partial K}{\partial q_j} = Q_j$$

$\downarrow\leftarrow$ $Q_j = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial U}{\partial \dot{q}_j}\right) - \frac{\partial U}{\partial q_j}$　ここで，Q_j がポテンシャル U から導かれるとする

$\boxed{\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}\right) - \frac{\partial L}{\partial q_j} = 0}$　ラグランジュ方程式　（ここで $\boxed{L = K - U}$ である）　(10)

※ U の変数は $U(q_1,q_2,\cdots,q_i,\cdots,q_{3N})$ であり，以後 $U(\boldsymbol{q}_i)$ もしくは $U(\boldsymbol{r}_i)$ と書く．

$\downarrow\leftarrow$ $\frac{\partial U}{\partial \dot{q}_j} = 0,\quad Q_j = -\frac{\partial U}{\partial q_j}$　i.e., 保存系（U が座標に依存し，速度に依存しない）とすると

一般化座標のみを変数とするポテンシャルを V とすると，

ラグランジュ関数：$\boxed{L = K - V}$ はラグランジュ方程式：$\boxed{\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}\right) - \frac{\partial L}{\partial q_j} = 0}$ を満たすと言える．(11)

※　これは Newton の運動方程式は $\boldsymbol{F}_i = m_i\ddot{\boldsymbol{r}}_i$ を書き換えただけである．

例　単振動　質点の質量：m，変位：x，バネ定数：k　とし，ラグランジュ関数を示し運動方程式を求めよ．

$$K = \frac{1}{2}m\dot{x}^2,\quad V = \frac{1}{2}kx^2$$

$\therefore\ L = K - V = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - \frac{1}{2}kx^2$　これをラグランジュ方程式に代入すると，

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right) - \frac{\partial L}{\partial x} = \frac{d}{dt}m\dot{x} + kx = m\ddot{x} + kx = 0$$

即ち，$m\ddot{x} = -kx$

ハミルトン正準方程式

一般化座標 q_j に共役な一般化運動量：$\boxed{p_j = \dfrac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}}$ を定義する．　(12)

例えば，直交座標系で考えると，

$$L = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m_i \dot{\boldsymbol{r}}_i^2 - V(\boldsymbol{r}_i, t) \quad \text{に対して，} \quad p_{x_i} = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = m_i \dot{x}_i \quad \text{となる．}$$

ハミルトン関数（Hamiltonian）：$\boxed{H \equiv \sum_j p_j \dot{q}_j - L(q_j, \dot{q}_j, t)}$ を定義する．　(13)

変数を $H = H(q_j, p_j, t)$ とみると，その全微分は

$$dH = \sum_j \left(\frac{\partial H}{\partial q_j} dq_j + \frac{\partial H}{\partial p_j} dp_j \right) + \frac{\partial H}{\partial t} dt \tag{14}$$

一方，式(13)を $(q_j, \dot{q}_j,\ p_j, t)$ の関数と仮にみなすと

$$dH = \sum_j \left(p_j d\dot{q}_j + \dot{q}_j dp_j - \frac{\partial L}{\partial q_j} dq_j - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} d\dot{q}_j \right) - \frac{\partial L}{\partial t} dt$$

$\downarrow \leftarrow$　(12)より　$p_j = \dfrac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}$　　　一般化運動量

$$dH = \sum_j \left(\dot{q}_j dp_j - \frac{\partial L}{\partial q_j} dq_j \right) - \frac{\partial L}{\partial t} dt$$

$\downarrow \leftarrow$　ラグランジュ方程式(10)より　$\dfrac{\partial L}{\partial q_j} = \dfrac{d}{dt}\left(\dfrac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}\right) = \dfrac{dp_j}{dt} = \dot{p}_j$

$$dH = \sum_j \left(\dot{q}_j dp_j - \dot{p}_j dq_j \right) - \frac{\partial L}{\partial t} dt \tag{15}$$

式(14)と(15)を比較して

$$\boxed{\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}, \qquad -\dot{p}_j = \frac{\partial H}{\partial q_j}}, \qquad -\frac{\partial L}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial t} \tag{16}$$

ハミルトンの正準方程式

ハミルトン関数の物理的意味

式(14)より $\dfrac{dH}{dt}=\sum_j\left(\dfrac{\partial H}{\partial q_j}\dot{q}_j+\dfrac{\partial H}{\partial p_j}\dot{p}_j\right)+\dfrac{\partial H}{\partial t}$

