補章 I: 外場で不均一が生じる系の熱力学

平成 25 年 8 月 1 日　清水明

鉛直に立てた円柱容器に、重い気体を閉じ込めた場合、下の方へ行くほど密度が高くなるような平衡状態が実現する。このように外場により不均一が生じるような系でも、本書の公理系（要請 I, II）が正しい平衡状態を与え、有用な結論が導けることを示す。これはまた、温度や化学ポテンシャルの均質性に関する様々な知見を与える。

I.1　何を論じるか

（一般）相対論の効果を考えない通常の場合は、示強変数に関する次の 3 点が重要な結論である：

(i) 圧力は不均一に（下に行くほど高く）なる。

(ii) しかし、温度は均一に（どこも同じ値に）なる[1]。

(iii) 化学ポテンシャル μ は不均一に（下に行くほど高く）なるが、外場のポテンシャルをくりこんだ化学ポテンシャル $\tilde{\mu}$ は均一に（どこも同じ値に）なる。

通常の熱力学の教科書では、(ii) を基本的な仮定とすることが多い。これを仮定してしまえば、たとえば文献 [5] 第 1 章問題 15 のように、簡単に問題が解ける。ただ、**その立場に立つのであれば、(ii) が不均一系でも成り立つほど強い仮定であることを明記する必要がある**。（そうでなければ、この問題は解けない。）ところが、そのように明記してある教科書は、きわめて少ないのが実情である。また、この立場に立つと、**同じ示強変数である温度と圧力で、なぜそのような違いが出るのか**、がわからなくなる。温度が均一なのは仮定になってしまうからだ。

また、統計力学に解を求める立場もある。[2] しかし、以下に示すように、熱力学という美しい閉じた理論体系の中で容易に解ける問題を、その体系の外にある統計力学の助けを借りて解くのは、本筋ではないのは明らかだ。もちろん、わざと本筋を外した別解を提示して、ある種の教育効果を上げることはよいことだが、その場合でもまず本筋を示すことが必要ではないのか？

これ以外にも様々な解法が可能だが、それらについては I.5 節で触れることにして、まずは本書の公理系を用いた明確な解答を述べよう。やることは単に、本書の標準的な手続きである、**単純系に分割して、束縛条件である保存則を考慮しつつ、要請 II のエントロピー最大原理を適用する**、ということをやるだけである。

また、**相対論の効果を入れると結論が変わる**が、それについても I.7 節で議論する。その節の結果の $c \to \infty$ 極限をとれば非相対論的な結果が再現されるから、急ぐ人は、I.7節とI.8節だけ読めばよい。

I.2　設定と結果

z 軸に平行な軸を持つ、堅い断熱円柱容器に、気体または液体が閉じ込められており、一粒子ポテンシャルが $\phi_{\rm ex}(z)$ であるような外場がかかっているとする。たとえば外場が一様重力の場合は、z 軸を鉛直上向きにとったとき、

$$\phi_{\rm ex}(z) - \phi_{\rm ex}(0) = mgz \tag{I-1}$$

である（m は粒子 1 個の質量）が、ここでは 外場が z に依存するような一般の場合も含めて 議論する。

本書の論理体系では、マクロ系を、それぞれが単純系と見なせるような部分系に分割して考えよ、となっている。そして、「単純系」とは、3.3.2 節で述べたように、「内部束縛がなく，外場がかかっていても、それによって生ずる空間的な不均一が無視できるほど小さいような系」であると定義している。（一次相転移による相共存で系が自発的に不均一になるのは、外場のせいで不均一になるわけではないので、かまわない。）

今の問題では、z 方向に外場による不均一が生じるはずだから、円柱を、仮想的に薄い輪切りに分割して考えれば、各部分系（薄い円筒）内での不均一は無視できるほど小さくなり、各部分系は単純系と見なせる。分割数を M と

[1] 言うまでもなく、これは、系全体が平衡状態になっている場合の話である。そうでない場合、たとえば、狭い範囲内は平衡と見なせるが系全体は平衡ではないような局所平衡状態では、温度は不均一になりうる。山の上と下で気温が異なるのは、系全体が平衡状態にはなっていないからである。

[2] たとえば、C. A. Coombes and H. Laue, Am. J. Phys. 53(3), 272 (1985); F. L. Roman, J. A. White, S. Velasco, Eur. J. Phys. 16 (1995) 83. そこに引用されている統計力学の教科書（筆者は持っていない）にも議論されているそうだ。また、「アンサンブルの等価性は熱力学極限でのみ成り立つ」ということを理解していないのではと疑いたくなる論文だが、S. Velasco, F. L. Roman, J. A. White, Eur. J. Phys. 17 (1996) 43.

し、各部分系の中心の z 座標を、下から $z_1, z_2, \cdots, z_M$ とする。閉じ込められた物体のエントロピーの自然な変数は U, N, V であるとし、それらの部分系 i における値を U_i, N_i, V_i とする。分割位置を固定して考えることにすると、V_i は変化できないから、以後は (必要になる場面以外では) V_i を略す。$z_1, z_2, \cdots, z_M$ も変化できない。

式を見やすくするために、N_i を mol ではなく個数で勘定する ことにしょう。すると、各部分系の、外場によるポテンシャルエネルギーは、$N_i \phi_{\text{ex}}(z_i)$ である。堅い断熱円柱容器に閉じ込められてはいるが、$U = \sum_i U_i$ は保存されず、外場のポテンシャルを加えた

$$E = \sum_{i=1}^{M} [U_i + N_i \phi_{\text{ex}}(z_i)] \tag{I-2}$$

が保存される。もちろん、

$$N = \sum_{i=1}^{M} N_i \tag{I-3}$$

も保存される。要請 II のエントロピー最大原理によれば、これらの拘束条件の下で、

$$\hat{S} \equiv \sum_{i=1}^{M} S(U_i, N_i) \tag{I-4}$$

を最大にするような $U_1, \cdots, U_M$, $N_1, \cdots, N_M$ の値が平衡値であり、その平衡値が平衡状態を一意的に定める。そのことから、次項に記した易しい計算によりただちに、次の 2 つの結論が導ける。

