カルノーサイクルを使わないエントロピーの導出

栗橋哲郎

2002年3月

エントロピーという量は、わかりにくい。

可逆的に流れた熱を温度で割った量、という定義がそもそもわかりにくい。

体積や圧力のように実感できる量ではないので、その存在すら疑わしい。

ここでは、E.Lieb 氏と J.Yngvason 氏による "The physics and mathyematics of the second low of thermodynamics"で提唱された エントロピーの公理的な導出をたどることで、可逆サイクル (カルノーサイクル) と準静可逆過程に基づいた従来の定義とは別の視点から この量について考える。

目 次

1　はじめに

1.1　エントロピーの存在についての疑問

現在 熱力学を支えている第 1 法則・第 2 法則は それぞれ、内部エネルギー・エントロピーという状態量に密接に関わっている。

$$(\text{第 1 法則}) \qquad dU = d'W + d'Q$$

これは「力学的仕事も熱も エネルギーの一形態であって、互いに交換し合うことが可能である」ことを示しており、力学の範囲に限らない 広い意味でのエネルギー保存則と言える。

「熱 (熱さ) とは何か」という問題を巡って、「系の状態が決まれば その系が持つ『熱』という量が特定される」とする考え方も古くからあったが、第 1 法則はそれを明確に否定する。系の状態に付随する量 (状態量) として代わりに採用されるのは、内部エネルギーである。この量は単純に、「系という箱 が持つ全エネルギーから、箱自身の運動によるエネルギーや 箱が重力場にあることによるポテンシャルなどを除いた分」、つまり熱力学で扱う限りでの全エネルギーと理解できる。しかし、クラウジウスやトムソンによってこの量が導入されたときには、以下のような、サイクルを前提にした議論がなされた。

1. 系に熱を加えることで、外界に対して仕事をすることが可能であると認める (温めて風船を膨らませれば、外の空気に対して仕事する)。

2. 加えた熱・吸収した熱は測ることができ、これが仕事と同じ次元（ジュール）を持つことができるとする。つまり、熱のエネルギーとしての普遍性を認める (熱の測定は、1g の水を 1 ℃温めるのに要する熱を基準にすれば測れる。ここから比熱などの概念も、ふつうの意味で定義されるものとする)。

3. 系に熱を加えて状態を変化させ、外界に仕事をさせるとき、加えられた熱 δq は、以下の三通りに使われる；

   a. 外界に対して する仕事　$-\delta w_{ex} (= P\delta V)$
   b. 系の温度の上昇　$C_V \delta T$
   c. 系自身が状態を変化させるために必要な仕事　δw_{in}

   ミクロな視点に立つと、b. は 分子の運動状態の活性化、c. は 分子間力に逆らって分子の配置を変化させるのに要する仕事 と解釈できる。一般的に c. を無視できないことに注意する。現代的な言い方をするなら、理想気体だけが常に c. の仕事を無視してよい。

以上のような前提を置く。第 1 法則の主な主張は 1. に含まれているが、2. と 3. でそれを定量化する。3. の内容は

$$\delta q = -\delta w_{ex} + C_V \delta T + \delta w_{in}$$

と書けるが、知ることができる量は $\delta q, \delta V, \delta T, P, C_V$ で、δw_{in} についてはわからない。しかし、系の状態を元通りに戻せば、内部の分子の運動状態や配置は元に戻って、変化量は

0のはずである（c. の仕事が経路によらないと仮定する）。つまり、サイクルではb. とc. の総和が0になり、上の関係を用いると次のように書ける。

$$\oint\{\delta q+\delta w_{ex}\}=\oint\{C_V\delta T+\delta w_{in}\}=0$$

この式は数学的に、全微分量 $\delta q+\delta w_{ex}$ の存在を示している。したがって、内部エネルギーの微分量 dU を

$$dU\equiv\delta q+\delta w_{ex}$$

と定義できる。また、ある状態 A の内部エネルギー $U(A)$ は、そこに至る経路によらない「状態量」であることが言える。

このように、内部エネルギーの存在はサイクルを前提に導入された。「どんな操作をしても、一度変化したら二度とそこに戻ってくることのできない状態」というのはどんなものであれ 考えにくいから、任意の系の任意の状態を、サイクルの中の一状態ととらえる考え方に、大きな問題はない。現在では「断熱過程では加えられた仕事量が経路によらず、始状態と終状態のみで決まる」ことを経験則として認め、これにより内部エネルギーを状態量として認めることが多い。むしろ扱いにくい量である「熱」の方が、 内部エネルギーと力学的仕事から定義できる。サイクルの描像を離れ、内部エネルギーという量の存在はいまや確立されたと言える（それについても議論はあるが、いまは考えない）。

それに対して、第2法則を定量化する状態量エントロピーは、今なおサイクルを前提にして定義されることが多い。土台になるのはクラウジウスの不等式である。

$$\text{(クラウジウスの不等式)}\qquad\oint\frac{d'Q}{T}\leq 0$$

これはサイクルに対して成り立つ表式で、等号成立は可逆サイクル（逆運転可能サイクル）の場合のみ。この等号成立の場合を取り上げれば、$\frac{d'Q}{T}$ が全微分量であることから、内部エネルギーと同様にこれをエントロピーと定義して、全微分量 dS（状態量 S）の存在が示される。

これだけでは、S は可逆サイクル以外のケースで定義されないが「任意のサイクルは無限小の可逆サイクルに分割できる」とすることにより、任意の系の任意の状態に、エントロピーという状態量が定義される。

こうしたエントロピーの定義は、ただのサイクルではなく、可逆サイクルの存在に寄りかかっている。どんな系の状態も、可逆サイクルを構成する一状態になりうることを前提にしている。可逆サイクルは、熱源との有限温度差での熱伝導や、摩擦熱の発生など、不可逆変化を含んではいけない。そのため、状態の変化はきわめてゆっくり穏やかに、じわじわと進行しなくてはいけない。したがって、従来の定義のエントロピーは、系の状態がきわめてゆっくり変化しあう場合を想定して定義された量であると言える。

もちろん、熱力学で扱う平衡状態は、そこに至る経路とは無関係なものであるという前提がある。どのような定義であれ、状態によって特定されることが示された量ならば、熱力学的な状態量として用いることは許されるだろう。しかし、一般的な状態間の変化の方向性を規定する量であるエントロピーが、可逆サイクルという限定的なケースを考えなけ

れば定義できないのは、不自然なことに思われる。
　サイクルを離れて簡便に定義する場合を見ても、本質的には同じ曖昧さがある。

$$S(A) \equiv \int_{O}^{A} \frac{d'Q}{T} \qquad \text{”}O\text{は基準状態。積分は}\textbf{可逆な経路に沿って}\text{行なう”}$$

この定義では、基準状態から注目する状態に至る可逆な経路（操作） が存在することが前提にされる。しかし、そのような経路の存在は自明なことではない（特に第三法則を要請した場合、$S=0$ の基準を絶対零度にとるわけだが、絶対零度は少なくとも断熱的には到達不可能な状態である）。もし可逆な経路の存在が言えないならば、エントロピーの存在自体が曖昧なものになる。

　定義を巡る問題のほかに、エントロピーの相加性の問題がある。
　ふつう熱力学では「全体に一様ではないが 部分部分は局所平衡にあるような系」も、一つの（一般的な）平衡状態とみなされる。この状態のエントロピーは「部分部分の平衡状態が持つエントロピーの和」で表されることになっている。このことについては導出が載っていない教科書が多い。しかし「状態量で 示量性の量だから」といって、認めていいようなことではない。この点については 2.3 節で触れる。

　こうした問題意識から、エントロピーをより一般的に定義し、たしかにそれが存在することを示すのがここでの目的である。

1.2　示すべきこと と 方針

　まず、何を示せたらエントロピーの存在が言えたことになるかをはっきりさせておく。エントロピーの最も重要な役割は、第 2 法則に表れていると考える。

(第 2 法則)　　断熱環境で $dS \geq 0$　（等号成立は、変化が可逆なとき）

つまり、「熱の出入りなしで状態 X から状態 Y へ変化が可能かどうかは、２つの状態でのエントロピー $S(X)$ と $S(Y)$ とを比べればわかる」というのが、最も重要な性質であると考える。系は無限にたくさんの状態をとることができるが、「この状態からこの状態へは断熱変化可能だ」というような『断熱変化可能な 状態のペア についての情報を 完全にエンコードされている関数』のことを**エントロピー関数**と呼び、その存在を確認するのがここでの目的である。
　なお、ここでは全くの平衡熱力学に範囲を限定する。非平衡系は対象にしない。また、分子論に基づく統計物理学とも切り離して考える。

　以下 2 節では、「系」や「状態」といった言葉を数学的な設定に翻訳し、必要最小限の公理を要請して それだけを用いてエントロピーの存在が導かれる。その際、「熱」「熱さ」「温度」といった概念が一切 用いられないのが、この定式化の特徴である。「どの状態からどの状態へ変化可能なのか」ということについてだけ 心を砕き、上の意味でのエントロピー

関数に至る。「熱」を定義しないと「断熱」という第2法則の表現に必要な言葉も意味をなさなくなるが、これについては「熱」を用いない別の定義で、物理的に同じ状況を再現する。

人間の直感には訴えるが、定量化しにくい量である「熱」をできるだけ避けようという傾向は、第1法則で まず内部エネルギーありき とする考えに相通じる。

「熱さの原因になる実体」の存在がまことしやかに語られた時代から始まって、第1法則・第2法則が確立する直前には、「熱さの素(もと)」という考え方は「熱さの原因が何であれ、状態 A には状態量としての熱関数 $Q(A)$ が存在する」というところまで抽象化されていた。第1法則が確立するにあたって、「熱」は「内部エネルギーの変化分の仕事以外に由来する量」という片隅まで追いやられている。いい加減 これを定式化の枠組みから切り離してしまいたいと考えるのは 自然なことである (と言っていいと思う)。

なお、従来の意味でのエントロピーについては、状態変数について凹関数であったり、$(\frac{\partial S}{\partial U})_V = \frac{1}{T}$ といった熱力学関係式をみたすなど、さまざまな性質が知られている。断熱変化の可能性という観点 (のみ) から導いたエントロピー関数がこれらをみたすことは、同様の定式化を進めることによって 確認されている。その点については、ここでは触れない。ただし、日常的になじみの深い「温度」という概念も、 エントロピーが確立された後で、そこから矛盾なく導くことができる。

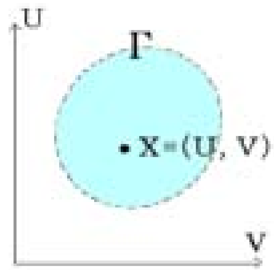

図 1: 典型的な状態空間 Γ

2　エントロピー関数の公理的導出

2.1　状態と状態空間の定義

＜状態＞

系の「状態」を X, Y, Z, W などの文字で抽象的に表す。具体的には実数変数の組である。

$$X = (U, V)$$

U：エネルギー座標

V：仕事座標（力学的・電磁気学的操作で調節できるパラメータ）

U は、内部エネルギーのことで、一つの実数値。状態の指定に U を用いてよいことは、第 1 法則に由来する。以下の定式化では第 1 法則は陽には登場しないが、この設定の仕方でそれを前提にしている。V は体積や磁化などが典型で、系によっては複数持つこともあり、それ自体実数の組だが、ひとまとめに V であらわす。U も V も示量性の変数とする (これは、あとのスケーリングに関わる)。これらで熱力学的な状態が指定されることは、経験的な状態方程式の存在に由来する。U が必ずしも内部エネルギーを意味しない、(U, V) では状態を一意に指定できない、などの例外的なケースについては、ここでは扱わないことにする。

＜系と状態空間＞

注目する系がとるさまざまな状態を要素として含む集合を、「状態空間」と呼び、Γ や Γ' で表す。状態が実変数の組で表されるから、状態空間は多次元デカルト座標系（$U - V$ 座標）の中のある領域と考えてよい。

状態 X が、ある系の状態空間 Γ に属することを、$X \in \Gamma$ と書く。この系のとりうる状態に、X という状態が含まれていることを意味する。

> ※ X が実変数の組で表されることや、状態空間 Γ が実際にどんな形なのかといったことは、詳細な証明では必要になるが (3.1 節)、ここで扱う限りでは単純に、Γ は集合、X はその要素と考えて差し支えない (図 1)。

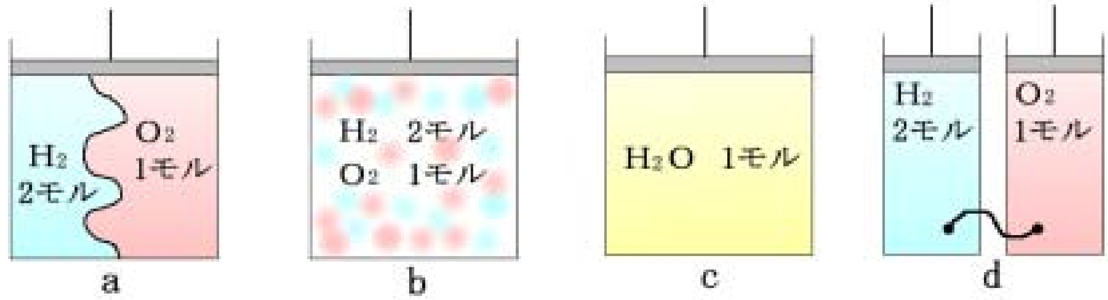

図 2: 単純系の例

系には、単純系と複合系の二通りがある。

単純系

・エネルギー座標を一つだけ持つ

・含まれる化学物質の量 (モル数) が一定に保たれる

この条件だけ満たしていれば、どんなものでも単純系とみなす。上で系の状態と定義したのは、この単純系の状態のこと。

a. 水素 (H_2) 2 モルと酸素 (O_2) 1 モルが内部で仕切られたピストン容器に入っている

b. 水素 2 モルと酸素 1 モルが混じって、ピストン容器に入っている

c. 水 (H_2O) 1 モルが、ピストン容器に入っている

d. 水素 2 モルと酸素 1 モルがそれぞれピストン容器に入っていて、導線で繋がっている

これらはそれぞれ別々の単純系で、別々の状態空間をもつ。どれも、エネルギー座標は一実数で表される (a. は水素・酸素それぞれのエネルギーを測るような装置も作ることができるが「全体のエネルギーだけに注目する場合にはこれが単純系とみなせる」ということ)。仕事座標については、d. だけが変数を二つ持つ。これらを磁場中におけば、磁化という仕事座標が加わって、いずれも仕事座標の個数は一つ増えることになる。

これらはすべて同じ量の化学物質からなっているが、同じ (U, V) の値でも どの系に属すかですべて違う状態である。特に、a. と b. と c. に注目すれば、物質の混合 (a. から b.) や反応 (b から c) が起こったときは、ある状態は、別の系 (別の状態空間) に属する状態へと変化していることに注意する。以下で状態から状態への変化を問題にするが、系をまたいで別の状態へ変化することは、日常的にはありふれたことであることがこの例からわかる。

ただし、状態変化と化学反応は区別しないといけない。例えば c. には、H_2O が氷・水・蒸気のいずれをとる場合も含んでいるし、水と蒸気の共存状態なども含まれている。座標として U と V(直感的には内部エネルギーと体積) を選んだのは、この相平衡を意識してのこと。二相共存にある系では、各相の存在比率の違いでいろいろな状態があり得るが、温度 T や圧力 P といった状態量は共存のあいだ一定なので、これらでは状態の違いを表現しきれない (図 3)。

容器の中身は座標 (U, V) で表せさえすればどうなっていてもよい。例えば b. は、すぐに

図 3: (U,V) 平面、(P,V) 平面による状態の表示

1 モルの物質が三相 (S,L,G) 共存状態にある場合の (U,V) は、一つの状態になりきったときの値 $(U_S,V_S),(U_L,V_L),(U_G,V_G)$ と、共存中の各状態のモル数 n_S,n_L,n_G で、$(U,V)=n_S(U_S,V_S)+n_L(U_L,V_L)+n_G(U_G,V_G)$ と表される。U-V 図では、これが三点 $(U_S,V_S),(U_L,V_L),(U_G,V_G)$ の三角形の内部 (質量重心) によって表現される。一方、P-V 図ではこれが線分につぶれてしまい、T-P 図では一点になってしまう。

