7.2 断熱環境

熱学・統計力学要論 (2017)

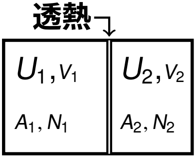
田中担当クラス (教科書: 佐々真一「熱力学入門」，共立出版)
http://www-het.phys.sci.osaka-u.ac.jp/~tanaka/teaching.html

第 7 章 安定性と変分原理

平衡状態の安定性

透熱壁で 2 つに仕切られた流体 (状態を U, V, A, N で指定)，

$$\{(U_1, V_1; A_1, N_1), (U_2, V_2; A_2, N_2)\} .$$



全内部エネルギー $U_1 + U_2 = U$ (一定，$Q = W = 0$).
U の配分 (U_1 or U_2) が非拘束変数．

$(U, V_1, A_1, N_1, V_2, A_2, N_2)$ を与えれば，$U_1(U_2)$ が決まるはず．
$\Rightarrow$ 条件は温度が等しいこと．

$$T(U_1, V_1; A_1, N_1) = T(U_2, V_2; A_2, N_2) . \tag{1}$$

平衡状態が安定であるから，

$$U_1 \to U_1 + \Delta U,\ U_2 \to U_2 - \Delta U \quad (\Delta U > 0)$$

とすると，U_1 側の温度が上がり，U_2 側は下がる．その結果，U_1 側から U_2 側へ熱が移動して，平衡状態 (U_1, U_2) に戻るはず．

つまり，

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V > 0\,.$$

のはず．cf. **定理** 3.1.

定理 7.6 平衡状態の安定性 (断熱環境)

断熱環境における流体の平衡状態は安定である．

<u>証明のアイデア</u>: エントロピー増大則を用いる．

<u>証明</u>: 断熱板を抜くことで次の過程が実現できる．

$$\left\{\left(\frac{U-\Delta U}{2}, \frac{V}{2}; \frac{N}{2}\right), \left(\frac{U+\Delta U}{2}, \frac{V}{2}; \frac{N}{2}\right)\right\} \xrightarrow{\mathrm{a}} (U, V; N)\,. \tag{2}$$

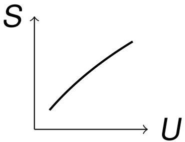
(A は共通ゆえ省略．)

定理 5.6 **エントロピー増大則を適用して，** (N **は共通ゆえ省略して**)

$$
\begin{aligned}
S(U,V) &\geq \frac{1}{2}S(U-\Delta U,V)+\frac{1}{2}S(U+\Delta U,V)\\
&= \frac{1}{2}\left\{S(U,V)-\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V\Delta U+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V(\Delta U)^2\right\}\\
&\quad +\left\{S(U,V)+\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V\Delta U+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V(\Delta U)^2\right\}+o((\Delta U)^2)\\
&= S(U,V)+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V(\Delta U)^2+o((\Delta U)^2)\,. \qquad (3)
\end{aligned}
$$

$\Delta U \to 0$ **として，**

$$
\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V \leq 0, \quad S \text{ は } U \text{ について上に凸.} \qquad (4)
$$



式 (5.5.17) $(\partial S/\partial U)_V = 1/T$ **より，**

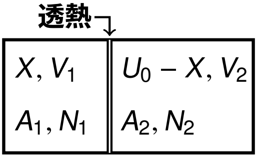
$$
0 \geq \left(\frac{\partial}{\partial U}\frac{1}{T}\right)_V = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \geq 0\,. \qquad (5)
$$

注) $(\partial^2 S/\partial U^2)_V$ は相転移があっても存在する．$S(U,V)$ 表示の利点．

定理 7.7 エントロピー最大原理

断熱環境での流体の平衡状態では，全エントロピーを最大にするような非拘束変数の値が実現する．

上の例，透熱壁で仕切られた 2 つの流体



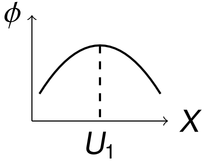
$$\{(X, V_1; A_1, N_1), (U_0 - X, V_2, ; A_2, N_2)\}$$