ひとつは、

$$\boxed{B_1 = B_2 = \cdots = B_M} \tag{I-5}$$

である。つまり、どの部分系も温度が等しく、**円柱の内部の温度は一様である**。もうひとつは、

$$\boxed{\mu_1 + \phi_{\text{ex}}(z_1) = \mu_2 + \phi_{\text{ex}}(z_2) = \cdots = \mu_M + \phi_{\text{ex}}(z_M)} \tag{I-6}$$

つまり、**化学ポテンシャルは、一粒子ポテンシャル $\phi_{\text{ex}}(z_i)$ の分だけ、部分系ごとに異なる**。(このため、後述のように、たとえば粒子密度が部分系ごとに異なることになる。) そこで、μ_i に一粒子ポテンシャル $\phi_{\text{ex}}(z_i)$ を加えた「電気化学ポテンシャル」(の、電気に限らないという意味の一般化) を

$$\tilde{\mu}_i \equiv \mu_i + \phi_{\text{ex}}(z_i) \tag{I-7}$$

にて定義すると、上記の結果は

$$\tilde{\mu}_1 = \tilde{\mu}_2 = \cdots = \tilde{\mu}_M \tag{I-8}$$

と美しい形になる。つまり、**円柱の内部の「電気化学ポテンシャル」は一様である**。

たとえば、(I-1) 式で与えられる一様重力の場合は、高さ z における μ を $\mu(z)$ とすると、

$$\mu(z) = \mu(0) - mgz \tag{I-9}$$

のように、下に行くほど μ が高くなり、その結果、物質密度が高くなる。

I.3 導出の詳細

導出の詳細を記す。ひたすら愚直に計算を行った導出を I.3.1 節に、もっと賢い導出を I.3.2 節に記す。教科書を十分に理解している人は、後者だけ読めば十分だろう。

I.3.1　愚直な計算による導出

式 (I-4) の右辺に現れる $S(U_i, N_i)$ のうちのひとつ、たとえば $S(U_M, N_M)$ に対して、拘束条件 (I-2), (I-3) から得られる

$$
\begin{aligned}
N_M &= N - \sum_{i=1}^{M-1} N_i && \text{(I-10)} \\
U_M &= E - N_M \phi_{\mathrm{ex}}(z_M) - \sum_{i=1}^{M-1} \left[U_i + N_i \phi_{\mathrm{ex}}(z_i)\right] \\
&= E - \left[N - \sum_{i=1}^{M-1} N_i\right] \phi_{\mathrm{ex}}(z_M) - \sum_{i=1}^{M-1} \left[U_i + N_i \phi_{\mathrm{ex}}(z_i)\right] \\
&= \left[E - N\phi_{\mathrm{ex}}(z_M)\right] - \sum_{i=1}^{M-1} U_i + \sum_{i=1}^{M-1} N_i \left[\phi_{\mathrm{ex}}(z_M) - \phi_{\mathrm{ex}}(z_i)\right] && \text{(I-11)}
\end{aligned}
$$

を代入して U_M, N_M を消去すると、

$$
\hat{S} = \underbrace{\sum_{i=1}^{M-1} S(U_i, N_i)}_{U_1, N_1 \text{ を含む}} + S\Big(\underbrace{\left[E - N\phi_{\mathrm{ex}}(z_M)\right]}_{\text{定数}} - \underbrace{\sum_{i=1}^{M-1} U_i}_{U_1 \text{ を含む}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{M-1} N_i \left[\phi_{\mathrm{ex}}(z_M) - \phi_{\mathrm{ex}}(z_i)\right]}_{N_1 \text{ を含む}},\ \underbrace{N - \sum_{i=1}^{M-1} N_i}_{N_1 \text{ を含む}} \Big). \tag{I-12}
$$

これを、U_1 で偏微分すると、平衡状態では微係数がゼロになるから、

$$
\begin{aligned}
0 &= \left(\frac{\partial \hat{S}}{\partial U_1}\right)_{U_2, \cdots, U_{M-1}, N_1, N_2, \cdots, N_{M-1}} && \text{(I-13)} \\
&= \frac{\partial}{\partial U_1} S(U_1, N_1) + \frac{\partial}{\partial U_1} S\Big(\left[E - N\phi_{\mathrm{ex}}(z_M)\right] - \sum_{i=1}^{M-1} U_i + \sum_{i=1}^{M-1} N_i \left[\phi_{\mathrm{ex}}(z_M) - \phi_{\mathrm{ex}}(z_i)\right],\ N - \sum_{i=1}^{M-1} N_i \Big) && \text{(I-14)} \\
&= B_1 - B_M && \text{(I-15)}
\end{aligned}
$$

ゆえに、$B_1 = B_M$、つまり、一番上と一番下の部分系は逆温度が等しい、とわかる。同様にして、式 (I-5) を得る。

また、(I-12) を N_1 で偏微分して、それが平衡状態ではゼロになることから、

$$
\begin{aligned}
0 &= \left(\frac{\partial \hat{S}}{\partial N_1}\right)_{U_1, U_2, \cdots, U_{M-1}, N_2, \cdots, N_{M-1}} && \text{(I-16)} \\
&= \frac{\partial}{\partial N_1} S(U_1, N_1) + \frac{\partial}{\partial N_1} S\Big(\left[E - N\phi_{\mathrm{ex}}(z_M)\right] - \sum_{i=1}^{M-1} U_i + \sum_{i=1}^{M-1} N_i \left[\phi_{\mathrm{ex}}(z_M) - \phi_{\mathrm{ex}}(z_i)\right],\ N - \sum_{i=1}^{M-1} N_i \Big) && \text{(I-17)} \\
&= -B_1 \mu_1 + B_M \left[\phi_{\mathrm{ex}}(z_M) - \phi_{\mathrm{ex}}(z_1)\right] + B_M \mu_M && \text{(I-18)}
\end{aligned}
$$