化学反応を起こしてしまいそうだが、とりあえずその時点で座標で表せる程度に落ち着いていれば、それは一つの状態とみなす。このように ここで言う「状態」は、安定・不安定を問わない一般的な**「平衡状態」**のことを指す。「長時間放置した場合に落ち着く終状態」という意味で用いられる言葉「**熱**平衡状態」よりも定義としては広い。といって、非平衡状態を対象にすることはない。たとえば上の例 d. で、「さっきまで別々だったピストン容器を導線で繋いだばかりの状況」などを考えると、(導線そのものは無視できるほどのものだとしても) エネルギーと体積だけでは、二つの容器のエネルギー配分の様子などを特定できない。こういう非平衡状態は 確実に除外して考えなくてはいけない。

もちろん、例のようなものよりももっと複雑なものでも、条件さえ満たせば単純系と呼んでよい。

複合系

・相互作用していないいくつかの単純系を、ひとまとめにみなした系のこと

観測者が「これとこれをまとめて複合系とみなす」と考えるだけの観念的なもので、「複合系を作る」といっても具体的な操作は何もない。単純系がいくつか机の上に並んでいる様子を想像するとよい。このように「複合」は「物質の混合」とは全く違う意味で、言葉も厳密に区別して使い分ける。複合系を考える意味は、エントロピーの相加性と関係して重要になる。

複合系の状態は、単純系の状態を組み合わせで

$$[X,Y,Z] \quad \text{または} \quad [(U_X,V_X),(U_Y,V_Y),(U_Z,V_Z)]$$

のように表す。したがって複合系は、組み合わせた単純系の数だけエネルギー座標をもつ。また、複合系の状態空間は組み合わせた単純系の状態空間の直積である。$X\in\Gamma, Y\in\Gamma'$ ならば、状態 $[X,Y]$ は状態空間 $\Gamma\times\Gamma'$ に含まれている、とみなす。

複合系の意味からいって $[X,Y]$ と $[Y,X]$ とを区別する理由はない。$[X,Y]\in\Gamma\times\Gamma'$ は、いつでも $[Y,X]\in\Gamma'\times\Gamma$ と読み替えてよい。

上記の d. で、導線を取り払ったもの（水素 2 モルと酸素 1 モルが並んでいるだけ）が、複合系の一例である。ただし二つの容器間の重力相互作用は無視する。水素 2 モルと酸素 1 モルという二つの単純系から複合系を作ることは、上の a,b,c,d のいずれを作ることでもない。

＜系のスケールコピー＞

ある系 Γ に対し、含まれる物質量を $t(\geq 0)$ 倍しただけの系を「スケールコピー」と呼び、$t\Gamma$ で表す。Γ に含まれる状態 $X = (U, V)$ は、このとき $tX = (tU, tV) \in t\Gamma$ に対応するものとする。物質量を t 倍しただけでは、物理的には同じ状態であることが、ここに盛り込まれている。

2.2　断熱到達可能性

エントロピーは、断熱孤立環境での変化可能性を表現するものなので、ここではそれに相当する変化を定義する。

(D) 注目する系に、系を変化させるための装置がついていて、この装置にはおもりがぶら下がっているとする。このとき**系が状態 X から状態 Y へ変化したときに、外界も装置も完全にもとの状態に戻り、装置についたおもりの高さだけが変化している**。X から Y への変化が、このようにして実現できる場合、X から Y へ**断熱到達可能**と呼ぶことにする。

もちろん、実際におもりのついた装置があるかないか、このようにして変化するのを誰かが見たことがあるかないか、といったことは関係ない。「始状態 X と終状態 Y を選んだときに、このような仕方で到達することが可能な状態のペアなのか 不可能なペアなのか」を問題にする。

定義からわかるように、途中で何が起こるかは問題にせず、変化開始前と変化終了後の状態だけに注目する。変化を起こすためにどんな手段を使っても構わないし、変化はゆっくり穏やかに進行しようが爆発的に起ころうが構わない。断熱到達可能か否かはあくまで、状態と状態との間の関係である。

X から Y へこの意味で断熱到達可能であることを「$\boldsymbol{X \prec Y}$」で表す。便宜上、X から Y へ断熱到達可能ではない場合を「$X \not\prec Y$」で表す (単に $\prec$ という関係の否定)。X から Y へは、必ず $\prec$ か $\not\prec$ かが成り立つ。別の状態空間に属する状態へ変化することもあるから、$\prec$ は、別々の状態空間に属する 2 つの点 (状態) の間で成り立ってもよい。

以上のような設定で、物理的対象に数学的表現が対応する。

$$
\begin{aligned}
\text{系}\Gamma \quad &\Leftrightarrow \quad U-V \text{ 座標空間内の ある領域 (状態空間)} \\
\text{状態 } X \quad &\Leftrightarrow \quad \text{状態空間内の点} \\
\text{断熱到達可能性 } \prec \quad &\Leftrightarrow \quad \text{点から点へ 成り立つ (成り立たない) 関係}
\end{aligned}
$$

ところで、定義 (D) が回りくどい表現になっているのは、「熱」の概念を回避するためで

あって、物理的には次のように言った方が意味がわかりやすい。

(D^*) **系がＸからＹへ変化するとき、外界へ与える影響が力学的エネルギーの増減だけである場合、ＸからＹへは「断熱到達可能」であるとする。**

力学的エネルギーという表現は、熱的エネルギーと区別して用いる言葉だから、熱概念を一切認めないここでの定式化で、それに対置する力学的エネルギーという言葉を用いるのは不適当である。熱概念から完全に離れて断熱到達可能性を定義するために、(D) ではおもりの上がり下がりを言っている。おもりの高さの変化は、重力場におけるポテンシャルエネルギーの変化、つまり力学的エネルギーの増減を表現している。

＜断熱到達可能性と「断熱変化」＞
(D) で定義した断熱到達可能性 $\prec$ が、一般の熱力学で言う「断熱変化」の実現可能性と必要十分に結びついていることを示す。これが示されれば、熱概念なしで定義した断熱到達可能性を考えることが、実は、ふつうの意味での「断熱変化」を考えていることになる。

まず、断熱到達可能性がみたす公理を挙げる。「外界に力学的エネルギーの増減しか与えずに状態を変化させるための操作が具体的にはどんなものであろうと、必ずみたされるはず」という性質を要請し、認めるものである。この公理が、エントロピーの存在証明の最後まで、土台になる。

"断熱到達可能性 $\prec$ に関する公理"

(A1) 反射性 $X \prec X$
(A2) 推移性 $X \prec Y$ かつ $Y \prec Z \implies X \prec Z$
(A3) 複合一貫性 $X_0 \prec X_1$かつ $Y_0 \prec Y_1 \implies [X_0, Y_0] \prec [X_1, Y_1]$
(A4) スケーリング $X \prec Y \implies tX \prec tY \quad (t \geq 0)$
(A5) 分割・再結合 $X \prec [(1-\lambda)X, \lambda X]$ かつ $[(1-\lambda)X, \lambda X] \prec X \qquad (0 \leq \lambda \leq 1)$
(A6) 安定性 $[X, \varepsilon Z_0] \prec [Y, \varepsilon Z_1]$ かつ$\varepsilon \to 0 \implies X \prec Y$

A1 から A4 は、断熱到達可能性の意味を考えれば その物理的解釈は明らかで、自然な要請といえる。A5 は、どんな単純系であれ、仕切を挿入したり抜き取ったりする操作は可能であることを認めている。A6 は、無限に小さな塵がくっついて断熱到達可能ならば、その塵がなくても同じ変化が可能であることを意味している。さらに、次の定理が示せる。

"(th.1) 消去定理"
X, Y, Z **は任意の三状態とする。必ず次のことが成り立つ**

$$[\boldsymbol{X}, \boldsymbol{Z}] \prec [\boldsymbol{Y}, \boldsymbol{Z}] \Longrightarrow \boldsymbol{X} \prec \boldsymbol{Y}$$

断熱到達可能性が変化の途中を一切関知しないことを考えると、定理の内容は自明ではない。ある系が、横に「最後には完全に元の状態 Z に戻るような補助系」があって断熱到達可能だからといって、それなしでも同じように断熱到達可能であるとは限らない。しかしこの内容が、物理的に妥当とみなされた上の公理だけを用いて示される。証明には公理とその操作についての設定だけが必要で、物理的な解釈とは無関係。

(証明)
N は整数とする。$[X, \frac{1}{N}Z]$ という複合状態からはじめて、次のような変化が可能。

$[X,\frac{1}{N}Z]$
$\prec[[(1-\frac{1}{N})X,\frac{1}{N}X],\frac{1}{N}Z]$ (A1,A3,A5 より)
$=[(1-\frac{1}{N})X,[\frac{1}{N}X,\frac{1}{N}Z]]$ (複合の組み替えは自由)
$=[(1-\frac{1}{N})X,\frac{1}{N}[X,Z]]$ (スケーリングの複合は、複合のスケーリング)
$\prec[(1-\frac{1}{N})X,\frac{1}{N}[Y,Z]]$ (定理の仮定 $[X,Z]\prec[Y,Z]$ と A1,A3,A4 より)
$\prec[[(1-\frac{1}{N}-\frac{1}{N})X,\frac{1}{N}X],\frac{1}{N}Y,\frac{1}{N}Z]$ (A1,A3,A5 より)
$\prec[(1-\frac{2}{N})X,\frac{1}{N}Y,[\frac{1}{N}X,\frac{1}{N}Z]]$ (複合の組み替え)
$\prec[(1-\frac{2}{N})X,\frac{1}{N}Y,\frac{1}{N}Y,\frac{1}{N}Z]$ (3,4 番目と同じ変化)
$=[(1-\frac{2}{N})X,\frac{2}{N}Y,\frac{1}{N}Z]$
$\vdots$ (同じことを N 回繰り返す)
$\prec[(1-\frac{N}{N})X,\frac{N}{N}Y,\frac{1}{N}Z]$
$=[Y,\frac{1}{N}Z]$

これで、$[X,\frac{1}{N}Z]\prec[Y,\frac{1}{N}Z]$ が示された。
この N を大きくとれば、公理 A6 により $X\prec Y$ が示される。■

th.1 を用いて、$\prec$ と「断熱変化」とが一致する概念であることを示すことができる。設定さえ与えればこれも th.1 と同様に公理的な操作のみで示せるが、簡単のためここでは物理的な解釈を与えながら示す。

“断熱到達可能性と「断熱変化」の等価性”
(D) で定義した断熱到達可能性を $\prec$ で表し、熱力学でふつう考えられる「断熱変化」によって X から Y へ到達可能な場合を $X\prec^* Y$ で表す。このとき、

$$\boldsymbol{X\prec Y \iff X\prec^* Y}$$

(証明)
　いわゆる「断熱過程」$\prec^*$ は「系が変化する間に外界と行う相互作用が力学的な作用に限られる」と言い直すことができるだろう。そこで、系の外に一つの力学的な装置を想定して、この状態を M で表す。すると、$X\prec^* Y$ とは「系が X から Y へ変化する間に 外界に与えた影響が、この装置の状態が M から M' に変化しただけである場合」のことであると言い直せる。つまり、系とこの装置を複合系と考えると、

$$X\prec^* Y \iff [X,M]\prec[Y,M'] \tag{1}$$

さらに、この装置に起こった変化はあくまで力学的ものであるから、力学的エネルギーを加えたり差し引いたりすることで元に戻せるはず。この装置に「外界と重力エネルギーをやりとりするためのおもり」がついているとすれば、そのおもりの高さを変化させることで、他へ一切影響を与えず、装置の状態を元に戻せる。装置を元に戻すこの操作は、$\prec$ の定義をみたしている。このときおもりの高さが h から h' に変化したとする (おもりの高さ

によって、外界の状態が表現されている)。いまは特別に、外界の状態の変化まで明示して装置を戻す操作を表すと、

$$M' \overset{h\to h'}{\prec} M \tag{2}$$

公理 A1,A2,A3 を用いて、(1)(2) より、X から Y への「断熱変化」は次のように書ける。

$$\begin{aligned} X \prec^* Y \quad &\Longleftrightarrow \quad [X,M] \overset{h\to h}{\prec} [Y,M'] \\ &\Longleftrightarrow \quad [X,M] \overset{h\to h'}{\prec} [Y,M] \end{aligned} \tag{3}$$

一方、断熱到達可能性 $\prec$ で X と Y が結ばれる場合、用いる装置が力学的なものである必要はない。系の状態を変化させる「任意の装置」があるとして、この装置の状態を D で表す。系が X から Y へ移ったときに、装置の状態も D に戻っていれば、断熱到達可能性の定義をみたしている (系にとっては装置も外界)。つまり、同様におもりの高さで外界の変化を明示すると、$X \prec Y$ という変化は次のように書ける。

$$X \prec Y \quad \Longleftrightarrow \quad [X,D] \overset{(h\to h')}{\prec} [Y,D] \tag{4}$$

おもりの高さ (外界の力学的エネルギーの変化量) 以外は「すべてが元に戻った」という点は上の場合と同じなので、おもりの高さも同じく h' になっているはず。

D は任意の装置の状態なのだから、力学的な部分と、そうでない (熱的な) 部分からできていて構わない。装置の状態 D は、前者の状態 M と 後者の状態 Z の複合で $D = [M, Z]$ と書けるだろう。これを (4) 式に代入して、th.1(消去則) を用いると、(4)⇒(3) が示される。

一方、D は任意の装置なので、純粋に力学的な装置でもよい。つまり (3) は (4) の特殊なケースであり、(3)⇒(4)。

こうして、関係性 $\prec^*$ は、$\prec$ と同等であることが示せた。■

(3)(4) では、$\prec$ と $\prec^*$ との比較のため特別に、おもりの高さの変化まで考えた。しかし断熱到達可能を問題にする場合、おもりの高さがどれだけ変化したかは問わない。もちろん、全く変化していなくても断熱到達可能と呼べる。

2.3 エントロピー原理と比較可能原理

断熱到達可能性 $\prec$ を用いて、エントロピー関数についてここで示すべきことを表現する。

"エントロピー原理"
単純系・複合系によらず、すべての系のあらゆる状態を引数とする実数値関数 S が存在して、以下の性質をみたす。X と Y は任意の二状態で、同じ系に属していても別々の系に属していてもよい。

a) 単調性 $\boldsymbol{X \prec Y}$ かつ $\boldsymbol{Y \not\prec X} \quad \Longleftrightarrow \quad \boldsymbol{S(X) < S(Y)}$
$\boldsymbol{X \prec Y}$ かつ $\boldsymbol{Y \prec X} \quad \Longleftrightarrow \quad \boldsymbol{S(X) = S(Y)}$

どの状態からどの状態へ断熱到達可能なのかという情報が、関数 S に盛り込まれている。複合系の場合も同様

b) 相加性 $\boldsymbol{S([X,Y]) = S(X) + S(Y)}$

複合系 $[X,Y]$ の S の値は、単純系の S の値の和で書ける

c) 示量性 $\boldsymbol{S(tX) = tS(X) \qquad (t \geq 0)}$

d) 一意性 定数の任意性を残して、S が一意的な関数であること

これを証明するのが 2 節の目的で、関数 $S(X)$ を「エントロピー関数」と呼ぶ。第 2 法則を定量化するという主要な意味は a) に集約されているが、b),c),d) の性質も、エントロピーにとっては本質的である。特に b) の相加性は、ぜひとも証明したい。
ここで改めて、相加性が意味している内容を考えてみる。