$\downarrow\leftarrow$ 正準方程式(16)より　$\dot{q}_j=\dfrac{\partial H}{\partial p_j},\quad -\dot{p}_j=\dfrac{\partial H}{\partial q_j}$

$\dfrac{dH}{dt}=\dfrac{\partial H}{\partial t}$　$\rightarrow$　即ち，H が陽に t を含まなければ H **は運動の恒量（定数）となる．**(17)

一般に系の運動エネルギーは $\dot{q}$ の同次二次関数で表現されるので，

$$K=\sum_j\sum_k\alpha_{jk}\dot{q}_j\dot{q}_k$$

(12)より $p_j=\dfrac{\partial L}{\partial\dot{q}_j}=\dfrac{\partial(K-V)}{\partial\dot{q}_j}=\dfrac{\partial K}{\partial\dot{q}_j}$　$\because$　最後の等号は $V=V(q_j)$ なので $\dfrac{\partial V}{\partial\dot{q}_j}=0$

$\therefore\quad \sum_j p_j\dot{q}_j=\sum_j\dfrac{\partial K}{\partial\dot{q}_j}\dot{q}_j=2\sum_j\sum_k\alpha_{jk}\dot{q}_k\dot{q}_j=2K$

$\therefore\quad H=\sum_j p_j\dot{q}_j-L(q_j,\dot{q}_j,t)=2K-(K-V)=K+V$　$\leftarrow$　H **は全系のエネルギーである．**(18)

ポアソン括弧式

正準共役変数 q_j，p_j の関数 $A,\ B$ がある．ポアソン括弧式 $\{A,\ B\}$ の定義は，

$$\{A,\ B\}\equiv\sum_j\left(\frac{\partial A}{\partial q_j}\frac{\partial B}{\partial p_j}-\frac{\partial A}{\partial p_j}\frac{\partial B}{\partial q_j}\right)\tag{19}$$

$F(q_j,p_j,t)$ の時間変化は，

$$\frac{dF}{dt}=\frac{\partial F}{\partial t}+\sum_j\left(\frac{\partial F}{\partial q_j}\dot{q}_j+\frac{\partial F}{\partial p_j}\dot{p}_j\right)$$

$\downarrow\leftarrow$ 正準方程式(16)より　$\dot{q}_j=\dfrac{\partial H}{\partial p_j},\quad -\dot{p}_j=\dfrac{\partial H}{\partial q_j}$

$$\frac{dF}{dt}=\frac{\partial F}{\partial t}+\sum_j\left(\frac{\partial F}{\partial q_j}\frac{\partial H}{\partial p_j}-\frac{\partial F}{\partial p_j}\frac{\partial H}{\partial q_j}\right)=\frac{\partial F}{\partial t}+\{F,\ H\}\tag{20}$$

F が t を陽に含まなければ，$\dfrac{dF}{dt}=\{F,\ H\}$　更に $\{F,\ H\}=0$ ならば F は運動の恒量となる

問　$\{q_k,\ q_\ell\}$，$\{p_k,\ p_\ell\}$，$\{q_k,\ p_\ell\}$ を求めよ．

解析力学から量子力学へ

物理変数を演算子に置き換えればよい.

一般化座標　$q_j \rightarrow q_j$

一般化運動量　$p_j \rightarrow \dfrac{\hbar}{i}\dfrac{\partial}{\partial q_j}$

例　$x \rightarrow$ 　　　$F(x) \rightarrow$

$p_x \rightarrow$ 　　　$F(p_x) \rightarrow$

$\boldsymbol{p} \rightarrow$ 　　　$\boldsymbol{p}^2 \rightarrow$

ハミルトニアンは $H = K + V$ なので,

$$H = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right) + V(\boldsymbol{r})$$

演算子に置き換えて

$$\widehat{H} = \frac{1}{2m}\left(\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}\right)^2\right) + V(\boldsymbol{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(\boldsymbol{r})$$

$$\therefore \quad \widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r}) \qquad (21)$$

シュレーディンガー方程式は, $\widehat{H}$ の固有値方程式として定義される.

i.e. $\boxed{\widehat{H}\Psi(\boldsymbol{r}) = E\Psi(\boldsymbol{r}) = -\dfrac{\hbar}{i}\dfrac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r})}$ 　ここで $\Psi(\boldsymbol{r})$ は状態関数, E は系のエネルギー固有値　(22)

※　波動方程式にプランク定数 h を用いて $p = \dfrac{h}{\lambda}$, $E = h\nu$ を導入して導かれる

ここで前者は<u>物質波</u>の, 後者は<u>光量子</u>(光電効果)の実験事実を示している.

