熱力学

2023 年 10 月 12 日

目次

1　熱力学の設定

位置 $\boldsymbol{r}$ と運動量 $\boldsymbol{p}$ からなる空間を考える．このような空間を位相空間という．この位相空間における分布関数をきめる方程式である Boltzmann 方程式を導出するのが本書の目的である．

2　示量変数と示強変数

一般の力 X_i は，一般のポテンシャル $U(x_i)$ とその変数である，系の一般の座標（変位）x_i を用いて

$$X_i = -\frac{\partial U(x_i)}{\partial x_i} \tag{1}$$

ここで，X_i と x_i の添え字 i は系の i 番目の自由度を表す．[*1]

今質点を任意の方向に $d\boldsymbol{x} = (x_1, x_2, \cdots, x_n)$ だけ変位させたときの力 $\boldsymbol{X} = (X_1, X_2, \cdots, X_n)$ のなす力学的な仕事 W_{mecha} は，

$$W_{\mathrm{mecha}} = -dU = \boldsymbol{X} \cdot \boldsymbol{x} = \sum_{i=1}^{n} X_i dx_i, \qquad \therefore dU = -\sum_{i=1}^{n} X_i dx_i \tag{2}$$

である．

今度は気体に対する熱力学の第 1 法則を考える．圧力を P，体積 V として，外界が系に加えた仕事は $-PdV$ と書ける．また，温度を T，エントロピーを S として，系が外界から得た熱量は TdS と書ける．すると，一般のポテンシャルである内部エネルギー U の変化 dU は

$$dU = -PdV + TdS \tag{3}$$

と書ける．これと似た形式をもつ物理量として，エンタルピー H を使えば，その変化は

$$dH = -VdP + SdT \tag{4}$$

と表される．(3) の第 1 項は圧力 P が一般の力，体積 V が変位を表している．しかし，(4) の第 1 項で体積 V が一般の力，圧力 P が変位を表すとは言い難い．一般の力と変位の区別を明確にするために示強変数，示量変数という概念が必要になる．

■示強変数　力らしい特質をもった物理量を示強変数という．具体的には，

- 系の自由度からどれか 1 つを選び，その自由度を変化させ，それに対するポテンシャルを変化させる強さを表す．
- 二つの系が接触して平衡状態にあるとき，両方の系で同じ値をとる，つりあうような量．

を示強変数という．

■示量変数　変位らしい特質をもった物理量を示量変数という．具体的には，

- 二つの系が平衡状態にあるとき，つまり示強変数が等しいとき，二つの量の和が全体としての量となる．

を示量変数という．

[*1] 例えば，3 次元直交座標 (x, y, z) を考えたとき，1 番目の自由度が x，2 番目が y，3 番目が z と対応させると，位置は $(x, y, z) = (x_1, x_2, x_3)$ と対応する．

3　偏微分の復習

二変数関数 $f(x,y)$ において，y を固定し，x で微分することを偏微分といい，

$$\frac{\partial f(x,y)}{\partial x} := \lim_{\Delta x \to 0} \frac{f(x+\Delta x, y) - f(x,y)}{\Delta x} \tag{5}$$

で定義する．すると，関数 $f(x,y)$ の微小変化は

$$f(x+\Delta x, y) - f(x,y) = \frac{\partial f(x,y)}{\partial x}\Delta x + O((\Delta x)^2) \tag{6}$$

とかける．

次に，変数 (x,y) が $(x+\Delta x, y+\Delta y)$ となったときの二変数関数 $f(x,y)$ の変化を考える．そのために，まず $f(x+\Delta x, y)$ を y のみの関数とみて，その微小変化を考える．すると，

$$f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x+\Delta x, y) = \frac{\partial f(x+\Delta x, y)}{\partial y}\Delta y + O((\Delta y)^2) \tag{7}$$

$$\therefore f(x+\Delta x, y+\Delta y) = f(x+\Delta x, y) + \frac{\partial f(x+\Delta x, y)}{\partial y}\Delta y + O((\Delta y)^2) \tag{8}$$

となる．次に (8) 右辺第 1 項 $f(x+\Delta x, y)$ を x のみの関数とみて，(6) を適用すると，

$$\begin{aligned} f(x+\Delta x, y+\Delta y) =& f(x,y) + \frac{\partial f(x,y)}{\partial x}\Delta x + O((\Delta x)^2) \\ &+ \frac{\partial f(x+\Delta x, y)}{\partial y}\Delta y + O((\Delta y)^2) \end{aligned} \tag{9}$$