机の上に置かれた 1 モルの水素 (X) と 1 モルの酸素 (Y) が、途中にはどんな相互作用もどんな操作も許されて、最終的にまた 別の状態の 1 モルの水素 (X') と 1 モルの酸素 (Y') に変化する場合を思い浮かべる。水素と酸素がどんなふうに相互作用するのか一切知らなくても、水素だけでの断熱到達可能性 ($S(X)$ と $S(X')$ の大小)、酸素だけでの断熱到達可能性 ($S(Y)$ と $S(Y')$ の大小) がそれぞれわかっていれば、水素と酸素の組み合わた断熱到達可能性 ($S([X,Y])$ と $S([X',Y'])$ の大小) がわかる。$S(X)+S(Y)$ と $S(X')+S(Y')$ の大小を比べればよいのである。これが、エントロピーの相加性（と第 2 法則）の意味するところであって、自明なことではない。エントロピーが断熱到達可能性を表現するものであるという視点に立ち返ると、相加性は大変な性質を要請していることがわかる。

複合系は、広い意味で局所平衡系を部分に持つ一般的な系であり、b) が示せれば、エントロピーは確かに相加性をもつことが示されることになる。

エントロピー原理は、すでに挙げた断熱到達可能性についての六つの公理 A1-A6 と、以下に述べる「比較可能原理」とから演繹的に証明される。まずこの原理について述べる。

＜比較可能原理について＞

世界には無限個の単純系が存在し、一つの単純系内にも無限個の状態がある。しかし、どんな系からどんな二状態を選び取っても、必ず以下の四通りのうちどれかが成立する。ア, イ, ウの場合をそれぞれ記号で右のように表現する。特に、アの場合、X と Y は**断熱的等価**であると呼ぶ。

ア. $X \prec Y$ かつ $Y \prec X \;\Leftrightarrow\; \boldsymbol{X \overset{A}{\sim} Y}$ (どちらからどちらへも断熱到達可能)

イ. $X \prec Y$ かつ $Y \not\prec X \;\Leftrightarrow\; \boldsymbol{X \prec\!\!\prec Y}$ (片方からのみ断熱的に到達可能)

ウ. $X \not\prec Y$ かつ $Y \prec X \;\Leftrightarrow\; \boldsymbol{Y \prec\!\!\prec X}$

エ. $X \not\prec Y$ かつ $Y \not\prec X$ (どちらからどちらへも断熱的に到達不可能)

ここで、状態のペア X と Y に対して、このア、イ、ウのうちいずれかが成立するとき、X と Y を**比較可能**であると呼ぶことにする。この呼び方は「エントロピー原理が証明された暁には、どちらからどちらへ断熱到達可能かが エントロピー関数が与える実数値の大小を比較することで判断できる」ことにもとづいている。

一方、もしエのケースのような状態 X, Y があったとすると、この二状態に対しては実数値で断熱到達可能性を表現することはできないことになる。これはエントロピー原理の主

張に沿わない。
　実際に、エのケースはいくらでも存在する。例えば、どんな系の状態も、異なる量の化学元素を含むような状態になることはあり得ない (水素 1 モルの系に属するどの状態も、酸素 2 モルの系に属する系の状態には変化できない。これは断熱到達可能性以前に、到達不可能な例)。したがって、そもそもエントロピー原理は、エのケースが存在しない状態同士、つまり「比較可能な状態同士」の間の関係に限って、示されるべきものと言える。
　では、どのような状態が比較可能か、比較可能でないか、ということは全く自明ではない。ある単純系に属する二つの状態 (例えば同じ質量の氷と蒸気) に限っても、一方から他方へは必ず断熱到達可能である、などと言うことはできない。少なくとも断熱到達可能性の定義を見れば、自明に判断できることではない。このことについて、次の比較可能原理が答えを与える。

> **“比較可能原理”**
> **単純系でも複合系でも、一つの状態空間に属する任意の二状態は比較可能。**
> **(一つの状態空間から選び取った X と Y ならば、少なくとも一方から他方へは断熱到達可能)**

比較可能原理を認めると、一つの状態空間内に限れば、エのケースはあり得ないので、すべての状態に断熱到達可能性を表現する実数値が与えられても 矛盾は生じない。つまり、エントロピー原理の最も大事な必要条件を、比較可能原理が保証する。しかし、導出は原理の重要さに相応して非常に大変なので、ここでは一切省略し、導出に必要な公理について 3 節で簡単に触れるにとどめる。
　比較可能原理を認め、公理 A1-A6 を用いることにより、まず 2.4 節で、状態空間内に限った二状態に対して、エントロピー原理を導く。すでに述べたように、混合や化学反応が起こることは、別の状態空間に属する状態へ到達することだから「一つの状態空間に限る」とは、混合や化学反応を考えない場合に限定することを意味する。ただし「最終的に」混合や反応を起こしていない場合のことであって、途中ではどんな相互作用をしてもよい。特に複合系の場合は、最後に、それぞれ始めと同じ量の単純系が机の上に置かれている状況を指す。
　さらに 2.5 節で、異なる系に属する状態でも「同じ量の化学元素を含んだ系（状態空間）の集まり」の中でならば、エントロピー原理をみたす関数 $S(X)$ を作れること、任意の二状態が比較可能であることを示す。混合や化学反応まで含めた場合を意味する。ただし、これにはさらに二つの公理 (要請) が必要になる。
　したがって結果的には (質量保存を破ったり、核反応を起こしたりしない限りで) 変化しあうすべての状態について、断熱到達可能性がエントロピー関数で表されることが示される。「どう考えても変化できない」ような状態同士を除けば、比較可能性についてエのケースは ない ことが示されることになる。

※もちろん、エントロピー原理を、異なる量の化学元素を含むような状態同士にまで広げることはできない。が、これによって従来のエントロピーより狭い意味になるわけではない。エントロピーは基準状態からの値でもって意味をなす量であり、この制限は、水素の

1 モルのエントロピーを決めるのには、酸素 2 モルのどの状態のエントロピーも基準にできないことを言ったに過ぎない。

2.4　エントロピー原理の導出 (混合・反応を考えない場合)

最終的には状態空間をまたぐような変化まで含めた一般のケースについて示すが、まずは、「一つの系の中の状態同士の断熱到達可能性」だけは正しく表現できる、限定的なエントロピー原理を示すことを考える。導出のステップになる定理に関しては、証明を最後に添付する。

以下、状態空間 Γ やそれに属する状態 X などは、単純・複合を問わずに表すものとする。Γ が複合系ならば、$\Gamma \times \Gamma'$ は「複合系をさらに複合した系」を意味する。

エントロピー原理の導出には、一つの系のみに関する次の定理が本質的な役割を果たす。

"(th.2) 断熱到達可能性を示す実数 λ の存在"
X_0, X_1 を、任意の状態空間 Γ に属する ある特定の状態で、$X_0 \prec\prec X_1$ をみたすものとする。このとき、

(ア). Γ に属する任意の状態 X には

$$[(1-\lambda)X_0, \lambda X_1] \overset{A}{\sim} X \tag{5}$$

をみたす実数 λ が一意的に存在する。

(イ). 次の形の複合状態の断熱到達可能性は、実数と必要充分に対応する。

$$[(1-\lambda)X_0, \lambda X_1] \prec [(1-\lambda')X_0, \lambda' X_1] \quad \Longleftrightarrow \quad \lambda \le \lambda' \tag{6}$$

※　**ただし $0 \le \lambda \le 1$ とは限らない。** たとえば $(1-\lambda) < 0$ の場合には、"$[(1-\lambda)X_0, \lambda X_1] \prec X$"　は、"$\lambda X_1 \prec [(\lambda-1)X_0, X]$"　を意味するものとする。以下同様。

† 証明には †

(ア) には、$(1-\lambda)\Gamma \times \lambda\Gamma$ の形の複合系における比較可能原理、$\prec$ についての公理 A1-A6、消去定理 th.1 を用いる。比較可能原理があると、$X \not\prec Y$ の場合には必ず $Y \prec X$ であることが求められる。このことが証明に大きく貢献する。(イ) の証明は (ア) とは独立していて、比較可能原理を用いることなく、A1-A5 と th.1 のみで示せる。■

Γ 内に、$X_0 \prec\prec X_1$ であるような二点 X_0, X_1 が一組も存在しない場合は、Γ における比較可能原理によってこの状態空間内のすべての点は断熱的等価となり、エントロピーが存在しても、ただの定数になる。このような系は完全に力学的な系と言えるので、ここでは除外する。

th.2(ア)(イ) を合わせると「あらかじめ決めた基準の二状態 X_0, X_1 から 断熱的等価に X 状態を作る場合の組成比」が、X のエントロピーを表し得ることになる。$\overset{A}{\sim}$ で結ばれる二状態のエントロピーは同じ値のはずであるから、(5) で Γ 内の点 X を、$(1-\lambda)\Gamma \times \lambda\Gamma$ 空間内の等エントロピー状態へ対応させれば、基準となるこの複合系の空間での断熱到達可能性を用いて、(6) によって比較が可能になる。比較可能原理により Γ 内の任意の二点 Y, Z は必ず比較可能であるから、

$$Y \prec Z \quad \Longleftrightarrow \quad [(1-\lambda_Y)X_0, \lambda_Y X_1] \prec [(1-\lambda_Z)X_0, \lambda_Z X_1] \quad \Longleftrightarrow \quad \lambda_Y \le \lambda_Z \tag{7}$$

というようにして、断熱到達可能性が実数 λ によって表現できる。またこの関係はただちに、断熱的等価な場合が等号成立の場合と必要十分であることも意味する。

したがって、Γ 内の状態 X に対して、th.2 で決まる λ を **Γ におけるカノニカルエントロピー**と呼び、$S_\Gamma(X)$ と表す。エントロピー原理の根本的な主張である a) 単調性については、これで表現できる。これをただちにエントロピー関数と認めないのは、これだけでは b) 相加性・c) 示量性・d) 一意性について わからないためであって、あとはこうした性質を満足させるための調整にすぎないといってもよい。エントロピー原理を公理的に証明する この定式化のいちばんの成果は、公理 A1-A6 と比較可能原理があればカノニカルエントロピーが存在することを示した th.2 にある。

カノニカルエントロピー λ が一意に決まり、たしかにエントロピーの役割を果たすことが確認できる具体例を、4 節で挙げる。

以下、混合や化学反応を考えない場合のエントロピー原理を th.5 で示すために、二つの定理を導く。まず、カノニカルエントロピーが、一つの系内に限らず「その系を (物質量を保って) 任意に分割した複合系で、断熱到達可能性を記述している」ことを次の定理で示す。

“(th.3) 一種類の系 Γ に対するエントロピー”
S_Γ を、Γ におけるカノニカルエントロピーとする。
$t_1+\cdots+t_N=t'_1+\cdots+t'_M$ とする。
Y_i, Y'_i を、一つの系 Γ 内の状態とする。このとき、

$$\begin{aligned}&[t_1Y_1+\cdots+t_NY_N]\prec[t'_1Y'_1+\cdots+t'_MY'_M]\\&\quad\Updownarrow\\&t_1S_\Gamma(Y_1)+\cdots+t_NS_\Gamma(Y_N)\le t'_1S_\Gamma(Y'_1)+\cdots+t'_MS_\Gamma(Y'_M)\end{aligned}$$

† 証明には †

th.2 を用いる。th.3 自体は系と系をまたいだ変化について言及しているが、用いる th.2 は「一つの系の中での比較可能性」だけを保証する比較可能原理を用いて示されたものである。そのほかに $\prec$ についての公理 A1-A5 を用いる。定理の仮定の t_i, t_j の和が等しいというのは、異なる量の状態への変化を考えないことを表している。■

この定理はあくまでも一種類の系だけを対象にしている (Γ は $\Gamma_a\times\Gamma_b$ のような複合系でもよいが、それは何倍スケールしても複合系であって、別々の単純系 Γ_a と Γ_b には分けられない)。しかしそれでも自明ではない主張を含んでいる。たとえば Γ を 100g の水とする。100g の水の断熱到達可能性が完全にわかっていれば、温度のばらばらな 200g,300g,500g の水の組み合わせが、別の温度の水 250g と 750g に断熱到達可能かどうかがわかる。限定的な相加性の主張になっている (分割公理 A5 を使えば示量性も示しているように思えるが、無理数倍のスケーリングについては何も言えない)。

カノニカルエントロピーは基準とする二点 X_0, X_1 を決めれば一意に決まるが、この二点

の選び方は条件さえみたせば任意でよい。そのためカノニカルエントロピーは幾通りもあり得るが、これら同士の間には次の関係が成り立つ。

“(th.4) カノニカルエントロピーの任意性”
$S_\Gamma(X)$ を状態空間 Γ における一つのカノニカルエントロピーとする。任意の状態 $X, X', Y, Y' \in \Gamma$ と、任意の実数 λ について、

$$[(1-\lambda)X, \lambda Y] \prec [(1-\lambda)X', \lambda Y']$$
$$\Updownarrow$$
$$(1-\lambda)S^*_\Gamma(X) + \lambda S^*_\Gamma(Y) \le (1-\lambda)S^*_\Gamma(X') + \lambda S^*_\Gamma(Y')$$

という性質をみたすような、Γ 内の状態 X を引数とするほかの関数 $S^*_\Gamma(X)$ があるならば

$$S^*_\Gamma(X) = AS_\Gamma(X) + B \text{：} A, B \text{ は定数}$$

† 証明には †

th.2 を用いてただちに示せる。■

ほかの関数として挙げられた $S^*_\Gamma(X)$ が Γ におけるカノニカルエントロピーであることは th.3 からわかるので、この定理が示されることで、カノニカルエントロピーには A と B の任意性しかないことがわかる。

そして次の定理で、エントロピー関数の相加性・示量性・一意性が示される。相加性と示量性は、必然的に別の状態空間との関係を表すものだから、この定理は「状態空間 (系) の集まり」を対象にして、そこで一貫したエントロピーの値を設定できることを述べる。ここまではすべて、一つの同じ系をスケーリングしたり複合したりしていたが、異なる系の複合に対しても、比較可能原理があるために事情は本質的に同じである。

“(th.5) 一貫したエントロピー関数に調整可能であること”
状態空間 (系) を集めたある集合を考える。
この「状態空間の集まり」は、次の性質をみたす無限集合とする。

- **集まりに属すどの状態空間も、共通の点を持たない。つまり一つの状態は、必ずどれか一つの状態空間にだけ属する。**
- **集まりに属するどの状態空間でも、そのスケールコピーが また この集まりに含まれている。**
- **集まりに属するどの二つの状態空間を選んでも、その複合系が また この集まりに含まれている。**
- **集まりに属するどの状態空間も、その中の任意の二点が比較可能。つまりそれぞれの状態空間内においては、比較可能原理がみたされている。**

この集まりに属する任意の状態空間 (系) を Γ で表す。一つの Γ に、一つカノニカルエントロピーを特定して、S_Γ で表す (幾通りもあるうちからどれでもい

いのでとにかく一つ決める)。
このとき、この集まりの中の任意の状態 X を引数とし、次の性質をみたすような関数 $S(X)$ が作れる。

- **相加性**　$\boldsymbol{S([X,Y]) = S(X) + S(Y)}$
  (X と Y は一般に別々の状態空間に属する状態)
- **示量性**　$\boldsymbol{S(tX) = tS(X)}$　($t > 0$ で, $X \in \Gamma$, $tX \in t\Gamma$)
- **同じ状態空間にある二状態については、正しく断熱到達可能性を表現する。つまり、$\boldsymbol{X \in \Gamma, Y \in \Gamma}$ ならば "$\boldsymbol{S(X) \le S(Y) \Leftrightarrow X \prec Y}$" をみたす。**

この関数 $S(X)$ は、X が属する状態空間 Γ における S_Γ 用いて

$$\boldsymbol{S(X) = A_\Gamma S_\Gamma(X) + B_\Gamma}$$

という形で作れる。つまり、それぞれの Γ においてどのような S_Γ を選んでも、上の性質をみたすように $S(X)$ を作ることができる定数 A_Γ, B_Γ が存在する。この集まり全体において定義される関数 $S(X)$ は、引数 X によって関数形が場合分けされる関数であると言える。

