（全体）https://home.hiroshima-u.ac.jp/atoda/Thermodynamics/ 2024/10/01, 2016/10/29

戸田昭彦(広島大学)

(参考11)カラテオドリの原理：熱力学第2法則の表現の一つ

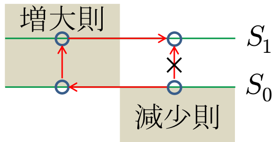
A. カラテオドリの原理

「与えられた系のどの状態にも，その状態からの断熱変化によっては，可逆・不可逆を問わず，到達できない任意の近傍の状態がある。」

エントロピー増大の原理と同様に，不可逆過程まで含めたとしても，断熱過程によっては，ある状態から全ての状態に至ることはできない，とする原理である。熱源との可逆・不可逆な熱接触による伝熱で(絶対零度を除く)全ての状態に至ることができることと対照的である。

カラテオドリの原理を認めると，後述の「可逆な断熱過程に関するカラテオドリの定理」から，状態量 S と T が $q_{\mathrm{r}} = T\mathrm{d}S$ により定義され，可逆な断熱過程($q_{\mathrm{r}} = 0$)で到達可能な状態は曲面 $S = C$ (一定)上に限られることが示される。

一方，不可逆な断熱過程では可逆な断熱過程とは異なる状態へと到達可能となるはずである。このとき，微小な不可逆的断熱過程により曲面 $S = C$ の両側(S が増加・減少する向き)への変化が可能であるとすると，断熱過程で任意の近傍に到達可能となってしまう。そこで，不可逆な断熱過程で可能な変化は，S が増加するか，減少するか，どちらか一方向のみとなる。(右図のように，部分的に増大則と減少則の領域が入り混じる場合にも，断熱過程で任意の近傍に到達可能となる。)



ここで更に，熱力学第0法則が前提とする安定な熱平衡状態へと向かう変化が保証されるためには，例えば物体2から物体1への伝熱($q_{\mathrm{r}} = T\mathrm{d}S > 0$)において，以下の関係が成り立つ必要がある。

$\Delta S_{\mathrm{total}} = q_{\mathrm{r}}/T_1 - q_{\mathrm{r}}/T_2 = q_{\mathrm{r}}(T_2 - T_1)/T_1 T_2$ であり，2つの物体を含む全体は断熱系なので，

S	$\Delta S_{\mathrm{total}}$	伝熱の向きは 2→1	安定な熱平衡へと向かう変化
増大則	正	T_2(高温) $\geq T_1$(低温)	放熱して降温，吸熱して昇温：熱容量 $= q_{\mathrm{r}}/\mathrm{d}T > 0$
減少則	負	T_2(低温) $\leq T_1$(高温)	放熱して昇温，吸熱して降温：熱容量 $= q_{\mathrm{r}}/\mathrm{d}T < 0$

すなわち，熱容量の正負(熱力学不等式)まで考慮すると，S 減少則を前提とする場合には温度が逆向き($T < 0$)に定義されていると考えることで，順方向温度における S 増大則と同じ物理的内容の法則がカラテオドリの原理により示されたと言える。逆に，断熱系における S 増大則が成り立てば，当然カラテオドリの原理も成り立つと言えるであろう。そこで，カラテオドリの原理と，(順方向温度と対となる)エントロピー増大則は等価であると結論できる。

以上より，カラテオドリの原理も熱力学第2法則の一つの表現となる。

（文献）A.B. Pippard "Elements of Classical Thermodynamics" Cambridge Univ. Press, 1957, Ch. 4（ISBN:0521091012）
H.A. Buchdahl, "The Concepts of Classical Thermodynamics" Cambridge Univ. Press, 1966, Ch. 4（ISBN:0521115191）
S.M. Blinder, in "Physical Chemistry: Thermodynamics" vol. 1, Academic Press Inc, 1971, Ch. 10（ISBN:0122456017）
原島鮮「熱力学，統計力学」培風館, 1978, 第 3 章（ASIN:B000J8MIXU）

B. 積分分母としての熱力学温度Tおよび状態量としてのエントロピーSの定義

B1．2変数x,yにより状態が指定され一様な平衡状態下にある系における準静的な断熱可逆過程は次式で表される。

$$q_{\mathrm{r}} = L_1(x,y)\,\mathrm{d}x + L_2(x,y)\,\mathrm{d}y = 0$$

∵ 例えば，熱力学第 1 法則より $q_{\mathrm{r}} = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V = 0$

以下に示されるように，このとき必ず積分分母Tと状態量Sが存在し，$\dfrac{q_{\mathrm{r}}}{T} = \mathrm{d}S$ と表される。

上式を変形して得られる常微分方程式 $\dfrac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} = -\dfrac{L_1(x,y)}{L_2(x,y)}$ は，以下の曲線状の一般解を必ずもつ。

一般解　$S(x,y) = C$ (一定)

「常微分方程式の解の一意性」定理により，曲線群$S(x,y) = C$ は互いに交わることがない。 定数Cの連続的な変化により，曲線群$S(x,y) = C$ で，(x,y)平面が密に埋め尽くされ，$S(x,y)$は，(x,y)平面上の任意の点で一意的な値を持つ状態量となり，全微分が$\mathrm{d}S = (\dfrac{\partial S}{\partial x})\mathrm{d}x + (\dfrac{\partial S}{\partial y})\mathrm{d}y$と表される。

$q_{\mathrm{r}} = T\mathrm{d}S$を満たす積分分母$T$ は以下のようにして決まる。

$$q_{\mathrm{r}} - T\mathrm{d}S = [L_1 - T(\frac{\partial S}{\partial x})]\mathrm{d}x + [L_2 - T(\frac{\partial S}{\partial y})]\mathrm{d}y = 0$$

まず，$\mathrm{d}x$の係数$L_1 - T(\dfrac{\partial S}{\partial x}) = 0$ を満たすように$T(x,y)$を決める。その結果，$[L_2 - T(\dfrac{\partial S}{\partial y})]\mathrm{d}y = 0$ が成り立てばよい。$S(x,y) = C$ の曲線上では$q_{\mathrm{r}} = \mathrm{d}S = 0$なので，この曲線上で$q_{\mathrm{r}} - T\mathrm{d}S = 0$の関係は必ず成り立っており，$\mathrm{d}y$をこの曲線上での変位と考えれば，$L_2 - T(\dfrac{\partial S}{\partial y}) = 0$も，全ての状態で自動的に満たされていることが確認できる。

例えば$q_{\mathrm{r}} = y\,\mathrm{d}x - x\,\mathrm{d}y$と対応する全微分$\mathrm{d}S = \dfrac{1}{x}\mathrm{d}x - \dfrac{1}{y}\mathrm{d}y$とでは以下のように$T = xy$であればよい。

$$q_{\mathrm{r}} - T\mathrm{d}S = (y\,\mathrm{d}x - x\,\mathrm{d}y) - T(\frac{1}{x}\mathrm{d}x - \frac{1}{y}\mathrm{d}y) = (y - \frac{T}{x})\mathrm{d}x + (x - \frac{T}{y})\mathrm{d}y = 0$$

