第 7 章 安定性と変分原理

7.1 等温環境

熱学・統計力学要論 (2015)

田中担当クラス (教科書: 佐々真一 「熱力学入門」，共立出版)
http://www-het.phys.sci.osaka-u.ac.jp/~tanaka/teaching.html

第 7 章 安定性と変分原理

平衡状態の安定性

可動壁で 2 つに仕切られた流体

$$\{(T, V_1; A_1, N_1), (T, V_2; A_2, N_2)\} \quad (V_1 + V_2 = V)\,.$$

V_1 (or V_2): **非拘束変数**(**外部条件では拘束されない．**)
$(T, V, A_1, N_1, A_2, N_2)$ **を与えれば，**$V_1(V_2)$ **が決まるはず．**
$\Rightarrow$ **圧力の釣り合いがその条件．**

$$P(T, V_1; A_1, N_1) = P(T, V_2; A_2, N_2)\,. \tag{1}$$

可動壁を少し動かして，

$$V_1 \to V_1 + \Delta V\,,\ V_2 \to V_2 - \Delta V \quad (\Delta V > 0)$$

とする．もし V_1 **側の圧力が** V_2 **側より大きくなると，さらに** V_1 **側の体積が大きくなり，不安定となる．平衡状態は小さな変化に対して安定であると考えると，**V_1 **側の圧力は小さくなるべき．**

定理 7.1 平衡状態の安定性 (等温環境)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \le 0\,. \tag{2}$$

証明のアイデア: 最小仕事の原理 (自由エネルギー版，定理 6.2)

$$F(T,V_1) - F(T,V_0) \le W[T, V_0 \xrightarrow{\mathrm{i}} V_1]$$

に帰着させる．

証明: 仕切り板を抜く ($W = 0$) ことで次の過程が実現できる．

$$\{(T,(V-\Delta V)/2;N/2),(T,(V+\Delta V)/2;N/2)\} \xrightarrow{\mathrm{i}} (T,V;N)\,. \tag{3}$$

定理 6.2 を適用して，F の相加性，示量性も用いると，(A, N は共通ゆえ省略)

$$
\begin{aligned}
F(T,V) &\le \frac{1}{2}F(T,V-\Delta V)+\frac{1}{2}F(T,V+\Delta V) \quad \textbf{(テーラー展開する)}\\
&= \frac{1}{2}\left\{F(T,V)-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\Delta V+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T\Delta V^2\right\}+\\
&\quad \frac{1}{2}\left\{F(T,V)+\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\Delta V+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T\Delta V^2\right\}+o(\Delta V^2)\\
&= F(T,V)+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T\Delta V^2+o(\Delta V^2)\,. \qquad (4)
\end{aligned}
$$

$\Delta V \to 0$ **として，式** (6.1.12) $(\partial F/\partial V)_T = -P$ **を用いると，**

$$
\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T \ge 0 \ \textbf{(下に凸)} \implies \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \le 0\,. \qquad (5)
$$

注) 相転移で $(\partial P/\partial V)_T$ **が存在しない場合でも，** F **は** V **について下に凸で，** P **は** V **について非増加．** ($(\partial F/\partial V)_T$ **は連続だが微分できない場合がある．**)

自由エネルギー最小原理

平衡状態の安定性

等温環境における平衡状態 $\Longleftrightarrow$ 自由エネルギー最小

定理 7.2 自由エネルギー最小原理 (例)

圧力の釣り合い $\longleftrightarrow$ 全自由エネルギー最小

証明のアイデア: 式 (5) を用いる．

証明: まず $\longrightarrow$ を示す．

$\{(T, X; A_1, N_1), (T, V_0 - X, A_2, N_2)\}$ の全自由エネルギーは，

$$\phi(X) = F(T, X; A_1, N_1) + F(T, V_0 - X, A_2, N_2) . \tag{6}$$

$X = V_1$ のとき，式 (1)(圧力の釣り合い) を満すとする．
$\phi(X)$ の X についての 1 階微分 ϕ' は，2 階微分 ϕ'' を用いて，

$$\phi'(X) = \phi'(V_1) + \int_{V_1}^{X} dY \phi''(Y) \,. \tag{7}$$

ここで，式 (1) から，($V_2 = V_0 - V_1$ として)

$$\begin{aligned} \phi'(V_1) &= \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T;A_1,N_1}\Bigg|_{V=V_1} - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T;A_2,N_2}\Bigg|_{V=V_2} \\ &= -P(T,V_1;A_1,N_1) + P(T,V_2;A_2,N_2) \\ &= 0 \,. \end{aligned} \tag{8}$$