† 証明には †
本質的には th.2 を用いる。相加性や示量性をみたすように、それぞれの系のカノニカルエントロピーの基準点を選ぶことが重要になる。公理 A1-A5・消去定理 th.1・カノニカルエントロピーの任意性 th.4 を用いる。■

定理の内容をシンプルな例で考えてみる。

「状態空間 (系) の集まり」に、水素 1 モルの系、酸素 1 モルの系が含まれているとする。すると、水素 λ モルの系、酸素 λ モルの系、水素 λ_1 モルと酸素 λ_2 モルの複合系、も含まれる (このとき $\lambda, \lambda_1, \lambda_2$ はすべての正の実数)。水素 1 モルの系 Γ_{H_2} の状態 X_{H_2} には あるカノニカルエントロピー $S_{H_2}(X_{H_2})$ を、酸素 1 モルの系 Γ_{O_2} の状態 X_{O_2} には $S_{O_2}(X_{O_2})$ を決めたとする。このとき、X_{H_2}, X_{O_2} におけるエントロピーは、次のように書ける。

$$S(X_{H_2}) = A_{H_2} S_{H_2}(X_{H_2}) + B_{H_2} \tag{8}$$
$$S(X_{O_2}) = A_{O_2} S_{O_2}(X_{O_2}) + B_{O_2} \tag{9}$$

同様に、水素 2 モルと酸素 1 モルの複合系 $2\Gamma_{H_2}\times\Gamma_{O_2}$ の中の一つの状態 $[2X_{H_2}, X_{O_2}]$ におけるエントロピーは、この複合空間における あるカノニカルエントロピー $S_{2H_2\times O_2}([2X_{H_2}, X_{O_2}])$ と、定数 $A_{2H_2\times O_2}$, $B_{2H_2\times O_2}$ で書ける。

$$S([2X_{H_2}, X_{O_2}]) = A_{2H_2\times O_2} S_{2H_2\times O_2}([2X_{H_2}, X_{O_2}]) + B_{2H_2\times O_2} \tag{10}$$

このとき、$S([2X_{H_2}, X_{O_2}]) = 2S(X_{H_2}) + S(X_{O_2})$ をみたすように A_{H_2}, B_{H_2}, A_{O_2}, B_{O_2}, $A_{2H_2\times O_2}$, $B_{2H_2\times O_2}$ を選べる、ということを定理は意味している。

こうして、相加性と示量性をみたすことが示されて、はじめてエントロピー関数と呼べ

る。関数 S がそれぞれの状態空間内において断熱到達可能性を正しく表現することは、th.4 によって示されている。

ただし定理の中で述べているように、調整されたエントロピー関数 S は、あくまで**その系の中での断熱到達可能性について**正しく記述するだけであることに注意する。

たとえば、この「水素と酸素の系の集まり」に水 (H_2O) の系を加えて考えることはできる。しかし、水 2 モルの系 Γ_{H_2O} と、水素 2 モルと酸素 1 モルの複合系 $2\Gamma_{H_2} \times \Gamma_{O_2}$ とでエントロピー関数 S の値を比べて、これらを移りあう変化の断熱到達可能性を知ることはできない。ただ、水・水素・酸素の複合系 $[\lambda\Gamma_{H_2O},\ \mu\Gamma_{H_2},\ \nu\Gamma_{O_2}]$ について、矛盾のないエントロピー関数が得られるだけである。この意味で、th.5 は「混合や化学反応を考えない場合の」エントロピーに限定されている。

最後に、関数の一意性について考える。

断熱到達可能性を正しく表現する関数には定数係数と付加定数の自由度しかないことが th.4 によって示されている。th.5 からは、他の系と複合するために相加性を備え、スケーリングのために示量性を備えたエントロピー関数は、係数 A の任意性を失うということがわかる。

引き続き、水素と酸素の例で考える。複合系 $2\Gamma_{H_2} \times \Gamma_{O_2}$ に、$[2X_{H_2}, X_{O_2}] \prec [2Y_{H_2}, Y_{O_2}]$ という二つの状態があるとする。th.5 によれば、この断熱到達可能性がエントロピー関数で

$$2S(X_{H_2}) + S(X_{O_2}) \ \leq\ 2S(Y_{H_2}) + S(Y_{0_2})$$

と表される。つまり、

$$2A_{H_2}S_{H_2}(X_{H_2}) + 2B_{H_2} + A_{O_2}S_{O_2}(X_{O_2}) + B_{O_2} \ \leq\ 2A_{H_2}S_{H_2}(Y_{H_2}) + 2B_{H_2} + A_{O_2}S_{O_2}(Y_{O_2}) + B_{O_2}$$

ここで、A_{H_2} や A_{O_2} を違う値に変えると、上式の大小関係が逆転するかもしれない。これは、それぞれの系に一度 S_{H_2}, S_{O_2} をきめて、それにもとづいて一貫したエントロピー関数が (8)(9) のように定義されたら、定数係数 $A_{H_2},\ A_{O_2}$ を変えられないことを意味する。一方、B_{H_2}, B_{O_2} の値を変えても、上式の不等号は必ず維持される。この二つの付加定数は全く任意で、変更しても相加性と示量性は保たれる。ただし、(10) 式の $B_{2H_2 \times O_2}$ は任意ではなく、B_{H_2} と B_{O_2} によって決まる。一般には、考えている「系の集まり」の中で「それ以上は複合を解くことのできない系」の付加定数だけが任意であると言える (スケールコピーは除く)。

ここでは、各状態空間内の断熱到達可能性だけを記述することだけを考えたのだから、この任意性が残るのは自然なことである。逆に、係数が固定されなければ相加性・示量性が確保されないことは「目盛りの幅の統一」を意味している。

なお、「状態空間の集まり」には、この世にあり得るすべての系を含んだとしても、定義に矛盾しない。したがって、あらゆる場合に相加性と示量性をみたす完全に一貫したエントロピー関数は作ることが可能である。この場合「それ以上 複合を解けない系」とは単純系であるから、実際には付加定数の任意性は単純系に与えられている。

こうして、エントロピー原理は「状態空間内での断熱到達可能性を記述することに限定すれば」a)〜d) の性質をすべてみたし、成立することが th.5 で示された。

2.5 混合や反応まで含めたエントロピー原理

それぞれの系の中に限った断熱到達可能性を表現し、相加性と示量性をみたすようなエントロピー関数は、(特に単純系に対して) 付加定数ぶんだけの任意性を持つ。これらが、系をまたいで別の系へ変化する場合まで含めての断熱到達可能性を正しく表現できるようにするには、この付加定数になんらかの制約がつくと考えられる。それを明らかにして、系をまたいだ変化まで含めた断熱到達可能性を記述できる、完全なエントロピー原理を示す。「系をまたいだ変化」とは、すでに述べているように、混合や化学反応も含めた変化のことを意味する。

比較可能原理は、系の**中の**任意二状態を比較可能と認めるもので、系をまたぐような変化については何も言えない。ここではむしろ、「系をまたぐ変化でも比較可能な状態の集まりがどのようなものか」を決定することになる。

th.5 で定義した「状態空間 (系) の集まり」を引き続き用いるが、この節では特に「この世にあるすべての系」を想定しておくことにする (この点については最後に触れる)。状態 X が系 Γ に属するとき、エントロピー関数は、$S(X) = S_\Gamma(X) + B_\Gamma$ と書ける。$S_\Gamma(X)$ はそれ自身相加性・示量性をみたすエントロピー関数で、「$A_\Gamma = 1$ でいいようなカノニカルエントロピーを各系に始めから選んだもの」だと思えばよい。まずこれを各系に対して明確に固定する。このときに、系によって付加定数 B_Γ にどのような条件を与えればいいかを知りたい。

反応などを考える以前に、まず一つは、2-4 節の終わりで述べたように、他の系のスケーリングや複合で得られる系の付加定数は任意でないことから、B_Γ は 相加性と示量性 (合わせて "線型性")

$$B_{t_1\Gamma_1 \times t_2\Gamma_2} = t_1 B_{\Gamma_1} + t_2 B_{\Gamma_2} \tag{11}$$

をみたさないといけない。ただし、さしあたってこのことは気にせず、最後に検討する。

系の集まりの中から、Γ と Γ' を選び、これをまたぐような状態の変化を考える。このとき、次のような「系と系との関係」を定義する。

Γ が Γ' に「連結している」

$\Updownarrow$

触媒としての系 Γ_0 を用いたり、他の系をいくつ渡り歩いてもよいので、断熱到達可能な状態だけを経由して Γ 内の状態から Γ' 内の状態へ到達する方法が、一つでも存在する。

$\Updownarrow$

任意の系 $\Gamma_0, \Gamma_1, \cdots, \Gamma_N$ があって $\Gamma \ni X,\quad \Gamma' \ni Y,\quad \Gamma_i \ni X_i, Y_i$ とすると

$$\begin{aligned}
[\boldsymbol{X}, \boldsymbol{X_0}] &\prec \boldsymbol{Y_1} \\
\boldsymbol{X_1} &\prec \boldsymbol{Y_2} \\
\boldsymbol{X_2} &\prec \boldsymbol{Y_3} \\
&\vdots \\
\boldsymbol{X_{N-1}} &\prec \boldsymbol{Y_N} \\
\boldsymbol{X_N} &\prec [\boldsymbol{Y}, \boldsymbol{Y_0}]
\end{aligned}$$

が成り立つ (図 4 参照)。

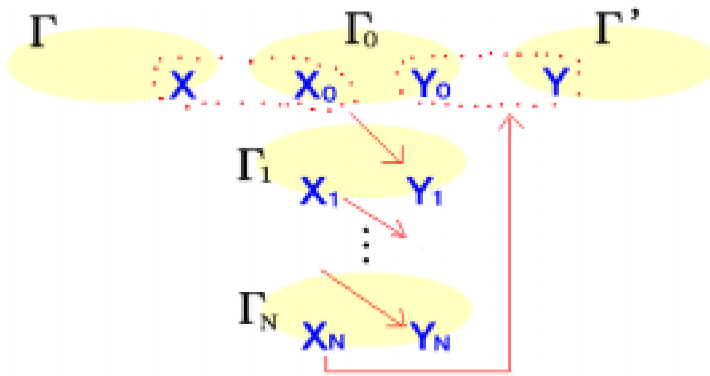

図 4: Γ と Γ' が連結している

これはあくまで系同士の関係であって、Γ の どの状態から出発しても、Γ' の どの状態に到達してもよい。とにかく一つ、$\prec$ だけで繋がる経路があればよい。触媒系 Γ_0 は、それ自身状態を変化させてよいが、「始めと終わりには、注目する系との複合になっている」ような系のこと。水素の変化に触媒として酸素を用いたなら、途中では水になってもいいが、最後には始めと同じ量の酸素が分離されていなくてはいけない。もちろん、これらを全く用いなくてもよい。

そしてこの場合に、それぞれの系にあらかじめ決めたエントロピー関数 S_Γ で、次の値を計算できる。

$$\begin{aligned}&\left(S_{\Gamma_1(Y_1)} - S_{\Gamma_0\times\Gamma([X_0,X])}\right) \ + \ \left(S_{\Gamma_2(Y_2)} - S_{\Gamma_1(X_1)}\right) \ + \\ &\qquad \cdots \ + \ \left(S_{\Gamma_N(Y_N)} - S_{\Gamma_{N-1}(X_{N-1})}\right) \ + \ \left(S_{\Gamma_0\times\Gamma'([Y_0,Y])} - S_{\Gamma_N(X_N)}\right)\end{aligned} \tag{12}$$

「系をまたぐときの S_Γ の値の差」を足し合わせた量である。この量を計算することは、いま考えたい「B_Γ, B'_Γ がみたすべき性質」に関連している。もし、状態の属する系によらずエントロピー原理がみたされるならば、

$$\begin{aligned} X \prec Y &\iff S(X) \le S(Y) \\ &\iff S_\Gamma(X) + B_\Gamma \le S_{\Gamma'}(Y) + B_{\Gamma'} \\ &\iff B_\Gamma - B_{\Gamma'} \le S_{\Gamma'}(Y) - S_\Gamma(X) \end{aligned} \tag{13}$$

という関係が成り立つはずで、(13) の右辺に見られるように、「系をまたぐときの S_Γ の値の差」は B_Γ になんらかの条件を与えると考えられる。

図 4 のようにして Γ から Γ' へ到達するあらゆる場合を考えたとき、**(12) のとりうる値の下限**を $\boldsymbol{F_{(\Gamma,\Gamma')}}$ と定義する。Γ が Γ' に連結していない場合、経路が途中で途切れて (12) の値は計算できないので、$F_{(\Gamma,\Gamma')} = +\infty$ と定義する。Γ と Γ' が異なる量の化学物質を含んだ系である場合などはその典型。

$F_{(\Gamma,\Gamma')}$ は正の値も負の値も取りうる量で、以下のような性質をみたすことがわかる。

$$F_{(\Gamma,\Gamma)} = 0 \tag{14}$$

$$F_{(t\Gamma,t\Gamma')} = tF_{(\Gamma,\Gamma')} \tag{15}$$

$$F_{(t_1\Gamma_1\times t_2\Gamma_2\ ,\ t'_1\Gamma'_1\times t'_2\Gamma'_2)} \leq F_{(t_1\Gamma_1\ ,\ t'_1\Gamma'_1)} + F_{(t_2\Gamma_2\ ,\ t'_2\Gamma'_2)} \tag{16}$$

$$F_{(\Gamma_0,\Gamma_2)} \leq F_{(\Gamma_0,\Gamma_1)} + F_{(\Gamma_1,\Gamma_2)} \tag{17}$$

$$-F_{(\Gamma',\Gamma)} \leq F_{(\Gamma,\Gamma')} \tag{18}$$

(15) は、F が、示量性をみたすエントロピー関数 S_Γ によって定義されていることからわかる。
(16) は、複合によって変化の可能性が広がることを端的に表している。
(17) は、F が下限で定義された量であることからわかる。Γ' に寄り道しなくてもよいならば、より小さな値を取る経路を探すことができる。
(18) は、(17) の Γ_2 を Γ_0 とおけばよい。どちらか一方からでも連結していない場合は、$F_{(\Gamma,\Gamma')} = +\infty$ または $F_{(\Gamma',\Gamma)} = +\infty$ で明らか。

この $F_{(\Gamma,\Gamma')}$ という量について、次の定理が証明できる。

“(th.6)$\boldsymbol{F_{(\Gamma,\Gamma')}}$ と $\boldsymbol{S_\Gamma}$ による断熱到達可能性の表現”
任意の $\boldsymbol{X \in \Gamma, Y \in \Gamma'}$ について、次のことが成り立つ。

$$\boldsymbol{X \prec Y \iff S_\Gamma(X) + F_{(\Gamma,\Gamma')} \leq S_{\Gamma'}(Y)} \tag{19}$$

† 証明には †
単純/複合系内では S_Γ が断熱到達可能性を正しく記述すること (th.5) と、安定性の公理 A6 が重要になる。
■

この定理は「系をまたいで (直接に) 断熱到達可能な二状態」のエントロピー関数の条件を必要十分に記述するもので、特に X と Y がそれぞれの空間内のどの状態であっても成り立つことは、完全なエントロピー原理にとって大変重要となる。

そもそも Γ が Γ' に連結していなければ、$F_{(\Gamma,\Gamma')} = +\infty$ なので、(19) の不等式が成立するような X,Y はあり得ないことになり、矛盾がない。しかし、連結していても、$X \prec Y$ が成り立たないような $X \in \Gamma,\ Y \in \Gamma'$ はいくらでもあり得る。その関係性を、それぞれの系での S_Γ のほかに、状態によらず系そのものだけで決まる $F_{(\Gamma,\Gamma')}$ を考えるだけで判断できる。このことが、系によって決定される付加定数 B_Γ の存在を示唆している。

th.6 を用いて完全なエントロピー原理を示すために、ここでさらに公理 (M) と経験則 (E) を要請する。

(M) $\boldsymbol{\Gamma}$ が $\boldsymbol{\Gamma'}$ に連結している $\boldsymbol{\Longrightarrow}$ $\boldsymbol{\Gamma'}$ は $\boldsymbol{\Gamma}$ に連結している