以上により決められた積分分母をTとして，以下の表式が得られる。

$$\frac{q_{\mathrm{r}}}{T} = \frac{L_1}{T}\mathrm{d}x + \frac{L_2}{T}\mathrm{d}y = (\frac{\partial S}{\partial x})\mathrm{d}x + (\frac{\partial S}{\partial y})\mathrm{d}y = \mathrm{d}S$$

q_{r}をT で割ると全微分$\mathrm{d}S$となり，積分可能となるので，T は積分分母と呼ばれる。

以上の導出に（カラテオドリの原理を含む）熱力学的性質が一切用いられていないことからも明らかなように，2変数により状態が指定される場合には，$q_{\mathrm{r}}/T = \mathrm{d}S$ に限らず，$q_{\mathrm{r}} = L_1\mathrm{d}x + L_2\mathrm{d}y$と同様な形式で表される微小な変化には積分分母が必ず存在し，ある状態量の全微分によって表される。

B2．3つ以上の変数 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ により状態が指定され一様な平衡状態下にある系における準静的な断熱可逆過程は，次式で表される変化となる。

$$q_{\mathrm{r}} = L_1 \mathrm{d}x_1 + L_2 \mathrm{d}x_2 + \cdots + L_n \mathrm{d}x_n = 0$$

このとき，積分分母が必ず存在するという保証はない。（下記 C 参照）

カラテオドリの原理を認めると，準静的な断熱可逆過程 $q_{\mathrm{r}} = 0$ について，以下のカラテオドリの定理の前提条件が成り立ち，積分分母 T と状態量 S（$q/T = \mathrm{d}S$）の存在が示される。

カラテオドリの定理：

「$n(\geq 3)$ 次元空間内の任意の点 $\boldsymbol{x} = (x_{i=1\ldots n})$ について，この点から

$$q_{\mathrm{r}} = L_1 \mathrm{d}x_1 + L_2 \mathrm{d}x_2 + \cdots + L_n \mathrm{d}x_n = 0$$

で到達できない任意の近傍の点があるとき，q は積分分母をもつ。」

「到達できない任意の近傍の点がある」とき，容易に推察されるようにベクトル $\boldsymbol{L} = (L_{i=1\ldots n})$ と直交（$\boldsymbol{L}\mathrm{d}\boldsymbol{x} = 0$）する変位 $\mathrm{d}\boldsymbol{x} = (\mathrm{d}x_{i=1\ldots n})$ によって到達できる点は，ある曲面 $S(x_1, x_2, \cdots, x_n) = C$ (一定) 上に限られることが示される。（下記 D 参照）

更には，下記 C で定義される C_{ijk} がゼロとなることも示される。（下記 E 参照）

異なる定数 C をもつ曲面群 $S(x_1, x_2, \cdots, x_n) = C$ は互いに交わらず，これらの曲面群で空間が密に埋め尽くされるので，S は状態量となり，全微分が $\mathrm{d}S = \dfrac{\partial S}{\partial x_1}\mathrm{d}x_1 + \dfrac{\partial S}{\partial x_2}\mathrm{d}x_2 + \cdots + \dfrac{\partial S}{\partial x_n}\mathrm{d}x_n$ と表される。

$q_{\mathrm{r}} = T\mathrm{d}S$ を満たす積分分母 T は以下のようにして決まる。

$$q_{\mathrm{r}} - T\mathrm{d}S = [L_1 - T(\frac{\partial S}{\partial x_1})]\mathrm{d}x_1 + [L_2 - T(\frac{\partial S}{\partial x_2})]\mathrm{d}x_2 + \cdots + [L_n - T(\frac{\partial S}{\partial x_n})]\mathrm{d}x_n = 0$$

まず，$\mathrm{d}x_1$ の係数 $L_1 - T(\dfrac{\partial S}{\partial x}) = 0$ を満たすように T を決める。このとき以下の関係が成り立てばよい。

$$[L_2 - T(\frac{\partial S}{\partial x_2})]\mathrm{d}x_2 + \cdots + [L_n - T(\frac{\partial S}{\partial x_n})]\mathrm{d}x_n = 0$$

$S(x_1, x_2, \cdots, x_n) = C$ の曲面上では $q_{\mathrm{r}} = \mathrm{d}S = 0$ なので，この曲面上で $q_{\mathrm{r}} - T\mathrm{d}S = 0$ の関係は必ず成り立っており，$\mathrm{d}x_2, \cdots, \mathrm{d}x_n$ をこの曲面上での変位と考えれば，$n-1$ 個の各変位は $n-1$ 次元の（超）曲面である $S(x_1, x_2, \cdots, x_n) = C$ 上で独立にとることができ，$L_i - T(\partial S/\partial x_i) = 0$（$i = 2, \cdots, n$）も，全ての状態で自動的に満たされていることが確認できる。

例えば，$q_{\mathrm{r}} = yz\,\mathrm{d}x + z\,\mathrm{d}y + y\,\mathrm{d}z$ と，対応する全微分 $\mathrm{d}S = \mathrm{d}x + \dfrac{1}{y}\mathrm{d}y + \dfrac{1}{z}\mathrm{d}z$ とでは，以下のように $T = yz$ であればよい。

$$q_{\mathrm{r}} - T\mathrm{d}S = (yz\,\mathrm{d}x + z\,\mathrm{d}y + y\,\mathrm{d}z) - T(\mathrm{d}x + \frac{1}{y}\mathrm{d}y + \frac{1}{z}\mathrm{d}z) = (yz - T)\mathrm{d}x + (z - \frac{T}{y})\mathrm{d}y + (y - \frac{T}{z})\mathrm{d}z = 0$$

以上より決められた積分分母を T として，以下の表式が得られる。

$$\frac{q_{\mathrm{r}}}{T} = \frac{L_1}{T}\mathrm{d}x_1 + \frac{L_2}{T}\mathrm{d}x_2 + \cdots + \frac{L_n}{T}\mathrm{d}x_n = \frac{\partial S}{\partial x_1}\mathrm{d}x_1 + \frac{\partial S}{\partial x_2}\mathrm{d}x_2 + \cdots + \frac{\partial S}{\partial x_n}\mathrm{d}x_n = \mathrm{d}S$$

B3. 熱力学温度が積分分母となること，複合系のエントロピーが個々の和で表されることの確認

（文献）H.A. Buchdahl, "The Concepts of Classical Thermodynamics" Cambridge Univ. Press, 1966, Ch. 5

$\mathrm{d}S=0$であれば，Sの任意の関数$f(S)$により$d\Sigma=f(S)\mathrm{d}S=0$でもあるので，$q_{\mathrm{r}}=0$から決まる積分分母と状態量の取り方には$q_{\mathrm{r}}=T\mathrm{d}S=[T/f(S)]\mathrm{d}\Sigma$の任意性がある。例えば，

$$q_{\mathrm{r}}=y\,\mathrm{d}x-x\,\mathrm{d}y=(y^2)(\frac{1}{y}\mathrm{d}x-\frac{x}{y^2}\mathrm{d}y)=(xy)(\frac{1}{x}\mathrm{d}x-\frac{1}{y}\mathrm{d}y)$$