となる．整理すると，

$$\begin{aligned} f(x+\Delta x, y+\Delta y) = f(x,y) + \frac{\partial f(x,y)}{\partial x}\Delta x + \frac{\partial f(x+\Delta x, y)}{\partial y}\Delta y \\ + O((\Delta y)^2) + O((\Delta x)^2) \end{aligned} \tag{10}$$

となる．(10) 右辺の第 3 項において，$g(x,y) := \dfrac{\partial f(x,y)}{\partial y}, g(x+\Delta x, y) := \dfrac{\partial f(x+\Delta x, y)}{\partial y}$ とおく．$g(x,y)$ を x の関数とみて，(6) を適用すると，

$$g(x+\Delta x, y) = g(x,y) + \frac{\partial g(x,y)}{\partial x}\Delta x + O((\Delta x)^2) \tag{11}$$

となる．$g(x,y)$ をもとに戻すと，

$$\frac{\partial f(x+\Delta x,y)}{\partial y}=\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}+\frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}\right\}\Delta x+O((\Delta x)^2) \tag{12}$$

となる．これを (10) 右辺の第 3 項に代入すると，

$$\begin{aligned}
f(x+\Delta x,y+\Delta y)&=f(x,y)+\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}\Delta x+\left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}+\frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}\right\}\Delta x+O((\Delta x)^2)\right)\Delta y\\
&\quad+O((\Delta y)^2)+O((\Delta x)^2)\\
&=f(x,y)+\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}\Delta x+\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}\Delta y+\frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}\right\}\Delta x\Delta y\\
&\quad+O((\Delta x)^2))\Delta y+O((\Delta y)^2)+O((\Delta x)^2)
\end{aligned} \tag{13}$$

ここで，2 次以上の微小量を無視すれば，

$$f(x+\Delta x,y+\Delta y)\simeq f(x,y)+\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}\Delta x+\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}\Delta y \tag{14}$$

を得る．

4 Boltzmann 方程式

分布関数 f を位置 $\boldsymbol{r}(t)=(r_1(t),r_2(t),r_3(t))$，運動量 $\boldsymbol{p}(t)=(p_1(t),p_2(t),p_3(t))$，時間 t の関数 $f(\boldsymbol{r}(t),\boldsymbol{p}(t),t)$ の関数とする．時間 Δt 経過後の時刻 $t+\Delta t$ を $t'=t+\Delta t$ とおく．そして，時刻 t' における位置 $\boldsymbol{r}(t')$ を $\boldsymbol{r}'=\boldsymbol{r}(t')$ とおく．また，時刻 t' における運動量 $\boldsymbol{p}(t')$ を $\boldsymbol{p}'=\boldsymbol{p}(t')$ とおく．ここで，$\boldsymbol{r}',\boldsymbol{p}'$ が Taylar 展開の 1 次までの項を用いて

$$\boldsymbol{r}'=\boldsymbol{r}(t')=\boldsymbol{r}(t+\Delta t)=\boldsymbol{r}(t)+\frac{d\boldsymbol{r}(t)}{dt}\Delta t=\boldsymbol{r}(t)+\Delta\boldsymbol{r}(t) \tag{15}$$

$$\boldsymbol{p}'=\boldsymbol{p}(t')=\boldsymbol{p}(t+\Delta t)=\boldsymbol{p}(t)+\frac{d\boldsymbol{p}(t)}{dt}\Delta t=\boldsymbol{p}(t)+\Delta\boldsymbol{p}(t) \tag{16}$$

と書けることに注意したい．上の 2 式において，$\Delta\boldsymbol{r}(t):=\dfrac{d\boldsymbol{r}(t)}{dt}\Delta t$，$\Delta\boldsymbol{p}(t):=\dfrac{d\boldsymbol{p}(t)}{dt}\Delta t$ とおいた．

すると，変数 $(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)$ が $(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{p}',t')$ と変化したときの分布関数 f の変化は

$$f(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{p}',t')-f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)=f(\boldsymbol{r}+\Delta\boldsymbol{r},\boldsymbol{p}+\Delta\boldsymbol{p},t+\Delta t)-f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)$$