これに、$B_1 = B_M = B$ を代入すると、

$$
0 = B\left[-\mu_1 + \phi_{\mathrm{ex}}(z_M) - \phi_{\mathrm{ex}}(z_1) + \mu_M\right] \tag{I-19}
$$

ゆえに、$\mu_1 + \phi_{\mathrm{ex}}(z_1) = \mu_M + \phi_{\mathrm{ex}}(z_M)$。同様にして、式 (I-6), (I-8) を得る。

I.3.2　賢い導出

教科書の 2.4 節で述べたように、U の選び方には任意性がある。これを利用して、外場のポテンシャルエネルギーをUに含めれば、計算が極めて簡単になる[3]。このやり方は、後述の相対論的な議論にも威力を発揮する。

それを説明する下準備として、U の代わりに、

$$
U' \equiv U + aN \quad a \text{ は定数} \tag{I-20}
$$

[3]他の多くの教科書では、U を、外場のポテンシャルエネルギーなどは含まない「内部エネルギー」としているために、このような賢いやり方は論理的には許されていない。使っているとしたら自己矛盾である。

なる U' をエネルギーに採用したら熱力学がどうなるか考えよう。これは、一粒子あたりのエネルギー密度$u = U/N$をaだけずらすことに対応する：

$$u' = u + a. \tag{I-21}$$

U', N で指定される平衡状態のエントロピーを $S'(U', N)$ とすると、明らかに

$$S'(U', N) = S(U, N) = S(U' - aN, N). \tag{I-22}$$

従って、逆温度は変わらない：

$$B' = \frac{\partial S'(U', N)}{\partial U'} = \frac{\partial S(U' - aN, N)}{\partial U'} = \frac{\partial S(U, N)}{\partial U} = B. \tag{I-23}$$

しかし、Π_N はずれる：

$$\Pi'_N = \frac{\partial S'(U', N)}{\partial N} = \frac{\partial S(U' - aN, N)}{\partial N} = -aB + \Pi_N. \tag{I-24}$$

$\Pi_N = -B\mu$ だから、**化学ポテンシャル μ が、エネルギー密度 u と同じようにずれる**：

$$\mu' = \mu + a. \tag{I-25}$$

この結果を用いて、外場の中の熱力学の問題を解こう。外場によるポテンシャルエネルギー $N_i \phi_{\rm ex}(z_i)$ を U_i に含めた

$$U'_i \equiv U_i + N_i \phi_{\rm ex}(z_i) \tag{I-26}$$

を、部分系 i のエネルギーに採用する（上記の定数 a が、部分系毎に異なることに相当する）。つまり、U'_i, N_iを独立変数に採用する。このようにすると、教科書の 2.4 節や 8.7 節で述べたように、z_i もエントロピーの自然な変数に含めるべきであるが、今はこれは固定して考えているので、省略できる。この U'_i を独立変数に用いれば、保存されるエネルギー (I-2) は、単純に、

$$E = \sum_{i=1}^{M} U'_i \tag{I-27}$$

と表せる。従って、もうひとつの保存量 $N = \sum_i N_i$ と併せて、通常の（教科書の 8.3 節の）計算が、どの 2 つの部分系の間にも当てはまり、たとえば $T'_1 = T'_M, \mu'_1 = \mu'_M$ を得る。つまり、

$$T'_1 = T'_2 = \cdots = T'_M, \tag{I-28}$$

$$\mu'_1 = \mu'_2 = \cdots = \mu'_M. \tag{I-29}$$

一方、エントロピーの値は独立変数の選び方に無関係であるから、

$$S'_i(U'_i, N_i) = S_i(U_i, N_i) = S(U'_i - N_i \phi_{\rm ex}(z_i), N_i) \tag{I-30}$$

であるから、上記と同様にして、

$$T'_i = T_i, \tag{I-31}$$

$$\mu'_i = \mu_i + \phi_{\rm ex}(z_i). \tag{I-32}$$

これらから直ちに、式 (I-6), (I-8) を得る。

これから分かるように、式 (I-6) に出てきた **$\tilde{\mu}$ というのは、実は、エネルギーを U' として構成した熱力学の化学ポテンシャル μ' なのである。**

I.4 密度と圧力

前節で求めた T, μ の値から、他のマクロ物理量の値も求まる。その具体例として、円筒に入れた物質が理想気体の場合について、密度や圧力を求めてみよう。

理想気体では、

$$u = c k_{\rm B} n T \tag{I-33}$$

$$-\frac{\mu}{T} = k_{\rm B} \ln\left[\left(\frac{u}{u_0}\right)^c \left(\frac{n_0}{n}\right)^{c+1}\right] + \text{定数} \tag{I-34}$$

より、

$$n = 定数 \times T^c e^{\mu/k_{\rm B}T}. \tag{I-35}$$

ゆえに、

$$\frac{n(z)}{n(0)} = e^{(\mu(z)-\mu(0))/k_{\rm B}T} = e^{(\phi_{\rm ex}(0)-\phi_{\rm ex}(z))/k_{\rm B}T}. \tag{I-36}$$

これと状態方程式 $P = k_{\rm B}nT$ から、

$$\frac{P(z)}{P(0)} = \frac{n(z)}{n(0)} = e^{(\phi_{\rm ex}(0)-\phi_{\rm ex}(z))/k_{\rm B}T}. \tag{I-37}$$

とくに、(I-1) 式で与えられる一様重力の場合は、

$$\frac{P(z)}{P(0)} = \frac{n(z)}{n(0)} = e^{-mgz/k_{\rm B}T} \tag{I-38}$$

となり、拙著の引用文献 [5]（久保他「大学演習 熱学・統計力学」（裳華房））第 1 章問題 15 と同じ結果が得られる。ただし、結果は同じでも、導き方はかなり違うことに注意しよう。文献 [5] では、温度が均一であることを仮定し、さらに、熱力学と力学的釣り合いを併用して求めている。それに対して、ここでは、温度が均一であることは仮定せずに導出し、力の釣り合いの式は使わずに、ポテンシャルエネルギーを含めるとエネルギーが保存するという事実だけを使った。

