戸田昭彦

(参考23)熱力学的平衡への重力場の影響について

（文献）ゾンマーフェルト「理論物理学講座 V 熱力学および統計力学」, 大野鑑子(翻訳), 講談社

重力場の下, 断熱され体積も固定された容器に入れられた気体を高さ$z_i = i\Delta z$毎に一定体積V_0に区分し, 各区分内の気体の状態を温度T_iと物質量n_iで記述する。この孤立系内の熱力学的平衡は, 気体の全質量Mと全エネルギーU一定の拘束条件下における全エントロピーS最大の状態として与えられる。

ここで, 1モル当たりの比内部エネルギーを$u_i(T_i,n_i)$, 比エントロピーを$s_i(T_i,n_i)$とする。また, 気体のモル質量をm, 重力加速度をgとすると, 1モル当たりの位置エネルギーはmgz_iとなる。このとき, M,U,Sは以下のように表される。なお, Uは重力場の位置エネルギーを含む。

$$M = \sum mn_i \qquad U = \sum[u_i(T_i,n_i) + mgz_i]n_i \qquad S = \sum s_i(T_i,n_i)n_i$$

この系の平衡はM,U一定下における$S(T_i,n_i)$の極大条件として与えられる。拘束条件下における極値問題には Lagrange の未定乗数法（次項）が有効となり, 未定の係数κ,λにより以下となる。

$$\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial T_i} - \kappa\frac{\partial \mathrm{M}}{\partial T_i} - \lambda\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial T_i} = \left(\frac{\partial s_i}{\partial T_i}\right)_{n_i} n_i - \lambda\left(\frac{\partial u_i}{\partial T_i}\right)_{n_i} n_i = 0 \tag{1}$$

$$\frac{\partial \mathrm{S}}{\partial n_i} - \kappa\frac{\partial \mathrm{M}}{\partial n_i} - \lambda\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial n_i} = s_i + \left(\frac{\partial s_i}{\partial n_i}\right)_{T_i} n_i - \kappa m - \lambda\left[u_i + mgz_i + \left(\frac{\partial u_i}{\partial n_i}\right)_{T_i} n_i\right] = 0 \tag{2}$$

一方, 各区分の体積は変化しないので, 第1法則から以下の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned}\mathrm{d}U_i &= \left(\frac{\partial U_i}{\partial T_i}\right)_{n_i}\mathrm{d}T_i + \left(\frac{\partial U_i}{\partial n_i}\right)_{T_i}\mathrm{d}n_i &&= T_i\mathrm{d}S_i + \mu_i\mathrm{d}n_i \\ &= n_i\left(\frac{\partial u_i}{\partial T}\right)_{n_i}\mathrm{d}T_i + \left[u_i + n_i\left(\frac{\partial u_i}{\partial n_i}\right)_{T_i}\right]\mathrm{d}n_i &&= T_i n_i\mathrm{d}s_i + [T_i s_i + \mu_i]\mathrm{d}n_i \\ & &&= T_i n_i\left(\frac{\partial s_i}{\partial T_i}\right)_{n_i}\mathrm{d}T_i + \left[T_i n_i\left(\frac{\partial s_i}{\partial n_i}\right)_{T_i} + T_i s_i + \mu_i\right]\mathrm{d}n_i\end{aligned}$$

$$\therefore\quad n_i\left(\frac{\partial u_i}{\partial T_i}\right)_{n_i} = T_i n_i\left(\frac{\partial s_i}{\partial T_i}\right)_{n_i} \tag{3}$$

$$u_i + n_i\left(\frac{\partial u_i}{\partial n_i}\right)_{T_i} = T_i n_i\left(\frac{\partial s_i}{\partial n_i}\right)_{T_i} + T_i s_i + \mu_i \tag{4}$$

(1), (3)式から, $T_i = 1/\lambda$となり, 気体の温度は高さに依らず一定値Tに保たれている。

(2), (4)式と$\lambda = 1/T$から, $\mu_i + mgz_i = -\kappa mT$も高さに依らない。$\mu_i$間に位置エネルギー分の差があることを意味している。

