微分形式による熱力学

於 QRPG2016 量子と古典の物理と幾何学 研究会.

新居 俊作
九州大学数理学研究院

基本的なスタンス

基本的なスタンス

「熱の本性が何であるか」を問わないまま、熱に関する現象を支配する数学的法則を明らかにすることを目標にする

基本的なスタンス

「熱の本性が何であるか」を問わないまま、熱に関する現象を支配する数学的法則を明らかにすることを目標にする

- エネルギー実体説に立つ

基本的なスタンス

「熱の本性が何であるか」を問わないまま、熱に関する現象を支配する数学的法則を明らかにすることを目標にする

- エネルギー実体説に立つ
- 古典力学によって記述される現象は完全に分かることを前提として、古典力学的に説明出来ないある種の現象を「熱現象」とよぶ

基本用語

基本用語

- 準静的過程
  変化の途中で系が常に平衡状態にある様に行われる過程

基本用語

- 準静的過程
  変化の途中で系が常に平衡状態にある様に行われる過程
- 断熱的孤立、断熱壁
  系が外部と古典力学的な相互作用しかしないとき、この系は断熱的に孤立している
  接触した二つの系が古典力学的な相互作用しかしないとき、この二つの系は断熱壁によって隔てられているまたは断熱接触している

基本用語

- 準静的過程
  変化の途中で系が常に平衡状態にある様に行われる過程
- 断熱的孤立、断熱壁
  系が外部と古典力学的な相互作用しかしないとき、この系は断熱的に孤立している
  接触した二つの系が古典力学的な相互作用しかしないとき、この二つの系は断熱壁によって隔てられているまたは断熱接触している
- 透熱壁
  接触した二つの系が古典力学的な相互作用以外の相互作用をするとき、この二つの系は透熱壁によって隔てられているまたは透熱接触している

基本用語

- 標準系

基本用語

- 標準系
  - 有限個の示量変数と示強変数からなる状態変数によって状態が表現される

基本用語

- 標準系
  - 有限個の示量変数と示強変数からなる状態変数によって状態が表現される
  - 系の性質が系の過去の履歴に依存せず状態変数のみによって完全に決定される
    (液体状態の水はこの条件を満たさない)

基本用語

- 標準系
  - 有限個の示量変数と示強変数からなる状態変数によって状態が表現される
  - 系の性質が系の過去の履歴に依存せず状態変数のみによって完全に決定される
    (液体状態の水はこの条件を満たさない)
  - 特に示強変数が唯一つで残りの状態変数が示量変数であるものを標準系

基本用語

- 標準系
  - 有限個の示量変数と示強変数からなる状態変数によって状態が表現される
  - 系の性質が系の過去の履歴に依存せず状態変数のみによって完全に決定される
    (液体状態の水はこの条件を満たさない)
  - 特に示強変数が唯一つで残りの状態変数が示量変数であるものを標準系

以下では、標準系以外でも一番目と二番目の条件を満たすものを考える。

熱力学の第零法則

熱力学の第零法則

- 任意の三つの系 A, B, C について以下のことが成り立つ：系 A と B を透熱的に接触させ A と B からなる系を断熱的に孤立させたときこの系は平衡状態にあり、同様のことが B と C からなる系にも成り立つとする。このとき、系 A と B を透熱的に接触させかつ A と C からなる系を断熱的に孤立させると、この系は平衡状態にある。

熱力学の第零法則

- 任意の三つの系 A, B, C について以下のことが成り立つ：系 A と B を透熱的に接触させ A と B からなる系を断熱的に孤立させたときこの系は平衡状態にあり、同様のことが B と C からなる系にも成り立つとする。このとき、系 A と B を透熱的に接触させかつ A と C からなる系を断熱的に孤立させると、この系は平衡状態にある。