式 (7) を積分して，

$$\phi(X) = \phi(V_1) + \int_{V_1}^{X} dZ \int_{V_1}^{Z} dY \phi''(Y) \,. \tag{9}$$

式 (5) より，

$$\phi''(Y) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T;A_1,N_1}\Bigg|_{V=Y} + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T;A_2,N_2}\Bigg|_{V=V_0-Y} \geq 0 \,. \tag{10}$$

よって，

$$\phi(X) \geq \phi(V_1)\,. \qquad X = V_1 \text{ で } \phi \text{ が最小．} \tag{11}$$

逆，$\longleftarrow$ を示す．式 (11) が成り立つとすると，

$$\begin{aligned} &F(T, V_1 + \Delta V; A_1, N_1) + F(T, V_2 - \Delta V; A_2, N_2) \\ &\geq F(T, V_1; A_1, N_1) + F(T, V_2; A_2, N_2)\,. \end{aligned} \tag{12}$$

移項して，

$$\begin{aligned} &F(T, V_1 + \Delta V; A_1, N_1) - F(T, V_1; A_1, N_1) \\ &\geq F(T, V_2; A_2, N_2) - F(T, V_2 - \Delta V; A_2, N_2)\,. \end{aligned} \tag{13}$$

$\Delta V \to +0$ のとき，

$$\left.\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T;A_1,N_1}\right|_{V=V_1} \geq \left.\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T;A_2,N_2}\right|_{V=V_2}\,. \tag{14}$$

$\Delta V \to -0$ のとき，

$$\left.\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T;A_1,N_1}\right|_{V=V_1} \leq \left.\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T;A_2,N_2}\right|_{V=V_2}\,. \tag{15}$$

式 (14) は任意の ΔV で成り立つから，

$$\left.\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T;A_1,N_1}\right|_{V=V_1} = \left.\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T;A_2,N_2}\right|_{V=V_2} . \tag{16}$$

つまり，(6.1.12) より，

$$P(T, V_1; A_1, N_1) = P(T, V_2; A_2, N_2) . \qquad \text{Q.E.D.} \tag{17}$$

定理 7.3 自由エネルギー最小原理 (上の一般化)

等温環境の流体の平衡状態では，全自由エネルギーが最小となるような非拘束変数の値が (とれる範囲で) 実現する．

非拘束変数の発展基準

2 つの流体の仕切り板の固定を外すことで ($W = 0$)，

$$\{(T, X_0; A_1, N_1), (T, V - X_0; A_2, N_2)\} \xrightarrow{\mathrm{i}} \{(T, V_1; A_1, N_1), (T, V_2; A_2, N_2)\}$$

を実現できる．ただし，$V_1 + V_2 = V$. (iqs である必要はない．)
力学装置のする仕事 $W = 0$ ゆえ，定理 6.2(最小仕事の原理) より，

$$\begin{aligned} &F(T, X_0; A_1, N_1) + F(T, V - X_0; A_2, N_2) \\ &\geq F(T, V_1; A_1, N_1) + F(T, V_2; A_2, N_2) \,. \end{aligned} \tag{18}$$

(左辺 $\Longrightarrow$ 右辺と時間発展．)

定理 7.4 等温環境における発展基準 (弱)

非拘束変数は，自由エネルギーが増加しないように時間発展する．

注) 平衡状態の安定性，自由エネルギー最小原理 (安定性に依存) とは独立．

定理 7.4 と自由エネルギー最小原理より，

定理 7.5 等温環境における発展基準 (強)

非拘束変数は，自由エネルギーが最小になるように時間発展する．

注) 流体以外では，釣り合いが安定でない場合があり得る．この場合，定理 7.3 は成り立たず，定理 7.5 も成り立たない．しかし，定理 7.4 は成り立つ．