等温下の気体の化学ポテンシャルの区分間の釣合い$\mu + mgz = -\kappa mT$は力学平衡に相当し, $mg(\partial z/\partial p)_T = -(\partial\mu/\partial p)_T = -v$（ただし, vは1モル当たりの比体積）から, いわゆる静水圧平衡の式$(\partial p/\partial z)_T = -mg/v$が得られる。理想気体（$pv = RT$）では, 圧力$p$などの高さ$z$依存性は以下となり, 位置エネルギーの項がなければ区分間で圧力が釣り合う。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial z}\right)_T = -\frac{mg}{RT}p \text{ から, } p(z) = p_0\exp\left[-\frac{mgz}{RT}\right] \text{ また, } n(z) = n_0\exp\left[-\frac{mgz}{RT}\right] \text{ 及び, } -\kappa mT = \mu_0$$

ただし, 添字0は底面での値を表す。

補）以上の導出はエントロピー増大則（第2法則）を前提としている。(1), (3)式の導出からも分かるように, 第2法則を前提とする限り, 温度に依存しない重力場の下で熱力学的平衡下にある気体の温度が高さに依存する余地はなく, 温度は全系で一定に保たれる。

もし仮に, 密度や圧力と同様に, 高低差により（例えば, 分子間の重力場位置エネルギーの不釣り合いによるエネルギーの流れが生じ, 平衡状態を保つために, その流れを打ち消すように逆向きの熱エネルギーの流れを誘起する）温度勾配が作られるとする。このとき, 底面温度が共通に保たれた高さの等しい2つの容器に異種気体を入れて上面温度が異なることが見いだされたとすると, この温度差を利用した第2種

の永久機関（底面温度を一定に保持するための一つの熱源のみで駆動する熱機関）が作成可能となり，第2法則の反例になる。本文の通り，第2法則の諸原理は互いに等価な関係にあるので，巨視的系における反例の存在は熱力学全体の構成に重大かつ深刻な影響をもたらす。

V. Capek, D.P. Sheehan: Challenges to The Second Law of Thermodynamics: Theory and Experiment (Fundamental Theories of Physics), 2010, Springer (ISBN: 904816768X)

補） 実際の大気の温度勾配は，太陽光による地球表面の加熱と大気圏上層からの宇宙空間への排熱に伴う大気圏内の伝熱により生じる。

参考）Lagrange の未定乗数法とは，拘束条件下における極値問題の解法である。

1） 2変数(x, y)で，拘束条件$g(x, y) = 0$下における，$f(x, y)$の極値問題については，
拘束条件で表される曲線上における$f(x, y)$の極値問題であることがわかる。そこで，
$0 = \mathrm{d}g = \frac{\partial g}{\partial x}\mathrm{d}x + \frac{\partial g}{\partial y}\mathrm{d}y$ から，$\mathrm{d}y = -(\frac{\partial g}{\partial x}/\frac{\partial g}{\partial y})\mathrm{d}x$ の関係が$\mathrm{d}x, \mathrm{d}y$間に成り立つので，
$0 = \mathrm{d}f = \frac{\partial f}{\partial x}\mathrm{d}x + \frac{\partial f}{\partial y}\mathrm{d}y$ に代入すると，$0 = [\frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial y}(\frac{\partial g}{\partial x}/\frac{\partial g}{\partial y})]\mathrm{d}x$ となる。
つまり，$\frac{\partial f}{\partial x}/\frac{\partial g}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial y}/\frac{\partial g}{\partial y} = \lambda$ （$\therefore \frac{\partial f}{\partial x} - \lambda\frac{\partial g}{\partial x} = 0,\ \ \frac{\partial f}{\partial y} - \lambda\frac{\partial g}{\partial y} = 0$）であれば，拘束条件で表される曲線上で $\mathrm{d}f(= \lambda\mathrm{d}g) = 0$ の極値条件が満たされる。このとき，変数x, yは対等に扱われるので，前項のように式変形を容易に進められる。