(14) より，

$$
\begin{aligned}
&= \frac{\partial f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)}{\partial r_1}\Delta r_1 + \frac{\partial f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)}{\partial r_2}\Delta r_2 + \frac{\partial f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)}{\partial r_3}\Delta r_3 \\
&\quad + \frac{\partial f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)}{\partial p_1}\Delta p_1 + \frac{\partial f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)}{\partial p_2}\Delta p_2 + \frac{\partial f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)}{\partial p_3}\Delta p_3 + \frac{\partial f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)}{\partial t}\Delta t
\end{aligned}
$$

第 1，2，3 項と第 4，5，6 項を内積の形に直して

$$
\begin{aligned}
&= \left(\frac{\partial f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)}{\partial r_1}, \frac{\partial f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)}{\partial r_2}, \frac{\partial f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)}{\partial r_3}\right) \cdot (\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3) \\
&\quad + \left(\frac{\partial f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)}{\partial p_1}, \frac{\partial f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)}{\partial p_2}, \frac{\partial f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)}{\partial p_3}\right) \cdot (\Delta p_1, \Delta p_2, \Delta p_3) + \frac{\partial f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)}{\partial t}\Delta t
\end{aligned}
\tag{17}
$$

と書ける．ここで，$\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{p}$ についての微分演算子として，

$$
\nabla_{\boldsymbol{r}} := \left(\frac{\partial}{\partial r_1}, \frac{\partial}{\partial r_2}, \frac{\partial}{\partial r_3}\right) \tag{18}
$$

$$
\nabla_{\boldsymbol{p}} := \left(\frac{\partial}{\partial p_1}, \frac{\partial}{\partial p_2}, \frac{\partial}{\partial p_3}\right) \tag{19}
$$

を導入する．また，

$$
\begin{aligned}
(\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3) &= \left(\frac{dr_1(t)}{dt}\Delta t, \frac{dr_2(t)}{dt}\Delta t, \frac{dr_3(t)}{dt}\Delta t\right) \\
&= \frac{d\boldsymbol{r}(t)}{dt}\Delta t
\end{aligned}
\tag{20}
$$

$$
\begin{aligned}
(\Delta p_1, \Delta p_2, \Delta p_3) &= \left(\frac{dp_1(t)}{dt}\Delta t, \frac{dp_2(t)}{dt}\Delta t, \frac{dp_3(t)}{dt}\Delta t\right) \\
&= \frac{d\boldsymbol{p}(t)}{dt}\Delta t
\end{aligned}
\tag{21}
$$

であることを用いると，(17) は

$$
\begin{aligned}
&f(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{p}', t') - f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t) \\
&= \Big(\nabla_{\boldsymbol{r}} f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)\Big) \cdot \frac{d\boldsymbol{r}(t)}{dt}\Delta t + \Big(\nabla_{\boldsymbol{p}} f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)\Big) \cdot \frac{d\boldsymbol{p}(t)}{dt}\Delta t + \frac{\partial f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)}{\partial t}\Delta t
\end{aligned}
\tag{22}
$$

(22) の両辺を Δt でわり，整理すれば,

$$\frac{\partial f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)}{\partial t}+\frac{d\boldsymbol{r}(t)}{dt}\cdot\left(\nabla_{\boldsymbol{r}} f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)\right)+\frac{d\boldsymbol{p}(t)}{dt}\cdot\left(\nabla_{\boldsymbol{p}} f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)\right)=\frac{f(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{p}',t')-f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)}{\Delta t} \tag{23}$$

さらに，速度 $\boldsymbol{v}(t)=\dfrac{d\boldsymbol{r}(t)}{dt}$ とニュートンの運動方程式 $\dfrac{d\boldsymbol{p}(t)}{dt}=\dfrac{\boldsymbol{F}}{m}$ を (23) へ代入すると

$$\frac{\partial f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)}{\partial t}+\boldsymbol{v}(t)\cdot\left(\nabla_{\boldsymbol{r}} f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)\right)+\frac{\boldsymbol{F}}{m}\cdot\left(\nabla_{\boldsymbol{p}} f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)\right)=\frac{f(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{p}',t')-f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)}{\Delta t} \tag{24}$$

の式を得る．この式は分布関数 $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)$ をきめるべき基本的な方程式であり, Boltzmann 方程式という．(24) の右辺は分布関数の変化が生じる原因を示す項である．

参考文献