

熱力学の Abstract Nonsense

@phykm

2019年4月28日

概要

熱力学には多くの「完全な熱力学関数」があり、熱力学的な諸量はそれらに関連付けられている。「完全な熱力学関数」は、なぜこのようなバリエーションを持つのか？なぜそれはルジャンドル変換で結ばれるのか？という疑問を、Lieb-Yngvason 流の公理的エントロピーから始めて整理する。

1 エントロピー原理

熱力学は、保存的・示量的な有限個のマクロ変数でマクロな状態が指定できるような系について、その記述変数の粗視化によって失われる操作可能性（からくる様々な振る舞い）を、定量的に表現する理論である。

ここでは、エントロピーを [1] にそって構成する。まず単一成分からなる熱力学系の、断熱操作可能性関係の公理を定める。この断熱操作は、その系に対する、ある意味で“非熱力学的”な操作である。すなわち、対象とする系以外の熱力学系とは熱の交換などを行わない、熱的に孤立した操作のことである。操作は、その開始状態と終状態を平衡状態にもち、この平衡状態は有限後の（保存的・制御可能な）マクロ変数で特徴付けられる。ある平衡状態から別の平衡状態へ、このような断熱操作が可能である、ということを表す二項関係を考え、これが以下のような尤もらしい公理を満たすことを要求する。

Axiom 1.1. $\mathbb{R}_+^n = \{x \in \mathbb{R}^n | x > 0\}^n$ の自由生成モノイド上の、次の \mathbb{R}_+ 係数作用による *module* を $F(\mathbb{R}_+^n)$ と書く。 $X = (X^1, X^2 \dots X^n) \in \mathbb{R}_+^n$ について、 $t(X^1, X^2 \dots X^n) = (tX^1, tX^2 \dots tX^n)$ とする。以下では自由な和を \oplus と書く。 $F(\mathbb{R}_+^n)$ 上の前順序 \leq で、次を満たすものを断熱操作可能性関係とする。

$$X \leq X \tag{1}$$

$$X \leq Y, Y \leq Z \Rightarrow X \leq Z \tag{2}$$

$$X \leq Y \Rightarrow tX \leq tY \tag{3}$$

$$X \leq Y, Z \leq W \Rightarrow X \oplus Z \leq Y \oplus W \tag{4}$$

$$\forall t > 0, X \oplus tZ \leq Y \oplus tZ \Rightarrow X \leq Y \tag{5}$$

$$X \simeq (1-t)X \oplus tX \tag{6}$$

ここで、 $\forall t > 0$ は、 $\forall t_n \rightarrow 0, t_n > 0$ でもよい。

ここで、 $X \in \mathbb{R}_+^n$ の各成分は、熱力学系のマクロ状態を同定するためのマクロ変数を表す。これを示量変数という。この公理は、複数の熱力学系をただ並べたものも熱力学系であること (\oplus)、熱力学系の性質がスケールすること ($t > 0$ の作用)、同質な状態を混合しても相似な性質を持つこと、などを反映している。

Proposition 1.2. $X \oplus Z \leq Y \oplus Z \rightarrow X \leq Y$

Proof.

$$X \oplus \frac{1}{n}Z \tag{7}$$

$$\leq \left(1 - \frac{1}{n}\right) X \oplus \frac{1}{n}X \oplus \frac{1}{n}Z \tag{8}$$

$$\leq \left(1 - \frac{1}{n}\right) X \oplus \frac{1}{n}Y \oplus \frac{1}{n}Z \tag{9}$$

$$\leq \left(1 - \frac{2}{n}\right) X \oplus \frac{1}{n}X \oplus \frac{1}{n}Z \oplus \frac{1}{n}Y \tag{10}$$

$$\leq \left(1 - \frac{2}{n}\right) X \oplus \frac{1}{n}Y \oplus \frac{1}{n}Z \oplus \frac{1}{n}Y \tag{11}$$

$$\dots \leq Y \oplus \frac{1}{n}Z \tag{12}$$

ここで、 $n \rightarrow \infty$ とすることで $X \leq Y$ となる。この性質によって、今扱っている $F(\mathbb{R}_+^n)$ (以下状態空間と呼ぶ) を、自由生成モノイド上 module ではなく、自由生成加群上 \mathbb{R} module へ拡大し、先の公理を満たす順序もここへ拡大することができる。

まず module 構造について、この要素は負をゆるす非ゼロ係数を持つ \mathbb{R}_+^n の元の和であり、負実数の作用は、その正実数作用の、加法についての逆元である。