水素と酸素の複合が、(直接でなくとも触媒を使ってもよく) 水に断熱到達可能なら、水からも、そのようにどうにかして水素と酸素になることは可能であることを保証している。この公理がないと、宇宙全体を断熱系と見れば、宇宙のすべての水素が水になって元に戻せない、ということがあり得る。

Γ から Γ' への連結は、

・反射性 (Γ は Γ に連結している)

・推移性 (Γ_0 が Γ_1 に、Γ_1 が Γ_2 に連結していれば、Γ_0 は Γ_2 に連結している)

を明らかにみたしている。さらに、対称性を保証するこの公理 (M) により、考えている「系の集まり」の中に「連結の同値類」が作られる。ある系 Γ の連結の同値類を、$[\mathbf{\Gamma}]$ で表す。つまり Γ と互いに連結しあった系を集めたもの。異なる量の化学元素を含んだ系がこの $[\Gamma]$ の中に入らないことは明らか。
さて、ここからは簡単のため、具体的 (物理・化学的) な描像で考えることにする。

自然界に存在する化学元素は単体を構成する。$[\Gamma]$ の中には、化学元素が一切の化合物を作っていない、全く「単体だけからなる複合系」があると考えられる。1 モルの $H_2 0$ という単純系と連結した類には必ず「1 モルの H_2 と $\frac{1}{2}$ モルの O_2と の複合系」が含まれている。これは「単体に分離できない化合物は存在しないこと」を主張することになるが、不自然なことではない。

そこで、任意の連結の同値類 $[\Gamma]$ について、それに含まれる「単体だけの複合系」を $\Lambda([\Gamma])$ で表す。つまり、

$$\Lambda([\Gamma]) \equiv \lambda_1\Gamma_1 \times \lambda_2\Gamma_2 \times \cdots \times \lambda_N\Gamma_N \tag{20}$$

Γ_i : i 番目化学元素の単体 1 モルを含む単純系

λ_i : i 番目化学元素の単体のモル数

N : $[\Gamma]$ に含まれる系を構成している化学元素の種類の数

これは単に、その同値類に含まれている化学元素の種類とモル数に注目しているだけだから、

$$\Lambda([t_1\Gamma_1 \times t_2\Gamma_2]) = t_1\Lambda([\Gamma_1]) \times t_2\Lambda([\Gamma_2]) \tag{21}$$

と書けることはただちにわかる。

同**素**体をもつ元素もあるので事情はもう少し複雑だが、同モル数の原子を含む同素体の系どうし ($2\Gamma_{O_3}$ と $3\Gamma_{O_2}$ など) が連結しているであろうことを考えれば、「一元素には一単体」と思っておいて差し支えない。以上のような描像をとることで、$[\mathbf{\Gamma}]$ **とは「各元素を原子にして同じ量だけ含むような系の集まり」を意味する**ことになる。

もうひとつの要請 (E) は、この「単体だけの複合系」$\Lambda([\Gamma])$ と、化合物の間に成り立つ経験則を表現する。

$$(\mathbf{E}) \qquad -\boldsymbol{F}_{(\boldsymbol{\Lambda}([\boldsymbol{\Gamma}]),\boldsymbol{\Gamma})} = \boldsymbol{F}_{(\boldsymbol{\Gamma},\boldsymbol{\Lambda}([\boldsymbol{\Gamma}]))} \tag{22}$$

これは「単体の集まり」を 直接・間接・触媒の使用を問わず 断熱的に化合物に結合 (混合物に混合) したとして、そのとき変化したエントロピーを元の値に戻して解離 (分離) することができること、またその逆もできることを言っている (「いったん結合してから解離した単体が必ず『エントロピーが高くて使いにくい単体の集まり』になってしまっている」ということはない)。不自然な要請ではないように思われるが、実験的検証が必要な内容であって、あくまで経験則として認める。

(※ (E) だけを公理ではなく経験則と呼ぶ理由についてはこの節の最後に触れる。)

このように (M)(E) を要請することにより、B_Γ を次のように定義できる。

$$B_\Gamma \equiv F_{(\Gamma,\Lambda([\Gamma]))} \tag{23}$$

Γ と Γ' が同じ連結の同値類に含まれているとき ($[\Gamma]=[\Gamma']$ のとき) は、$F_{(\Gamma,\Gamma')}$ も $F_{(\Gamma',\Gamma)}$ も有限の値であることをふまえてこの定義を用いると、(22) 式と F の性質 (17)(18) から ただちに次のことが計算できる。

$$-F_{(\Gamma',\Gamma)} = B_\Gamma - B_{\Gamma'} = F_{(\Gamma,\Gamma')} \tag{24}$$

したがって、th.6 にこれを代入し、$S(X)=S_\Gamma(X)+B_\Gamma$ の形で書き直して、完全なエントロピー原理が得られる。

"(th.7) 完全なエントロピー原理"
Γ と Γ' とが同じ同値類 $[\Gamma]$ に含まれているとする。
このとき、任意の状態 $X\in\Gamma, Y\in\Gamma'$ に対して次のことが成り立つ。

$$\boldsymbol{S(X) \le S(Y) \iff X \prec Y}$$

$$\boldsymbol{S(Y) \le S(X) \iff Y \prec X}$$

X, Y は $[\Gamma]$ に含まれる任意の状態であり、それぞれが必ずエントロピー関数 $S(X), S(Y)$ に一つの値を持つ。よってこの定理から、連結の同値類 $[\Gamma]$ の中でも比較可能原理が成立することが示されたと言える。

また、$[\Gamma]$ は「各元素を原子にして同じ量だけ含む系の集まり」のことであったから、これをまたぐような断熱到達可能性を考えることには意味がない。これは 2.3 節の比較可能原理のところで述べたとおり。したがってエントロピー原理はこれで完全となる。

さらに、(23) の定義で得られた B_Γ が、任意の系 Γ_1, Γ_2(異なる同値類に属していてもよい) に対して 複合の観点から要求される線型性 (11) をみたしていることは、F の性質 (15)(16)、$\Lambda([\Gamma])$ の性質 (21)、経験則 (22) を用いて示せる。

この定義により、すべての系の付加定数は一意的に決まるように思えるが、$\Lambda([\Gamma])$ の形をした複合系はこれに従う必要がない。系をまたぐ変化まで考えているとは言っても、同値類から出ることはないので、(23) の定義は **その類の中で基準になっている系 $\Lambda([\Gamma])$ との断熱到達可能性に矛盾がないように** 調節する役割を果たしている。自身の中での断熱到達可能性を記述するエントロピー関数はすでに $S_{\Lambda([\Gamma])}(X)$ で保証されているのだから、th.5 により、付加定数は任意に選んでよいことになる。ただし、$\Lambda([\Gamma])$ それ自体が より基本的な単純系 $[\Gamma_i$ による複合なので、ここで線型性を破ってはいけない。

結局、付加定数の任意性は「ある化学元素の単体 1 モルの単純系」のみに与えられる (同素体がある場合はどれか一つ)。「系の集まり」が この世にあるすべての系だとしても 任意な定数は 92 個しかない。

実際に混合や反応まで考える場合でも、いつもいつも物体を単体にまで分解するような

変化を考えるわけではない。しかし、「相加性と示量性をみたし、断熱変化の可能性を表すのに矛盾が生じないようなエントロピーが存在して、(第 3 法則を要請しない場合に) 定数の任意性を持つ」のは、突き詰めればこの単体に与えられた任意性に由来する。この点は、前節と大きく異なっている。

混合・反応を考えない場合は、「系の集まり」に含まれる「それ以上は複合を解けない系」の系に対して、付加定数の任意性が与えられていた (th.5)。$H_2 0$ についてエントロピーを考える場合には、1 モルの $H_2 0$ に対して任意性が与えられていた。そしてたとえば H_2O と CO_2 を扱う場合、これらの相加性と示量性に矛盾のないエントロピーの存在を言うのには、すべての実数 $\lambda, \lambda_1, \lambda_2$ に対しての $\lambda\Gamma_{H_2O}$, $\lambda\Gamma_{CO_2}$, $\lambda_1\Gamma_{H_2 0} \times \lambda_2\Gamma_{CO_2}$ についてだけ考えればよく、「単体のみの系」Γ_{H_2} や Γ_C やその複合などが系として存在するかどうかは関係なかった。これらが「系の集まり」に含まれなくてもエントロピー関数の存在は言えた。

しかしこの節では、経験則 (E) を用いるために Γ_i の存在を仮定している。したがって「H_2O と CO_2 が混合・反応した状態」については、単体のみからなる系 $\Gamma_{H_2}, \Gamma_{O_2}, \Gamma_C$ とその複合・スケールコピーが「系の集まり」に含まれなくてはいけない。そこまで掘り下げてはじめてエントロピー関数の存在が言える。そして、定数の任意性は H_2O や CO_2 にではなく、H_2, O_2, C に与えられる。

はじめから「系の集まり」を「この世にあるすべての系」と言ってしまえばどちらの場合でも問題はない。しかし「いま扱いたい系に対してエントロピー関数がたしかに存在すること」を言うために一体何が必要なのかという点で両者は異なる。自然なことではあるが、混合・反応まで含む場合には、より多くの系を前提にしないといけない。経験則として要請した (E) はこのことを言っており、**「系の集まり」は (th.5 で挙げた性質に加えて) 「基本単位となる系 Γ_i」からなる複合系 $\Lambda([\Gamma])$ を必ず含み、かつ (22) をみたす**ことを要請している。このように表現すれば公理と呼んでよいだろうが、物理的には 92 種類の元素を仮定することに他ならない。ここでは簡単のために Γ_i に「単体」という解釈を与えて述べた。解釈が混じって純粋に公理的な表現ではなくなったので、これについては経験則と呼んだ。

この完全エントロピー関数の導出に原子説は必要ない。$[\Gamma]$ についての解釈は、物体が小さな粒々からできていなくても同様にできる。しかし、本質的に元素という概念には頼っている。

3　比較可能原理の導出に必要な公理

エントロピー関数の存在を示すのに必要不可欠な比較可能原理を導き出すには、すでに挙げた断熱到達可能性 $\prec$ に関する六つの公理に加えて、さらに八つの公理を必要とする (2.5 節で要請した (M)(E) は不要)。公理の内容を概観する。

3.1　単純系における比較可能原理

3.1.1　証明の概要

「一つの単純系 Γ の中に限ると、どの二状態を選んでも必ず比較可能であること」は、単純系の状態空間の幾何学的な性質を検討することで証明される。

単純系は、一つのエネルギー座標と、いくつかの仕事座標を持つ。状態空間 Γ は多次元空間の部分集合であり、状態 $X = (U, V)$ はその中の点で表現される。これが離散的な点の集まりではなく、中身の詰まった連結な集合であるというのは、物理的に自然なことである。

また、Γ は 凸な開集合になっている。凸集合であることは、公理 A7(後述) に由来する。開集合であることは、**系が無限時間かかって到達する極限の点を状態空間の境界とみなす**ため。理論的には Γ は無限に大きく、第一象限全体に広がってもよいが、反応や混合を起こさない限りで系がとりうる状態 (U や V の値) は、有界の範囲に収まるのがふつうと考えられる (2.1 節の図 1 を参照)。

定理を曖昧さなく表現するため、次の A_X と ∂A_X を定義する。

- A_X : Γ 内の任意の状態 X について、そこから断熱到達可能な状態の集合。つまり、

$$A_X \equiv \{Y \in \Gamma : X \prec Y\}$$

- ∂A_X : A_X の相対境界 (A_X の境界でかつ Γ 内に含まれる点の集合)

これを用いて、比較可能原理は以下のように表される。

“(th.8) 単純系における比較可能原理”
a. ∂A_X 上の点は、X と断熱的等価な点の集まり。
つまり $Y \in \partial A_X$ に対しては、$X \overset{A}{\sim} Y$ が成り立つ。
逆に A_X 内部の点 Z については、$X \prec\prec Z$ が成り立つ。

b. 断熱集合 ∂A_X は交わることがなく、A_X は次々に入れ子構造になっている。
つまり、任意の二状態 X と Y について、次のいずれかが必ず成り立つ。
・$A_X = A_Y$ つまり $X \overset{A}{\sim} Y$
・A_X が A_Y の内部に含まれる。 つまり $Y \prec\prec X$
・A_Y が A_X の内部に含まれる。 つまり $X \prec\prec Y$

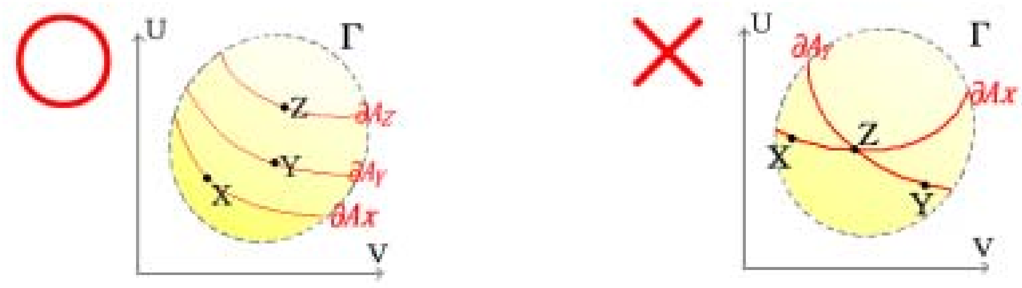

図 5: th.8 は右図の状況を否定する

b. の内容は、図 5 を参照すると分かり易い。単純系に必ず左図のような幾何学的性質があることが、そのまま比較可能原理の内容を示すことになる。右図のようなケースがあり得ないことを b. は示している。

右図では、X と Z が ∂A_X に含まれ、Y と Z が ∂A_Y に含まれている。a. よりこれは $X \overset{A}{\sim} Z,\ Y \overset{A}{\sim} Z$ を表し、よって推移性公理 A2 より $X \overset{A}{\sim} Y$ であるはずだが、Y は ∂A_X に含まれておらず、矛盾している。

＜断熱的等価性 $\overset{A}{\sim}$ について＞

断熱的等価 $\overset{A}{\sim}$ という関係は、反射性・対称性・推移性をすべてみたす「同値関係」であり、これで結ばれた状態同士は 同値類を作る。2 節で示したように、断熱到達可能性は「断熱変化」の可能性と等価であるとわかっているから、この同値類はふつうの意味でも「断熱可逆的に変化し合える状態の集まり」つまり「断熱集合 (いわゆる断熱線)」と呼べる。$X \overset{A}{\sim} X$ は必ず成り立つはずなので、X 自身 ∂A_X に含まれることになるが、これはすぐ後で挙げる公理 S1 が保証している。

th.8 の a. は ∂A_X が断熱集合であることを表している。ふつうの熱力学では「可逆過程 $\Leftrightarrow$ 準静過程」であることが了解されている。∂A_X が断熱集合であることは、準静的 (理想的には無限にゆっくりした) 断熱過程でもって到達可能な状態の集まりである、と解釈される。

実際、状態空間 Γ の境界上の点が「系が無限の時間かかって到達できる極限の状態」を表すため、X から断熱到達可能な集合 A_X の境界である ∂A_X は「X から無限の時間かかって断熱到達可能な極限の状態」を表していると類推されて、確かに矛盾がない。

とはいうものの現実的には、X から ∂A_X 上の他の点へは有限時間で到達できる (ふつうの熱力学でも、準静過程は現実的に実現すると考えている)。

$X \overset{A}{\sim} Y$ であっても、他の系で $Z_0 \prec\prec Z_1$ をみたす二状態があれば、

$$[X, \varepsilon Z_0] \prec\prec [Y, \varepsilon Z_1] \tag{25}$$

が成り立つことは公理 A1-A5 から示せる。この変化は有限時間で到達可能。$\varepsilon \to 0$ とすれば、安定性公理 A6 より $X \prec Y$ が可能なことは保証されており、決して別の変化を考えたことにはならない。X と εZ_0 を複合する操作にも、$[Y, \varepsilon Z_1]$ の複合を解く操作にも時間はかからないから、たしかに有限時間で $X \prec Y$ は可能であると言える。要するに ごく小さな冷たい何かのカケラを系にひっつけて、(25) の過程で「熱」をわずかに吸収させればよい。

