第1章　序論：熱力学とは何か

1.1　多体系の記述

□ **(統計) 熱力学とは**：

- 多体系の巨視的な振る舞い(特に「熱平衡」にある系) を解明する学問

日常接する現象のすべては、多体系の巨視的な現象。
一見純力学的に見えても、厳密には夥しい原子・分子からなる 物体 の力学であるので、(統計) 熱力学の対象である。例えば、実際異なる温度での力学的実験は異なる結果を与える。

□ **完璧主義的方法の失敗**：

"多体"：　1 モルあたり、6×10^{23} 個の分子[1]

- 古典力学（ニュートン力学、相対性理論) または量子力学によってこれらの粒子すべてを記述することは不可能。
  - 初期条件がわからない。(測定不可能。量子力学的波動関数の初期値を完全に定めることはできない。)
  - 運動方程式 (またはシュレーディンガー方程式) が解けない。
- もし解けたところで、膨大なデータ（情報) はそれ自体では何の意味もなさない。

- 欲しいのは、少数の巨視的な量の振る舞いとそれらの間の関係。

「少数」とはどれくらいで十分か？$\longrightarrow$ 後で議論

[1] Avogadro 数 $= 6.022 \times 10^{23}$

◇　こうした問題は、物理学に限らず、多体系を扱う時に常に現れる。

多数の 人間の行動、車の運行、動物の生態、星（や銀河）の集団の運動、

⇒　**統計的**に扱う。情報のうまい切り捨てによって**質的に新しい法則**を得ることができる。

以下に見るように、大きく分けて、**二つの立場**がある。

1.2　マクロな立場: 熱力学

18∼ 19 世紀：　Carnot, Joule, Helmholtz, Clausius, Thomson (Kelvin), etc.

「現象論」= 観測から直接得られる巨視的な量の間の関係を見出す。

巨視的な量：　P, V, T, E, N, etc.

その結果は次の法則にまとめられ、<u>論理的に閉じた体系</u> をなす[2]。

- 熱力学第 1 法則
- 熱力学第 2 法則
- 経験則としての状態方程式 = 一つの関係式　$f(P, V, T, N, \ldots) = 0$ (例: $PV = nRT$)

熱力学の特徴:

- 多体系を扱っている感じがない。
- 論理が抽象的であるため、逆に難しく見える。“力学”という感じがあまりしない。
- 扱う量は直接的物理的であり、簡単な計算から様々な有用な帰結を得ることができる。
- 論理的に、驚くべきほどうまくできている。

[2]熱力学第 3 法則（絶対温度 $T \to +0$ でエントロピー $S \to 0$) もあるが、論理的には基本的役割を果たすものではない。

1.3 ミクロな立場

二つの考え方がある。

1.3.1 分子運動論

19 世紀半ば ∼ : Maxwell, Boltzmann, etc.

多粒子系の中の**粒子の位置や速度の分布**を調べる。(確率の概念)

分布関数 $\boldsymbol{f(\vec{r}, \vec{v}, t)}$

位置が $\vec{r} \sim \vec{r} + \Delta\vec{r}$ の間
速度が $\vec{v} \sim \vec{v} + \Delta\vec{v}$ の間
にある粒子の個数 $\equiv f(\vec{r}, \vec{v}, t)\Delta r_x \Delta r_y \Delta r_z \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$

一般に、ミクロな運動や衝突のために、分布は時間発展する。
⇒ **輸送方程式 (transport equation) = Boltzmann equation**
流体力学的に捉えることができる。

- これを解いて分布関数がわかれば、物理量の、多体系における平均値が計算できる。

例: 系の全エネルギー

$$E(t) = \int d^3r d^3v f(\vec{r}, \vec{v}, t) \left(\frac{1}{2}mv^2 + V(\vec{r})\right) \tag{1.1}$$

さらにこれの長時間平均も計算できる

$$\langle E \rangle = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t} \int_0^t E(t')dt' \tag{1.2}$$

- 常識的には、十分時間が経てば、もはや時間によらない「平衡分布」($\partial f/\partial t = 0$) に達すると考えられる。

- このときには、分子運動論とは異なる Gibbs の統計力学の立場 が生まれる。

1.3.2　平衡系の統計力学 (Gibbs)

十分時間が経つと平衡に達するとするならば、**時間平均**の代わりに、考えている多体系と同一構造を持つ仮想的な系を多数考えて、その**集団 (ensemble) に関する平均**で置き換えてしまうことが考えられる。（十分時間が経った後、考えている系に対して膨大な数の写真を撮って、それに関する平均を考えることにあたる。）

$$\langle F \rangle_{\text{時間}} = \langle F \rangle_{\text{集団}} \tag{1.3}$$

この等式が成り立つとき、系は**エルゴード的**であると言う。

この立場は熱力学と最も直接的に繋がっている見方である。

統計力学の目的：

ミクロな情報 (基本的な相互作用) $\Longrightarrow$ **状態方程式の導出、熱力学量を集団平均として計算。**

□ **マクロな見方とミクロな見方を繋ぐ要**：

- エントロピー　$S(E) = k_B \log \Omega(E)$
  $\Omega(E) =$ 同一のマクロなエネルギー E を持つミクロな状態の数
- (絶対) 温度 T:　$1/T = \partial S(E)/\partial E$　$([S] \sim [E/T]\ )$
- ボルツマン定数 : 温度とエネルギーの換算率。エントロピーと同じ次元を持つ。

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23}\,\text{Joule/degree} \tag{1.4}$$