物性研究　77－3（2001－12）

エントロピーの存在条件

— 古典的熱力学における熱の可積分性と Frobenius の定理—

もと 新日本製鐵，東京研究所　　須貝哲也 [1]

（2001年7月27日受理）

1　はじめに

1900年代の初めの頃，C.Caratheodory は"Caratheodory's principle"と自分で展開した数学的定理をもちいて，状態関数 S と積分因子 $1/T$ 存在を推論した，と McGraw-Hill 版 Encyclopedia of Physics[1] は述べている．その後，多くの出版物により，それが導かれる，証明されると発展した．このようななかで表題の条件云々はどういうことか．存在の証明の済んでしまった後で，存在の条件といったらさしずめ愚行を疑われても止むをえない．しかし，著者にはうえで論拠，結論としている第二法則もエントロピーもほとんど同じもののように思える．これらの関係はあまりにも近縁であって，"tautology"の危険すら感じる．実際，次の熱を表す微分形式

$$\omega_q = dE + p\,dV - \mu\,dN \tag{1}$$

の可積分性を決定するのは，その中に現れる関数 p とか関数 μ であって，第二法則であるとはどうしても思えない．ここでは ω_q の可積分性の可否について，Frobenius の可積分性定理 [2],[3],[6] にその根拠を求めることにする．

2　Frobenius の可積分性定理

ここで可積分性とは，熱を表す微分形式 ω_q について

$$dS = \beta\,\omega_q \tag{2}$$

のような関数 S と積分因子 β が存在することである．古典的熱力学にとっては，このような関数が存在することそれが，すべて，唯一の出発点であった．Frobenius の定理は，ω_q の可積分性が

$$d\omega_q = \theta \wedge \omega_q. \tag{3}$$

を満たすような微分形式 θ の存在と同値である，という主張である（より数学的な精密さをいえば，各点でこのような θ をもつ近傍が存在すること）．ここで未知数 a, b, c をもちいて

[1] E-mail: sugatetu@dream.com

$$\theta = a\,dE + b\,dV + c\,dN. \tag{4}$$

のようにおく．そこで (3) の左辺は

$$\begin{aligned} d\omega_q &= dp \wedge dV - d\mu \wedge dN \\ &= [(\partial p/\partial E)dE + (\partial p/\partial V)dV + (\partial p/\partial N)dN] \wedge dV \\ &\quad -[(\partial \mu/\partial E)dE + (\partial \mu/\partial V)dV + (\partial \mu/\partial N)dN] \wedge dN \\ &= \{\partial p/\partial E\}(dE \wedge dV) + \{-\partial p/\partial N - \partial \mu/\partial V\}(dV \wedge dN) + \{\partial \mu/\partial E\}(dN \wedge dE). \end{aligned}$$

右辺は

$$\begin{aligned} \theta \wedge \omega_q &= (a\,dE + b\,dV + c\,dN) \wedge (dE + p\,dV - \mu\,dN) \\ &= \{ap - b\}(dE \wedge dV) + \{-b\mu - cp\}(dV \wedge dN) + \{c + a\mu\}(dN \wedge dE) \end{aligned}$$

となる．この左辺，右辺を比較して，次のような未知数（関数）a, b, c に関する連立一次方程式を得る．

$$\begin{bmatrix} p & -1 & 0 \\ 0 & -\mu & -p \\ \mu & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \partial p/\partial E \\ -\partial \mu/\partial V - \partial p/\partial N \\ \partial \mu/\partial E \end{bmatrix} \tag{5}$$

θ が存在することと，この方程式に解 a, b, c が存在すること，が同値である．この連立方程式の行列の位数は 2 であり，そこで a, b, c を消去して

$$0 = -\mu\,\partial p/\partial E - \partial \mu/\partial V - \partial p/\partial N + p\,\partial \mu/\partial E, \tag{6}$$