3.1.2 単純系の比較可能原理を導出するために必要な公理

A1-A6 に加え、さらに以下の 4 つが必要になる。

(A7) 凸結合
X と Y を Γ 内の二状態とし、$0 \le t \le 1$ とする。
このとき、Γ のスケールコピー $t\Gamma$ と $(1-t)\Gamma$ 内の対応する状態は $tX, (1-t)Y$ である。
それらを組み合わせた複合系の状態空間 $t\Gamma \times (1-t)\Gamma$ 内の状態 $[tX, (1-t)Y]$ が、Γ 内の点 $tX + (1-t)Y$ へ断熱到達可能である。

$$[\boldsymbol{tX}, (\boldsymbol{1}-\boldsymbol{t})\boldsymbol{Y}] \prec \boldsymbol{tX} + (\boldsymbol{1}-\boldsymbol{t})\boldsymbol{Y} \tag{26}$$

(26) の右側 "$tX + (1-t)Y$" は、ここで初めて定義される状態だが、意味は素直に次式で表される状態のことを指す。

$$t(U_X, V_X) + (1-t)(U_Y, V_Y) = (tU_X + (1-t)U_Y, tV_X + (1-t)V_Y)$$

ただし、$X = (U_X, V_X), Y = (U_Y, V_Y)$。これがたしかに Γ 内の状態であることを、この公理は必要条件として要求している。つまり、Γ 内の任意の二点の内分点にあたる状態も Γ 内に含まれるなくてはいけない。これは物理的に自然な要求と思われる。状態空間 Γ が凸であることはこの公理に由来し、このことはエントロピー関数が凹関数になることにも深く関係する。

(S1) 不可逆過程の存在
すべての $X \in \Gamma$ に対して、$X \prec\!\!\prec Y$ であるような点 $Y \in \Gamma$ が存在する。

A1 から A7 を用いると、これがカラテオドリーの原理 (どんな状態にもすぐ近くに必ず断熱的には到達できない状態が存在すること) と等価な要請であることも示すことができる。2.4 節の th.2 は、状態空間内に $X_0 \prec\!\!\prec X_1$ をみたす二点が必ず存在することを前提にしていたが、この公理を認めれば必然的に認められる。

(S2) リプシッツ接平面
すべての $X \in \Gamma$ に対して、A_X は X において接平面をもつ。
接平面の勾配は、$X = (U, V)$ の局所的リプシッツ連続な関数。

(S3)∂A_X の連結性
∂A_X が連結である。

この二つは特に、単純系に幾何学的な性質を付与して th.8 を導くために要請される 数学的な内容の公理である。しかし結果として物理的解釈が加わると、S2 は「系の圧力が連続的に変化すること」を、S3 は「断熱線に切れ目がないこと」を意味することになる。そのため逆に、第 2 法則 (エントロピーの存在) を、こうした物理的事情が支えていると考える

こともできる。

S1,S2,S3 は、任意の単純系に対して、状態空間の性質を要求する公理。一方 A7 は、状態空間そのものの性質も規定してはいるが、公理自体は A1-A6 と同様、断熱到達可能性 (をみたすような操作) についての公理。状態空間が凸集合であることは、この A7 と区別してあらかじめ物理的に与えられている性質と考えればよい。

これらの公理から、単純系の状態空間とその中のすべての A_X が th.8 の図のようになることが示され、単純系の比較可能原理が成立する。

3.2　複合系における比較可能原理

「複合系 $t_a\Gamma_a \times t_b\Gamma_b \times \cdots$ 内の二状態ならば必ず比較可能であること」には、さらに四つの公理が必要になる。

すでに比較可能原理の示されている単純系に問題を持ち込む、というのが導出の基本的な方針で、特に次に挙げる公理 T1,T2 は このための操作について規定する。

公理を表現するため、任意の単純系のペア Γ_1 と Γ_2 について、別の単純系 Δ_{12} を定義する。

$$\Delta_{12} \equiv \{(U_1+U_2, V_1, V_2) \ : \ \text{ただし}\ (U_1,V_1) \in \Gamma_1, (U_2,V_2) \in \Gamma_2\}$$

単純系 Δ_{12} は、Γ_1 と Γ_2 の可能なすべての状態から作られる。もちろん $\Gamma_1 = \Gamma_2$ でもよい。具体的には、ピストンつきの容器に入った単純系二つ (Γ_1 と Γ_2) を、導線で繋いだものを Δ_{12} と思えばよい (2.1 節の単純系の例 d)。新しい系でも二つのピストンは操作可能のままで、仕事座標の数は減らない。このような単純系に対して、次の公理を要請する。

(T1) 熱的接触
複合系 $\boldsymbol{\Gamma_1 \times \Gamma_2}$ 内の ある状態からは、$\boldsymbol{\Delta_{12}}$ 内の対応した状態へ断熱到達可能。

$$\boldsymbol{\Gamma_1 \times \Gamma_2 \ni [(U_1,V_1),(U_2,V_2)] \prec (U_1+U_2, V_1, V_2) \in \Delta_{12}}$$

(T2) 熱的分割
a. $\boldsymbol{\Delta_{12}}$ のすべての点 $\boldsymbol{(U_1+U_2, V_1, V_2)}$ に対して、対応する複合系 $\boldsymbol{\Gamma_1 \times \Gamma_2}$ に、少なくとも一つは、仕事座標の変わらない断熱的等価な状態が存在する。

$$\boldsymbol{(U_1+U_2, V_1, V_2) \overset{A}{\sim} [(U_1,V_1),(U_2,V_2)]}$$

b. 特に $\boldsymbol{(U,V)}$ が単純系 $\boldsymbol{\Gamma}$ の状態のとき、次の関係は必ず成り立つ。

$$\begin{aligned}\boldsymbol{(U,(1-\lambda)V,\lambda V)} &\overset{A}{\sim} \boldsymbol{[((1-\lambda)U,(1-\lambda)V),(\lambda U,\lambda V)] \in (1-\lambda)\Gamma \times \lambda\Gamma} \\ &\overset{A}{\sim} \boldsymbol{(U,V) \in \Gamma}\end{aligned}$$

この二つは、物理的には「それぞれの仕事座標を保って、二つの単純系を導線で繋いだり、その導線をはずしたりする操作」について述べていると解釈できる。T1 では、導線によってエネルギーが流れ合い、二つの単純系のエネルギー座標は区別できなくなるが、系全体

のエネルギーは保存される。$\prec$ の定義 (2.2 節) に戻れば、この操作は、装置のおもりの高さを変えることさえなく実現できるだろう。T2 は「導線をつけたりはずしたりしても それ以上は状態が変わらないような Γ_1 と Γ_2 のペア」が必ず存在することを表している。公理のタイトルはこれらのことを端的に示しているが、内容の表現に「熱」概念を必要としていない。

また、T2 の a. は接触した状況 Δ_{12} での $U_1 + U_2$ というエネルギーが どのように U_1 と U_2 に分配されるかは特定しない。b. は、同じ単純系から作られた Δ ならば、その分配を特定できることを言っており、a. から導かれる内容ではない。

次の公理は、このような接触・分割が断熱的に行える二つの状態を関係づける。

(T3) 第 0 法則
$(U_1 + U_2, V_1, V_2) \overset{A}{\sim} [(U_1, V_1), (U_2, V_2)]$ の場合を、$(U_1, V_1) \overset{T}{\sim} (U_2, V_2)$ と表す。このとき、

$$X \overset{T}{\sim} Y \text{ かつ } Y \overset{T}{\sim} Z \implies X \overset{T}{\sim} Z$$

この定義 $\overset{T}{\sim}$ で結ばれる単純系の二つの状態が、同じ温度の状態を示しているであろうことは直感的に推察できるが、明らかなことではない。エントロピー関数の存在が示され、温度が定義されたのち、たしかに等温状態を表していることが証明される。それまではただこのように定義された一つの関係でしかない。もちろん、比較可能原理の証明に T3 が用いられる際も、これがどんな物理的状態を示しているかの解釈が必要になることはない。

関係 $\overset{T}{\sim}$ が反射性・対称性をみたすことは その定義から明らかなので、この公理で推移性を保証されて、$\overset{T}{\sim}$ で結ばれた状態は同値類を作ることになる。物理的には「等温集合 (等温線)」に相当することになる。

(T4) 横断性
Γ が単純系の状態空間で、$X \in \Gamma$ とする。このとき、

$$X_0 \prec X \prec X_1,\ X_0 \prec\!\prec X_1,\ X_0 \overset{T}{\sim} X_1$$

をみたすような状態 X_0, X_1 が Γ に存在する。
(別の状態 Y には、同様の性質をみたす Y_0, Y_1 が対応して存在する)

この公理は、上の三つと違って、単純系の状態空間の幾何学的 (位相的) 性質についての要請で、直感的には「どの断熱線にも、それを横切る等温線がある」と解釈される。比較可能原理の導出には必要なのだが、どうしてもこれをみたせないような特殊な状態空間を持つ系が物理的に存在する。もう一つの公理を要請すればそのような特殊な場合のためのエントロピー原理を示せるが、ここでは省略する。

T1-T4 は、接触により二つの系を熱平衡化させる操作を、「熱」や「温度」ではなく エネルギー座標で定義して、従来と同じ意味の熱平衡 (熱平衡状態) を表現するためのものである。このエントロピーの定式化で 熱概念を完全に切り離すことができるのは、この「エネ

ルギーによる表現」が成功しているからと言える。ただしそのぶん、系が持つエネルギー座標の重要性が高まっており、これが曖昧な量であってはいけない。結局、「観測者のとらえ方」という扱いにくい部分が、「熱」からエネルギー座標に転嫁されていると言うこともできる。

この四つを要請して、複合系の比較可能原理は示される。th.2 の (イ). を複合系にまで応用するというのが、証明の基本的な考えになっている。

4 まとめ

この定式化によって得られたいちばんの成果があるとすれば、「エントロピーという量が何であるか」について、明確な答えが与えられたことだろうと思う。エントロピーとは、断熱到達可能性、つまり、あの状態からこの状態へ「断熱変化」できるかどうかを示す指標である。そして、任意に激しい変化の過程をあらかじめ想定した定式化でこれを示すことができたことで、より一般的に用いてよいことがたしかに保証された。もちろん、サイクル (熱機関) や準静過程も包含されている。

もう一つ重要なのはエントロピーが相加性を持つ量であることが確認されたことで、第 2 法則が持っていた広い適用性があらためて保証された。このことは、上の意味でのエントロピーの役割に視点をあてた結果、重要性が再確認された。

「熱」を熱力学から切り離したことは大きな成果だが、そのぶん「どうであれば『状態』とみなせるのか」に問題が移された面はある。2.5 節では「元素のみからなる系」というものまで単純系として認めた。これを平衡熱力学の範囲に含めてよいかどうかには疑問が残る。エネルギー座標で状態が特定できるか、そもそも内部エネルギーとはどんな量か、を考え始めると、問題は堂々巡りする。結局、熱力学の定着によって内部エネルギーに一定の理解ができたために、この定式化が可能になったとも言える。

2.5 節では、経験則 (E) を要請することで混合や反応まで含めたエントロピー関数の存在を導いたが、“The physics and mathyematics of the second low of thermodynamics”では、これはあくまで特別なケースとして「(E) が成り立つならば、エントロピー原理は完全なのだが…」と紹介されている。ある数学的な定理が証明できさえすえば、この要請を用いなくとも完全なエントロピー原理は作られる。これは証明上のテクニカルな問題であるので、(E) の要請はおそらくエントロピー関数の存在には本質的な公理ではないと思われる。

また、ここでは省略したが、比較可能原理を公理としては要請せず、物理的にもっともらしい解釈ができる他の公理からそれを導くことに、同論文の多くが割かれており、これは大変な成果である。特に (カラテオドリーの原理と等価な) 公理 S1 が直接に支えているのは比較可能原理であり、このことからも、この原理の重要さが伺える。

5　謝辞

文献を読むにあたり、たくさんのご指導を下さった武末先生、宮本先生に感謝いたします。

また、一回生のとき いちばんはじめに熱力学を講義して下さった冨田先生に感謝いたします。

そもそも物理を学ぶ機会を与えて下さった総合人間学部に、そして、四年間ご指導下さった自然構造基礎論講座の先生方みなさんに、感謝いたします。

勉強を続ける励みをくれた青木さん、曾我さん、友人達に感謝いたします。

卒業論文制作にあたりお世話になった基礎科学科・自然構造基礎論講座事務室のみなさんに、感謝いたします。

そして、このテーマを考える契機を与えて下さり、一年間に渡って最後の最後まで議論の面倒を見て下さった阪上先生に、深く感謝いたします。

本当に、ありがとうございました。

参考文献

[1] E.H.Lieb, J.Yngvason, “ The physics and mathematics of the second law of thermodynamics”,(Physics Report 310,1999)

[2] E.H.Lieb, J.Yngvason, “A Fresh Look at Entropy and the Second Law of Thermodynamics”,(PHYSICS TODAY,April 2000)

[3] R.Giles, “Mathematical Foundations of Thermodynamics”,(Pergamon Press)

[4] 山本義隆　「熱学思想の史的展開　熱とエントロピー」(現代数学社)

[5] 久保亮五　「大学演習 熱学・統計力学」(裳華房)

[6] 阿部龍蔵　「熱統計力学」(裳華房)

[7] 宮下精二　「熱・統計力学」(培風館)

[8] 横田伊佐秋　「熱力学」(岩波書店)

A　エントロピー原理を支える定理の証明

A.1　th.2　(ア) の証明

If $X_0, X_1, X \in \Gamma,\quad X_0 \not\prec\!\prec X_1$

then　$\forall X, \exists\lambda\ ;\ [(1-\lambda)X_0, \lambda X_1] \overset{A}{\sim} X$

証明は、比較可能原理と公理 A6 に大きく依存する。

すべての $X \in \Gamma$ について $[(1-\mu)X_0, \mu X_1] \prec X$ をみたす μ が存在すること

ある $X \in \Gamma$ について、$[(1-\mu)X_0, \mu X_1] \prec X$ をみたす μ が (正負を問わず) 存在しないとする。このとき、複合空間 $(1-\mu)\Gamma \times \mu\Gamma$ における比較可能原理により、どんな μ でも $X \prec [(1-\mu)X_0, \mu X_1]$ が成立するはず。

定義により、これは $[X, -\mu X_1] \prec [X_0, -\mu X_0]$ と書ける。

スケーリング公理 A4 により、$[\frac{1}{-\mu}X, X_1] \prec [\frac{1}{-\mu}X_0, X_0]$ が成り立つ。

μ はどんな値でもよいので、$\mu \to -\infty$ を考えると、安定性公理 A6 により、$X_1 \prec X_0$ が成り立つ。これは、$X_0 \prec\!\prec X_1$ という仮定、つまり $X_1 \not\prec X_0$ に反する。■

μ が有限であること

ある $X \in \Gamma$ について、$[(1-\mu)X_0, \mu X_1] \prec X$ をみたす μ に $\mu \to +\infty$ であるものがあるとする。

複合一貫性の公理 A3 により、μX_0 を加えて、$[\mu X_0, (1-\mu)X_0, \mu X_1] \prec [\mu X_0, X]$ が成り立つ。

左側は、分割・再結合公理 A5 により $[\mu X_0, (1-\mu)X_0, \mu X_1] \overset{A}{\sim} [X_0, \mu X_1]$ が成り立つ。

“ $A \overset{A}{\sim} B$ かつ $B \prec C \Longrightarrow A \prec C$ ”であることは推移性公理 A2 により示されるので、$[X_0, \mu X_1] \prec [\mu X_0, X]$ が成り立つ。A4 により $[\frac{1}{\mu}X_0, X_1] \prec [X_0, \frac{1}{\mu}X]$ と書ける。