状態関数は固有関数の線型結合（重み付き総和）

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = \sum_n c_n \varphi_n(\boldsymbol{r}) \qquad (23)$$

ここで, $\varphi_n(\boldsymbol{r})$ は $\hat{A}\varphi_n(\boldsymbol{r}) = a_n\varphi_n(\boldsymbol{r})$ の固有値方程式を満たす.

$\hat{A}$ は物理量 a （オブザーバブル）の演算子, $\varphi_n(\boldsymbol{r})$ は $\hat{A}$ に対応する**固有関数**

c_n は固有関数 $\varphi_n(\boldsymbol{r})$ の重ね合わせの重み

※　系の状態が変化してゆくことは, c_n が変化してゆくことである！！

観測とは波動関数にオブザーバブルに対応する演算子を演算すること

i.e., $\hat{A}\Psi(\boldsymbol{r})=\sum_n c_n\hat{A}\varphi_n(\boldsymbol{r})=\sum_n c_n a_n\varphi_n(\boldsymbol{r})$ (24)

我々が実際に観測できる観測値は状態関数ではなくてオブザーバブルの**期待値**である．即ち

$$\langle a(t)\rangle=\left\langle\Psi^*(\boldsymbol{r},t),\hat{A}\Psi(\boldsymbol{r},t)\right\rangle=\int\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{A}\Psi(\boldsymbol{r},t)d\boldsymbol{r} \qquad * \text{は複素共役} \tag{25}$$

この**期待値の時間変化**は

$$\frac{d}{dt}\langle a(t)\rangle=\int\left(\dot{\Psi}^*(\boldsymbol{r},t)\hat{A}\Psi(\boldsymbol{r},t)+\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\dot{\hat{A}}\Psi(\boldsymbol{r},t)+\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\hat{A}\dot{\Psi}(\boldsymbol{r},t)\right)d\boldsymbol{r}$$

$$\downarrow\leftarrow\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t)=-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\,\Psi(\boldsymbol{r},t),\quad\frac{\partial}{\partial t}\Psi^*(\boldsymbol{r},t)=\frac{i}{\hbar}\hat{H}^*\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\quad\leftarrow\quad(22)$$

$$=\int\left(\Psi^*\left\{\frac{i}{\hbar}\left(\hat{H}\hat{A}-\hat{A}\hat{H}\right)+\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right\}\Psi\right)d\boldsymbol{r}=-\frac{i}{\hbar}\left\langle\left[\hat{A},\hat{H}\right]\right\rangle+\left\langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\right\rangle \quad \textbf{交換関係運動方程式} \tag{26}$$

※ a 演算子が陽に時間変数を含まないならば，期待値の時間変化は a の演算子 $\hat{A}$ とハミルトニアン演算子 $\hat{H}$ の交換関係から導くことができる．更に，$\left[\hat{A},\hat{H}\right]=0$ （可換）であれば期待値は一定となる．

※ 交換関係 $\left[\hat{A},\hat{B}\right]=\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}$ はポアソン括弧式を演算子に置き換えたものとなっている．

不確定性原理　　※ https://eman-physics.net/quantum/uncertainty.html

$$\Delta x\cdot\Delta p\geq\frac{\hbar}{2}\qquad\text{and}\qquad\Delta t\cdot\Delta E\geq\frac{\hbar}{2} \tag{27}$$

