# 接触幾何による熱力学の定式化

Submersion, よの

2021 年 9 月 25 日

## まえがき

執筆中

## 構成

執筆中

## 注記

執筆中

# 目次

## 1　滑らかな単一熱平衡系

熱力学を一般の多様体の言葉を用いて定義しなおす．これが従来の熱力学を再現することを確かめる．

**定義 1.1** (熱系)
多様体 $M$ を 5 次元 Euclid 空間 $\mathbb{R}^5$ とする．$M$ の Cartesian 座標を $(U, T, S, P, V)$ とする．この $M$ を熱系という．
$U$ を内部エネルギー (internal energy), $T$ を温度 (temperature), $S$ をエントロピー (entropy), $P$ を圧力 (pressure), $V$ を体積 (volume) という．
$M$ の接バンドルを $TM$, 余接バンドルを $T^*M$ とする．

熱力学第一法則が微分形式を用いて

$$dU - TdS + PdV = 0$$

で表されることから左辺の 1-form を改めて定義して，この微分形式の引き戻しで熱系を特徴付けられないか考える．

**定義 1.2** (Gibbs 1-form)
$M$ 上の 1-form $\theta$ を

$$\theta := dU - TdS + PdV \tag{1.1}$$

とする．この 1-form $\theta$ を Gibbs 1-form という．

この多様体 $M$ と 1-form $\theta$ を用いて熱力学的な系を定義する．

**定義 1.3** (Gibbs 状態空間)
定義 1.1 と 1.2 の組 $(M, \theta)$ を Gibbs 状態空間という．

Gibbs 状態空間の部分空間として熱力学的な平衡状態 (熱平衡系) を定義する．

**定義 1.4** (滑らかな単一熱平衡系)
$(M, \theta)$ を Gibbs 状態空間とする．滑らかな単一熱平衡系 (simple smooth equilibrium thermodynamic system) とは 2 つ組 $(N, \phi)$ であって以下の条件を満たす時である．

- $N$ は $\mathbb{R}^2$ の開部分多様体である．
- $\phi$ は滑らかな embedding $\phi : N \to M$ であって

$$\phi^*(\theta) = 0 \tag{1.2}$$

を満たす．(1.2) を熱力学第一法則という．

写像 $\phi$ の定義域 $N$ は従来の熱平衡系 (equiliblium state) を表している．例えば $N$ の Cartesian 座標として $(T, V)$ がとれるとする．[*1] この時, embedding $\phi$ は

$$\phi : N \to M : (T, V) \mapsto (U(T, V), T, S(T, V), P(T, V), V)$$

となる．

今は $N$ の Cartesian 座標として $T, V$ をとったが, 他に $(S, V), (S, P), (T, P)$ [*2] も考えることが出来る．以降は Cartesian 座標として $(T, V)$ をとる場合のみに着目する．

この定義によって従来の熱力学の様々な関係式を満たすことを見ていく．

**補題 1.5** (Maxwell 関係式)
滑らかな単一熱平衡系において

$$\phi^*(d\theta) = 0 \tag{1.3}$$

が成立する．(1.3) 式を Maxwell 関係式という．

**証明**
滑らかな単一熱平衡系において

$$\phi^*(\theta) = 0$$

より

$$\begin{aligned} \phi^*(d\theta) &= d\phi^*(\theta) \\ &= 0 \end{aligned}$$

**定理 1.6**
Maxwell 関係式 (1.3) は従来の Maxwell 関係式を再現する．

**証明**
$N$ の Cartesian 座標として $(T, V)$ がとれるとすると

$$\begin{aligned} \phi^*(d\theta) &= \phi^*(-dT \wedge dS + dP \wedge dV) \\ &= -d\phi^*(T) \wedge d\phi^*(S) + d\phi^*(P) \wedge d\phi^*(V) \\ &= -dT \wedge \left(\frac{\partial S}{\partial T}dT + \frac{\partial S}{\partial V}dV\right) + \left(\frac{\partial P}{\partial T}dT + \frac{\partial P}{\partial V}dV\right) \wedge dV \\ &= \left(-\frac{\partial S}{\partial V} + \frac{\partial P}{\partial T}\right)dT \wedge dV \end{aligned}$$

[*1] 座標が上のようにとれる条件は後の章で補足する．
[*2] 勿論 $(P, V)$ 等も考えることは出来るが, 後に出てくる Maxwell 関係式と関係するものだけを選んだ．