なので，$T=y^2, S=x/y$ あるいは $T'=xy, S'=\ln(x/y)$ とできる。

熱平衡下にある2物体間の準静的で可逆な伝熱では，第0法則から両物体は共通温度tにある。このとき，一般形$q_{\mathrm{r}}=\lambda\mathrm{d}\sigma=[\lambda/g(\sigma)]\mathrm{d}S$（ただし，$\mathrm{d}S=g(\sigma)\mathrm{d}\sigma$）について，伝熱量の関係$q_{\mathrm{r}1}=-q_{\mathrm{r}2}$から$\lambda_1\mathrm{d}\sigma_1=-\lambda_2\mathrm{d}\sigma_2$の関係式が得られる。そこで，例えば変数の組$(t,\sigma_1,x_1),(t,\sigma_2,x_2)$で状態が特定される各系について，改めて$\sigma_1$を変数$\sigma_2,t,x_1$の関数$\sigma_1(\sigma_2,t,x_1)$として見たときの全微分の一般形と並記すると以下のように表される。

$$\mathrm{d}\sigma_1=-(\frac{\lambda_2}{\lambda_1})\mathrm{d}\sigma_2=(\frac{\partial\sigma_1}{\partial\sigma_2})\mathrm{d}\sigma_2+(\frac{\partial\sigma_1}{\partial t})\mathrm{d}t+(\frac{\partial\sigma_1}{\partial x_1})\mathrm{d}x_1$$

この関係は，例えば$\dfrac{\partial\sigma_1}{\partial t}=0$即ち$\dfrac{\partial}{\partial t}(\dfrac{\lambda_2}{\lambda_1})=\dfrac{\partial}{\partial t}(\dfrac{\partial\sigma_1}{\partial\sigma_2})=\dfrac{\partial}{\partial\sigma_2}(\dfrac{\partial\sigma_1}{\partial t})=0$から，係数$\dfrac{\lambda_2}{\lambda_1}$が温度$t$や$x_1$に依らず，$\sigma_1$は$\sigma_2$のみの関数$\sigma_1(\sigma_2)$となることを意味する。ここで$\lambda_1$自体は$x_1$の関数であったとすると，$\lambda_2$は当然$x_1$には依らないはずなので，$\lambda_2/\lambda_1$が必ず$x_1$の関数となり上の結果と矛盾する。逆も同様であり，$\lambda_i$は$x_i$の関数にはなり得ない。一方，$\lambda_i$が$t$にも依らず$\lambda_i(\sigma_i)$であるとすると，伝熱量$q$自体が，ある状態量$\Sigma$の全微分（変化分）として，$q_{\mathrm{r}}=\lambda(\sigma)\mathrm{d}\sigma=\mathrm{d}\Sigma$のように表されることになり，仕事と熱とが互いに変換可能なエネルギー移動の様式であるとする第1法則と矛盾する。そこで，λ_iはtとσ_iの関数となり，共通の指標$T(t)$によって$\lambda_i=T(t)g(\sigma_i)$（$i=1,2$）と表されていることになる。すなわち，熱力学的な系であれば，必ず$q_{\mathrm{r}}=\lambda\mathrm{d}\sigma=[\lambda/g(\sigma)][g(\sigma)\mathrm{d}\sigma]=T\mathrm{d}S$のように表され，熱力学温度$T$を積分分母にすることができる。

共通の熱力学温度Tの下で互いに熱接触している2物体の結合系自体も一様な温度下にある一つの系と見做せ，$q_{\mathrm{r}}=T\mathrm{d}S$の関係は単一系と同様に成り立つ。そこで，伝熱量の関係$q_{\mathrm{r}0}=q_{\mathrm{r}1}+q_{\mathrm{r}2}$から$\mathrm{d}S_0=\mathrm{d}(S_1+S_2)$となり，結合系のエントロピーが$S_0=S_1+S_2$と表されることも確認できる。

温度の異なる2物体の複合系でも，各々のエントロピーを$q_{\mathrm{r}i}=T_i\mathrm{d}S_i$（$i=1,2$）により定義した上で，系全体のエントロピーを$S_0=S_1+S_2$とすれば，準静的で可逆な断熱変化は$\Delta S_0=0$で表される曲面上に限られ，単一系や結合系と同様にカラテオドリの原理の適用対象となる。実際，各々が独立な断熱可逆変化（$\Delta S_1=\Delta S_2=0$）を行う複合系であれば当然$\Delta S_0=0$となる。また，全体としては断熱下にある2物体相互間の伝熱は，温度差があれば第0法則から熱平衡にない伝熱として不可逆となり，上記のような共通温度下の相互伝熱に限り可逆となり$q_{\mathrm{r}0}=q_{\mathrm{r}1}+q_{\mathrm{r}2}=0$から$\mathrm{d}S_0=0$すなわち$\Delta S_0=0$となる。

以上のように，結合系，複合系でも全ての状態が可逆断熱過程で一定に保たれるエントロピーにより指標づけられており，カラテオドリの原理に基づけば，不可逆断熱変化はエントロピーが増大する向きとなることが結論できる。

またこのとき，2つの熱源との伝熱と仕事を行う可逆サイクルについて，高温熱源，低温熱源との可逆等温伝熱時および途中の可逆断熱変化の際の熱源を含む系全体のエントロピー変化は各々ゼロなので，1サイクル後にも全系のエントロピーは変化しない。すなわち，2つの熱源のみに残るエントロピー変化の和はゼロとなり，故に$Q_1/T_1 - Q_2/T_2 = 0$の関係（可逆サイクルに関するカルノーの定理により成り立つ関係）や，同様なクラウジウスの定理の関係（$\Sigma Q_i/T_i = 0$）が確認できる。

なお，$S_0 = S_1 + S_2$はクラウジウスの定理から結論された関係と同じであり，不可逆過程についても，高温⇒低温の伝熱，摩擦熱の発生や自由膨張など，何れの場合でも，全体を断熱系としたときのエントロピー増大$\Delta S_0 > 0$が生じる変化となる。

C. フロベニウスの積分可能性定理

$q_{\mathrm{r}} = L_1 \mathrm{d}x_1 + L_2 \mathrm{d}x_2 + \cdots + L_n \mathrm{d}x_n = 0$ について，積分分母が存在する必要十分条件は以下の通り。

任意の３つのi,j,kの組について，$C_{ijk} \equiv (\dfrac{\partial L_j}{\partial x_i} - \dfrac{\partial L_i}{\partial x_j})L_k + (\dfrac{\partial L_k}{\partial x_j} - \dfrac{\partial L_j}{\partial x_k})L_i + (\dfrac{\partial L_i}{\partial x_k} - \dfrac{\partial L_k}{\partial x_i})L_j = 0$