互いに非可換なオブザーバブル間に不確定性原理が成立する．

おまけ　**Maxwell 方程式の記述**

$$\boldsymbol{F}=q\boldsymbol{E}+q\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}\qquad\leftarrow\text{ローレンツ力}$$

$$=-q\,grad\,\phi-q\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t}+q\boldsymbol{v}\times rot\,\boldsymbol{A}=-q\nabla\phi-q\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t}+q\boldsymbol{v}\times(\nabla\times\boldsymbol{A})$$

$$\begin{cases}\phi: \text{静電ポテンシャル}\\ \boldsymbol{A}: \text{ベクトルポテンシャル}\end{cases}$$

$$\boxed{\nabla\cdot\boldsymbol{B}=0,\quad\nabla\times\boldsymbol{E}+\frac{\partial\boldsymbol{B}}{\partial t}=\boldsymbol{0},\quad\nabla\cdot\boldsymbol{E}=\frac{\rho}{\varepsilon_0},\quad\nabla\times\boldsymbol{B}-\mu_0\varepsilon_0\frac{\partial\boldsymbol{E}}{\partial t}=\mu_0\boldsymbol{j}}\quad\leftarrow\text{Maxwell 方程式}$$

$$\downarrow\leftarrow\boldsymbol{B}\equiv\nabla\times\boldsymbol{A}\qquad\boldsymbol{E}\equiv-\nabla\phi-\frac{\partial\boldsymbol{A}}{\partial t}$$

$$\downarrow\leftarrow\boldsymbol{A}^\mu=(\phi,\ \boldsymbol{A})=\left(\phi,\ A_x,\ A_y,\ A_z\right)\equiv\left(A^0,\ A^1,\ A^2,\ A^3\right)$$ “ゲージ場”（４元ポテンシャル）を考える

$$\downarrow\leftarrow F^{\mu\nu}\equiv\partial^\mu A^\nu-\partial^\nu A^\mu$$ “場の強さ” を導入

$$\downarrow\leftarrow\boldsymbol{j}^\mu=(\rho,\ \boldsymbol{j})=\left(\rho,\ j_x,\ j_y,\ j_z\right)\equiv\left(j^0,\ j^1,\ j^2,\ j^3\right)$$ “４元電流密度” を定義

Maxwell 方程式は，$\boxed{\partial_\mu F^{\mu\nu}=j^\nu}$ で表すことができる

熱力学　Thermodynamics

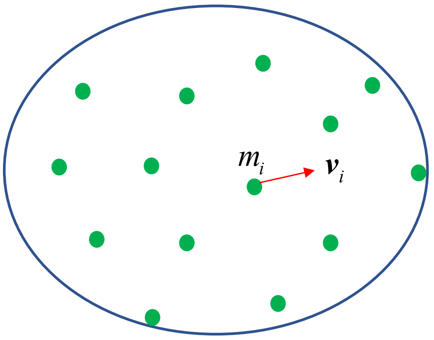
経験則に基づく ←測定可能量による量的関係　←マクロな物理量　←原子の概念の無かった時代に完成

1803 Dalton　　原子

1811 Avogadro　分子

時間の向きを含む　←エントロピー増大

n 個の粒子系を考える



$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{p_i^2}{2m_i} \quad \leftarrow \quad p_i = m_i v_i$$

ここで　$i = 1, 2, \cdots, n$　　　莫大な数の粒子

1 粒子当たりの平均エネルギー：　$\langle \varepsilon_i \rangle = \dfrac{\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i}{n} = \dfrac{\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} m_i v_i^2}{n} = \dfrac{1}{2} k_B T$　←※　T は温度　　自明か？？

多数：n 個の粒子

→運動方程式は解けない　→状態関数の変数：（P, V, T, n）

$\begin{cases} n：粒子数 \\ N：モル数 \end{cases}$

状態関数：U, H, F, G, S

U ：内部エネルギー　(internal energy)

H ：エンタルピー　(enthalpy)

F ：ヘルムホルツの自由エネルギー(Helmholtz free energy)

G ：ギブスの自由エネルギー　(Gibbs free energy)

S ：エントロピー　(entropy)

Q ：熱量

L ：仕事

μ ：化学ポテンシャル（1 モル当り　または　1 粒子当り）

状態量：　$P, V, T, N, U, H, F, G, S$

非状態量：　Q, L, μ

注　entropy

系の平衡状態(equilibrium state)のそれぞれについて，

値が一意に決まる状態量　エントロピー：S が存在する．

力学系

↓

解析力学　Lagrangean：　$L = K - V$　ここで K :運動エネルギー, V :ポテンシャルエネルギー

↓　　　　　　　　　　　　　　$K + V = H$　: Hamiltonian(力学系の全エネルギー)