(1.3) 式よりこれが 0 に等しいので

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{1.4}$$

**補題 1.7**

滑らかな単一熱平衡系において以下の関係式が成立する.

$$\frac{\partial U}{\partial T} = T\frac{\partial S}{\partial T} \tag{1.5}$$

$$\frac{\partial U}{\partial V} = T\frac{\partial S}{\partial V} - P \tag{1.6}$$

**証明**

(1.1) 式と (1.2) 式より滑らかな単一熱平衡系において

$$\begin{aligned}
\phi^*(d\theta) &= d\phi^*(U) - Td\phi^*(S) + Pd\phi^*(V) \\
&= \frac{\partial U}{\partial T}dT + \frac{\partial U}{\partial V}dV - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}dT + \frac{\partial S}{\partial V}dV\right) + PdV \\
&= \left(\frac{\partial U}{\partial T} - T\frac{\partial S}{\partial T}\right)dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} - T\frac{\partial S}{\partial V} + P\right)dV \\
&= 0
\end{aligned}$$

係数をそれぞれ比較して

$$\frac{\partial U}{\partial T} = T\frac{\partial S}{\partial T}$$

$$\frac{\partial U}{\partial V} = T\frac{\partial S}{\partial V} - P$$

**系 1.8** (Energy 方程式)

滑らかな単一熱平衡系において

$$\frac{\partial U}{\partial V} = T\frac{\partial P}{\partial T} - P \tag{1.7}$$

が成立する. (1.7) 式を Energy 方程式という.

**証明**

(1.6) に (1.4) を代入すれば良い.

次に理想気体を定義しよう.

**定義 1.9** (理想気体)

$M$ を熱系, $N$ を滑らかな単一熱平衡系とする. $N$ が理想気体 (ideal gas) であるとはある実数 $c$ と関数 $f$ が存在して

$$\phi^*(PV - cT) = 0 \tag{1.8}$$

$$\phi^*(U - f(T)) = 0 \tag{1.9}$$

を満たす時である.
(1.8) 式と (1.9) 式内の

$$PV = cT$$
$$U = f(T)$$

を状態方程式 (equation of state) という.

## 2　熱系の接触

熱系の接触を考えるために 2 つの Gibbs 状態空間の直積を定義する.

**定義 2.1** (直積熱系)
$(M_1, \theta_1), (M_2, \theta_2)$ を Gibbs 状態空間とする. この時, 2 つの熱系の直積空間 $M_1 \times M_2$ を直積熱系という.
$M_1, M_2$ の Cartesian 座標をそれぞれ

$$\begin{gathered}(U_1, S_1, T_1, P_1, V_1)\\(U_2, S_2, T_2, P_2, V_2)\end{gathered}$$

とすると, 直積熱系 $M_1 \times M_2$ の Cartesian 座標は

$$(U_1, U_2, S_1, S_2, T_1, T_2, P_1, P_2, V_1, V_2)$$

となる.

**定義 2.2**
$M_1, M_2$ 上の Gibbs 1-form がそれぞれ

$$\begin{aligned}\theta_1 &= dU_1 - T_1 dS_1 + P_1 dV_1\\\theta_2 &= dU_2 - T_2 dS_2 + P_2 dV_2\end{aligned}$$

と表されている時, 直積熱系 $M_1 \times M_2$ 上の 1-form $\theta'$ を

$$\begin{aligned}\theta' &:= \theta_1 + \theta_2\\&= dU_1 + dU_2 - T_1 dS_1 - T_2 dS_2 + P_1 dV_1 + P_2 dV_2\end{aligned}$$

とする. これも単に Gibbs 1-form という.

**定義 2.3** (Gibbs 直積状態空間)
2 つ組 $(M_1 \times M_2, \theta')$ を Gibbs 直積状態空間という.

次に Gibbs 直積空間の部分空間を定義する. これにより熱系の接触による平衡が定義される.

**定義 2.4** (接触)
$(M_1 \times M_2, \theta')$ を Gibbs 直積状態空間, $(N_1, \phi_1), (N_2, \phi_2)$ を滑らかな単一熱平衡系とする.
4 つ組 $(N', M', \phi', \theta')$ が接触 (interaction pair) であるとは以下の条件を満たす時である.

- $N'$ は $N_1 \times N_2$ の開部分多様体である.