なお、ポテンシャルエネルギー $N_i\phi_{\rm ex}(z_i)$ の値は、マクロな測定で測れるので、ミクロな理論の知識は不要である。

I.5　別の解法

I.1 節で述べたように、上で述べた解法以外にも、様々な解法がある[4]。そのうちで、温度の一様性を初めから仮定する解法と、統計力学を用いる解法については、すでに触れた。ここでは、また別の、魅力的な解法を紹介する。[5] それは、温度が均一であることを示す論法で、仮に温度が不均一な平衡状態が実現できたとすると、9 章、10 章で導いた、「仕事をしなければ、熱を低温系から高温系へ流すことはできない」という定理達と矛盾してしまう、というものである。たとえば、10.5.2 節で求めた冷却効率の上限を（従って、その導出に用いたクラウジウスの不等式を）破ってしまうのである。

これを見るために、温度が不均一な平衡状態が実現できていて、円筒の上と下で、温度が異なると仮定してみよう。熱い方の温度を T_h、冷たい方の温度を T_l とする。熱い方に、温度 T_H の熱浴を透熱壁を介して接触させ、冷たい方に、温度 T_L の熱浴を透熱壁を介して接触させる。これらの温度は、ϵ を微小な正の温度差として、

$$T_L = T_l + \epsilon < T_h - \epsilon = T_H \tag{I-39}$$

に設定する。すると、低温熱浴からは円筒内の系に向かって熱が流れ込み、高温熱浴へは円筒内の系から熱が流れ出すことになる。つまり、

$$\text{低温熱浴} \to \text{円筒内の系} \to \text{高温熱浴} \tag{I-40}$$

のように熱が流れ、仕事を加えていないのに、低温熱浴から高温熱浴へと熱が流れるという結論が得られてしまう。冷却効率も暖房（ヒートポンプ）効率も無限大だ！[6] これは 9 章、10 章の結論と矛盾するから、円筒内の温度は均一でなければならない。

この論法も、とても魅力的で本質を突いているように思う。ただし、通常の熱力学の教科書では、「平衡状態では温度は均一だ」ということを（暗にまたは明示的に）基本原理に加えた上で、「熱は高温系から低温系へと流れる」を基本原理か定理として述べている。その場合には、「温度は均一だ」は基本原理だから、それを導くのはナンセンスだし、仮にそれを捨ててしまったら、そもそも高温系とか低温系の温度が均一かどうかもわからなくなり、「熱は高温系から低温系へと流れる」の意味が分からなくなる。従って、何を基本原理として、何を導くのかを整理し直してから改めて分析しないと、本当に「示せた」のかどうか不明である。

少なくとも、本書の論理体系では、要請 I,II から直接的に示す、I.2 節の論法の方が、明確であるし、化学ポテンシャルの大きさも解るので、優れているように思う。

---

[4] たとえば、R. P. Feynman, Lecture Course on Physics, Vol.1, Sec. 40-1。しかし、この議論は、筆者にはきわめて不十分に思える。たとえば、同じ事を圧力についてやるとどこが違ってくるのかとか、「rod」内の温度が上下で違わないのかなどの考察が必要ではないのか。

[5] この解法は、同僚の加藤雄介氏による。

[6] これが本当だったら、冷暖房にエネルギーがいらなくなるから、エネルギー問題は一気に解決するのだが…。まあ、この種の詐欺に騙されないようにしてほしい。

I.6　示強変数の間の不平等の由来と帰結

以上のように、(i) P は不均一、(ii) T は均一、(iii) μ はポテンシャルを繰り込めば均一という、I.1 節で述べた３つの結果が導けた。では、このような、３つの示強変数 P, T, μ の間の大きな不平等は、どこから来たのだろうか？また、この不平等は、どんな物理的帰結をもたらすのだろうか？

I.6.1　不平等の由来

E の表式 (I-2) を見ると、N_i は $N_i \phi_{\rm ex}(z_i)$ のように外場のポテンシャルと結合している。つまり、和でない形（この場合は積で）入っている。それに対して、U_i は $\phi_{\rm ex}(z_i)$ と結合していない（和で入っているだけである）。このために、N に共役な μ は外場の影響を（今の場合は結合が積だから μ には和として）受け、U に共役な B は外場の影響を受けなかったのである。そして、B, μ がこのようにアンバランスに影響を受けるために、もうひとつの示強変数 P も外場の影響を受けたのだ。

なお、このことから、一般相対論の効果を入れると結果が変わることが予想されるが、それについては I.7 節で論ずる。

I.6.2　圧力の不均一の由来

以上の議論では、まず T, μ を求めて、それらの値から P を求めた。もしも P を直接求めたかったら、次のようにすればよい。

円筒に、透熱可動で断物の、薄くて軽い板を、水平に M 枚挿入する。すると、上下を板に囲まれた薄い部分系 $i = 1, 2, \cdots, M$ ができる。挿入する際には、どの部分系の粒子数も、同じ値 N/M になるようにする。挿入したのは透熱可動の板だから、この系の平衡状態は、板が挿入されていない元の系の平衡状態と同じはずだ。だから、部分系 i の圧力 P_i を求めてやれば、それは元の系の P_i と等しい。

部分系 i の厚みを D_i とすると、部分系 i の上端の z 座標 z_i は、

$$z_i = D_1 + D_2 + \cdots + D_i \tag{I-41}$$

である。従って、部分系 i のポテンシャルエネルギーは、

$$\phi_{\rm ex}(D_1 + D_2 + \cdots + D_i) \tag{I-42}$$

だから、保存されるエネルギーは、

$$E = \sum_{i=1}^{M} \left[U_i + \frac{N}{M} \phi_{\rm ex}(D_1 + D_2 + \cdots + D_i) \right] \tag{I-43}$$