熱力学の第零法則 $\Longrightarrow$ 標準系を温度計として使える

熱力学の第零法則

- 任意の三つの系 A, B, C について以下のことが成り立つ：系 A と B を透熱的に接触させ A と B からなる系を断熱的に孤立させたときこの系は平衡状態にあり、同様のことが B と C からなる系にも成り立つとする。このとき、系 A と B を透熱的に接触させかつ A と C からなる系を断熱的に孤立させると、この系は平衡状態にある。

熱力学の第零法則 $\Longrightarrow$ 標準系を温度計として使える

こうやって決まる温度計の目盛り θ を経験温度とよぶ

熱力学の第零法則

- 任意の三つの系 A, B, C について以下のことが成り立つ：系 A と B を透熱的に接触させ A と B からなる系を断熱的に孤立させたときこの系は平衡状態にあり、同様のことが B と C からなる系にも成り立つとする。このとき、系 A と B を透熱的に接触させかつ A と C からなる系を断熱的に孤立させると、この系は平衡状態にある。

熱力学の第零法則 $\Longrightarrow$ 標準系を温度計として使える

こうやって決まる温度計の目盛り θ を経験温度とよぶ

注意
標準系の二番目の条件
$\Longrightarrow$
経験温度は次に言及する内部エネルギー U に単調に依存

熱力学の第一法則

熱力学の第一法則

- 任意の系に対し内部エネルギーとよばれる物理量 U が対応し、特に系が平衡状態にある時は内部エネルギーは状態変数のみによって決まる

熱力学の第一法則

- 任意の系に対し内部エネルギーとよばれる物理量 U が対応し、特に系が平衡状態にある時は内部エネルギーは状態変数のみによって決まる

- 系の状態変化が断熱過程であるとき、その過程で系が外部にする仕事を W 内部エネルギーの変化量を ΔU とすると

$$W + \Delta U = 0$$

が成り立つ

熱力学の第一法則

- 任意の系に対し内部エネルギーとよばれる物理量 U が対応し、特に系が平衡状態にある時は内部エネルギーは状態変数のみによって決まる

- 系の状態変化が断熱過程であるとき、その過程で系が外部にする仕事を W 内部エネルギーの変化量を ΔU とすると

$$W + \Delta U = 0$$

  が成り立つ

- 系の状態変化が断熱過程ではないとき、その過程で系が吸収する熱量を

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

  によって『定義』する

微分形式 ω_Q

微分形式 ω_Q

系の状態変数が $\mathbf{x}$ であるとき系が示量変数 x_k に及ぼす力を $P_k(\mathbf{x})$ とすると系が準静的過程 Γ で外部にする仕事は

$$W = \int_\Gamma \sum_k P_k(\mathbf{x}) dx_k$$

微分形式 ω_Q

系の状態変数が $\mathbf{x}$ であるとき系が示量変数 x_k に及ぼす力を $P_k(\mathbf{x})$ とすると系が準静的過程 Γ で外部にする仕事は

$$W = \int_\Gamma \sum_k P_k(\mathbf{x}) dx_k$$

よって第一法則よりこの過程で系が吸収する熱量は

$$Q = \int_\Gamma dU(\mathbf{x}) + \sum_k P_k(\mathbf{x}) dx_k$$

微分形式 ω_Q

系の状態変数が $\mathbf{x}$ であるとき系が示量変数 x_k に及ぼす力を $P_k(\mathbf{x})$ とすると系が準静的過程 Γ で外部にする仕事は

$$W = \int_\Gamma \sum_k P_k(\mathbf{x}) dx_k$$

よって第一法則よりこの過程で系が吸収する熱量は

$$Q = \int_\Gamma dU(\mathbf{x}) + \sum_k P_k(\mathbf{x}) dx_k$$

これより次の一次微分形式を定める：

$$\omega_Q := dU(\mathbf{x}) + \sum_k P_k(\mathbf{x}) dx_k$$

微分形式 ω_Q

注意

ω_Q は一般には積分可能ではない (*i.e.* $df = \omega_Q$ となる関数 f は存在しない)

微分形式 ω_Q

注意

ω_Q は一般には積分可能ではない (*i.e.* $df = \omega_Q$ となる関数 f は存在しない)