順序構造について、負係数要素の順序は正係数の順序の“逆”として定める。例えば

$$X \oplus -Y \leq Z \oplus -W \Leftrightarrow X \oplus W \leq Z \oplus Y \tag{13}$$

であるとして良い。すなわち、負係数要素が入った項の順序は、両辺を正にするよう「移項」することでその順序が了解される。この「移項」操作は両辺に適当な項を加えることでなされるが、これの恣意性に順序がよらないことを、先の命題が保証している。以下状態空間では、負係数の要素も考えるとする。もちろん負係数の元に物理的対応物は無いが、これを考えることで議論が容易になる。

[1] とは扱いを違えるが、明快さのために次を定義する。

Proposition 1.3. $F(\mathbb{R}_+^n)$ 上、(正係数要素の上で) 正值で線形な関数 $N : F(\mathbb{R}_+^n) \rightarrow \mathbb{R}_+$ をサイズ関数と呼ぶ。

Axiom 1.4. サイズ関数 N に対して、 $N^{-1}(n)$ の任意の元が比較可能、すなわち、 $X, Y \in N^{-1}(n), X \leq Y \vee X \geq Y$ であることを、比較可能性仮定 (CH) とする。

CH は [1] では、状態集合全体に対して比較可能であることを要求していたが、これは操作可能性公理が表現するイメージに対して強すぎると思ったための弱化である。例えば、特定の示量変数をそれだけ増加させるような操作は可能だろうか？ エントロピー原理はそれを禁じないし、エネルギーや体積のように可能であることもあるが、物質質量だけを増やすといったことはほとんど不可能に思える。筆者は「系のサイズ」を明示的に扱ったほうが自然に思えるため、このような変更を加える。なお、典型的には、系サイズ、すなわち物質質量は、示量変数の一部であるので、このときの N はただの射影として実現される。

以上の2群の公理が満たされているとき、エントロピー関数が存在する。

Definition 1.5. エントロピー原理: $F(\mathbb{R}_+^n)$ 上の線形関数で、 $\forall n, X, Y \in N^{-1}(n), X \leq Y \Leftrightarrow S(X) \leq S(Y)$ を満たすものを、**エントロピー**と呼ぶ。

Theorem 1.6. $\exists n, X_0 < X_1 \in N^{-1}(n)$ があるとき、次の定義は、エントロピーである。

$$S(X) = \frac{N(X)}{n} \sup\{\lambda|(1-\lambda)X_0 \oplus \lambda X_1 \leq \frac{n}{N(X)}X\} \quad (14)$$

Proof. まず $N(X) = N(X_0) = N(X_1)$ のとき $\{\lambda|(1-\lambda)X_0 \oplus \lambda X_1 \leq X\}$ が空でないことを示す。このとき、条件式全体を定数倍すれば良いので、任意の X についても空ではない。

$X_0 \leq X$ であれば、かならず空ではないので、 $X \leq X_0$ のときを考える。空であると仮定する。特に、 $\forall \lambda > 0, (1+\lambda)X_0 \geq \lambda X_1 \oplus X$ を仮定する。このとき、 λ で割ることで

$$\left(\frac{1}{\lambda} + 1\right)X_0 \geq X_1 \oplus \frac{1}{\lambda}X \quad (15)$$

$\lambda \rightarrow \infty$ で $X_0 \geq X_1$ となるがこれは矛盾である。したがって、 $\{\lambda|(1-\lambda)X_0 \oplus \lambda X_1 \leq X\}$ は空ではない。

また、これは有界である。もし有界でないならば、 $\lambda_n \rightarrow \infty$ があって

$$X_0 \oplus \lambda_n X_1 \leq X \oplus \lambda_n X_0 \quad (16)$$

$$(17)$$

だが、同様に λ_n で割って $n \rightarrow \infty$ とすることで、 $X_1 \geq X_0$ となり、矛盾する。したがって、 $S(X)$ は well-defined である。また、 \leq の連続性から、

$$S(X) = \lambda \Leftrightarrow \frac{n}{N(X)}X \simeq \left(\left(1 - \frac{n}{N(X)}\lambda\right)X_0 \oplus \frac{n}{N(X)}\lambda X_1\right) \quad (18)$$