↓←**不確定性原理** $\boxed{\Delta p \cdot \Delta x \sim h}$ ←Plank 定数　←**位相空間**で１個の状態を識別できる最小の体積　←**量子力学**

↓

統計力学　←微視的状態の数：W　を数える

↓

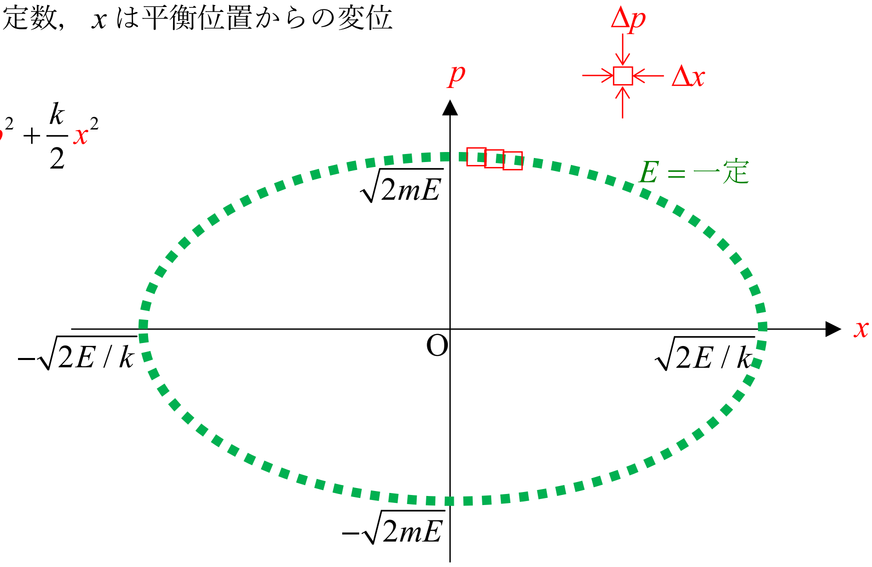
$$k_B \ln W = S \quad \rightleftarrows \quad d\,S = \frac{d'Q}{T}$$ 　**熱力学**

例　単振動の位相空間における軌跡 → 微視的状態を数える

力：　$F = -k\,x$　　ここで k はバネ定数，x は平衡位置からの変位

全エネルギー：E とする

$$E = K + V = \frac{mv^2}{2} + \frac{kx^2}{2} = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{k}{2}x^2$$



例　巨視的測定量と微視的見方をつなぐ考え方

理想気体の状態方程式：　$PV - NRT = 0$　移項して，

$PV = NRT$

$\downarrow\leftarrow$ $N = \dfrac{n}{N_A}$,　$R = k_B N_A$（N_A :アボガドロ数，k_B :ボルツマン定数）と置くと　$\begin{cases} n：粒子数 \\ N：モル数 \end{cases}$

$PV = nk_BT$　この式の PV は巨視的量，nk_B は微視的量　それでは，温度 T とは何か？

※　補足資料 1-1 理想気体　$PV = nk_BT$

$$= n\left(\frac{1}{2}k_BT + \frac{1}{2}k_BT\right)$$ 1粒子はx,y,zの3つの自由度があるので

$$= \frac{2}{3}n\left(\frac{1}{2}k_BT + \frac{1}{2}k_BT + \frac{1}{2}k_BT\right)$$ $\dfrac{1}{2}k_BT = \dfrac{m\langle v_x^2\rangle}{2}, \cdots$として

$$= \frac{2}{3}n\left(\frac{m\langle v_x^2\rangle}{2} + \frac{m\langle v_y^2\rangle}{2} + \frac{m\langle v_z^2\rangle}{2}\right) = \frac{2}{3}U \quad \leftarrow \quad U = n\left(\frac{m\langle v_x^2\rangle}{2} + \frac{m\langle v_y^2\rangle}{2} + \frac{m\langle v_z^2\rangle}{2}\right)$$

