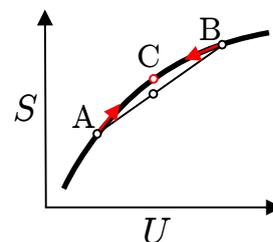
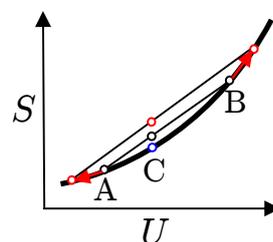


(参考17A)平衡状態へと向かう自発的な変化を保証する熱力学不等式

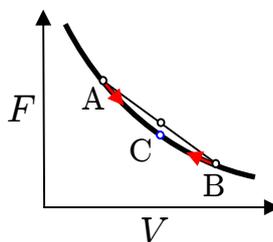
本文第9章における2つの部分系の熱力学的平衡条件に関して、断熱・等積系(孤立系)の場合の部分系AとBの平衡についての議論は、互いに等しい体積 V_0 と粒子数 N_0 に固定された同種2物体間の熱接触のみによる状態変化の場合にも当てはまる。このとき断熱系におけるエントロピー最大の平衡状態として $S(U, V_0, N_0)$ に要請される極大条件は、伝熱に関するもののみとなり、凸性 $(\partial^2 S / \partial U^2)_V = -1/(T^2 C_V) < 0$ すなわち $C_V > 0$ と、 $(\partial S / \partial U)_V = 1/T > 0$ から、右図のように S は U の上に凸の増加関数となる。このとき、勾配 $(\partial S / \partial U)_V$ が $1/T_A > 1/T_B$ となる関係から、Aが低温、Bが高温側となり、新たな平衡状態Cに至ることは、低温のAが加熱され、高温のBが冷却されて、温度が等しい様な平衡状態に至るといふ、自然な伝熱過程を表す。この変化により、断熱下で全体の S が増大する。



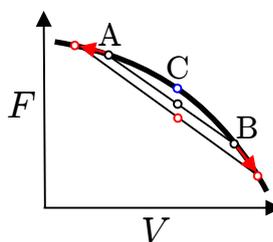
一方、平衡状態としては許されない $C_V < 0$ は、放熱して昇温する状態変化を表す。このとき右図のように、 S は U の下に凸の増加関数となり、またAが高温、Bが低温側となる。そこで、二つの部分系が熱接触しても、様な平衡状態Cに至ることはなく、矢印で示されるような、より温度差の大きい不釣り合いな状態へと変化して全体の S が(全体積一定+断熱下で)増大していく。このような物体が低温熱源と熱接触すると、放熱しながら昇温し続けることになり、安定な平衡状態が存在しえないことは明らかであろう。



全体積一定+等温下の場合にも同様に考えることができ、互いに等しい粒子数 N_0 に固定された同種2物体が等温下で可動壁により区切られて力学的に接触する場合について、等温等積系におけるヘルムホルツ自由エネルギー最小の平衡状態として $F(T_e, V, N_0)$ に要請される極小条件は、力学仕事に関するもののみとなり、凸性 $(\partial^2 F / \partial V^2)_T = 1/(V \kappa_T) < 0$ すなわち $\kappa_T > 0$ と、 $(\partial F / \partial V)_T = -p < 0$ から、 F は V の下に凸の減少関数となる。このとき右図のように、Aが高压、Bが低压側となり、新たな平衡状態Cに至ることは、高压のAが膨張し、低压のBが圧縮されて、圧力の等しい平衡状態に至るといふ、自発的な力学過程を表している。この変化により、全体積一定+等温下で全体の F が減少する。



一方、平衡状態としては許されない $\kappa_T < 0$ は、膨張(仕事を)して昇圧する状態変化を表す。このとき右図のように、 F は V の上に凸の減少関数となり、Aが低压、Bが高压側となる。そこで、二つの部分系が力学接触しても、一つの平衡状態Cに至ることはなく、矢印で示されるような、より圧力差の大きい不釣り合いな状態へと変化して、全体積一定+等温下で全体の F が減少していく。また、このような物体が低压媒体と力学接触をすると、膨張(仕事を)しながら昇圧し続けることになり、安定な平衡状態は存在しえない。



等圧断熱下についても同様で、断熱系におけるエントロピー最大の平衡状態に向けて全体の S が増大する変化として、 $C_p > 0$ では自然な伝熱による温度の等しい様な状態への変化となる。またその逆の $C_p < 0$ では、同じく全体の S が増大する変化として、平衡に至ることなく温度差が増していく。

最後に全体積一定+等エントロピー下の場合、「(参考15)等エントロピー系」に示されているように、等温等エントロピー系として内部エネルギー U 最小が平衡状態となり、互いに等しいエントロピー S_0 と粒子数 N_0 に固定された $U(S_0, V, N_0)$ について、同種2物体間の力学的接触のみによる状態変化が生じ、 $\kappa_S > 0$ の場合に圧力の等しい様な平衡状態に至る自発的な力学過程が生じる。逆の $\kappa_S < 0$ では平衡に至ることなく圧力の不釣り合いが増していく。なお、圧力差下の仕事によりピストン側面で生じる摩擦熱が作業物体に伝わらない工夫をすれば、2つの作業物体内では可逆断熱変化となり等エントロピー状態を保つことができる。