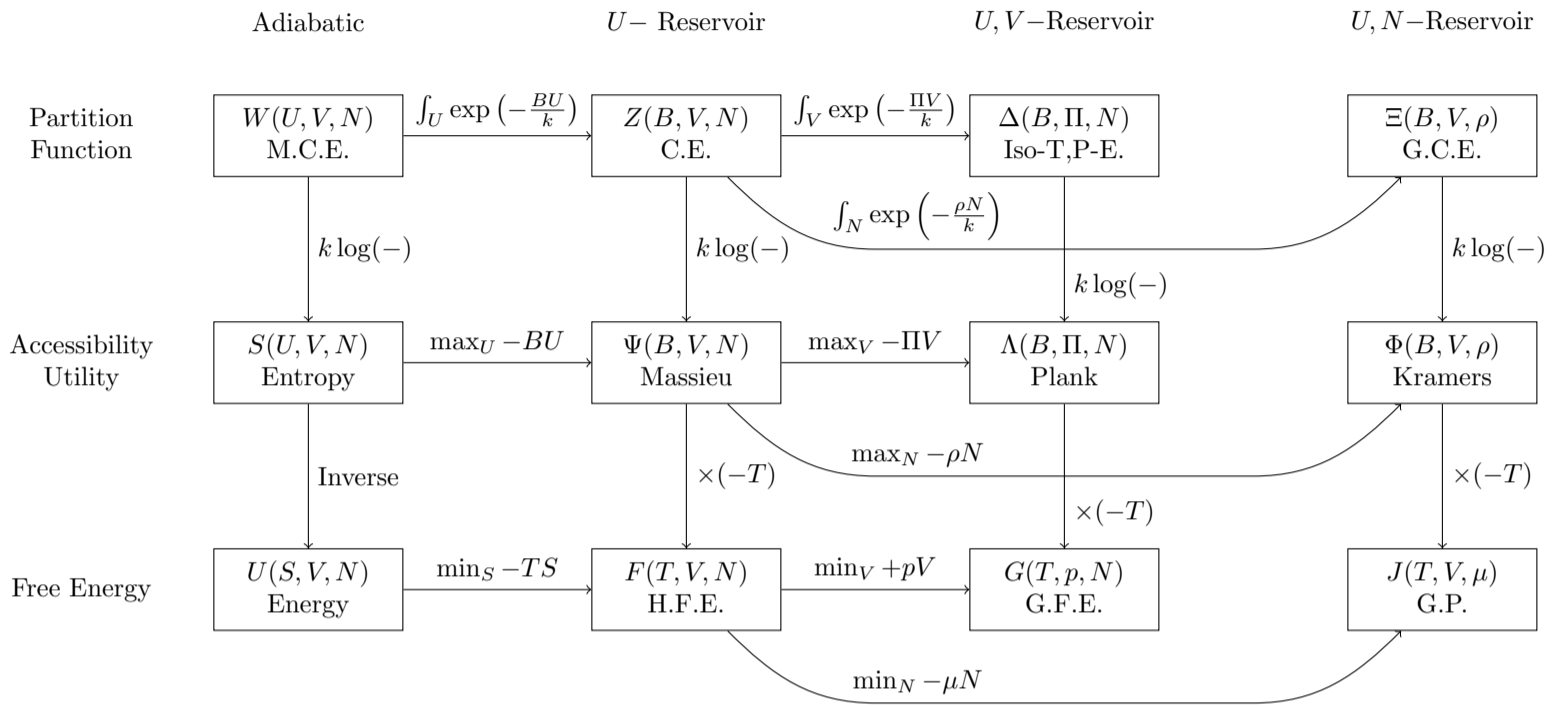


# Thermo/Statistical Dynamics CheatSheet

@phykm



$$B = T^{-1}, \Pi = T^{-1}p, \rho = -T^{-1}\mu$$

$$W(U, V, N) = \int D(U, V, N) dU dV dN$$

$$D(U, V, N) : \text{Density of States}$$

## 使い方

系が接触している熱浴は？	}	断熱	⇒	Adiabatic
		等温浴	⇒	$U$ -Reservoir
		等温浴かつ等圧	⇒	$U, V$ -Reservoir
		等温浴かつ等化学ポテンシャル	⇒	$U, N$ -Reservoir
調べたいことは？	}	統計力学的な計算	⇒	Partition Function
		熱平衡	⇒	Accessibility Utility
		最大仕事	⇒	Free Energy

## 全微分のリスト

$$\begin{aligned} dS &= BdU + \Pi dV + \rho dN & dU &= TdS - pdV + \mu dN \\ d\Psi &= -UdB + \Pi dV + \rho dN & dF &= -SdT - pdV + \mu dN \\ d\Lambda &= -UdB - Vd\Pi + \rho dN & dG &= -SdT + Vdp + \mu dN \\ d\Phi &= -UdB + \Pi dV - Nd\rho & dJ &= -SdT - pdV - Nd\mu \end{aligned}$$

実は、Accessibility Utility の  $S, \Psi, \Lambda, \Phi$  の系列からすると、自然な示強変数は  $T, p, \mu$  ではなく、 $B = T^{-1}, \Pi = T^{-1}p, \rho = -T^{-1}\mu$  である。これはエントロピーの偏導関数となるように合わせている。一般論として、Free Energy の  $U, F, G, J$  系列にうつる時、 $U \Leftrightarrow S$  の読み替えによって、 $S, \Psi, \Lambda, \Phi$  系列での対応する (温度以外の) 示強変数は、それぞれ符号が負になり、 $T$  倍される。歴史的経緯から、化学ポテンシャル  $\mu$  のみこの例外であり、この規則とは逆の符号を取っている。

Partition Function の示強変数指数は、通常は温度のみ  $\beta = \frac{1}{kT}$  で、ほかには自由エネルギー系列のそれになっていることが多い。しかし筆者はこれは歴史的経緯による混乱があると考えており、Accessibility Utility のそれに合わせた  $B = \frac{1}{T}, \Pi = \frac{p}{T}, \rho = -\frac{\mu}{T}$  を取るべきと考える。 $\Pi, \rho$  の記号選択についてはデファクトな記号がないため勝手に選んだものであり、他文献を読む場合は要注意である。

この図にはエンタルピー  $H(S, p, N) = U(S, V(S, p, N), N) + pV(S, p, N)$  が含まれていないが、これはエンタルピーの位置づけがやや特殊であることによる。 $U + pV$  は、定数を除き、定圧外気環境と系の全エネルギーであり、孤立させた場合は定数である。しかし、化学反応などによって、熱力学が捕捉していないエネルギーが自発的に発生した場合、その変化はエンタルピーとなって現れる。こうした反応は断熱定圧環境下で行われるため、体積変化による仕事を加味したエンタルピーは、断熱定圧環境での純粋な反応熱を反映することになる。