$\mu \to +\infty$ とすることによって、A6 を用いて $X_1 \prec X_0$ が成り立つ。よって、$X_0 \prec\!\prec X_1$ に矛盾。■

μ の上限値 λ は必ず $[(1-\lambda)X_0, \lambda X_1] \overset{A}{\sim} X$ をみたすこと

・λ を μ の上限とする (最大値でないので、必ずしも $[(1-\lambda)X_0, \lambda X_1] \prec X$ が成り立つとは言えない)。

上限であるから、任意に小さい $\varepsilon > 0$ に対して、$[(1-(\lambda-\varepsilon))X_0, (\lambda-\varepsilon)X_1] \prec X$ が必ず成り立つ。

A3 により、εX_1 を加えて、$[(1-(\lambda-\varepsilon))X_0, (\lambda-\varepsilon)X_1, \varepsilon X_1] \prec [X, \varepsilon X_1]$ が成り立つ。

左側で X_0 については複合を解き、X_1 については A2,A4 と A5 を用いて、$[(1-\lambda)X_0, \varepsilon X_0, \lambda X_1] \prec [X, \varepsilon X_1]$ が成り立つ。

最後に A6 によって $\varepsilon \to 0$ で、$[(1-\lambda)X_0, \lambda X_1] \prec X$ が示される。

・一方で λ は、上限であることから やはり任意に小さい $\delta > 0$ に対して、
$[(1-(\lambda+\delta))X_0, (\lambda+\delta)X_1] \not\prec X$ でなくてはいけない。

X はA5によって $X \overset{A}{\sim} [(1-(\lambda+\delta))X, (\lambda+\delta)X]$ と分割できるから、推移性A2により右側を置き換えて、$[(1-(\lambda+\delta))X_0, (\lambda+\delta)X_1] \not\prec [(1-(\lambda+\delta))X, (\lambda+\delta)X]$ が成り立つことがわかる。

このとき、$(1-(\lambda+\delta))\Gamma \times (\lambda+\delta)\Gamma$ という複合空間における比較可能原理によって、逆の、$[(1-(\lambda+\delta))X_0, (\lambda+\delta)X_1] \succ [(1-(\lambda+\delta))X, (\lambda+\delta)X]$ という断熱到達可能性が保証される。A5によって再結合すれば、$[(1-(\lambda+\delta))X_0, (\lambda+\delta)X_1] \succ X$ と書ける。

定義により左側の $-\delta X_0$ を右側に移して、$[(1-\lambda)X_0, \lambda X_1, \delta X_1] \succ [X, \delta X_0]$ が成り立つ。

最後にA6によって $\delta \to 0$ として、$[(1-\lambda)X_0, \lambda X_1] \succ X$ が示される。

・よって、上限値 λ を取れば、たしかに $[(1-\lambda)X_0, \lambda X_1] \overset{A}{\sim} X$ が言える。■

λ は一意に決まること

λ と λ' それぞれで、$X \overset{A}{\sim} [(1-\lambda)X_0, \lambda X_1]$, $X \overset{A}{\sim} [(1-\lambda')X_0, \lambda' X_1]$ が成り立っているとする。

このとき、推移性A2により、X を介して $[(1-\lambda)X_0, \lambda X_1] \overset{A}{\sim} [(1-\lambda')X_0, \lambda' X_1]$ が成り立つ。これが $\lambda = \lambda'$ と同値であることは、次の定理 (イ) によって示される。■

A.2　th.2 (イ) の証明

If $X_0, X_1 \in \Gamma,\ \ X_0 \prec\prec X_1$

then $(\spadesuit)[(1-\lambda)X_0, \lambda X_1] \prec [(1-\lambda')X_0, \lambda' X_1] \iff (\diamondsuit)\lambda \le \lambda'$

この証明には、比較可能原理もA6も必要ない。(ア) とは独立している。

$\spadesuit \Rightarrow \diamondsuit$ を示す (“$\diamondsuit$ でない $\Rightarrow \spadesuit$ でない”を示す)

$\lambda > \lambda'$ とする。$\spadesuit$ の両側の状態はA3,A4,A5を用いて次のように書ける。

$$\text{左側}\,(X_1\text{を分割})\ :\ [(1-\lambda)X_0, \lambda X_1] \overset{A}{\sim} [(1-\lambda)X_0, (\lambda-\lambda')X_1, \lambda' X_1]$$

$$\text{右側}\,(X_0\text{を分割})\ :\ [(1-\lambda')X_0, \lambda' X_1] \overset{A}{\sim} [(1-\lambda)X_0, (\lambda-\lambda')X_0, \lambda' X_1]$$

$\spadesuit$ が成り立つとすれば、上の二つとA2によって、

$$[(1-\lambda)X_0, (\lambda-\lambda')X_1, \lambda' X_1] \prec [(1-\lambda)X_0, (\lambda-\lambda')X_0, \lambda' X_1]$$

が成り立つ。ここで、th.1 消去定理 (2.2節) を用いると、$(1-\lambda)X_0, \lambda' X_1$ が消去できる。

$$(\lambda-\lambda')X_1 \prec (\lambda-\lambda')X_0$$

いま、$(\lambda-\lambda') > 0$ なので、A4でスケーリングして たしかに $X_1 \prec X_0$ が言える。これは、仮定 $X_0 \prec\prec X_1$ に反する。■

$\diamondsuit \Rightarrow \spadesuit$ を示す

$\diamondsuit$ が成り立つならば、$\lambda \le \lambda'$ であるから、次のようにして $\spadesuit$ は成り立つ。

$$\begin{array}{ll} \spadesuit \text{の左側} & \\ \overset{A}{\sim} [(1-\lambda')X_0, (\lambda'-\lambda)X_0, \lambda X_1] & (\text{A3,A4,A5 で } X_0 \text{ について分割}) \\ \prec [(1-\lambda')X_0, (\lambda'-\lambda)X_1, \lambda X_1] & (X_0 \prec X_1 \text{ の仮定、} (\lambda'-\lambda)>0 \text{ であること、A3}) \\ \overset{A}{\sim} [(1-\lambda')X_0, \lambda' X_1] & (X_1 \text{ について再結合}) \\ = \spadesuit \text{の右側} & \blacksquare \end{array}$$

この定理から、断熱的等価な場合が、$\lambda = \lambda'$ の場合と必要充分なことがわかり、(ア) の一意性も示される。

A.3 th.3 の証明

If $S_\Gamma(Y)$ は、$X_0 \prec\prec X_1 \in \Gamma$ を基準点とする $Y \in \Gamma$ に対するカノニカルエントロピー
$t_1 + \cdots + t_N = t'_1 + \cdots + t'_M$

then $[t_1Y_1 + \cdots + t_NY_N] \prec [t'_1Y'_1 + \cdots + t'_MY'_M]$
$\Updownarrow$
$t_1S_\Gamma(Y_1) + \cdots + t_NS_\Gamma(Y_N) \le t'_1S_\Gamma(Y'_1) + \cdots + t'_MS_\Gamma(Y'_M)$

$Y_i \in \Gamma$ について、$S_\Gamma(Y_i)$ を λ_i で表す。th.2(ア) により、$Y_i \overset{A}{\sim} [(1-\lambda_i)X_0, \lambda_iX_1]$ をみたす。公理 A2,A3,A4 を使えば、$t_iY_i \overset{A}{\sim} [t_i(1-\lambda_i)X_0, t_i\lambda_iX_1]$ が成り立つことがわかる。これを $i = 1 \cdots N$ について A3 で複合して

$$\begin{aligned} &[t_1Y_1, t_2Y_2, \cdots, t_NY_N] \\ &\overset{A}{\sim} [\ [t_1(1-\lambda_1)X_0, \lambda_1X_1], [t_2(1-\lambda_2)X_0, t_2\lambda_2X_1], \cdots [t_N(1-\lambda_N)X_0, \lambda_NX_N]\ ] \\ &\overset{A}{\sim} [\ (\sum_{i=1}^{N} t_i(1-\lambda_i))X_0,\quad (\sum_{i=1}^{N} t_i\lambda_i)X_1\ ] \end{aligned} \tag{27}$$

を得る。二つめの関係はの再結合公理 A5 による (ただしスケール因子が $0 \le \lambda \le 1$ でない場合を公理は保証していないが、これは th.2 と同様、マイナスの場合を $\prec$ の反対側に移すものと定義して考え直せば、ただちに示せる)。同様に、状態 $Y'_1 \cdots Y'_M$ に対して次のことがわかる。λ'_j は $S_\Gamma(Y'_j)$ のこと。

$$[t'_1Y'_1, \cdots, t'_MY'_M] \overset{A}{\sim} [\ (\sum_{j=1}^{M} t_j(1-\lambda'_j))X_0,\quad (\sum_{j=1}^{M} t_j\lambda'_j)X_1\ ] \tag{28}$$

$\Downarrow$ について

(27)(28) の左側同士について $[t_1Y_1, t_2Y_2, \cdots, t_NY_N] \prec [t'_1Y'_1, \cdots, t'_MY'_M]$ を仮定する。推移性 A2 により、次のことが言える。

$$[(\sum_{i=1}^{N} t_i(1-\lambda_i))X_0, (\sum_{i=1}^{N} t_i\lambda_i)X_1] \prec [(\sum_{j=1}^{M} t_j(1-\lambda_j))X_0, (\sum_{j=1}^{M} t_j\lambda_j)X_1] \tag{29}$$

th.2(イ) によりこれは不等式

$$\sum_{i=1}^{N} t_i \lambda_i \leq \sum_{j=1}^{M} t_j \lambda_j$$

と必要十分。λ_i, λ'_j はカノニカルエントロピーのなので、$\Downarrow$ は示せた。■

$\Uparrow$ について

逆に、この不等式が仮定されれば、やはり th.2(イ) により (29) が必要十分に成り立つので、(27)(28) により、A2 を用いて $[t_1Y_1, t_2Y_2, \cdots, t_NY_N] \prec [t'_1Y'_1, \cdots, t'_MY'_M]$ が言える。■

A.4 th.4 の証明

If S_Γ は $X_0 \prec\prec X_1 \in \Gamma$ を基準点とするカノニカルエントロピー
S^*_Γ は $X, X', Y, Y' \in \Gamma$, 実数 λ について、次をみたす
$[(1-\lambda)X, \lambda Y] \prec [(1-\lambda)X', \lambda Y'] \Longleftrightarrow (1-\lambda)S^*_\Gamma(X) + \lambda S^*_\Gamma(Y) \leq (1-\lambda)S^*_\Gamma(X') + \lambda S^*_\Gamma(Y')$

then $S^*_\Gamma = AS_\Gamma + B$;A, B は定数

ある X について $S_\Gamma(X)$ を λ と書くことにする。

th.2(ア) により、$X \overset{A}{\sim} [(1-\lambda)X_0, \lambda X_1]$ が成り立つ。A5 によれば $X \overset{A}{\sim} [(1-\lambda)X, \lambda X]$ であるから、X を介して推移性 A2 により、$[(1-\lambda)X, \lambda X] \overset{A}{\sim} [(1-\lambda)X_0, \lambda X_1]$ が言える。

$S^*_\Gamma(X)$ はこのとき、必要十分に $(1-\lambda)S^*_\Gamma(X) + \lambda S^*_\Gamma(X) = (1-\lambda)S^*_\Gamma(X_0) + \lambda S^*_\Gamma(X_1)$ が成り立つことを仮定されている (どちら向きの不等式も成り立つ)。つまり、

$$S^*_\Gamma(X) = \lambda(S^*_\Gamma(X_1) - S^*_\Gamma(X_0)) + S^*_\Gamma(X_0)$$

X_0, X_1 は固定点なので、$S^*_\Gamma(X_1), S^*_\Gamma(X_0)$ は定数。λ は S^*_Γ のことなので、定理は示された。
$X_0 \prec\prec X_1$ であることを用いると、$A = S^*_\Gamma(X_1) - S^*_\Gamma(X_0) > 0$ も言える。■

A.5 th.5 の証明

If Γ は、複合とスケーリングをもれなく含む「系の集まり」に属する。S_Γ は Γ におけるカノニカルエントロピー。

then $S(X) = A_\Gamma S_\Gamma(X) + B_\Gamma$ が相加性・示量性をみたし、同じ系の二状態については断熱到達可能性を正しく記述するように A_Γ, B_Γ を選べる。

「系の集まり」に属するそれぞれの Γ について、他の系と以下の性質を満足するような固定点 X_Γ を決める。

$$\Gamma_1 \times \Gamma_2 \ni [X_{\Gamma_1}, X_{\Gamma_2}] = X_{\Gamma_1 \times \Gamma_2} \tag{30}$$

$$t\Gamma \ni tX_\Gamma = X_{t\Gamma} \tag{31}$$

Γ_1 の固定点と Γ_2 の固定点を複合したものは、複合系の固定点になっていなくてはいけない。スケーリングも同様。これは、この集まりに含まれる系を構成する 1 モルの単純系に対して自由に設定すれば、あとは (30)(31) の規則に従うように固定点をきめていけばよい。ただし、基本単位になる単純系がすべてこの集まりに含まれているとは限らない。この集まりに、$\Gamma_1 \times \Gamma_2$ と $\Gamma_1 \times 3\Gamma_2$ が含まれていれば、$2\Gamma_1 \times 4\Gamma_2$ などは

必ず含まれているが、Γ_1 と Γ_2 は含まれていなくても定義に反しない。その場合でも、まずは Γ_1 や Γ_2 に対して固定点を考えれば、正しく上の性質をみたす固定点が作れる。

基準となる系を一つきめて Γ_0 とする。Γ_0 には、$Z_0 \prec\!\prec Z_1$ という二状態が含まれているとする。

任意の系 Γ について、Γ_0 との複合系 $\Gamma \times \Gamma_0$ を考える。この中に含まれる二状態 $[X_\Gamma, Z_0]$ と $[X_\Gamma, Z_1]$ とは、$[X_\Gamma, Z_0] \prec\!\prec [X_\Gamma, Z_1]$ であることが th.1 消去定理を使って示せる。そこで、$\forall X \in \Gamma, \forall Z \in \Gamma_0$ に対して、これを基準点とした $\Gamma \times \Gamma_0$ 空間でのカノニカルエントロピー $S_{\Gamma\times\Gamma_0}([X, Z])$ が得られる (※カノニカルエントロピーの存在を述べた th.2 は、単純系・複合系を問わず、任意の "一つの系" に対して成立する)。

こうして決まる $S_{\Gamma\times\Gamma_0}([X, Z])$ を用いて、$\forall X \in \Gamma$ に対して、λ_X を

$$\lambda_X \equiv S_{\Gamma\times\Gamma_0}([X, \boldsymbol{Z_0}])$$

と定義する。

λ_X は、th.2(ア) により、$[X, Z_0] \overset{A}{\sim} [(1-\lambda_X)[X_\Gamma, Z_0], \lambda_X[X_\Gamma, Z_1]]$ をみたしている。これは公理を用いて書き直すと、

$$[X, \lambda_X Z_0] \overset{A}{\sim} [X_\Gamma, \lambda_X Z_1] \tag{32}$$

と書ける。この λ_X が、エントロピー関数 $S(X)$ として採用できることを見る。

単調性

X と Y が同じ系 Γ に属する場合、$\lambda_X = S_{\Gamma\times\Gamma_0}([X, Z_0])$ と $\lambda_Y = S_{\Gamma\times\Gamma_0}([Y, Z_0])$ とは、複合系 $\Gamma \times \Gamma_0$ における二状態 $[X, Z_0]$ と $[Y, Z_0]$ の断熱到達可能性を正しく記述する。

th.1 と A1,A3 を用いると、'属する系によらず任意の X, Y, Z_0 に対して、"$X \prec Y \Leftrightarrow [X, Z_0] \prec [Y, Z_0]$" を示すことができるから、たしかに λ は、同じ空間に属する二状態について断熱到達可能性を正しく記述する。