である。これと、

$$\text{円柱の高さ} = \sum_{i=1}^{M} D_i \tag{I-44}$$

が一定、という条件の下で、

$$\hat{S} = \sum_{i=1}^{M} S(U_i, D_i) \tag{I-45}$$

を最大にするのが平衡状態だ。

この場合、P_i に共役な示量変数は D_i（あるいは、それに断面積をかけた体積 V_i）だが、D_i はもろに外場のポテンシャルと結合しているから、P_i は部分系毎に異なる。これが、P が不均一になる、直接的な理由である。

なお、この方法による具体的な計算は筆者はまだしていないので、意欲のある読者は、具体的な結果を求めてみてほしい。

I.6.3 ♠ 不平等の物理的帰結

密度勾配により生じる流れ（拡散流）を外場により生じる流れ（ドリフト流）でキャンセルして、正味の流れをゼロにすれば、平衡状態になり得る。このことから、アインシュタインの関係式などの、重要な関係式が導ける。ところが、温度勾配による熱の流れを、電熱効果などの何らかの手段でキャンセルすることにより、正味の流れをゼロにして平衡状態を作ることは、(少なくとも非相対論的な範囲では）決してできない。

I.7 ♠ 相対論的な場合

外場が重力の場合に相対論の効果を考慮すると、重力の特殊性ゆえに、ここまでの議論は修正を要する。[7] そのことをみてみよう。ただし、重力がからむ場合の相対論的熱力学は自明ではないので、ここでは、通常の熱力学に相対論的な重力の効果を最低次で取り入れる、弱重力近似で議論する。従って、相対論と言っても、特殊相対論とニュートンの重力理論を組み合わせた（弱重力近似の範囲内で一般相対論の結果と一致する）表式で済ませる。また、今まで議論した外場と同様に、着目系自身が作り出す重力場も、着目形が外部重力源に及ぼす影響も、どちらも小さいとして無視する。

I.7.1 ♠ 設定と結果

簡単のため、重力ポテンシャルが球の中心からの距離 r のみに依存する、球対称な重力場の場合を考える。地表面 $(r = r_0)$ 付近では

$$r - r_0 = z \tag{I-46}$$

であることを利用すれば、前節までの議論との対応が付く。また、相対論らしく、全ての粒子に共通の大きさの（m に依存しない）重力ポテンシャル

$$\varphi_{\rm ex}(r) \equiv \phi_{\rm ex}(r)/m \tag{I-47}$$

を用いる。その原点は、重力源から無限に遠ざかったらゼロになるように選ぶ：

$$\lim_{r\to\infty} \varphi_{\rm ex}(r) = 0. \tag{I-48}$$

すると、重力は引力だから、

$$\varphi_{\rm ex}(r_1) \le \varphi_{\rm ex}(r_2) \le \cdots \le \varphi_{\rm ex}(r_M) \le 0 \tag{I-49}$$

である。そして、弱重力近似が有効であるための条件

$$|\varphi_{\rm ex}(r)|/c^2 \ll 1 \text{ for all } r \tag{I-50}$$

が満たされている場合を考える。この近似の下での近似的等式

$$(1 + \varphi_{\rm ex}/c^2) = e^{\varphi_{\rm ex}/c^2} \tag{I-51}$$

も用いる。

熱力学量については、部分系iが在る場所でその部分系に対して静止している観測者が測る温度や化学ポテンシャルを、その部分系iの（固有）温度T_iや（固有）化学ポテンシャルμ_iと定義しよう。rにおける温度$T(r)$と化学ポテンシャル$\mu(r)$も同様に定義する。特殊相対論の範囲内で熱力学を考えるときには、熱力学系に対して等速直線運動している観測者が測る温度が、エネルギーのようにローレンツ変換される[8]ことを論じることが多いが、ここではそういう（ほとんど自明な）問題には興味がないので、固有温度と固有化学ポテンシャルを考えるのである。すると、次の結論が得られる。

まず、温度については、「相対論的温度」を

$$\boxed{T_{\rm rel}(r) \equiv T(r) e^{\varphi_{\rm ex}(r)/c^2}} \tag{I-52}$$

[7] たとえば、R. Tolman, Phys. Rev. 35 (1930) 904.

[8] S はローレンツスカラーである。なぜなら、$S = \log W$ の W は状態の個数だからどの慣性系で観ても同じ値を持つからだ。このことから、$B = \partial S/\partial U$ の振る舞いが決まる。

にて定義すると

$$\boxed{T_{\rm rel}(r) = \text{一定（}r\text{ に依らない）.}} \tag{I-53}$$

つまり、**円柱の内部の「相対論的温度」は一様である**。たとえば重力が一様な $r \simeq r_0$ なる範囲内であれば、(I-1), (I-46) を用いて

$$T(z) = e^{-gz/c^2} T(z=0) \tag{I-54}$$

となるので、非相対論的なときとは違って、**下へ行く (重力源に近づいて重力ポテンシャルが低くなる）ほど温度が高くなる**。ただし、地球程度の重力では、地表面で、

$$\frac{g}{c^2} \simeq 1.1 \times 10^{-16} \mathrm{m}^{-1} \tag{I-55}$$

のようにとてつもなく小さいので、この効果を実験的に検出するのはきわめて難しい。

化学ポテンシャルについては、「相対論的電気化学ポテンシャル」（の、電気に限らないという意味の一般化）を

$$\boxed{\tilde{\mu}_{\rm rel}(r) \equiv \mu(r) e^{\varphi_{\rm ex}(r)/c^2} + m\varphi_{\rm ex}(r)} \tag{I-56}$$

