熱力学の数理

Chapter 5.

5.2 熱力学系

→ 存在の要請なので数学的にも(自然に)定義したい

systemを孤立化させた終状態を eq とする.

↑ terminal object として eq を def するのが大事.

e.g 5.1 ideal gas

ideal gas. $p = \frac{nRT}{V}$ —(i)

$p = p(V, T)$ └ 局所的には

V, T を独立変数としてとれば p は自動的に定まり, $\mathbb{R}^3$ の subset として考えることができる

S, U

contact geometry でも同様の def がある

$M_{ig} := \{ (p, V, T) \in \mathbb{R}^3 \mid p, V, T > 0,\ (i)が成立 \}$

↑ 弧状連結

普通は (T, V) を独立変数とすべき

$f_{ig}(p, V) := \frac{pV}{nR}$, $T = f_{ig}(p, V)$

van der Waals gas についても同様に def することができる.

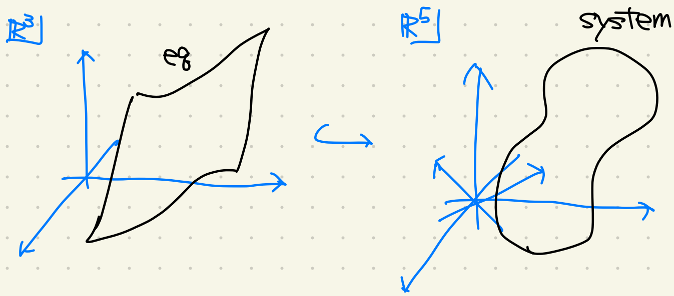
(普通は system M を局所的に $\mathbb{R}^5$ と同相として, eq N を $\mathbb{R}^2$ の open submfd で embedding $\Phi : M \to N$ で ~ のように def する)

system, eq を def したい

$(2n+1)$-dim

奇数個 T, S, P, V, U $(+\mu, N)$

eq では 2つを指定すれば良い (e.g. T と V, U と V)



5.3 断熱的操作とプリオーダー

・ad : $x \to y$ が存在して $ad^{-1} : y \to x$ が存在しない時，irreversible

system の集まりを M と書く．← 以降 system M と単に書く　$x \leq y \overset{def}{\iff}$ ad : $x \to y$ が存在

ad の存在は M に relation $\leq$ を定める．→ $(M, \leq)$ は preorder set．

($x \leq y \land y \leq z \Rightarrow x \leq z$, $x \leq x$ となるのは物理的な意味から)

$(M, \leq)$ は poset にはならない

($x \leq y \land y \leq x$ であっても $x = y$ とは限らないため) ← reversible.

・$x, y \in M$ に対して $x \leq z \land y \leq z$ となる $z \in M$ が存在してほしい．

directed

(する ← 物理的な意味から)

数学

axiom 1

system M は filtered set である

集合 M に relation を定めることができた

5.4 断熱的仕事関数

・adにおいてenergy保存則は力学的な仕事に関する保存則となる.

→ $x \to y$ の途中の過程によらない $W(x,y)$ が uniqueに定まる.

processの合成に関するWの計算則もaxiomにまとめる必要がある

axiom 2 　　　　↙ relationが M^2 のsubset(グラフ)であることから

$G := \{(x,y) \in M \times M \mid x \leq y\}$ 上の $\mathbb{R}$ 値関数で

$W: G \xrightarrow{\subset M^2} \mathbb{R}$ 　　　これを $\mathrm{Hom}(x \to y) \to \mathbb{R}$ としてはダメなのか

$(x,y) \mapsto W(x,y)$ 　　　$W_{x \to y}$ と区別するためにGの方が良さそう?