十分条件であることは下記 E を参照。
必要条件であることは以下のように簡単に示せる。

（文献）スミルノフ：高等数学教程 第 II 巻 第3章（ISBN:4320010175）

先ず積分分母$\dfrac{1}{\mu}$が存在するとき，$\dfrac{\partial}{\partial x_i}(\mu L_j) = \dfrac{\partial}{\partial x_j}(\mu L_i)$の関係が成り立つ。展開すると，

$$(\frac{\partial L_j}{\partial x_i} - \frac{\partial L_i}{\partial x_j})\mu = \frac{\partial \mu}{\partial x_j}L_i - \frac{\partial \mu}{\partial x_i}L_j \quad \Rightarrow \quad \text{任意の３つの} i,j,k \text{で，} \begin{cases} (\dfrac{\partial L_j}{\partial x_i} - \dfrac{\partial L_i}{\partial x_j})\mu = \dfrac{\partial \mu}{\partial x_j}L_i - \dfrac{\partial \mu}{\partial x_i}L_j \\ (\dfrac{\partial L_k}{\partial x_j} - \dfrac{\partial L_j}{\partial x_k})\mu = \dfrac{\partial \mu}{\partial x_k}L_j - \dfrac{\partial \mu}{\partial x_j}L_k \\ (\dfrac{\partial L_i}{\partial x_k} - \dfrac{\partial L_k}{\partial x_i})\mu = \dfrac{\partial \mu}{\partial x_i}L_k - \dfrac{\partial \mu}{\partial x_k}L_i \end{cases}$$

右上の３つの等式の辺々に，それぞれL_k, L_i, L_jを掛けて足しあわせると，
μに依らない$L_{i=1\ldots n}$の関係式$C_{ijk} = 0$が以下のように得られる。

$$\begin{aligned} C_{ijk}\,\mu &= [(\frac{\partial L_j}{\partial x_i} - \frac{\partial L_i}{\partial x_j})L_k + (\frac{\partial L_k}{\partial x_j} - \frac{\partial L_j}{\partial x_k})L_i + (\frac{\partial L_i}{\partial x_k} - \frac{\partial L_k}{\partial x_i})L_j]\,\mu \\ &= (\frac{\partial \mu}{\partial x_j}L_i - \frac{\partial \mu}{\partial x_i}L_j)L_k + (\frac{\partial \mu}{\partial x_k}L_j - \frac{\partial \mu}{\partial x_j}L_k)L_i + (\frac{\partial \mu}{\partial x_i}L_k - \frac{\partial \mu}{\partial x_k}L_i)L_j = 0 \end{aligned}$$

3変数での例

フロベニウスの積分可能性定理より，積分分母が存在する必要十分条件は，3変数の場合，ベクトル$\boldsymbol{R} = (L, M, N)$ に関する以下の関係式として表される。

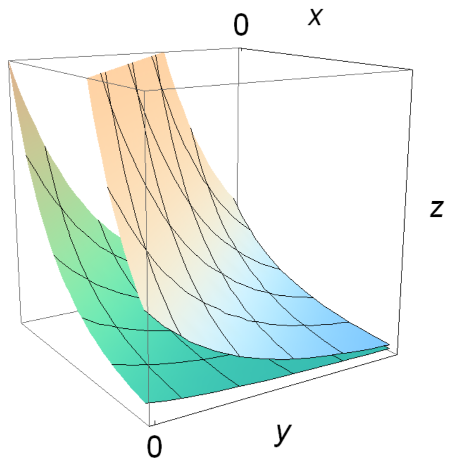
$$\boldsymbol{R} \cdot \mathrm{curl}\,\boldsymbol{R} = L(\frac{\partial N}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial z}) + M(\frac{\partial L}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial x}) + N(\frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial y}) = 0$$

例1）積分分母が存在する例　$q_{\mathrm{r}} = z\,\mathrm{d}x + z\,\mathrm{d}y + \mathrm{d}z = 0$

$\boldsymbol{R} = (z, z, 1)$ であり，以下のように積分分母が存在する。

$$\boldsymbol{R}\cdot\mathrm{curl}\,\boldsymbol{R} = z\left(\frac{\partial 1}{\partial y} - \frac{\partial z}{\partial z}\right) + z\left(\frac{\partial z}{\partial z} - \frac{\partial 1}{\partial x}\right) + 1\left(\frac{\partial z}{\partial x} - \frac{\partial z}{\partial y}\right) = 0$$

積分分母は $z(\neq 0)$，$\mathrm{d}f = \dfrac{q_{\mathrm{r}}}{z} = \mathrm{d}x + \mathrm{d}y + \dfrac{1}{z}\mathrm{d}z$ は全微分可能であり，$f = x + y + \ln z$と書ける。



右図のように，$q_{\mathrm{r}} = 0$ を保ったまま到達できる状態は，$x + y + \ln z = C$ の曲面上に限られており，(x, y, z) 空間は，Cの変化により，これらの曲面群で密に埋められている。
これらの曲面群は互いに交わることはなく，繋がることもない。

例2）積分分母が存在しない例　$q_{\mathrm{r}} = z\,\mathrm{d}x + \mathrm{d}y + \mathrm{d}z = 0$

$\boldsymbol{R} = (z, 1, 1)$ であり，以下のように積分分母は存在しない。

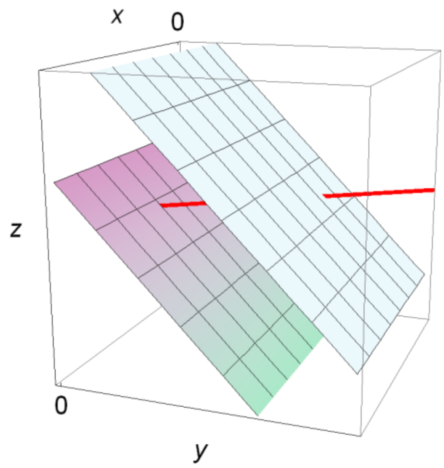
$$\boldsymbol{R}\cdot\mathrm{curl}\,\boldsymbol{R} = z\left(\frac{\partial 1}{\partial y} - \frac{\partial 1}{\partial z}\right) + 1\left(\frac{\partial z}{\partial z} - \frac{\partial 1}{\partial x}\right) + 1\left(\frac{\partial 1}{\partial x} - \frac{\partial z}{\partial y}\right) = 1$$

このとき，$q_{\mathrm{r}} = 0$ を保ったまま到達できる状態は，

1. $(0, C, 0) \xrightarrow[\substack{dy=0\\ z=0}]{} (\forall x, C, 0) \xrightarrow[\substack{dx=0\\ d(y+z)=0}]{} (\forall x, y + z = C)$　$y + z = C$ の平面
2. $\mathrm{d}z = 0$, $z_0\mathrm{d}x + \mathrm{d}y = 0 \to y = -z_0 x + C'$　平面$z = z_0$ 上の直線
3. 平面 $y + z = C$ と，平面$z = z_0$ 上の直線$y = -z_0 x + C'$（C'は任意）は必ず交わる。