にて定義すると、

$$\boxed{\tilde{\mu}_{\rm rel}(r) = \text{一定（}r\text{ に依らない）.}} \tag{I-57}$$

つまり、**円柱の内部の「相対論的電気化学ポテンシャル」は一様である**。たとえば重力が一様な $r \simeq r_0$ なる範囲内であれば、(I-1), (I-46) を用いて

$$\mu(z) e^{(\varphi_{\rm ex}(r_0)+gz)/c^2} = \mu(z=0) e^{\varphi_{\rm ex}(r_0)/c^2} - mgz \tag{I-58}$$

のように下に行くほど μ が高くなるが、その度合いは、非相対論的な場合の結果に僅かな変調がかかったものになる。

I.7.2 ♠ 導出

まず、重力が無視できるときを考え、部分系 i の、特殊相対論によるエネルギーを $U_i^{\rm rel}$ とする。$U_i^{\rm rel}$ の具体的な表式は以下の結果には不要だが、静止質量分のエネルギー $N_i mc^2$ も含んでいることには注意する。これを含んでいるために、非相対論的な極限をとっても、普通の非相対論的な結果とは、エネルギー密度や化学ポテンシャルがずれてしまう。そこで、非相対論的な結果と比較しやすいように、静止質量分のエネルギーを差し引いた、

$$U_i \equiv U_i^{\rm rel} - N_i mc^2 \tag{I-59}$$

も導入する。U_i, N_i を独立変数とする $S(U_i, N_i)$ が、非相対論的な極限で、普通の非相対論的な結果を与える。

次に、外部重力の効果を取り入れる。特殊相対論によると、部分系 i の慣性質量は $U_i^{\rm rel}/c^2$ である。一般相対論の等価原理から、これは重力質量に等しい。ゆえに、重力場による部分系 i のポテンシャルエネルギーは、

$$\frac{U_i^{\rm rel}}{c^2} \varphi_{\rm ex}(r_i) \tag{I-60}$$

これを U_i で表すと

$$\frac{U_i^{\rm rel}}{c^2} \varphi_{\rm ex}(r_i) = N_i m \varphi_{\rm ex}(r_i) + \frac{\varphi_{\rm ex}(r_i)}{c^2} U_i \tag{I-61}$$

のように、非相対論的なポテンシャルエネルギー $N_i m\varphi_{\rm ex}(r_i)$ に、相対論的な補正 $(\varphi_{\rm ex}(r_i)/c^2)U_i$ が加わったものだと分かる。**U_i が重力場が結合している（和ではない形で入っている）ことが、非相対論的理論ではありえない、(一般）相対論ならではの特徴である**。その具体的な表式である上式は、一般相対論の効果を、その効果が微小であるという弱重力近似 (I-50) の元で取り入れたものに相当する[9]。

そこで、(I-60) 式を用いて、I.3.2 節の計算をやり直す。すなわち、このポテンシャルエネルギーを含めた

$$U_i' \equiv \left(1 + \frac{\varphi_{\rm ex}(r_i)}{c^2}\right) U_i^{\rm rel} = e^{\varphi_{\rm ex}(r_i)/c^2} (U_i + N_i mc^2) \tag{I-62}$$

[9] 部分系のエネルギーが増すと重力源との相互作用が増す、というのは、物質のエネルギー・運動量テンソルが時空を歪めて重力を作り出す、という一般相対論の効果の現れである。

を、部分系 i のエネルギーに採用する。つまり、U_i', N_iを独立変数に採用する。保存されるエネルギーは、この U_i' の単純和

$$E_{\rm rel} = \sum_{i=1}^{M} U_i' \tag{I-63}$$

である。これは式 (I-27) の E と形は同じだが、ここの U_i' は相対論的なエネルギーに置き換わっているので、E ではなく $E_{\rm rel}$ と書いた。

U_i' を用いるのだから、教科書の 2.4 節や 8.7 節で述べたように、r_i もエントロピーの自然な変数に含めるべきであるが、今は r_i を固定して考えているので、省略できる。そして、$E_{\rm rel}$ と $N = \sum_i N_i$ を一定にして、要請 II のエントロピー最大原理を適用する。すると、$E_{\rm rel}$ も N も単純和なので、通常の（教科書の 8.3 節の）計算が、どの 2 つの部分系の間にも当てはまり、たとえば $B_1' = B_M', B_1'\mu_1' = B_M'\mu_M'$ を得る。ゆえに、

$$B'(r) = \text{一定（r に依らない）}, \tag{I-64}$$

$$\mu'(r) = \text{一定（r に依らない）}. \tag{I-65}$$

一方、エントロピーの値は独立変数の選び方に無関係であるから、

$$S_i'(U_i', N_i) = S_i(U_i, N_i) = S(e^{-\varphi_{\rm ex}(r_i)/c^2} U_i' - N_i mc^2, N_i). \tag{I-66}$$

これを、U_i', N_i でそれぞれ微分して、

$$B_i' = e^{-\varphi_{\rm ex}(r_i)/c^2} B_i, \tag{I-67}$$

$$-B_i'\mu_i' = -B_i mc^2 - B_i\mu_i = -B_i(\mu_i + mc^2) \tag{I-68}$$

これらから、

$$T'(r) = T(r) e^{\varphi_{\rm ex}(r_i)/c^2} = \text{一定（r に依らない）}, \tag{I-69}$$

$$\mu'(r) = (\mu(r) + mc^2) e^{\varphi_{\rm ex}(r_i)/c^2} = \text{一定（r に依らない）}. \tag{I-70}$$

(I-69) は (I-53) を与える。また、(I-70) は

$$\begin{aligned} \mu'(r) &= \mu(r) e^{\varphi_{\rm ex}(r_i)/c^2} + mc^2 e^{\varphi_{\rm ex}(r_i)/c^2} \\ &= \mu(r) e^{\varphi_{\rm ex}(r_i)/c^2} + mc^2 + m\varphi_{\rm ex}(r_i) \end{aligned} \tag{I-71}$$