であることが言える。したがって、 $N(X) = N(Y)$ について、

$$X \leq Y \quad (19)$$

$$\Leftrightarrow \left(1 - \frac{n}{N(X)}S(X)\right)X_0 \oplus \frac{n}{N(X)}S(X)X_1 \leq \left(1 - \frac{n}{N(Y)}S(Y)\right)X_0 \oplus \frac{n}{N(Y)}S(Y)X_1 \quad (20)$$

$$\Leftrightarrow S(X) \leq S(Y) \quad (21)$$

となって、エントロピーとしての資格を持つ。

Theorem 1.7. S を上で定義したエントロピーとする。任意のエントロピー S^* に対して、

$$S^* = aS + bN \quad (22)$$

Proof. 先に構成したエントロピーが

$$S(X) = \lambda \Leftrightarrow X \simeq \frac{N(X)}{n}((1-\lambda)X_0 \oplus \lambda X_1) \quad (23)$$

を満たすので、 $S^*(X)$ がエントロピーである場合、次がなりたつ。

$$S^*(X) \quad (24)$$

$$= \frac{N(X)}{n} S^* \left(\left(1 - \frac{n}{N(X)}S(X)\right)X_0 \oplus \frac{n}{N(X)}S(X)X_1 \right) \quad (25)$$

$$= \frac{N(X)}{n} \left(\left(1 - \frac{n}{N(X)}S(X)\right)S^*(X_0) + \frac{n}{N(X)}S(X)S^*(X_1) \right) \quad (26)$$

$$= (S^*(X_1) - S^*(X_0))S(X) + \frac{N(X)}{n}S^*(X_0) \quad (27)$$

よって、 $a = (S^*(X_1) - S^*(X_0)), b = \frac{S^*(X_0)}{n}$ とすることで成り立つ。

これは単一成分の系である。複数成分を考える場合は、同様にエントロピーを構成し、その直和状態空間 $F(\mathbb{R}_+^n) \oplus F(\mathbb{R}_+^m)$ 上で、エントロピー関数を各々の和として定義する。

2 エントロピー原理の実効的解釈

前節で定義されたエントロピーは、基本的には、単一成分系での、**断熱操作可能性関係を完全に反映するような関数**であった。しかし現実には、もっと複雑な操作を考えることができる。エントロピー関数は、組成の異なる複数の熱力学系を同時に取扱う場合でも加法的に定義を拡張できるが、このとき生じる新しい操作の可能性については、エントロピーは何も言えない。つまり、当初の操作可能性関係 \leq に含まれないか、または含まれるかどうかはわからないような新しい操作について、エントロピーから確かなことは言えない。しかしこれでは不便である。

そこで、これから生じる新しい操作に対して、エントロピーの「実効的な」解釈を明らかにするために、次の2つの立場を示しておく。

These 2.1. 弱いエントロピー原理: 新しく提案された断熱操作 $X \rightarrow Y$ について、それが可能であれば、 $S(X) \leq S(Y)$

These 2.2. 強いエントロピー原理: $S(X) \leq S(Y)$ であれば、ある可能な断熱操作 $X \rightarrow Y$ がある。

ここで、 $S(X)$ は、前節で構成したエントロピーの和で計算できるように X を個々の要素に分解して計算するものとする。

この2つの違いは明らかだろう。弱いエントロピー原理の立場では、エントロピーが $S(X) \leq S(Y)$ であっても、具体的な操作 $X \rightarrow Y$ の存在自体は別途個別に要請するか、存在することを他の理論から担保しなければならない。強いエントロピー原理の立場では、 $S(X) \leq S(Y)$ でありさえすれば、その操作が存在するところまで保証する。本稿では、まず弱い原理にしたがって、「示量変数の平衡」という基本的な操作を、その存在を個別に動機づける事によって導入する。その後、強い原理に従って、ある示量変数を、熱力学系から「取り出す」可能性について考える。

3 示量変数の平衡操作と示強変数

この節では、弱いエントロピー原理を仮定する。

ある熱力学系の示量変数の各成分は、典型的にはエネルギー、体積、(特定成分の)物質質量、分極のように、それぞれには「型」がある。個々の熱力学系は、この型について様々なものをもって良いが、そのうち幾つかは共通のものがあり得る。これら共通のものについて、複数の系の間でのそれらの“交換”について考える。例えばエネルギーであれば透熱膜で系を接触させることでエネルギーの交換ができる。この膜を可動にすれば体積も交換できる。一般の示量変数について、あらゆる組み合わせの“交換”ができる保証は無いが、組み合わせのパターンについて、熱力学は制約を課さない。そこで以下では任意の示量変数の組み合わせについて、それらの交換の技術的可能性を一旦棚上げする。