$\because$

もし $\omega_Q = df$ とかけるならば

$\sum_k P_k(\mathbf{x})dx_k = df - dU = d(f - U)$ とかけるのでこれは古典力学で書ける。よって熱現象が存在しない。

熱力学の第二法則

熱力学の第二法則

- 第二種永久機関は存在しない

熱力学の第二法則

- 第二種永久機関は存在しない
  $\iff$
  $\Gamma = \{\gamma(s) | s \in \mathbb{S}^1\}$ を相空間内の閉曲線とすると、
  $\omega_Q(\dot{\gamma}(s_1)) > 0$ となる $s_1 \in \mathbb{S}^1$ 存在するならば、
  $\omega_Q(\dot{\gamma}(s_2)) < 0$ となる $s_2 \in \mathbb{S}^1$ が存在する　$\left(\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{ds}\right)$

Carathéodory の定理

Carathéodory の定理

Carathéodory の定理

熱力学の第二法則 $\Longrightarrow \omega_Q$ は積分因子を持つ

Carathéodory の定理

Carathéodory の定理

熱力学の第二法則 $\Longrightarrow \omega_Q$ は積分因子を持つ
i.e. $\omega_Q = t \cdot ds$ となる相空間上の関数 $s(\mathbf{x})$ と $t(\mathbf{x})$ が存在する

Carathéodory の定理

Carathéodory の定理

熱力学の第二法則 $\Longrightarrow \omega_Q$ は積分因子を持つ
i.e. $\omega_Q = t \cdot ds$ となる相空間上の関数 $s(\mathbf{x})$ と $t(\mathbf{x})$ が存在する

この $s(\mathbf{x})$ をエントロピーとよび $t(\mathbf{x})$ を絶対温度とよぶ

Carathéodory の定理

Carathéodory の定理

熱力学の第二法則 $\Longrightarrow \omega_Q$ は積分因子を持つ
i.e. $\omega_Q = t \cdot ds$ となる相空間上の関数 $s(\mathbf{x})$ と $t(\mathbf{x})$ が存在する

この $s(\mathbf{x})$ をエントロピーとよび $t(\mathbf{x})$ を絶対温度とよぶ

注意
$t(\mathbf{x})$ は経験温度のみによるように (*i.e.* $t = t(\mathbf{x}(\theta))$) 取れる

Carathéodory の定理

Carathéodory の定理

熱力学の第二法則 $\Longrightarrow \omega_Q$ は積分因子を持つ
i.e. $\omega_Q = t \cdot ds$ となる相空間上の関数 $s(\mathbf{x})$ と $t(\mathbf{x})$ が存在する

この $s(\mathbf{x})$ をエントロピーとよび $t(\mathbf{x})$ を絶対温度とよぶ

注意
$t(\mathbf{x})$ は経験温度のみによるように (*i.e.* $t = t(\mathbf{x}(\theta))$) 取れる

$s(\mathbf{x}), t(\mathbf{x})$ の構成方法は大森秀樹著「力学的な微分幾何」日本評論社参照

Carathéodory の定理と Frobenius の定理

Carathéodory の定理と Frobenius の定理

Frobenius の定理

微分形式の積分可能性は数学的に (原理的に) 判定可能な条件 (熱力学の第二法則の様な観念的な仮定は不必要) と必要十分である

Carathéodory の定理と Frobenius の定理

Frobenius の定理

微分形式の積分可能性は数学的に (原理的に) 判定可能な条件 (熱力学の第二法則の様な観念的な仮定は不必要) と必要十分である

ex. 理想気体の状態方程式は Frobeniusu の定理の仮定を満たす

熱機関

熱機関

次の様な相空間上の閉曲線で表される準静的過程を考える：

Γ_1 は絶対温度を t_1 に保った透熱過程

Γ_2 は Γ_1 の終点を始点とする断熱過程

Γ_3 は Γ_2 の終点を始点とする絶対温度を t_2 に保った透熱過程

Γ_4 は Γ_3 の終点を始点とする断熱過程で Γ_1 の始点が終点

$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$

熱機関

次の様な相空間上の閉曲線で表される準静的過程を考える：
Γ_1 は絶対温度を t_1 に保った透熱過程
Γ_2 は Γ_1 の終点を始点とする断熱過程
Γ_3 は Γ_2 の終点を始点とする絶対温度を t_2 に保った透熱過程
Γ_4 は Γ_3 の終点を始点とする断熱過程で Γ_1 の始点が終点
$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4$