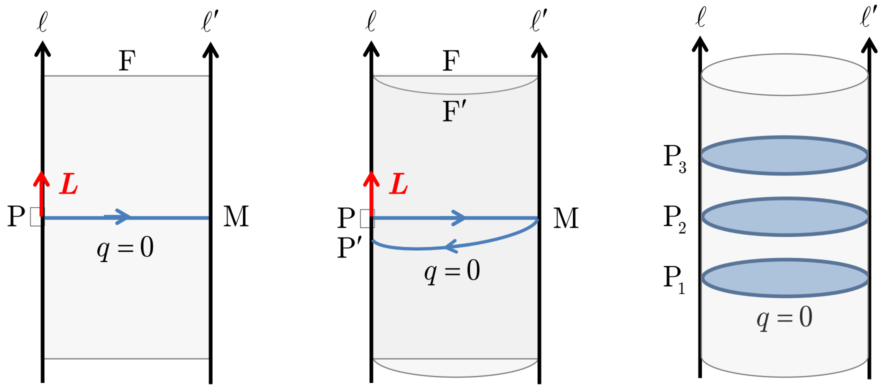
$\therefore$　この平面と直線上の移動で，任意の状態に到達できる。（下図）

例えば，$(X, Y, Z) \xrightarrow[Y''-Y=-Z(X''-X)]{} \left(X - \dfrac{Y'' - Y}{Z}, Y'', Z\right) \xrightarrow[Y'+Z'=Y''+Z]{} (X', Y', Z')$



D. **カラテオドリの定理**の補足：「$q_{\mathrm{r}} = \boldsymbol{L}\mathrm{d}\boldsymbol{x} = 0$では到達できない任意の近傍の点があるとき」，到達できる状態は，ある曲面上に限られることの証明

空間内のある点Pにおけるベクトル$\boldsymbol{L}$の向きに直線ℓをとり，この直線を含む平面Fをつくる。平面上は2自由度なので，Pから$\boldsymbol{L}\mathrm{d}\boldsymbol{x} = 0$を満足しながら変位すると，前記B１の場合と同様に，ある一本の曲線上を辿り，別な点Mに至る。点Mを通る直線をℓ'とする。（下左図参照）。



次に，上中図のように，両端ℓ, ℓ'を固定したまま平面Fを手前側に微小変形することで，新たな曲面F′をつくる。Mから始まる曲面F′上の$q_{\mathrm{r}} = 0$の変位により直線ℓ上に達するとき，達した点がP′(≠P)であったとする。このとき2点P－P′を結ぶベクトルを$\Delta\boldsymbol{x}_{\mathrm{PP'}}$とすると，点Pから$\boldsymbol{L}\Delta\boldsymbol{x}_{\mathrm{PP'}} \neq 0$となる点P′に，曲面F－F′上の$q_{\mathrm{r}} = 0$の経路P→M→P′で達することが可能となる。また，平面Fの微小変形を前後へと行い，その量を調節すれば，点P′は直線ℓ上で連続的に上下に移動するであろう。（移動が一方向のみのとき，経路を逆向きに捉えると矛盾が生じる。）そこで，$\boldsymbol{L}\Delta\boldsymbol{x}' = 0$を満たす任意の変位$\Delta\boldsymbol{x}'$を加えることで，点Pから$\Delta\boldsymbol{x}'' = \Delta\boldsymbol{x}_{\mathrm{PP'}} + \Delta\boldsymbol{x}'$だけ離れた任意の近傍の点に$q_{\mathrm{r}} = 0$で達することができてしまう。すなわち本来$\boldsymbol{L}\Delta\boldsymbol{x}_{\mathrm{PP'}} = 0$であるべきであり，直線$\ell$上で点P′はPと一致する。このようにして$q_{\mathrm{r}} = 0$の変位により曲面F－F′上のP－M－Pの閉じた経路を構成できる。

さらに平面Fを前後に連続変形させることにより，上右図のように，閉じた経路のつくる曲面として互いに交わることのない曲面群P_iが得られる。

以上の議論では3変数で状態が指定される3次元空間を想定した。2自由度曲面F, F′に関する同様な状況は4次元以上の空間内（4変数以上）でも成り立つであろう。そこで，4変数以上の場合も含めて，変数$x_1, x_2, \cdots, x_n$により状態が指定できるとき，この(超)曲面群を$S(x_1, x_2, \cdots, x_n) = C$と表せば，準静的断熱可逆過程で到達できる状態は，この曲面上のみに限られる。Sは状態量となる。

なお，$q_{\mathrm{r}} = \boldsymbol{L}\mathrm{d}\boldsymbol{x} = 0$による状態間変化は逆行可能でもあり，曲面上の各状態は互いに到達できる。

（文献）S.M. Blinder, in "Physical Chemistry: Thermodynamics" vol. 1, Ed. W. Jost, Academic Press Inc, 1971, Ch. 10（ISBN:0122456017）

原島鮮「熱力学，統計力学」培風館, 1978, 第3章（ASIN:B000J8MIXU）

補）U軸方向の変化に着目することで，以下が成り立つ。

1．第1法則が$\mathrm{d}U = q_\mathrm{r} - p\mathrm{d}V + Y\mathrm{d}Z$と表され，系の状態が$(V, Z, U)$で指定されるとき，$q_\mathrm{r} = p\mathrm{d}V - Y\mathrm{d}Z + \mathrm{d}U = \boldsymbol{L}\mathrm{d}\boldsymbol{x}$について，$\boldsymbol{L} = (p, -Y, 1)$と，$U$軸方向の変位$\mathrm{d}\boldsymbol{U} = (0, 0, \mathrm{d}U)$との内積は，$\boldsymbol{L}\mathrm{d}\boldsymbol{U} = \mathrm{d}U \neq 0$なので，可逆断熱操作$q_\mathrm{r} = \boldsymbol{L}\mathrm{d}\boldsymbol{x} = 0$を表す変位$\mathrm{d}\boldsymbol{x} = (\mathrm{d}V, \mathrm{d}Z, \mathrm{d}U)$は，$U$軸方向$\mathrm{d}\boldsymbol{U}$とは決して平行にはならない。そこで，$U$軸を直線$\ell$の向きとしても前項の証明はそのまま成立する。

（文献）M.W. Zemansky, *Amer. J. Phys.* **34** (1966) 914.

2．上記1の下，点Pからの可逆断熱操作$q_\mathrm{r} = \boldsymbol{L}\mathrm{d}\boldsymbol{x} = 0$では到達できない$U$軸に沿った向きにある点P′についても，外部からの可逆な伝熱操作$q_\mathrm{r} = \mathrm{d}U \neq 0$により到ることができる。このとき，前項証明における経路PMP′Pは，伝熱と仕事を行う可逆サイクルとなる。このうち，加熱により外へ仕事を行う向きのサイクルはトムソンの原理に反することになるので，このような可逆サイクルは実際には実現不可能であり，P′はPと必ず一致する。すなわち，トムソンの原理を前提とすることでも，カラテオドリの定理と同じ結論が得られる。「トムソンの原理」→「カラテオドリの原理」の証明が対偶により示せることを意味する。

（文献）J.G. Kirkwood, I. Oppenheim, "Chemical Thermodynamics", McGraw-Hill, 1961, CH. 4.