を与えるが、mc^2 は r に依らない定数だから、(I-57) を得る。

これらの結果から分かるように、式 (I-53), (I-57) に出てきた $\boldsymbol{T_{\rm rel}, \tilde{\mu}_{\rm rel}}$ **というのは、実は、エネルギーを** $\boldsymbol{U'}$ **として構成した熱力学の** $\boldsymbol{T', \mu'}$ **なのである。**

I.7.3 ♠ 愚直な計算による導出

上の導出が腑に落ちなかった人のために、同じ結果を、U_i' を使わずに、U_i を使って愚直に計算することで、導いてみよう。保存されるエネルギーは

$$E_{\rm rel} \equiv \sum_{i=1}^{M} \left[U_i + N_i mc^2 + \left(N_i m + U_i/c^2\right)\varphi_{\rm ex}(r_i)\right] \tag{I-72}$$

$$= \sum_{i=1}^{M} \left[(1 + \varphi_{\rm ex}(r_i)/c^2) U_i + N_i m\varphi_{\rm ex}(r_i)\right] + Nmc^2 \tag{I-73}$$

である。一方、$N = \sum_i N_i$ の保存則 (I-3) は変わらないから、結局、$E_{\rm rel}$ と N を一定にして、要請 II のエントロピー最大原理を適用すればよい。すると、たとえば、N_M, U_M を消去するために用いた式 (I-10), (I-11) のうち、(I-11) が次の式に変わる：

$$(1+\varphi_{\rm ex}(r_M)/c^2) U_M = E_{\rm rel} - Nmc^2 - Nm\varphi_{\rm ex}(r_M) - \sum_{i=1}^{M-1} (1+\varphi_{\rm ex}(r_i)/c^2) U_i + \sum_{i=1}^{M-1} N_i m(\varphi_{\rm ex}(r_M) - \varphi_{\rm ex}(r_i)) \tag{I-74}$$

両辺を $(1+\varphi_{\rm ex}(r_M)/c^2)$ で割り算して、弱重力近似の条件式 (I-50) を用いると、

$$\begin{aligned} U_M &= (1-\varphi_{\rm ex}(r_M)/c^2)(E_{\rm rel}-Nmc^2-Nm\varphi_{\rm ex}(r_M)) \\ &\quad -\sum_{i=1}^{M-1}\left[1+(\varphi_{\rm ex}(r_i)-\varphi_{\rm ex}(r_M))/c^2\right]U_i+(1-\varphi_{\rm ex}(r_M)/c^2)\sum_{i=1}^{M-1}N_i m(\varphi_{\rm ex}(r_M)-\varphi_{\rm ex}(r_i)). \end{aligned} \tag{I-75}$$

ゆえに、$\hat{S}$ から U_M, N_M を消去した式 (I-76) は次の式に変わる：

$$\begin{aligned} \hat{S} &= \underbrace{\sum_{i=1}^{M-1}S(U_i,N_i)}_{U_1,N_1\text{ を含む}} \\ &\quad +S\Big(\underbrace{(1-\varphi_{\rm ex}(r_M)/c^2)(E_{\rm rel}-Nmc^2-Nm\varphi_{\rm ex}(r_M))}_{\text{定数}} \\ &\qquad \underbrace{-\sum_{i=1}^{M-1}\left[1+(\varphi_{\rm ex}(r_i)-\varphi_{\rm ex}(r_M))/c^2\right]U_i}_{U_1\text{ を含む}}+\underbrace{(1-\varphi_{\rm ex}(r_M)/c^2)\sum_{i=1}^{M-1}N_i m(\varphi_{\rm ex}(r_M)-\varphi_{\rm ex}(r_i))}_{N_1\text{ を含む}}, \\ &\qquad \underbrace{N-\sum_{i=1}^{M-1}N_i}_{N_1\text{ を含む}}\Big). \end{aligned} \tag{I-76}$$

式 (I-76) を U_1 で偏微分すると、平衡状態では微係数がゼロになるから、

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\frac{\partial\hat{S}}{\partial U_1}\right)_{U_2,\cdots,U_{M-1},N_1,N_2,\cdots,N_{M-1}} \\ &= B_1-\left[1+(\varphi_{\rm ex}(r_1)-\varphi_{\rm ex}(r_M))/c^2\right]B_M \end{aligned} \tag{I-77}$$

ゆえに、

$$B_1=\left[1+(\varphi_{\rm ex}(r_1)-\varphi_{\rm ex}(r_M))/c^2\right]B_M. \tag{I-78}$$

対称形にするために、両辺を $(1+\varphi_{\rm ex}(r_1)/c^2)$ で割り算して、弱重力近似の条件式 (I-50) を用いると、

$$(1-\varphi_{\rm ex}(r_1)/c^2)B_1=(1-\varphi_{\rm ex}(r_M)/c^2)B_M. \tag{I-79}$$

つまり、

$$(1+\varphi_{\rm ex}(r_1)/c^2)T_1=(1+\varphi_{\rm ex}(r_M)/c^2)T_M. \tag{I-80}$$

$T_2, T_3, \cdots$ についても同様だから、

$$(1+\varphi_{\rm ex}(r_i)/c^2)T_i=\text{一定 for all } i. \tag{I-81}$$

ゆえに、球の中心からの距離 r における温度を $T(r)$ としたとき、

$$\boxed{(1+\varphi_{\rm ex}(r)/c^2)T(r)=\text{一定（}r\text{ に依らない）}.} \tag{I-82}$$

が、弱重力近似の下で成り立つことが判る。

これを少し別の形に表してみよう。上の結果から、

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{d}{dr}\left[\left(1+\frac{\varphi_{\rm ex}(r)}{c^2}\right)T(r)\right] \\ &= \frac{g(r)}{c^2}T(r)+\left(1+\frac{\varphi_{\rm ex}(r)}{c^2}\right)\frac{dT}{dr}. \end{aligned} \tag{I-83}$$