※　T は<u>巨視的量と微視的量をつなぐために統計的平均量として導入されている</u>←ある種のモデルが必要！

§ 本講義における物理量と記号

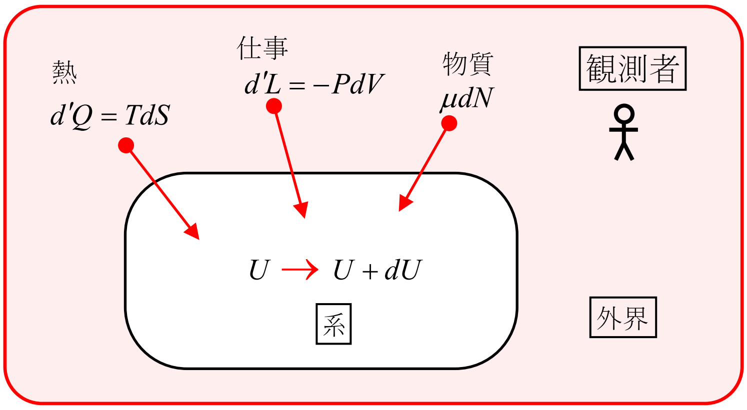
暗記すべき式：

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \qquad (28)$$

or

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \qquad (29)$$

変数は　$S[U,V,N]$　or　$U[S,V,N]$



※　d' は状態と状態の差（状態量の差）ではないことを意味

本講義における記号の約束　特にことわらない限り，次のような諸量の記号を用いる．

◆ エネルギーの形態

熱の移動	：Q	物質によるエネルギー移動：	μdN
仕事の移動	：L		
化学ポテンシャル	：μ	電界によるエネルギー移動：	$\boldsymbol{E}\cdot d\boldsymbol{P}$
内部エネルギー	：U		
		磁界によるエネルギー移動：	$\boldsymbol{H}\cdot d\boldsymbol{M}$

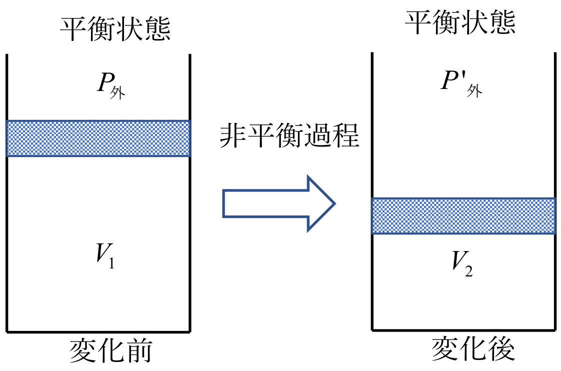
圧力	：P	
体積	：V	
絶対温度	：T	
物質量	：N（物質モル量）	$N = n/N_{\mathrm{A}}$
粒子数	：n	

◆ 熱力学関数

エントロピー	：S	$S = k_{\mathrm{B}} \ln W$
内部エネルギー	：U	
エンタルピー	：H	$H = U + PV$
ヘルムホルツの自由エネルギー	：F	$F = U - TS$
ギブスの自由エネルギー	：G	$G = H - TS = U + PV - TS$
微視的力学的状態数	：W	$W = e^{\frac{S}{k_{\mathrm{B}}}}$

定積比熱	：C_V
定圧比熱	：C_P
表面張力	：γ
表面積	：σ
アボガドロ数	：N_{A}
気体定数	：R
ボルツマン定数	：$k_{\mathrm{B}} = R / N_{\mathrm{A}}$

§ 力学的仕事の定義



系が**得る**力学的仕事：　$\boxed{L = -\int_{V_1}^{V_2} P_{外} dV}$　(30)

※　系のエネルギーが増えるときに，力学的仕事：$L > 0$ と定義する．

i.e.，$dV < 0$ のとき（圧縮するとき）$L > 0$ と定義するために，マイナスをつける！

　　$dV > 0$ のとき（膨張するとき）$L < 0$

※　$P_{外}$ は外系の**圧力の大きさ**である．圧力の及ぼす力の向きは負である．

V が増加する向きを変位の正の向きとすると，外系が押す**力**は負の向きであり，**力<0** となる

微分形にすると，　$\boxed{d'L = -P_{外} dV}$　(31)