2） 3変数(x, y, z)で，2つの拘束条件$g(x, y, z) = 0$，$h(x, y, z) = 0$ の場合にも，

$$\begin{cases} 0 = \mathrm{d}g = \frac{\partial g}{\partial x}\mathrm{d}x + \frac{\partial g}{\partial y}\mathrm{d}y + \frac{\partial g}{\partial z}\mathrm{d}z \\ 0 = \mathrm{d}h = \frac{\partial h}{\partial x}\mathrm{d}x + \frac{\partial h}{\partial y}\mathrm{d}y + \frac{\partial h}{\partial z}\mathrm{d}z \end{cases} \text{のとき，} \mathrm{grad}f = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} \\ \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial f}{\partial z} \end{pmatrix} = \kappa \begin{pmatrix} \frac{\partial g}{\partial x} \\ \frac{\partial g}{\partial y} \\ \frac{\partial g}{\partial z} \end{pmatrix} + \lambda \begin{pmatrix} \frac{\partial h}{\partial x} \\ \frac{\partial h}{\partial y} \\ \frac{\partial h}{\partial z} \end{pmatrix} \text{であれば，}$$

極値条件 $\mathrm{d}f = \frac{\partial f}{\partial x}\mathrm{d}x + \frac{\partial f}{\partial y}\mathrm{d}y + \frac{\partial f}{\partial z}\mathrm{d}z = \kappa\,\mathrm{d}g + \lambda\,\mathrm{d}h = 0$ が満たされている。

3） n変数$(x_1, \cdots, x_n)$で，$m(< n)$個の拘束条件 $g_{1,\cdots,m} = 0$ があるような一般の場合にも，新たにm個の係数$\lambda_{1,\cdots,m}$を導入して，極値条件$\mathrm{d}f = \sum \lambda_j\,\mathrm{d}g_j = 0$が満たされるように，$n$個の関係式$\mathrm{grad}f = \sum \lambda_j\,\mathrm{grad}g_j$が成り立つとするとき，（$\mathrm{grad}g_j$が互いに1次独立であれば），$n + m$個の$(x_1, \cdots, x_n)$と$\lambda_{1,\cdots,m}$は必ず一意的に決まる。

補） 前記の理想気体では以下のようにして全系の状態が一意的に特定される。

$M(= mn) = m\sum n_i = mn_0\sum \exp[-mgz_i/RT] \sim m(n_0/\Delta z)(RT/mg) \quad \therefore\ n_0/\Delta z = Mg/RT$

$\sum z_i n_i = (n_0/\Delta z)\sum z_i \exp[-mgz_i/RT]\Delta z \sim (Mg/RT)(RT/mg)^2 = nRT/mg$

全気体の重心高さz_gが$Mgz_\mathrm{g} = nRT$の関係を満たすことを意味する。

$\therefore\ U = \sum[u(T) + mgz_i]n_i = c_V Tn + mg\sum z_i n_i = [c_V + R]nT = c_p nT$

すなわち，拘束条件である全質量M（全系の物質量n）と全エネルギーUにより温度Tが決まり，全系の状態が一意的に特定される。ただし，以下の関係を用いた。

$\sum \exp[-z_i/a]\Delta z \sim \int_0^Z \exp[-z/a]\mathrm{d}z = a(1 - \exp[-Z/a]) \sim a \quad \text{for } Z/a \gg 1$

$\sum z_i \exp[-z_i/a]\Delta z \sim \int_0^Z z\exp[-z/a]\mathrm{d}z = \int_0^Z z(-a\exp[-z/a])'\mathrm{d}z$
$= -a[z\exp[-z/a]]_0^Z + a\int_0^Z \exp[-z/a]\mathrm{d}z = -aZ\exp[-Z/a] + a^2(1 - \exp[-Z/a])$
$= a^2 - a(a + Z)\exp[-Z/a] \sim a^2 \quad \text{for } Z/a \gg 1$