次のような操作を考える。

Requirement 3.1. 同一組成系の混合: 同一組成 (したがって共通のエントロピー関数 S を持つ) の2系を考える。この示量変数をすべて混合する操作は可能である。

$$X \oplus Y \rightarrow X + Y \quad (28)$$

ここで、 \oplus は自由生成和、 $+$ は示量変数の成分ごとの和とする。したがって、弱いエントロピー原理から

$$S(X) + S(Y) \leq S(X + Y) \quad (29)$$

とくに、エントロピー関数は上凸関数である。

Requirement 3.2. 平衡：系 1 のエントロピー関数を $S_1(X, Z)$ 系 2 のエントロピー関数を $S_2(Y, Z)$ とし、 Z は共通の型であるとする。次の操作は可能である。

$$(X, Z_1) \oplus (Y, Z_2) \rightarrow (X, Z'_1) \oplus (Y, Z'_2) \quad (30)$$

$$(Z'_1, Z'_2) = \operatorname{argmax}_{Z_1+Z_2=Z'_1+Z'_2} S_1(X, Z'_1) + S_2(Y, Z'_2) \quad (31)$$

これにはいくらかの含みがある。変数 Z を交換できる状態にして、十分な時間がたったあとで、それをふたたび切り離す操作は、物理的には可能であるから要請するに値する。切り離したあとにどのような状態になっているだろうか？ エントロピー原理はこの操作を禁じないだけなので、事後状態については何も保証できない。そこで示量変数の交換によって発生する自由度のなから、エントロピーを最大化する、すなわち、**これ以上示量変数の交換を「起こせない」状態になって終わる、という性質を強制して、これを特別に「平衡操作」と呼ぶのである。**これは現実的には、ある程度の長時間、示量変数の交換ができる状態におけば、実質的に達成される。

この平衡において、事後状態の Z'_1, Z'_2 ($Z'_1 + Z'_2 = \text{const}$) について解くとき、実質的にエントロピーについての最大化問題を解くことになるが、エントロピーが微分可能である時^{*1}、

$$\frac{\partial S_1}{\partial Z}(X, Z'_1) = \frac{\partial S_2}{\partial Z}(X, Z'_2) \quad (32)$$

がこのための方程式として得られることになる。このため、エントロピーの偏導関数は、平衡操作について、**平衡しているならば、それらは等しい**という特別な情報を持つ。

Definition 3.3. エントロピーの示量変数の偏導関数のことを、その示量変数の共役示強変数と呼ぶ。

示強変数という名称は、次の性質に基づく。

Proposition 3.4.

$$\frac{\partial S}{\partial Z}(tX, tZ) = \frac{\partial S}{\partial Z}(X, Z) \quad (33)$$

すなわち、系の拡大について不変である。

Proof.

$$\frac{S(tX, tZ + dZ) - S(tX, tZ)}{dZ} = \frac{S(X, Z + dZ/t) - S(X, Z)}{dZ/t} \rightarrow \frac{\partial S}{\partial Z}(X, Z) \quad (34)$$

^{*1} 凸関数であるから少なくとも劣微分が可能である。ここではエントロピーの微分可能性は仮定してしまう。

4 エントロピーのキャリブレーションと示強変数の存在

前節の平衡操作には実は曖昧な点がある。組成が同じ系であれば、そのエントロピー関数は、系のサイズをスケールするだけで得られ、その不定性は、定理 1.7 のような変換が（組成が同一と判明している）全ての系に対して一斉にかかるだけである。しかし、組成が異なる場合は、エントロピー関数が全くことなる可能性があるため、それらの間の不定性を、どのようにキャリブレートするかという問題がある。実際、系 1 のエントロピー関数が $S_1(X, N_1)$ 、これと組成が異なる系 2 のエントロピー関数が $S_2(X, N_2)$ であるとし、それぞれのサイズ関数（物質質量）が N_1, N_2 、また X は共通の型（したがって交換可能な量）であるとしよう。このとき、定理 1.7 から、系 1 のエントロピーは $S'_1(X, N_1) = aS_1(X, N_1) + bN_1$ であっても良いはずである。しかし、このふたつの系で変数 X の平衡問題を考える場合、この不定性が平衡操作を曖昧にしてしまう。 S_1, S'_1 を使ったときのそれぞれの全エントロピーの最大化条件は

$$\frac{\partial S_1}{\partial X}(X^*, N_1) = \frac{\partial S_2}{\partial X}(X_{tot} - X^*, N_2) \quad (35)$$

$$a \frac{\partial S_1}{\partial X}(X^*, N_1) = \frac{\partial S_2}{\partial X}(X_{tot} - X^*, N_2) \quad (36)$$