$W(x,z) = W(x,y) + W(y,z) \quad (x \leq y \leq z) \quad -(\text{iii})$

をみたすものがprocessごとにuniqueに存在する. ↑ adiabatic work func

(iii)において $x = y = z$ とすると $W(x,x) = 0$.

axiom 1 と axiom 2 を合わせて熱力学第1法則 (adに関して)

↑ 5.5の thm 5.4 から

5.5 内部エネルギーの存在.

$Q = U + W$ $\quad W = -U$
0 $\quad W = U(x) - U(y)$

thm 5.4

$x, y \in M$, $x \leq y$ に対して $U: M \to \mathbb{R}$ で

$$W(x,y) = U(x) - U(y)$$

をみたすものが定数項の違いを除いて unique

proof

熱力学における証明と同様に基準点を設定

基準点 $x_0 \in M$ を fix する. M は filtered set なので $x_0 \leq y$, $x \leq y$.

$$U(x) := W(x,y) - W(x_0,y)$$

これが well-defined であることを示す.

つまり) $x_0 \leq y'$, $x \leq y'$ に対して

$$W(x,y) - W(x_0,y) = W(x,y') - W(x_0,y')$$

$y \leq u$, $y' \leq u$ に対して

$$W(x,u) - W(x_0,u) = (W(x,y) + W(y,u)) - (W(x_0,y) + W(y+u))$$
$$= W(x,y) - W(x_0,y)$$

同様に

$$W(x,u) - W(x_0,u) = W(x,y') - W(x_0,y)$$
$$\therefore\ W(x,y) - W(x_0,y) = W(x,y') - W(x_0,y')$$

$x \leq y$ で $x_0 \leq z$, $y \leq z$ をみたす z が存在して

$$U(x) - U(y) = W(x,z) - W(x_0,z) - W(y,z) + W(x_0,z)$$
$$= W(x,y)$$

$\tilde{U}(x) - \tilde{U}(y) = W(x,y) \Rightarrow \tilde{U}(x) = U(x) + C$ を示す

$$U(x) = W(x,y) - W(x_0,y)$$
$$= \tilde{U}(x) - \tilde{U}(y) - \tilde{U}(x_0) + \tilde{U}(y)$$
$$= \tilde{U}(x) - \tilde{U}(x_0)$$
$$\therefore\ \tilde{U}(x) = U(x) + C$$

def 5.5 ∠狭義

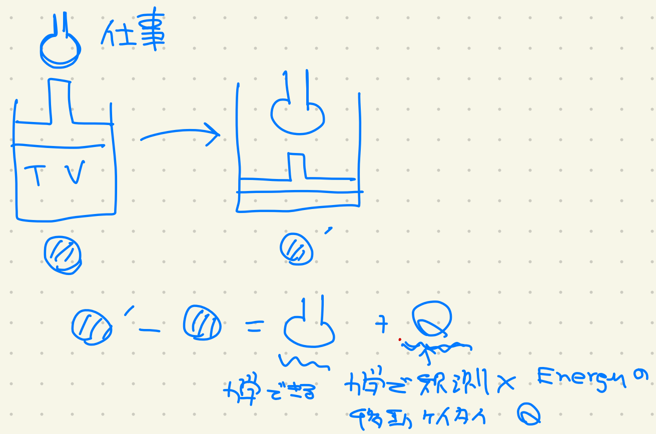
UをMのinternal energyという

e.g 5.6

Chapter 7でまとめて書く

準静的な操作

unique



5.6 熱力学的エネルギー保存則

def 5.5は adに対してしか defされていないので これは広義 int energy

一般の process proc ; $x \to y$ における int energyの増分関数

$$(\Delta U)_{x\to y} ; \cancel{\mathrm{Hom}(x,y)} \to \mathbb{R}$$
$$\cancel{x \to y} \mapsto (\Delta U)_{x\to y} := U(y) - U(x)$$

HomよりM^2の方が良い？

(non ~~ad~~ の場合) 一般のprocessにおいて. $x \to y$ に対して ~~外部~~ ($\mathbb{R}$)への仕事関数 $W_{x\to y}$ が存在する

広義

$$W_{x\to y} ; \cancel{\mathrm{Hom}(x,y)} \to \mathbb{R}$$
$$x \to y \mapsto W_{x\to y}$$

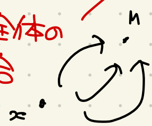
$$G := \{(x,y) \in M^2 \mid x \to y\}$$ が存在する.