外系は系に比べて十分大きく，外系の圧力 $P_{外}$ は常に定義可能（測定可能）である．

系の圧力: $P = P_{系}$ は途中の経路が非平衡過程なので，経路に応じて変化してしまう．

非平衡過程では，外系の圧力と系の圧力に差があるから，外系のする仕事≠系がする仕事　である．

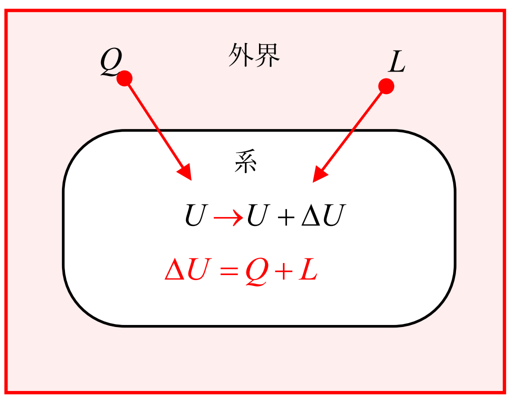
外系のする仕事=系がする仕事　となるのは，準静的過程の場合のみである．（ゆっくり変化！！）

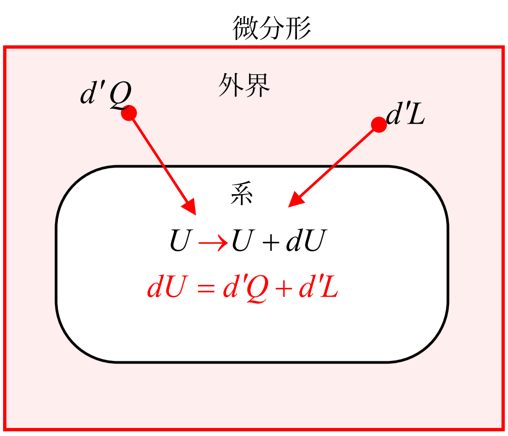
経路途中で，系の圧力: P の測定するのは困難．

※　なぜ，系の圧力: P ではなく，$P_{外}$ を使って力学的仕事を定義するか？

　　熱力学は，測定可能な外界の情報を基に論理を組み立てるから．

通常の力学的仕事以外のエネルギーの移動を，$\boxed{熱：Q}$ とする．ただし，物質移動は無しとする．





左辺 ΔU は状態量の差分，右辺 $Q + L$ は非状態量の和

d' は状態量の差分ではないことを意味

熱と仕事　（熱はエネルギーの一形態）

$\boxed{\text{熱}}$　Q　1 cal （1g の水の温度を 14.5℃→15.5℃へ１℃上げるのに必要なエネルギー

↓ ↑

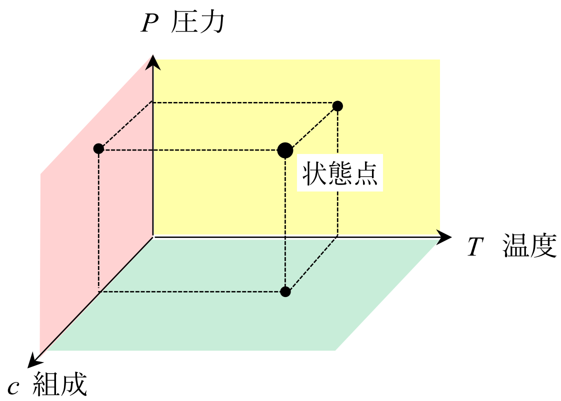
$\boxed{\text{仕事}}$　L　erg　（仕事＝力×移動距離＝質量×加速度×移動距離）$\Rightarrow g \cdot cm/s^2 \times cm = g\,cm^2/s^2 = erg$