を得る．方程式の解 a, b, c の存在と，この最後の式の成立，とは同値である（より，一般的な場合については本文の末尾に附記してある）．

以上で可積分性の証明を終わる．エントロピーや温度の存在を数式上で強力に制限する条件 (6) が古典的熱力学の枠組み内に存在している．

3 存在条件の結果

いままで考慮されていなかった条件を新しく入れた状況の再検討を試みる．当然のことだが，もし勝手に p とか μ を選んだのでは，微分方程式である (6) はほとんど成立する見込みはない．その結果，可積分性がなければ，S や β を出発点とする熱力学の計算は存続できなくなる．つまり関数 p とか関数 μ がこの条件を満たすかどうかいちいち確かめた後でなければ，熱力学を使ってはいけない，ということになる．例えば理想気体の場合どうであろうか．理想気体の p と μ は

$$p = \frac{2E}{3V},$$
$$\mu = \frac{2E}{3N}\left\{\frac{5}{2}\,ln(N) - ln(V) - \frac{3}{2}ln(E) - \frac{3}{2}\,ln\left(\frac{2}{3}\right) + C\right\}.$$

で与えられる [4]．実際にこれらを条件式 (6) に代入してみると

$$
\begin{aligned}
- & \mu\,\partial p/\partial E - \partial\mu/\partial V - \partial p/\partial N + p\,\partial\mu/\partial E \\
= & -\tfrac{2E}{3N}\{\tfrac{5}{2}ln(N)-ln(V)-\tfrac{3}{2}ln(E)-\tfrac{3}{2}ln(\tfrac{2}{3})+C\}\tfrac{2}{3V} \\
& -\tfrac{2E}{3N}(-\tfrac{1}{V}) \\
& -0 \\
& +\tfrac{2E}{3V}[\tfrac{2}{3N}\{\tfrac{5}{2}ln(N)-ln(V)-\tfrac{3}{2}ln(E)-\tfrac{3}{2}ln(\tfrac{2}{3})+C\}-\tfrac{1}{N}] \\
= & \ 0
\end{aligned}
$$

のように条件は満足されている．当然のことだが，p でも μ でも，上の p と μ から毛筋ほどずれても直ちに可積分性は消滅する．このようにして，理屈の建前としては，熱力学の開闢以来，扱われたすべての個別の対象について同じようなテストが必要となる．

4 Gibbs 分布の可積分性

その他にも，統計力学の理論は Boltzmann のエントロピーから始まるわけだが，この統計力学上のエントロピーが古典的熱力学でいうエントロピーと一致するかどうかの問題がある．これは前者が上に述べた存在条件 (6) を満たしているかどうかでチェックできるはずである．統計力学の一つのモデルとして Gibbs 分布 [5]

$$
w_n = e^{\gamma(F-E_n)}, \quad \gamma F = -ln(Z(T,V,N)), \quad Z(T,V,N) = \sum_n e^{-\gamma E_n}, \tag{7}
$$

について検討しよう．これに従う系が存在条件 (6) を満たすことを示そう．ここで w_n は系の微視状態 n の実現確率，E_n は微視状態 n のエネルギー，$\gamma = 1/kT$，$Z(T,V,N)$ は分配関数．そこで $1 = \sum_n w_n$ を微分して得られる $0 = d(\sum_n w_n) = \sum_n w_n\{d\gamma(F-E_n) + \gamma(dF - dE_n)\}$ において $E = \sum_n w_n E_n$，$\sum_n w_n dE_n = -p\,dV + \mu\,dN$ と置くと $dF = -(F-E)/\gamma\,d\gamma - p\,dV + \mu\,dN$ が得られ，これから

$$
E \ = \ F + \gamma\partial F/\partial\gamma, \ \ \partial F/\partial V = -p, \ \ \partial F/\partial N = \mu \tag{8}
$$