物理的に non ad の場合, $W_{x\to y} \neq -(\Delta U)_{x\to y}$ であり, 熱量 $Q_{x\to y}$ のでこれを defする

$$Q_{x\to y} ; \cancel{\mathrm{Hom}(x,y)} \to \mathbb{R}$$
$$x \to y \mapsto Q_{x\to y} := (\Delta U)_{x\to y} + W_{x\to y}$$

広義 work

操作全体の集合



矢印が定まると Q も定まるが
そもそも矢印が unique に定まるのか問題

def 5.7　　操作とは (non quaの場合でも)

proc ; $x \to y$ において systemが外界から受け取る熱量を $Q_{x\to y} \in \mathbb{R}$ とする

$Q_{x\to y} > 0$ のとき, $Q_{x\to y}$ の熱を吸収する
< 0　放出する
$= 0$　熱量は 0

(procが ad であるとき
$W(x,y) = -(\Delta U)_{x\to y}$, $W_{x\to y} = W(x,y)$, $Q_{x\to y} = 0$)

移動熱量と言うべきでは？

def
(system → system) → $\mathbb{R}$ の形で表される熱量を特に移動熱量
$Q_{x\to y}$ は特に移動熱量である

単なる言い換え

ad ; $x \to y$ であれば $Q_{x\to y} = 0$ だが, $Q_{x\to y} = 0$ であっても ad とは限らない

Chapter 5のまとめ

adに限る

熱系 M と relation ≤ の組 (M, ≤) が filtered set で

$W(x,y) : G \to \mathbb{R}$ で加法性をみたす関数の存在のみから

(ad)

int energy の存在が導かれる ← 本だと狭義に対してしか言っていない

adに限らなくとも (M, ≤) は filtered set で

$W_{x\to y} : \mathrm{Hom}(x,y) \to \mathbb{R}$ と $(\Delta U)_{x\to y} : \mathrm{Hom}(x,y) \to \mathbb{R}$,

$Q_{x\to y} := (\Delta U)_{x\to y} + W_{x\to y}$ と def する

$\mathrm{Hom}(x,y) \cancel{=} G$ のとき $W_{x\to y} = W(x,y)$ で熱1から $Q_{x\to y} = 0$ となる

$(Q = U + W)$

始・終も一緒

$G \subset \cancel{\mathrm{Hom}(x,y)}$ $\quad \bigcup_{x,y\in M} \mathrm{Hom}(x,y)$

操作が adに限る

~~操作があるもの~~

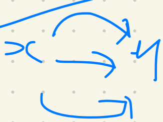
$H \supseteq \{(x,y) \in M^2 \mid x \not\to y\}$

$\bigcup_{x,y\in M} \mathrm{Hom}(x,y) = \{\emptyset$

P が存在

bundle

fiber $\mathrm{Hom}(x,y)$

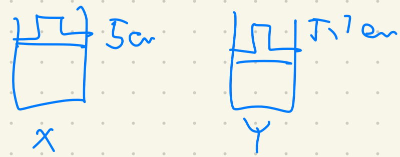


Qから x→y を定めるのは？

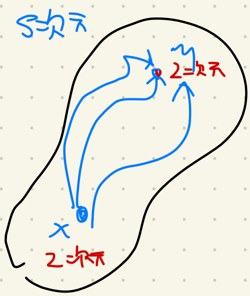
(ℝ≥0)　(bundle の section ???)

Q = 10000

(あり得る)



quasiの時 Wは max



Hom として enriched category の話にも持ち上げれそう