ただし、$g(r)$ は球の中心からの距離 r における重力加速度である：

$$g(r)\equiv\frac{d\varphi_{\rm ex}(r)}{dr}. \tag{I-84}$$

これから $dT/dr = O(g/c^2)$ であるから、$O(g/c^2)$ までの項を残すと、

$$\frac{dT(r)}{dr} = -\frac{g(r)}{c^2} T(r) \tag{I-85}$$

を得る。これからただちに、式 (I-53) を得る。

化学ポテンシャルについては、式 (I-76) を N_1 で偏微分して、それが平衡状態ではゼロになることから、

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\frac{\partial \hat{S}}{\partial N_1}\right)_{U_1,U_2,\cdots,U_{M-1},N_2,\cdots,N_{M-1}} \\ &= -B_1\mu_1 + B_M(1-\varphi_{\rm ex}(r_M)/c^2)m(\varphi_{\rm ex}(r_M)-\varphi_{\rm ex}(r_1)) + B_M\mu_M \end{aligned} \tag{I-86}$$

ゆえに

$$B_1\mu_1 + B_M(1-\varphi_{\rm ex}(r_M)/c^2)m\varphi_{\rm ex}(r_1) = B_M\mu_M + B_M(1-\varphi_{\rm ex}(r_M)/c^2)m\varphi_{\rm ex}(r_M)$$

を得るが、左辺に (I-79) を代入すればきれいになる：

$$B_1\left[\mu_1 + (1-\varphi_{\rm ex}(r_1)/c^2)m\varphi_{\rm ex}(r_1)\right] = B_M\left[\mu_M + (1-\varphi_{\rm ex}(r_M)/c^2)m\varphi_{\rm ex}(r_M)\right] \tag{I-87}$$

μ_1, μ_M の関係を直接見たければ、左辺は $(1-\varphi_{\rm ex}(r_1)/c^2)$ をくくりだし、右辺は $(1-\varphi_{\rm ex}(r_M)/c^2)$ をくくりだしてやれば、

$$(1-\varphi_{\rm ex}(r_1)/c^2)B_1\left[(1+\varphi_{\rm ex}(r_1)/c^2)\mu_1 + m\varphi_{\rm ex}(r_1)\right] = (1-\varphi_{\rm ex}(r_M)/c^2)B_M\left[(1+\varphi_{\rm ex}(r_M)/c^2)\mu_M + m\varphi_{\rm ex}(r_M)\right]$$

となるので、(I-79) を用いて、

$$(1+\varphi_{\rm ex}(r_1)/c^2)\mu_1 + m\varphi_{\rm ex}(r_1) = (1+\varphi_{\rm ex}(r_M)/c^2)\mu_M + m\varphi_{\rm ex}(r_M) \tag{I-88}$$

つまり、

$$\begin{aligned} (1+\varphi_{\rm ex}(r_1)/c^2)\mu_1 - (1+\varphi_{\rm ex}(r_M)/c^2)\mu_M &= m(\varphi_{\rm ex}(r_M)-\varphi_{\rm ex}(r_1)) > 0 \\ &= \text{非相対論的なときの } \mu_1 - \mu_M \end{aligned} \tag{I-89}$$

$\mu_2, \mu_3, \cdots$ についても同様だから、式 (I-57) を得る。

I.8 まとめ

相対論的な I.7 節の結果の $c \to \infty$ 極限をとれば非相対論的な結果が再現されるから、I.7 節の結果をもとにして総まとめをする。

一般に、熱力学では、エネルギー U にどこまでを含めるかには、任意性がある。そして、U にどこまでを含めるかで、温度や化学ポテンシャルの値が変わりうる。その自明な例は、一粒子エネルギーの原点を変えたら（これは N に比例するような量を U に加えたことになる）、化学ポテンシャルの値がシフトすることである。

とくに、外場がある場合には、外場との相互作用エネルギー（ポテンシャルエネルギー）も U に含めた U' を採用する方が簡明になる。保存されるエネルギーは、U ではなくて U' だからだ。とくに、U' を採用した熱力学で定義された熱力学量 $T', \mu', \cdots$ は、平衡状態では位置に依らずに一定になる、という判りやすい結果が得られる。

しかし、$T', \mu', \cdots$ は、U を採用した熱力学で定義された熱力学量 $T, \mu, \cdots$ とは値が異なる。通常の議論で使われる $T, \mu, \cdots$ は、外場がないときに定義されたものなので、U を採用した熱力学で定義されている。そのため、$T', U', \cdots$ と $T, \mu, \cdots$ の関係を求めてやる必要がある。

そのとき、外場のポテンシャルが位置に依存するために、$T', \mu', \cdots$ と $T, \mu, \cdots$ の間の関係式が、やはり位置に依存してしまう。そのために、$T', \mu', \cdots$ とは違って、たとえ平衡状態でも、$T, \mu, \cdots$ は位置によって異なってしまう。

ただし、非相対論的な場合には、温度についてだけは、$T = T'$ となる。しかし、相対論的な場合には $T \neq T'$ であるから、これは、たまたまそうなっただけである（非相対論的な場合にはエネルギーと外場のポテンシャルが結合しないためにすぎない）。従って、たとえば熱力学の基本原理として温度の一様性を仮定する（かなり多くの教科書に見受けられる）流儀は、再考を要する。やはり、本書のように、エントロピー最大原理（要請 II）を基本原理にするしかない。

これは、ミクロに見てもそうあるべきで、エントロピー最大原理というのは、圧倒的多数の（マクロに）似たような状態が実現される、ということなので[10]、時空が歪もうが何しようが、変わらない基本原理である。それに比べたら、温度などの示強変数は、外場の影響とか基準の取り方でコロコロ変わってしまう量に過ぎない。そのためん、ちょっと重力の効果を入れただけで示強変数の平衡条件は変わってしまうのである。

[10]たとえば、執筆中の統計力学の原稿 http://as2.c.u-tokyo.ac.jp/lecture_note/SPbook.html/ を見よ。