

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 (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

可動壁で2つに仕切られた流体
 $\{(T, V_1; A_1, N_1), (T, V_2; A_2, N_2)\}$ ($V_1 + V_2 = V$).

$$\boxed{\begin{array}{c|c} T, V_1 & T, V_2 \\ \hline A_1, N_1 & A_2, N_2 \end{array}}$$

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 (および V_2) が決まるはず.
⇒ 圧力の釣り合いがその条件.

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

可動壁を少し動かして,

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

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)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \leq 0. \quad (2)$$

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)

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

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.

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

$\frac{T, N/2}{\frac{V - \Delta V}{2}}$	$\frac{T, N/2}{\frac{V + \Delta V}{2}}$	$\xrightarrow[\quad W = 0 \quad]{\text{仕切り板を抜く}}$	T, V, N
---	---	---	-----------

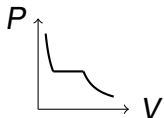
定理 6.2 を適用して, F の相加性, 示量性も用いると, (A, N は共通ゆえ省略)

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

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

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T \geq 0 \quad (\text{下に凸}) \implies \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \leq 0. \quad (5)$$

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 \iff 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 \iff 全自由エネルギー最小

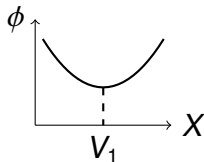
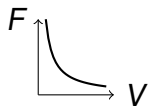
証明のアイデア: 式 (5) を用いる. (F は下に凸.)

証明: まず \rightarrow 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,

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

$$\begin{array}{|l} T, X \\ A_1, N_1 \end{array} \perp \begin{array}{|l} T, V_0 - X \\ A_2, N_2 \end{array}$$



$X = V_1$ 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，

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

ここで，式 (1) から，($V_2 = V_0 - V_1$ として)

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

式 (7) を積分して，

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

式 (5) より，

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

よって,

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

逆, \leftarrow を示す. 式 (11) が成り立つとすると,

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

移項して,

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

$\Delta V \rightarrow +0$ のとき,

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

$\Delta V \rightarrow -0$ のとき,

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

式 (13) は任意の ΔV で成り立つから ,

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

つまり , (6.1.12) より ,

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

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 ($W = 0$),

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

$$\boxed{X_0 \quad \bigg| \quad V - X_0} \xrightarrow[W=0]{\text{固定板を抜く}} \boxed{V_1 \quad \bigg| \quad V_2}$$

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,

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

(左辺 \implies 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。