を得ることができる．これを (6) に代入して試すわけだが，(6) で使用されている座標系は $\{E,V,N\}$，うえで使用されている座標系は $\{\gamma,V,N\}$ であり，(8) を直接，代入することはできない．そこで，ヤコビヤンを使って $\{E,V,N\}$ を $\{\gamma,V,N\}$ に変換する必要がある．それを行うと，

$$
\begin{aligned}
- & \ \mu\,(\partial p/\partial E)_{V,N} - (\partial\mu/\partial V)_{N,E} - (\partial p/\partial N)_{E,V} + p\,(\partial\mu/\partial E)_{V,N} \\
= & \ \Big[-\mu\,(\partial p/\partial\gamma)_{V,N} \\
& -\{(\partial E/\partial\gamma)_{V,N}\,(\partial\mu/\partial V)_{N,\gamma} - (\partial E/\partial V)_{N,\gamma}\,(\partial\mu/\partial\gamma)_{V,N}\} \\
& -\{(\partial E/\partial\gamma)_{V,N}\,(\partial p/\partial N)_{\gamma,V} - (\partial E/\partial N)_{\gamma,V}\,(\partial p/\partial\gamma)_{V,N}\} \\
& +p\,(\partial\mu/\partial\gamma)_{V,N} \ \Big]\,(\partial\gamma/\partial E)_{V,N}
\end{aligned} \tag{9}
$$

そこでこれに (8) の結果を代入すると

$$
\begin{aligned}
(9) \quad = \quad & \Big[-\left[\tfrac{\partial F}{\partial N}\tfrac{\partial}{\partial \gamma}\left(-\tfrac{\partial F}{\partial V}\right)\right] \\
& -\left[\tfrac{\partial}{\partial \gamma}\left(F+\gamma\tfrac{\partial F}{\partial \gamma}\right)\tfrac{\partial}{\partial V}\left(\tfrac{\partial F}{\partial N}\right)-\tfrac{\partial}{\partial V}\left(F+\gamma\tfrac{\partial F}{\partial \gamma}\right)\tfrac{\partial}{\partial \gamma}\left(\tfrac{\partial F}{\partial N}\right)\right] \\
& -\left[\tfrac{\partial}{\partial \gamma}\left(F+\gamma\tfrac{\partial F}{\partial \gamma}\right)\tfrac{\partial}{\partial N}\left(-\tfrac{\partial F}{\partial V}\right)-\tfrac{\partial}{\partial N}\left(F+\gamma\tfrac{\partial F}{\partial \gamma}\right)\tfrac{\partial}{\partial \gamma}\left(-\tfrac{\partial F}{\partial V}\right)\right] \\
& +\left[\left(-\tfrac{\partial F}{\partial V}\right)\tfrac{\partial}{\partial \gamma}\left(\tfrac{\partial F}{\partial N}\right)\right] \Big] (\partial\gamma/\partial E)_{V,N} \\
= \quad & 0.
\end{aligned}
$$

これは，Gibbs のモデルからでてくる (8) のような性質の関数，つまり Helmholtz 関数 F が存在条件 (6) の解になっていることを示している．一般的な結論として，Helmholtz 関数の存在が，その系の可積分性と裏と表の関係（同値関係）になっていることがわかる．上の計算は Gibbs の分布という一つの近似モデルについての話であり，多粒子系が存在条件 (6) を普遍的に満たすことの統一的な証明ではない．いちいち正否を照合してゆく道筋における一つの例である．

5 あとがき

以上は，存在条件 (6) が " 存在 " することの logical な顛末である．ひるがえって，現実の物理において温度が存在しない，エントロピーが使えない物理対象などというものを考えることができるであろうか．できないことをすべての経験が示している．この事実は，自然界はすでに存在条件（6）を周知していて，この条件を広く，ミステリアスに満たしていることを示している．運動する物体が Newton の第二法則に従うことを知っているのに似ている．以上，前と，後に述べたことの大きな落差，ギャップこそが，熱力学の基本的な性格を物語っていると思われる．つまり熱力学はすでにある条件によって精妙に用意されたもののみ，それ以外はなにも扱っていない．熱力学における平衡状態の定義には，不可欠の要素としての可積分性がある．どのようにそれが生み出されるのか．多数の粒子からなる系がなぜいつもこのような微分方程式 (6) に従っているか．存在条件 (6) を自然の法則としてあからさまに仮定するのは，あくまで経験則としてである．