で考える．全エントロピーは，

$$\phi(X) = S(X, V_1; A_1, N_1) + S(U_0 - X, V_2, A_2, N_2)\,. \qquad (6)$$

$X = U_1$ で式 (1)(温度が等しい) を満すとする．(平衡条件)

$$\phi'(X) = \phi'(U_1) + \int_{U_1}^{X} dY \phi''(Y)\,. \qquad (7)$$



$$
\begin{aligned}
\phi'(U_1) &= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V_1;A_1,N_1}\Bigg|_{U=U_1} - \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V_2;A_2,N_2}\Bigg|_{U=U_0-U_1} \\
&= \frac{1}{T(U_1,V_1;A_1,N_1)} - \frac{1}{T(U_2,V_2;A_2,N_2)}\,, \qquad (U_2 = U_0 - U_1) \\
&= 0\,.
\end{aligned} \tag{8}
$$

$$
\phi(X) = \phi(U_1) + \int_{U_1}^{X} dZ \int_{U_1}^{Z} dY \phi''(Y)\,. \tag{9}
$$

式 (4) より，

$$
\phi''(Y) = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V_1;A_1,N_1}\Bigg|_{U=Y} + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V_2;A_2,N_2}\Bigg|_{U=U_0-Y} \le 0\,. \tag{10}
$$

よって，

$$
\phi(X) \le \phi(U_1)\,, \qquad \text{エントロピー最大.} \tag{11}
$$

逆に式 (11) **が成り立つとすると，**

$$S(U_1 + \Delta U, V_1; A_1, N_1) + S(U_2 - \Delta U, V_2; A_2, N_2) \\ \leq S(U_1, V_1; A_1, N_1) + S(U_2, V_2; A_2, N_2) . \tag{12}$$

$$S(U_1 + \Delta U, V_1; A_1, N_1) - S(U_1, V_1; A_1, N_1) \\ \leq S(U_2, V_2; A_2, N_2) - S(U_2 - \Delta U, V_2; A_2, N_2) . \tag{13}$$

$$\left.\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V_1;A_1,N_1}\right|_{U=U_1} \Delta U + o(\Delta U) \leq \left.\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V_2;A_2,N_2}\right|_{U=U_2} \Delta U + o(\Delta U) . \tag{14}$$

$\Delta U \to +0$ **のとき，**

$$\left.\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V_1;A_1,N_1}\right|_{U=U_1} \leq \left.\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V_2;A_2,N_2}\right|_{U=U_2} . \tag{15}$$

$\Delta U \to -0$ **のとき，**

$$\left.\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V_1;A_1,N_1}\right|_{U=U_1} \geq \left.\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V_2;A_2,N_2}\right|_{U=U_2} . \tag{16}$$

式 (14) **は任意の** ΔU **で成り立つから，**

$$\left.\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V_1;A_1,N_1}\right|_{U=U_1} = \left.\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V_2;A_2,N_2}\right|_{U=U_2} . \tag{17}$$

つまり，

$$T(U_1, V_1; A_1, N_1) = T(U_2, V_2; A_2, N_2), \quad \textbf{平衡の条件}. \tag{18}$$

断熱環境における時間発展

定理 7.8 断熱環境における発展基準 (弱)

非拘束変数は，エントロピーが減少しないように時間発展する．

証明: 断熱板を抜くことで次の過程が実現できる．

$$
\begin{aligned}
&\{(X_0, V_1; A_1, N_1), (U - X_0, V_2, ; A_2, N_2)\} \\
&\xrightarrow{\mathrm{a}} \{(U_1, V_1; A_1, N_1), (U_2, V_2, ; A_2, N_2)\} \quad (U_1 + U_2 = U).
\end{aligned}
$$

エントロピー増大則 (定理 5.6) より

$$
\begin{aligned}
&S(X_0, V_1; A_1, N_1) + S(U - X_0, V_2, ; A_2, N_2) \\
&\leq S(U_1, V_1; A_1, N_1) + S(U_2, V_2, ; A_2, N_2) \qquad (19)
\end{aligned}
$$

定理 7.9 断熱環境における発展基準 (強)

非拘束変数は，エントロピーが最大になるように時間発展する．

証明: エントロピー最大原理と定理 7.8 より言える．

変分原理の意義

第 1 法則，第 2 法則を前提として熱力学を再構成．
⇒ $S(U, V)$ が最大になるように平衡状態が定まる．
⇒ 温度を $1/T = (\partial S/\partial U)_V$ で定義して，温度が等しいという結果が得られる．