3．U軸の正方向の変化（$\mathrm{d}U > 0, \mathrm{d}V = \mathrm{d}Z = 0$）を外部からの可逆な加熱$q_\mathrm{r} = T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U > 0$によって辿るとき，エントロピーは必ず増大する。すなわち，エントロピーは少なくともU軸方向には単調に変化する。一方で，状態の張る空間は可逆断熱過程で到達できる(超)曲面群$S(\boldsymbol{x}) = C$で埋め尽くされている。そこで，可逆過程により到ることができ，エントロピーの値を付すことのできる任意の2つの状態間変化について，途中の経路も含めて，エントロピーが減少することのない経路が存在し，少なくとも一方向の状態変化については（可逆あるいは不可逆な）断熱変化によって実行可能となる。

（参考）C.J. Adkins, "Equilibrium Thermodynamics", Cambridge University Press, 1983, CH. 6.

E. カラテオドリの定理の別証とフロベニウスの積分可能性定理の十分条件の証明

（文献）H.A. Buchdahl, "The Concepts of Classical Thermodynamics" Cambridge Univ. Press, 1966, Ch. 4

（ISBN:0521115191）

$n(\geq 3)$ 次元空間 $\boldsymbol{x}=(x_{i=1\ldots n})$ 内の $q_\mathrm{r}=\sum_{i=1}^{n} L_i \mathrm{d}x_i=\boldsymbol{L}\mathrm{d}\boldsymbol{x}=0$ で表される変位を考える。これは，許された変位ベクトル $\mathrm{d}\boldsymbol{x}=(\mathrm{d}x_{i=1\ldots n})$ がベクトル $\boldsymbol{L}=(L_{i=1\ldots n})$ と直交することを意味する。

上式を満たした曲線上を辿る変化により，点 $\mathrm{P_A}$ から $\mathrm{P_B}$ へと変位したとする。媒介変数 u を用いて，微分方程式 $\boldsymbol{L}(\mathrm{d}\boldsymbol{x}/\mathrm{d}u)=0$ として表したときの点 $\mathrm{P_A}$，$\mathrm{P_B}$ を通る解曲線 Σ を $\boldsymbol{x}=\boldsymbol{f}(u)$ とする。すなわち，$\boldsymbol{L}\dot{\boldsymbol{f}}=\sum_i L_i \dot{f}_i=0$ であり，$u=u_\mathrm{A}$ で点 $\mathrm{P_A}$（$\boldsymbol{x}=\boldsymbol{f}(u_\mathrm{A})$），$u_\mathrm{B}$ で点 $\mathrm{P_B}$（$\boldsymbol{x}=\boldsymbol{f}(u_\mathrm{B})$）を通る。点 $\mathrm{P_A}$ を通るもう一つの解曲線 Σ' を $\boldsymbol{x}'=\boldsymbol{f}(u)+\varepsilon\,\boldsymbol{g}(u)$ とする。曲線 Σ' は u_B で点 $\mathrm{P'_B}$（$\boldsymbol{x}'=\boldsymbol{f}(u_\mathrm{B})+\varepsilon\,\boldsymbol{g}(u_\mathrm{B})$）を通り，点 $\mathrm{P_A}$ では $\boldsymbol{x}=\boldsymbol{f}(u_\mathrm{A})+\varepsilon\,\boldsymbol{g}(u_\mathrm{A})=\boldsymbol{f}(u_\mathrm{A})$ なので $\boldsymbol{g}(u_\mathrm{A})=0$ である。

また，経路 Σ' 上での $\boldsymbol{L}'\dot{\boldsymbol{x}}'$ について，$\varepsilon\ll 1$ として，1 次の項までの展開をとると，

$$0=\boldsymbol{L}'\dot{\boldsymbol{x}}'=[\boldsymbol{L}+\varepsilon\sum\frac{\partial\boldsymbol{L}}{\partial x_j}g_j](\dot{\boldsymbol{f}}+\varepsilon\dot{\boldsymbol{g}})\simeq\boldsymbol{L}\dot{\boldsymbol{f}}+\varepsilon\boldsymbol{L}\dot{\boldsymbol{g}}+\varepsilon\dot{\boldsymbol{f}}\sum\frac{\partial\boldsymbol{L}}{\partial x_j}g_j=\varepsilon[\boldsymbol{L}\dot{\boldsymbol{g}}+\dot{\boldsymbol{f}}\sum\frac{\partial\boldsymbol{L}}{\partial x_j}g_j]$$

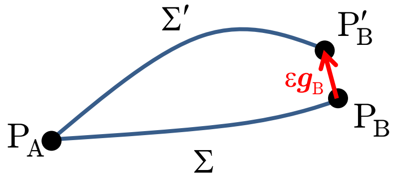
$$\rightarrow\quad \boldsymbol{L}\dot{\boldsymbol{g}}=\sum_i L_i\dot{g}_i=-\sum_i\sum_j\frac{\partial L_i}{\partial x_j}\dot{f}_i\,g_j$$

の関係が $\boldsymbol{g}=(g_{i=1\ldots n})$ にあることがわかる。

一方で下記の理由により，$q_\mathrm{r}=\boldsymbol{L}\mathrm{d}\boldsymbol{x}=0$ により辿り着けない任意の近傍の点が存在することは，$\boldsymbol{L}(u_\mathrm{B})\boldsymbol{g}(u_\mathrm{B})=0$ を意味する。

$\because$ $\boldsymbol{L}(u_\mathrm{B})\boldsymbol{g}(u_\mathrm{B})\neq 0$ のとき，$\boldsymbol{g}(u_\mathrm{B})$ は $\boldsymbol{L}(u_\mathrm{B})$ に平行な成分 $\boldsymbol{g}_{\parallel}(u_\mathrm{B})$ 含む。$\boldsymbol{L}\boldsymbol{g}_{\perp}=0$ なので，垂直な成分 $\boldsymbol{g}_{\perp}(u_\mathrm{B})$ は任意にとれる。そこで ε を調整することで，点 $\mathrm{P_B}$ の任意の近傍に点 $\mathrm{P'_B}$ を置くことができてしまう。すなわち，解曲線 Σ と Σ' を辿ることで，点 $\mathrm{P_B}$ から任意の近傍の点 $\mathrm{P'_B}$ に到達できることになる。

以下では，$\boldsymbol{L}\boldsymbol{g}=0$ となる条件を求める。



Σ'： $\boldsymbol{x}'=\boldsymbol{f}(u)+\varepsilon\,\boldsymbol{g}(u)$

Σ： $\boldsymbol{x}=\boldsymbol{f}(u)$

$L_1\dot{\mu}=-\mu\sum_j(\frac{\partial L_1}{\partial x_j}-\frac{\partial L_j}{\partial x_1})\dot{f}_j$ により，新たな関数 μ を定義する。ただし，$\dot{\mu}=\sum_j\frac{\partial\mu}{\partial x_j}\dot{f}_j$ である。