$$\oint_\Gamma \omega_Q = \oint_\Gamma dU(\mathbf{x}) + \sum_k P_k(\mathbf{x})dx_k = W > 0$$

とすると (仮定より $U(\mathbf{x})$ は $\mathbf{x}$ の一価関数なので)

$$W = \oint_\Gamma \sum_k P_k(\mathbf{x})dx_k$$

はこの過程で系が外にする仕事

熱機関

Γ_2, Γ_4 は断熱過程なので

$$W = \int_{\Gamma_1} \omega_Q + \int_{\Gamma 3} \omega_Q$$

熱機関

Γ_2, Γ_4 は断熱過程なので

$$\begin{aligned} W &= \int_{\Gamma_1} \omega_Q + \int_{\Gamma 3} \omega_Q \\ &= t_1 \int_{\Gamma_1} ds + t_2 \int_{\Gamma_3} ds \end{aligned}$$

熱機関

Γ_2, Γ_4 は断熱過程なので

$$W = \int_{\Gamma_1} \omega_Q + \int_{\Gamma 3} \omega_Q$$

$$= t_1 \int_{\Gamma_1} ds + t_2 \int_{\Gamma_3} ds$$

ここで $\omega_Q = t \cdot ds$ より

$$\oint_{\Gamma} ds = 0 \quad \text{から} \quad \int_{\Gamma_1} ds + \int_{\Gamma 3} ds = 0$$

熱機関

Γ_2, Γ_4 は断熱過程なので

$$W = \int_{\Gamma_1} \omega_Q + \int_{\Gamma 3} \omega_Q$$
$$= t_1 \int_{\Gamma_1} ds + t_2 \int_{\Gamma_3} ds$$

ここで $\omega_Q = t \cdot ds$ より

$$\oint_{\Gamma} ds = 0 \quad \text{から} \quad \int_{\Gamma_1} ds + \int_{\Gamma 3} ds = 0$$

$$\therefore \quad W = \left(1 - \frac{t_2}{t_1}\right) \int_{\Gamma_1} \omega_Q$$

熱機関

すなわち、

Γ_1 で系が熱を吸収しているならば $\left(Q_1 := \int_{\Gamma_1} \omega_Q > 0\right)$

熱機関

すなわち、

Γ_1 で系が熱を吸収しているならば $\left(Q_1 := \int_{\Gamma_1} \omega_Q > 0\right)$

Γ_3 では系は熱を放出しており $\left(Q_2 := \int_{\Gamma_3} \omega_Q < 0\right)$

熱機関

すなわち、

Γ_1 で系が熱を吸収しているならば $\left(Q_1 := \int_{\Gamma_1} \omega_Q > 0\right)$

Γ_3 では系は熱を放出しており $\left(Q_2 := \int_{\Gamma_3} \omega_Q < 0\right)$

$$t_1 > t_2 \quad \text{であり}$$

熱機関

すなわち、

Γ_1 で系が熱を吸収しているならば $\left(Q_1 := \int_{\Gamma_1} \omega_Q > 0\right)$

Γ_3 では系は熱を放出しており $\left(Q_2 := \int_{\Gamma_3} \omega_Q < 0\right)$

$$t_1 > t_2 \quad \text{であり}$$

熱効率 $\dfrac{W}{Q_1} = \left(1 - \dfrac{t_2}{t_1}\right)$ は $\dfrac{t_2}{t_1}$ のみで決まり系によらない