- $M'$ は $M_1 \times M_2$ の開部分多様体である.
- $q_1 \in N_1, q_2 \in N_2$ に対して $\phi'$ は滑らかな embedding

  $$\phi' : N_1 \times N_2 \to M_1 \times M_2 : (v_1, v_2) \mapsto (\phi_1(v_1), \phi_2(v_2))$$

  であって

  $$\phi'(N') \subset M'$$

  を満たす.

この接触の定義を用いて 2 つの熱系の接触が熱平衡系となる時の条件を考える.

**例 2.5** (接触の熱平衡系の条件 1)
$M'$ を $M_1 \times M_2 = \mathbb{R}^5 \times \mathbb{R}^5$ の点 $(u_1, u_2)$ に対して

$$T_1(u_1) = T_2(u_2)$$

を満たす $M_1 \times M_2$ の開部分多様体, $N'$ を $N_1 \times N_2$ の点 $(v_1, v_2)$ に対して

$$T_1(\phi_1(v_1)) = T_2(\phi_2(v_2)) \tag{2.1}$$

を満たす $N_1 \times N_2$ の開部分多様体とする.
$M'$ 上の関数として

$$S' := S_1 + S_2, U' := U_1 + U_2$$
$$T' = T_1 = T_2, P_1' := P_1, P_2' := P_2, V_1' := V_1, V_2' := V_2$$

とすると $M'$ 上の 1-form $\theta'$ は

$$\theta' = dU' - T'dS' + P_1 dV_1 + P_2 dV_2$$

となる. この時, embedding $\phi' : N' \to M'$ は

$$\phi'^*(\theta') = 0$$

を満たす.
つまり $\phi'(N')$ は滑らかな単一熱平衡系を定める. これは熱系の接触による熱平衡系を表している式といえる. ここから分かるように体積 $V$ に束縛条件はなく, (2.1) 式により温度 $T$ が等しいことが接触の熱平衡系の条件として必要であると分かる.

**例 2.6** (接触の熱平衡系の条件 2)
$M''$ を $M_1 \times M_2 = \mathbb{R}^5 \times \mathbb{R}^5$ の点 $(u_1, u_2)$ に対して

$$T_1(u_1) = T_2(u_2)$$

を満たす $M_1 \times M_2$ の開部分多様体, $N''$ を $N_1 \times N_2$ の点 $(v_1, v_2)$ に対して

$$T_1(\phi_1(v_1)) = T_2(\phi_2(v_2)) \tag{2.2}$$
$$P_1(\phi_1(v_1)) = P_2(\phi_2(v_2)) \tag{2.3}$$

を満たす $N_1 \times N_2$ の開部分多様体とする.
$M''$ 上の関数として

$$S'' := S_1 + S_2, U'' := U_1 + U_2, V'' = V_1 + V_2$$
$$T'' = T_1 = T_2, P'' := P_1 = P_2$$

とすると $M''$ 上の 1-form $\theta''$ は

$$\theta'' = dU'' - T''dS'' + P''dV''$$

となる. この時, embedding $\phi'' \colon N'' \to M''$ は

$$\phi''^*(\theta'') = 0$$

を満たす.
つまり $\phi''(N'')$ は滑らかな単一熱平衡系を定める. これは熱系の接触による熱平衡系を表している式といえる. (2.3) 式により圧力 $P$ が等しいことが接触の熱平衡系の条件として必要であると分かる.

## 3 熱系の安定性

$(M_1,\theta_1),(M_2,\theta_2)$ を Gibbs 状態空間, $(N_1,\phi_1),(N_2,\phi_2)$ をそれぞれ以下の条件

$$\phi_1^*(dS_1),\phi_1^*(dV_1)\text{は線形独立である.}$$
$$\phi_2^*(dS_1),\phi_2^*(dV_2)\text{は線形独立である.}$$

を追加で満たす滑らかな単一熱平衡系とする.
今 $N_1,N_2$ の座標としてそれぞれ (局所的に)$(S_1,V_1),(S_2,V_2)$ がとれるとする. この時 $\phi_1,\phi_2$ は

$$\phi_1:(S_1,V_1)\mapsto(U_1(S_1,V_1),T_1(S_1,V_1),S_1,P_1(S_1,V_1),V_1)$$
$$\phi_2:(S_2,V_2)\mapsto(U_2(S_2,V_2),T_2(S_2,V_2),S_2,P_2(S_2,V_2),V_2)$$

となる.