補）$$\sum_j(\frac{\partial\mu L_1}{\partial x_j}-\frac{\partial\mu L_j}{\partial x_1})\dot{f}_j=\sum_j\mu(\frac{\partial L_1}{\partial x_j}-\frac{\partial L_j}{\partial x_1})\dot{f}_j+\sum_j\frac{\partial\mu}{\partial x_j}L_1\dot{f}_j-\sum_j\frac{\partial\mu}{\partial x_1}L_j\dot{f}_j$$

$$=-L_1\dot{\mu}+L_1\sum_j\frac{\partial\mu}{\partial x_j}\dot{f}_j-\frac{\partial\mu}{\partial x_1}\sum_j L_j\dot{f}_j=0\qquad\because\sum_j L_j\dot{f}_j=0$$

の関係があるので，μ の定義は，q_r が $1/\mu$ を積分分母として $\mu L_i=(\partial S/\partial x_i)$ のように全微分可能となりうることを含意している。このとき，下記 $\mu\boldsymbol{L}\boldsymbol{g}$ は $\varepsilon(\mu\boldsymbol{L}\boldsymbol{g})=\begin{cases}\mu\boldsymbol{L}(\boldsymbol{f}+\varepsilon\boldsymbol{g}-\boldsymbol{f})=\mu\boldsymbol{L}\Delta\boldsymbol{x}_{u_\mathrm{B}}\\(\mathrm{grad}\,S)\,\varepsilon\boldsymbol{g}=\Delta S_{u_\mathrm{B}}\end{cases}$ の意味をもち，$\mu q_\mathrm{r}=\mu\boldsymbol{L}\mathrm{d}\boldsymbol{x}$ が積分可能となり，$\varepsilon\mu\boldsymbol{L}\boldsymbol{g}$ は $\mathrm{P_B}-\mathrm{P'_B}$ 間の ΔS に相当する。

この関数 μ により，

$$\frac{\mathrm{d}(\sum_i \mu L_i g_i)}{\mathrm{d}u} = \sum_i (\dot{\mu} L_i g_i + \mu \dot{L}_i g_i + \mu L_i \dot{g}_i)$$

$$= \mu[-\sum_i \frac{1}{L_1}\sum_j (\frac{\partial L_1}{\partial x_j} - \frac{\partial L_j}{\partial x_1})\dot{f}_j L_i g_i + \sum_i (\sum_j \frac{\partial L_i}{\partial x_j}\dot{f}_j) g_i - \sum_i \sum_j \frac{\partial L_i}{\partial x_j}\dot{f}_i\, g_j]$$

$$= -\frac{\mu}{L_1}\sum_i \sum_j [(\frac{\partial L_1}{\partial x_i} - \frac{\partial L_i}{\partial x_1})L_j + (\frac{\partial L_i}{\partial x_j} - \frac{\partial L_j}{\partial x_i})L_1]\dot{f}_i g_j$$

$C^0_{ijk} \equiv (\frac{\partial L_k}{\partial x_i} - \frac{\partial L_i}{\partial x_k})L_j + (\frac{\partial L_i}{\partial x_j} - \frac{\partial L_j}{\partial x_i})L_k + F(L_j, L_k)\, L_i$ と定義する（$F(L_j, L_k)$ は任意の関数）。

$\sum_i L_i \dot{f}_i = 0$ なので，　$\frac{\mathrm{d}(\mu \boldsymbol{L}\boldsymbol{g})}{\mathrm{d}u} = \frac{\mathrm{d}(\sum_i \mu L_i g_i)}{\mathrm{d}u} = -\frac{\mu}{L_1}\sum_i \sum_j C^0_{ij1}\dot{f}_i g_j$

積分すると，　$\mu \boldsymbol{L}(u_\mathrm{B})\boldsymbol{g}(u_\mathrm{B}) - \mu \boldsymbol{L}(u_\mathrm{A})\boldsymbol{g}(u_\mathrm{A}) = -\int_{u_\mathrm{A}}^{u_\mathrm{B}} \frac{\mu}{L_1}\sum_i \sum_j C^0_{ij1}\dot{f}_i g_j du$

$\boldsymbol{g}(u_\mathrm{A}) = 0$ であり，　$\mu \boldsymbol{L}(u_\mathrm{B})\boldsymbol{g}(u_\mathrm{B}) = -\int_{u_\mathrm{A}}^{u_\mathrm{B}} \frac{\mu}{L_1}\sum_i (\sum_j C^0_{ij1} g_j)\dot{f}_i\, du$

任意の経路 $\boldsymbol{x} = \boldsymbol{f}(u)$ で $\boldsymbol{L}(u_\mathrm{B})\boldsymbol{g}(u_\mathrm{B}) = 0$ となるためには，$\sum_i L_i \dot{f}_i = 0$ なので $\sum_j C^0_{ij1} g_j = kL_i$ あるいは $\forall i, j$ で $C^0_{ij1} = 0$ であればよい。しかし，$\boldsymbol{g} \perp \boldsymbol{L}$ である全ての向きの $\boldsymbol{g}$ について，一定の C^0_{ij1} による回転で，同様に $(\sum_j C^0_{ij1} g_j)$ を $\boldsymbol{L} = (L_i)$ に平行にすることはできない。
すなわち，$\forall i, j$ で $C^0_{ij1} = 0$ となるはずである。

さらに，$C_{ijk} \begin{cases} = (\frac{\partial L_k}{\partial x_i} - \frac{\partial L_i}{\partial x_k})L_j + (\frac{\partial L_i}{\partial x_j} - \frac{\partial L_j}{\partial x_i})L_k + (\frac{\partial L_j}{\partial x_k} - \frac{\partial L_k}{\partial x_j})L_i & \text{とすれば，} \\ = (a_{ki} - a_{ik})L_j + (a_{ij} - a_{ji})L_k + (a_{jk} - a_{kj})L_i & \text{の形式となり，} \end{cases}$

$$[(a_{ki} - a_{ik})L_j + (a_{ij} - a_{ji})L_k + (a_{jk} - a_{kj})L_i]L_1 \; - [(a_{1j} - a_{j1})L_k + (a_{jk} - a_{kj})L_1 + (a_{k1} - a_{1k})L_j]L_i$$
$$- [(a_{1k} - a_{k1})L_i + (a_{ki} - a_{ik})L_1 + (a_{i1} - a_{1i})L_k]L_j \; + [(a_{1j} - a_{j1})L_i + (a_{ji} - a_{ij})L_1 + (a_{i1} - a_{1i})L_j]L_k = 0$$

なので $C_{ijk}L_1 = C_{jk1}L_i + C_{ki1}L_j - C_{ji1}L_k$ の関係が成り立ち，任意の i, j, k について $C_{ijk} = 0$ となる。