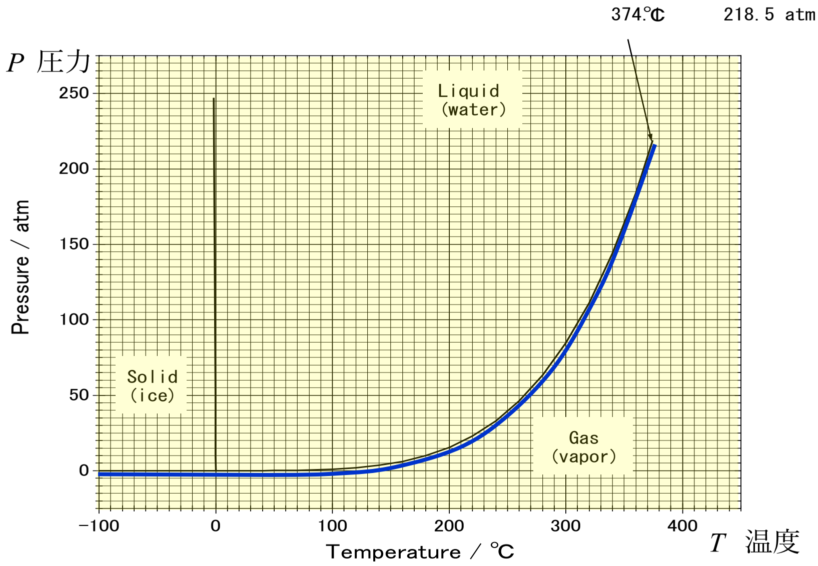
$$cm = 10^{-2}\,m,\ \ g = 10^{-3}\,kg$$

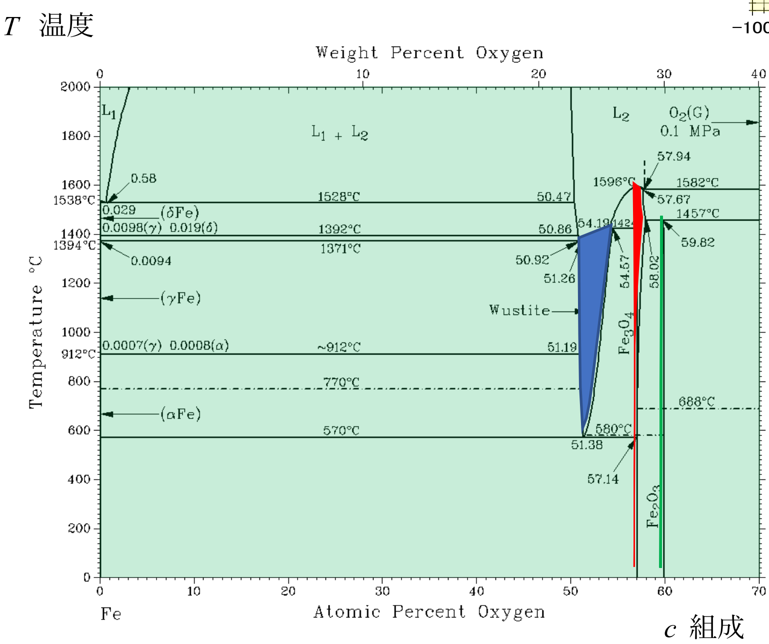
$$\therefore\ \ 1\ erg = 1\,g\,cm^2/s^2 = 1\times10^{-3}\,kg\times(10^{-2}\,m)^2/s^2 = 10^{-7}\,kg\,m^2/s^2 = 10^{-7}\,\mathrm{J}$$

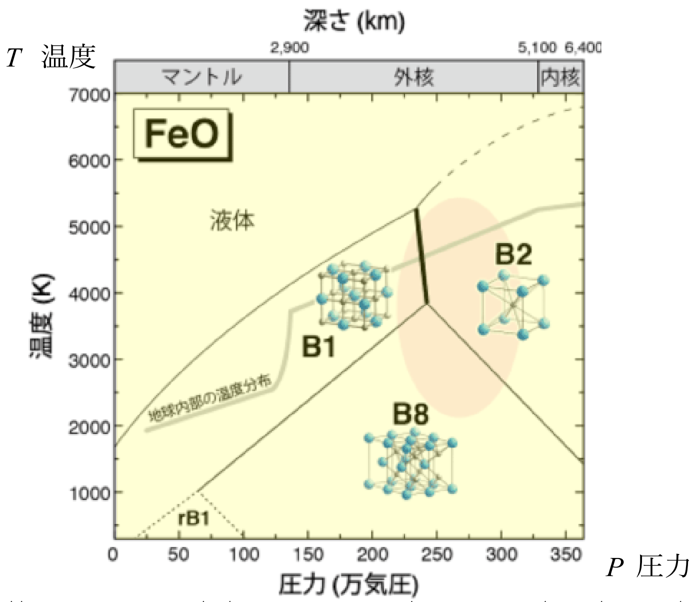
仕事当量：　$1\ cal = 4.1855\ \mathrm{J}$　(32)

相図　狭義の熱力学：　平衡状態の物質の温度，圧力及び，化学組成の変化に関する物理学









http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2011/111111/

※　熱力学における状態関数は多変数関数である