附記:1 一般的な場合の可積分性

平衡状態は内部エネルギー E と容量性の変数 $x_1,\ldots, x_r$ で表されるとする．熱を表す微分形式

$$\omega_q = dE - X_1 dx^1 - \ldots. - X_r dx^r \tag{10}$$

は，示強性変数 $X_1,\ldots,X_r$ が次の条件

$$X_i\,(\partial X_j/\partial E) + (\partial X_j/\partial x^i) = X_j\,(\partial X_i/\partial E) + (\partial X_i/\partial x^j), \quad i<j,\ \ i,j=1,\ldots,r. \tag{11}$$

を満たすとき，そのときに限って可積分となる．

証明：Frobenius の定理 [2],[3],[6] によって，可積分性は各点の近傍で $d\omega_q = \theta \wedge \omega_q$ を満たす微分

形式 θ が存在することと同値．ここで $\theta = a\,dE + \sum_{i=1}^{r} b_i\,dx^i$ と置く．

$$
\begin{aligned}
d\omega_q &= -\sum_{i=1}^{r}(\partial X_i/\partial dE)\,dE \wedge dx^i - \sum_{i<j}^{r}\{\partial X_j/\partial x^i - \partial X_i/\partial x^j\}\,dx^i \wedge dx^j. \\
\theta \wedge \omega_q &= -\sum_{i=1}^{r}\{a\,X_i + b_i\}\,dE \wedge dx^i - \sum_{i<j}^{r}\{b_i\,X_j - b_j\,X_i\}\,dx^i \wedge dx^j.
\end{aligned}
$$

(5) において右辺，左辺の比較から未知数 $a, b_i, i = 1, ..., r$ に関する下記の一次連立方程式を得る．

$$
\begin{aligned}
a\,X_i + b_i &= \partial X_i/\partial E, \quad i = 1, ..., r \\
b_i\,X_j - b_j\,X_i &= \partial X_j/\partial x^i - \partial X_i/\partial x^j, \quad i < j,\ i, j = 1, ..., r.
\end{aligned}
\tag{12}
$$

θ の存在と方程式 (12) が解 $a, b_i, i = 1, ..., r$ をもつことと，さらに (11) が同値．Q.E.D

附記 2: 積分因子の存在と一意性

積分因子 β は，方程式 $(\partial ln(\gamma)/\partial E) = -a$, $(\partial ln(\gamma)/\partial x^i) = -b_i$ によって定められる．積分因子が示強的な変数であるという仮定を追加することにより，附記 1 の連立一次方程式に $a\,E + b_1\,x^1 + ... + b_r\,x^r = 0$ が追加される．これによって $a, b_i,\ i = 1, ..., r$ が一意的に定まる．

附記 3：エントロピー関数の存在

上の Frobenius の定理は点の近傍で成り立つという形でまとまっている．これに続き，存在条件 (6) または (11) が成立する領域内で，領域内の点 q を通る大域的な等エントロピー面を，q を含む連結成分 S_q として与えるトポロジーが存在する（Chevalley[7]）．S_q は極大である，つまり q を通る開集合としての等エントロピー面はすべて S_q に含まれる．二つの S_q, S'_q について $S_q = S'_q$ または $S_q \cap S'_q = \phi$．S_q が二つの開集合の和なら，一方は空集合 ϕ．また $\cup_q S_q = M$．

参考文献

[1] 物理学大事典，第二版，丸善 (1999),p1181.

[2] 松島与三，多様体入門，裳花房 (1965),p144,p155.

[3] H. Flanders, Differential Forms, Academic Press(1963).

[4] C. Kittel and H. Kroemer, Thermal Physics, 2nd ed (W. H. Freeman and Company, 1980).

[5] L.D.Landau and E.M.Lifshitz, Statistical Physics, 3rd ed Part 1 (Btterworth Heinemann).

[6] 数学事典，第 3 版，岩波 (1999),p1240.

[7] C. Chevalley, Theory of Lie Group, Princetone University Press(1946),p92.