以上より，$n(\geq 3)$ 次元空間内のどの点にも $q_\mathrm{r} = \boldsymbol{L}\mathrm{d}\boldsymbol{x} = 0$ で辿り着けない任意の近傍の点が存在するとき，全ての点で任意の i, j, k について $C_{ijk} = 0$ となることが示された。
以下では，$C_{ijk} = 0$ のとき，積分分母（$1/\mu$）が存在すること（Frobenius の積分可能性定理の十分条件）を示す。（$C_{ijk} = 0$ が積分分母をもつ必要条件であることは上記 C 参照）

まず，$\boldsymbol{x}=\boldsymbol{f}(u)$ が $q_{\mathrm{r}}=\boldsymbol{L}\mathrm{d}\boldsymbol{x}=0$ の解曲線であることから $\sum_j L_j\dot{f}_j=0$ の関係が成り立ち，$\dot{\mu}$ については $\dot{\mu}=\sum_j \frac{\partial\mu}{\partial x_j}\dot{f}_j$ なので，

全ての点で任意の i,j,k について $C_{ijk}=0$ のとき，関数 μ について，以下の関係が確認できる。

まず，$C_{ji1}=(\frac{\partial L_1}{\partial x_j}-\frac{\partial L_j}{\partial x_1})L_i+(\frac{\partial L_j}{\partial x_i}-\frac{\partial L_i}{\partial x_j})L_1+(\frac{\partial L_i}{\partial x_1}-\frac{\partial L_1}{\partial x_i})L_j=0$ より，

$$\frac{\dot{\mu}}{\mu}=-\sum_j\frac{1}{L_1}(\frac{\partial L_1}{\partial x_j}-\frac{\partial L_j}{\partial x_1})\dot{f}_j=-\sum_j[(\frac{\partial L_i}{\partial x_j}-\frac{\partial L_j}{\partial x_i})\frac{1}{L_i}+(\frac{\partial L_1}{\partial x_i}-\frac{\partial L_i}{\partial x_1})\frac{L_j}{L_1L_i}]\dot{f}_j$$

$$=-\sum_j\frac{1}{L_i}(\frac{\partial L_i}{\partial x_j}-\frac{\partial L_j}{\partial x_i})\dot{f}_j-\frac{1}{L_1L_i}(\frac{\partial L_1}{\partial x_i}-\frac{\partial L_i}{\partial x_1})\sum_j L_j\dot{f}_j=-\sum_j\frac{1}{L_i}(\frac{\partial L_i}{\partial x_j}-\frac{\partial L_j}{\partial x_i})\dot{f}_j$$

すなわち，任意の i について，$L_i\dot{\mu}=-\mu\sum_j(\frac{\partial L_i}{\partial x_j}-\frac{\partial L_j}{\partial x_i})\dot{f}_j$ の関係がある。さらには，

$$\sum_j(\frac{\partial\mu L_i}{\partial x_j}-\frac{\partial\mu L_j}{\partial x_i})\dot{f}_j=\sum_j\mu(\frac{\partial L_i}{\partial x_j}-\frac{\partial L_j}{\partial x_i})\dot{f}_j+\sum_j\frac{\partial\mu}{\partial x_j}L_i\dot{f}_j-\sum_j\frac{\partial\mu}{\partial x_i}L_j\dot{f}_j$$

$$=-L_i\dot{\mu}+L_i\sum_j\frac{\partial\mu}{\partial x_j}\dot{f}_j-\frac{\partial\mu}{\partial x_i}\sum_j L_j\dot{f}_j=0$$

この関係が成り立つためには，$\sum_j L_j\dot{f}_j=0$ なので，$\frac{\partial\mu L_i}{\partial x_j}-\frac{\partial\mu L_j}{\partial x_i}=kL_j$ or $=0$ であればよい。

ところが，

$$\begin{cases}\frac{\partial\mu L_i}{\partial x_j}-\frac{\partial\mu L_j}{\partial x_i}=kL_j\\ \frac{\partial\mu L_j}{\partial x_i}-\frac{\partial\mu L_i}{\partial x_j}=kL_i\end{cases}\to\begin{cases}k=0\quad\text{or}\\ L_i+L_j=0\to\begin{cases}L_i+L_j=0\\ L_i+L_k=0\\ -(L_j+L_k)=0\end{cases}\to\ \boldsymbol{L}=(L_i)=0\ \text{の場合のみ成立。}\end{cases}$$

すなわち，全ての点で任意の i と j について，$\frac{\partial\mu L_i}{\partial x_j}-\frac{\partial\mu L_j}{\partial x_i}=0$ となり，$\therefore\ (\frac{\partial\mu L_i}{\partial x_j})=(\frac{\partial\mu L_j}{\partial x_i})$

確かに，$1/\mu$ が積分分母となり，$\mu\boldsymbol{L}\mathrm{d}\boldsymbol{x}=\sum_{i=1}^n\mu L_i\mathrm{d}x_i$ が全微分可能となる。

以上をまとめると，$n(\geq 3)$ 次元空間内の任意の点 $\boldsymbol{x}$ について，この点から $q_{\mathrm{r}}=\boldsymbol{L}\mathrm{d}\boldsymbol{x}=0$ で到達できない任意の近傍の点があるとき，全ての点で任意の i,j,k について $C_{ijk}=0$ となる。

このとき，$q_{\mathrm{r}}=\boldsymbol{L}\mathrm{d}\boldsymbol{x}=\sum_{i=1}^n L_i\mathrm{d}x_i$ は積分分母 $1/\mu$ をもち，$\mu q_{\mathrm{r}}=\mu\boldsymbol{L}\mathrm{d}\boldsymbol{x}$ が全微分可能となる。

補） 以上のように，カラテオドリの原理に基づき，平衡状態における温度とエントロピーを定義し，断熱系におけるエントロピー増大の原理までを示すことができる。本文では，クラウジウスの原理（伝熱の方向性）に基づき同様の結果を導いた。熱力学諸法則が経験則に基づく点を重視すれば，直接的な温覚と伝熱の方向性からの導入の方が馴染みやすいように思われる一方で，カラテオドリの原理の議論を知っておくことは，以下について認識しておくためにも重要であろう。

1）第2法則を含む熱力学体系が，熱機関などの具体的な装置を用いることなく（換言すると直接的な経験に基づかなくなるが），より一般性のある状況設定「与えられた系のどの状態にも，その状態からの断熱変化によっては・・・」の下で構成可能であること。基本法則の議論に具体的な装置の導入をできるだけ避けたいとする立場である。

2）積分分母としての熱力学温度の存在可能性が，系の自由度の数（2変数と3変数以上の場合）で異なること。積分分母は，理想気体のように系の状態が2自由度で決まる系に限り，必ず存在することが（カラテオドリの原理などの）第2法則の諸原理に基づくことなく示される。3自由度以上となる例としては，加圧以外による仕事（参考3）が加わる場合，多成分の系（成分濃度），熱接触している複数の物体からなる結合系（各物体の体積・圧力）などが挙げられる。純物質の単一系と多成分混合物の結合系とで熱力学の基本法則が異なってしまうのは奇妙であろう。不可逆過程に関するカラテオドリの原理（本文中ではカルノーの定理とクラウジウスの定理）により，積分分母としての熱力学温度とエントロピーの存在が自由度の数に依らず保証される。