ただし、X と Y が異なる状態空間に属する場合 ($Y \in \Gamma'$ とする)、λ_X と λ_Y はそれぞれ別々の系 ($\Gamma \times \Gamma_0$ と $\Gamma' \times \Gamma_0$) でのカノニカルエントロピーで、基準となる点も $[X_\Gamma, Z_0], [X_\Gamma, Z_1]$ と $[X_{\Gamma'}, Z_0], [X_{\Gamma'}, Z_1]$ と異なっており、これを比べることには意味がない。したがってあくまで、同じ系の中での断熱到達可能性だけを表現できる。■

相加性

$X \in \Gamma, Y \in \Gamma'$ とする。異なる系に属するこの二状態は、それぞれの固定点 $X_\Gamma, Y_{\Gamma'}$ に対して定義される λ について、(32) の関係式をみたしている。つまり、

$$[X, \lambda_X Z_0] \overset{A}{\sim} [X_\Gamma, \lambda_X Z_1] \quad \text{かつ} \quad [Y, \lambda_Y Z_0] \overset{A}{\sim} [Y_{\Gamma'}, \lambda_Y Z_1]$$

これを、左側、右側、それぞれを複合して公理 A3 を用いると、次のように書ける。

$$\begin{aligned}
[X, Y, \lambda_X Z_0, \lambda_Y Z_0] &\overset{A}{\sim} [X_\Gamma, Y_{\Gamma'}, \lambda_X Z_1, \lambda_Y Z_1] \\
[[X, Y], (\lambda_X + \lambda_Y) Z_0] &\overset{A}{\sim} [[\boldsymbol{X_\Gamma, Y_{\Gamma'}}], (\lambda_X + \lambda_Y) Z_1] \\
&= [\boldsymbol{X_{\Gamma\times\Gamma'}}, (\lambda_X + \lambda_Y) Z_1]
\end{aligned}$$

最後は、固定点の選び方 (30) によって、$\Gamma \times \Gamma'$ 空間の固定点 $X_{\Gamma \times \Gamma'}$ を得ている。λ がその空間のカノニカルエントロピーであることと (32) が成り立つこととは同値なので、上の関係は $\lambda_X + \lambda_Y$ がたしかに $\Gamma \times \Gamma'$ 空間の状態 $[X, Y]$ についてのカノニカルエントロピーになっていることを表している。■

示量性
(32) を t 倍にスケーリングして、次の関係を得る。

$$\begin{aligned}
t[X, \lambda_X Z_0,] &\overset{A}{\sim} t[X_\Gamma, \lambda_X Z_1,] \\
[tX, (t\lambda_X) Z_0] &\overset{A}{\sim} [\boldsymbol{tX_\Gamma}, (t\lambda_X) Z_1] \\
&= [\boldsymbol{X_{t\Gamma}}, (t\lambda_X) Z_1]
\end{aligned}$$

相加性の場合と同様、(31) によって t 倍スケール空間 $t\Gamma$ における固定点 $X_{t\Gamma}$ を得る。これにより $(t\lambda_X)$ がたしかに $t\Gamma$ におけるカノニカルエントロピーになることがわかる。■

一意性 (任意性)　λ_X は、状態 X の属する空間 Γ において断熱到達可能性をたしかに表現するので、th.4 の S^*_Γ にあたることになり、Γ において ほかにきめたカノニカルエントロピー S_Γ があったとすれば、$\lambda_X = AS_\Gamma + B$ の形で書ける。A と B は、はじめにきめた Γ_0 とその中の二状態 Z_0, Z_1 に応じてきまる。■

したがって、この λ_X を、(th.5 が主張する限りでの) エントロピー関数 $S(X)$ として採用できる。■

A.6　th.6 の証明

If $X \in \Gamma,\ Y \in \Gamma',\ X_i, Y_i \in \Gamma_i,$

$$F(\Gamma, \Gamma') \equiv \inf\{\ S_{\Gamma_1}(Y_1) - S_{\Gamma_0 \times \Gamma}([X_0, X]) + S_{\Gamma_2}(Y_2) - S_{\Gamma_1}(X_1) + \cdots + S_{\Gamma_N}(Y_N) - S_{\Gamma_{N-1}}(X_{N-1}) + S_{\Gamma_0 \times \Gamma'}([Y_0, Y]) - S_{\Gamma_N}(X_N)\}$$

then $X \prec Y \iff S_\Gamma(X) + F(\Gamma, \Gamma') \leq S_{\Gamma'}(Y)$

- **$\Rightarrow$ を示す**

$X \prec Y$ であれば、Γ から Γ' へ至る経路の一つに、この二つの系を直接渡るものが含まれるので "$S_{\Gamma'}(Y) - S_\Gamma(X)$" が F の inf をとる一つの候補になる。しかし、2.5 節の ♣ のように触媒系 Γ_0 や媒介としての $\Gamma_1 \cdots \Gamma_N$ を用いて別の経路をとれば、F をより小さくするものがあり得るので、$F(\Gamma, \Gamma') \leq S_{\Gamma'}(Y) - S_\Gamma(X)$ が成り立つ。■

- **$\Leftarrow$ を示す**

F が下限であるから、任意に小さな $\varepsilon > 0$ に対して、♣ のように Γ から Γ' へ渡る経路

$$\begin{aligned}
[X_0, \bar{\boldsymbol{X}}] &\prec Y_1 \\
X_i &\prec Y_{i+1} \\
X_N &\prec [Y_0, \bar{\boldsymbol{Y}}]
\end{aligned} \tag{33}$$

があって、

$$\begin{aligned} F_{(\Gamma,\Gamma')} &= S_{\Gamma_1}(Y_1)-S_{\Gamma_0\times\Gamma}([X_0,\bar{\boldsymbol{X}}]) + S_{\Gamma_2}(Y_2)-S_{\Gamma_1}(X_1) + \\ \cdots &+ S_{\Gamma_N}(Y_N)-S_{\Gamma_{N-1}}(X_{N-1}) + S_{\Gamma_0\times\Gamma'}([Y_0,\bar{\boldsymbol{Y}}])-S_{\Gamma_N}(X_N) - \varepsilon \end{aligned}$$

が成り立つはず。ここで、$\bar{X}$ はそれぞれ X と同じ系 Γ に属する点であるが、X 自身である必要はない。$\bar{Y}$ も同様。また、単なる複合に対しては th.5 で相加性が示されているので、$S_{\Gamma_0\times\Gamma}([X_0,\bar{X}])=S_{\Gamma_0}(X_0)+S_\Gamma(\bar{X}),\ \ S_{\Gamma_0\times\Gamma'}([Y_0,\bar{Y}])=S_{\Gamma_0}(Y_0)+S_\Gamma(\bar{Y})$ と書ける。これらを仮定の不等式 $S_\Gamma(X)+F_{(\Gamma,\Gamma')}\le S_{\Gamma'}(Y)$ に代入すると、

$$S_\Gamma(X)+S_{\Gamma'}(\bar{Y})+\sum_{i=0}^{N}S_{\Gamma_i}(Y_i) \ \le\ S_\Gamma(\bar{X})+S_{\Gamma'}(Y)+\sum_{i=0}^{N}S_{\Gamma_i}(X_i)+\varepsilon \tag{34}$$

が成り立つことが言える。ここで、任意の系 $\tilde{\Gamma}$ を一つ固定する。この系についての S_Γ を $S_{\tilde{\Gamma}}$ で表す。をまた、$\tilde{\Gamma}$ の中の $Z_0 \prec\!\!\prec Z_1$ をみたす二点 Z_0, Z_1 を固定する。このとき、ε によってきまる実数 $\delta(\varepsilon)$ を

$$\delta(\varepsilon)\equiv\frac{\varepsilon}{S_{\tilde{\Gamma}}(Z_1)-S_{\tilde{\Gamma}}(Z_0)}$$

と定義する。δ は実数なので、$S_{\tilde{\Gamma}}$ についての示量性 (th.5) から、$\delta S_{\tilde{\Gamma}}(Z)=S_{\tilde{\Gamma}}(\delta Z)$ が言える。よって上の定義から逆に ε はこの δ を用いて

$$\varepsilon \ =\ \delta\{S_{\tilde{\Gamma}}(Z_1)-S_{\tilde{\Gamma}}(Z_0)\} \ =\ S_{\tilde{\Gamma}}(\delta Z_1)-S_{\tilde{\Gamma}}(\delta Z_0)$$

と書ける。不等式 (34) の ε をこれで表して次式を得る。

$$S_\Gamma(X)+S_{\Gamma'}(\bar{Y})+\sum_{i=0}^{N}S_{\Gamma_i}(Y_i)+S_{\tilde{\Gamma}}(\delta Z_0) \ \le\ S_\Gamma(\bar{X})+S_{\Gamma'}(Y)+\sum_{i=0}^{N}S_{\Gamma_i}(X_i)+S_{\tilde{\Gamma}}(\delta Z_1)$$

相加性を用いると、これは一つの複合系 $\Gamma\times\Gamma'\times\Gamma_0\times\cdots\times\Gamma_N\times\tilde{\Gamma}$ における断熱到達可能性を表現しているから (th.5 による)、

$$[X,\bar{Y},Y_0,\cdots,Y_N,\delta Z_0]\prec[\bar{X},Y,X_0,\cdots,X_N,\delta Z_1] \tag{35}$$

が成り立つことが言える。

一方、この経路を繋ぐ状態の (33) の関係すべてと、A1 による $Y\prec Y$ を公理 A3 で複合して、

$$[\bar{X},Y,X_0,X_1,\cdots,X_N]\prec[\bar{Y},Y,Y_0,Y_1,\cdots,Y_N]$$

が言える。この関係を A2,A3 を使って (35) に右側に用いると、

$$[X,\bar{Y},Y_0,\cdots,Y_N,\delta Z_0]\prec[\bar{Y},Y,Y_0,Y_1,\cdots,Y_N,\delta Z_1]$$

が成り立ち、消去定理 th.1 で $\bar{Y},Y_0,\cdots,Y_N$ を消去すると、$[X,\delta Z_0]\prec[Y,\delta Z_1]$ が言える。

ε は任意に小さいので、δ も小さい。したがって A6 によって、$X\prec Y$ が成り立つ。■

B　カノニカルエントロピーの実例

エントロピー原理の証明には、比較可能原理を使って示されるカノニカルエントロピーが重要な役割を担っている。つまり「一つの系の任意の状態 X が、同じ系にある二つの状態の $[(1-\lambda)X_0, \lambda X_1]$ という形の複合と、断熱的等価に、しかも一意的に結びついている」という事実が、エントロピー関数の存在の本質だと考えられる (2.4 節 th.2)。

ここでは、基準となる二状態 X_0, X_1 を固定すれば (5) の関係

$$[(1-\lambda)X_0, \lambda X_1] \overset{A}{\sim} X$$

をみたすような実数 λ が一意的に決まる具体例を、実際の熱力学系でみてみる。$\prec$ が「断熱変化」と同等であるから、$\overset{A}{\sim}$ で結ばれる状態とは、「準静的断熱変化」で移り合える状態と解釈すればよい。

ここでは温度や熱の概念を使う。これは「どのように変化した状態がおもりの上がり下がりだけで実現できるか」ということについて、実験を省略して先人の言うことを素直に聞くことを意味するだけであって、2 節の定式化には矛盾しない。

B.1　理想気体

単純系 Γ の例として、1 モルの理想気体を考える。U として 1 モルあたりの内部エネルギー、V として 1 モルあたりの体積を用いる。基準として、二状態 $X_0 = (U_0, V_0),\ X_1 = (U_1, V_1)$ を固定する。

状態方程式 $PV = RT$ と、内部エネルギーが温度に比例すること $U = C_V T$ を用いると、準静断熱変化では $UV^{\gamma-1} = const.$ が成り立つことがわかる (気体定数 R、定積モル比熱 C_V、比熱比 γ は定数)。よって、$U_0 V_0^{\gamma-1} \neq U_1 V_1^{\gamma-1}$ でさえあれば、この二状態は $X_0 \overset{A}{\sim} X_1$ ではあり得ず、基準としての条件をみたす。

いま、X_0 状態の $(1-\lambda)$ モルと、X_1 状態の λ モルをそれぞれ用意する (この時点で複合系 $[(1-\lambda)X_0, \lambda X_1]$ ができた)。ここから断熱可逆的に 1 モルの $X = (U, V)$ に変化できるとすれば、次のような操作で実現する (図 6)。

1. それぞれを断熱容器の中で、ある同じ温度 T_* の状態まで断熱準静変化させる。
2. 二つを、圧力差を保って透熱壁で接触させ、仕事を加えて同じ圧力の状態まで準静**等温**変化させる。このとき、理想気体同士の間で熱を流すだけで、全体としては断熱を保つ。
3. 透熱壁を取り去る。
4. 一つ (1 モル) になった理想気体を断熱容器の中で準静断熱変化させて、状態 X にする。

この操作は全体としては断熱を保っており、可逆的に (4. から 1. へも) 行なうことができる。1. で同じ温度にしてから 2. で接触させることで、逆行変化が可能になっている。2. が済んだところで温度と圧力が等しくなり、物理的に同じ状態になっている (1 モルの状態空

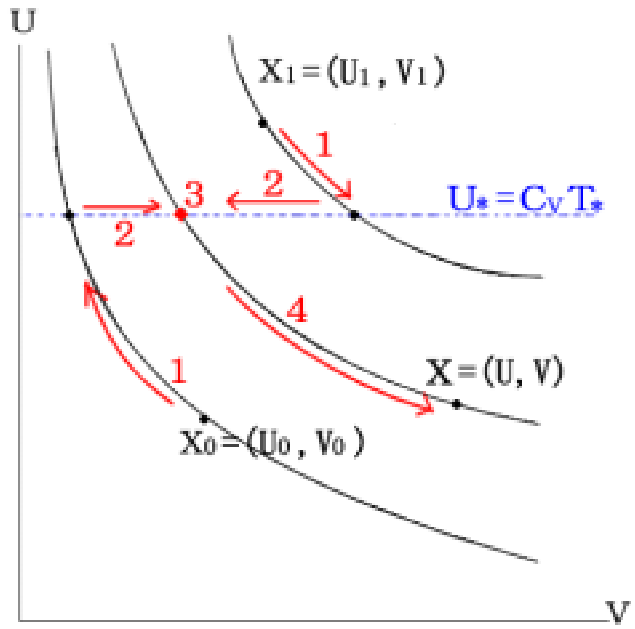

図 6: 理想気体 1 モルの状態空間 (曲線は $UV^{\gamma-1} = const.$)

間で見れば同じ点に至った)。したがって 3. で透熱壁をはずしても何も起こらない。

しかし勝手な λ を選んだのでは、4. で目的の状態 $X = (U, V)$ へ準静断熱変化させることができるとは限らない。3. の状態が X と同じ $UV^{\gamma-1} = const.$ 曲線上に乗っていなくてはいけない。このような変化ができる λ であるとしてこの変化について計算すると、λ は、U, V, U_0, V_0, U_1, V_1 によって次のようにきまってしまう (γ はマイヤーの関係 $C_P - C_V = R$ で書き直す)。

$$\begin{aligned}
\lambda &= \{C_V \ln U + R \ln V\} \cdot \frac{1}{C_V \ln \frac{U_1 V_1^{\gamma-1}}{U_0 V_0^{\gamma-1}}} + \frac{-\ln U_0 V_0^{\gamma-1}}{C_V \ln \frac{U_1 V_1^{\gamma-1}}{U_0 V_0^{\gamma-1}}} \\
&= A\{C_V \ln U + R \ln V\} + B \qquad (36)
\end{aligned}$$

したがって、基準をきめれば、一つの状態 X について λ は一意に決まる。また、(36) の A と B は、X_0 と X_1 の選び方によって決まる定数で、状態に依存して変化する部分 $\{C_V \ln U + R \ln V\}$ は、ふつうに導かれる理想気体のエントロピーと一致している。したがって、カノニカルエントロピーとしての λ が断熱到達可能性を表し、定数係数と付加定数の任意性を持つこと (th.4) も確認できた。

同様のことは、状態方程式の知られている van der Waals 気体や光子気体でも確認できる。