

7.2 断熱環境

熱学・統計力学要論 (2016)

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 .

⇒ 条件は温度が等しいこと .

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

平衡状態が安定であるから ,

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

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 .

証明のアイデア: エントロピー増大則を用いる .

証明: 断熱板を抜くことで次の過程が実現できる .

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

(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)

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

$\Delta U \rightarrow 0$ として,

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

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

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

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，

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

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

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

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

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

式(4)より,

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

よって,

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

逆に式 (11) が成り立つとすると,

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

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

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

$\Delta U \rightarrow +0$ のとき,

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

$\Delta U \rightarrow -0$ のとき,

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

式 (14) は任意の ΔU で成り立つから ,

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

つまり ,

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

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。

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

エントロピー増大則 (定理 5.6) より

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

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。

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．