であって、これは $a \neq 1$ である限り異なる条件である。では、前節で要求した平衡操作の存在というのは、実際には何を意味しているのか？ これは、異なる組成系間のエントロピーキャリブレーション（上記の a の相対的な決定）を、「示強変数の一致が平衡の必要条件になるように」行うということである。つまり、異なる組成系の間でも、共通する示量変数があれば、それらを「保存的に交換させ、変化がなくなったら切り離す」という操作は可能である（と要求する）。そしてそれは示量変数の総和保存の元で、両者のエントロピーの和を最大化しているとする。そのとき、必要条件として、ある a があって (36) が成り立つはずである。そしてそのような a のときの S'_1 を、(系 2 に対する) 系 1 本来のエントロピーである、とするのである。

つまり、示量変数の平衡操作によって、初めて、異なる系間のエントロピーキャリブレーションが定まる。示強変数はエントロピーの示量変数の導関数としたのだから、このことは、示量変数の平衡操作が、示強変数の存在を動機付けていることを意味する。示強変数はプリミティブな存在ではない。我々は、例えば温度を非常に基礎的な物理変数のように扱っているが、それは世の中の様々な系がエネルギーによる熱平衡を行えるからである。考えにくいことだが、もし世の中の熱力学系を「エネルギー（などの示量変数）を互いに交換可能」という同値関係で割ったときに、複数の同値類があったとしたら、温度（交換可能な示量変数に共役な示強変数）という概念は異なる同値類の間では意味をなさない。これは市場経済における通貨や財の価値が相対的なものであり、市場や交易が存在しないならば価格が意味をなさないことを考えれば、ある意味当然のことである。

5 リザーバーによる示強変数制御と熱力学関数

熱力学系は、非負実数によるスケールができた。ここで、無限に大きい熱力学系で、対象系を平衡させることを考えよう。 $S_R(X), S(X, Y)$ なるエントロピー関数をもつ 2 系を考えよう。ここでの X は共通の型の示

量変数であるとする。\$S_R\$ が可能微分であるとする、

$$S_R(\lambda X_t - X) \tag{37}$$

$$= \lambda S_R \left(X_t - \frac{1}{\lambda} X \right) \tag{38}$$

$$= \lambda S_R(X_t) - \frac{\partial S_R}{\partial X}(X_t)X + \frac{1}{\lambda} O(X^2) \tag{39}$$

なる展開ができる。したがって、この2系の平衡は、2系全体の示量変数を \$\lambda X_t\$ とするよう取れば、

$$\max_X S(X, Y) + S_R(\lambda X_t - X) \tag{40}$$

$$= \max_X S(X, Y) + \lambda S_R(X_t) - \frac{\partial S_R}{\partial X}(X_t)X + \frac{1}{\lambda} O(X^2) \tag{41}$$

なる最大化問題である。ここで、\$\lambda S_R(X_t)\$ は、\$X\$ に依存しないとして無視しよう。このとき \$\lambda \to \infty\$ すなわち、系の拡大極限で、

$$\max_X S(X, Y) - \frac{\partial S_R}{\partial X}(X_t)X \tag{42}$$

となる。今この2系は平衡しているとしたので、この系の \$X\$ 共役示強変数の値は \$\frac{\partial S_R}{\partial X}(X_t)\$ に等しい。

今度は平衡を考えずに、ただ系を大きくしよう。\$S_R\$ がもう1段なめらかであれば、

$$\frac{\partial S_R}{\partial X}(\lambda X_t + X) \tag{43}$$

$$= \frac{\partial S_R}{\partial X} \left(X_t + \frac{1}{\lambda} X \right) \tag{44}$$

$$= \frac{\partial S_R}{\partial X}(X_t) + O(\lambda^{-1}) \tag{45}$$

であり、これは \$\lambda \to \infty\$ で定数 \$\frac{\partial S_R}{\partial X}(X_t)\$ となって、\$X\$ によらなくなる。

この議論は次の可能性を示唆する。

まず最初の議論において、もし系 \$S_R(X_t)\$ をうまく用意することで、\$\frac{\partial S_R}{\partial X}(X_t)\$ を自由に設定できるのなら、今系は平衡しているのだから、系 \$S(X, Y)\$ を、\$X\$ ではなく、その共役示強変数によって制御することができる。そしてそのとき、系のエントロピー関数の、\$X\$ 以外の変数についての依存性は、“実効的には” \$S(X, Y)\$ の \$X\$ についてのルジャンドル変換になっている、ということである。実効的に、というのは、もしほかの熱力学系が \$Y\$ (の一部) と同じ型の示量変数を持っており、その系との平衡問題を解く場合につかうこの系のエントロピーは \$S(X, Y)\$ ではなく、その \$X\$ ルジャンドル変換を用いなくてはならないということである。

ある系のどの示量変数を示強変数に置き換えるかというのは、現実的にそのような示量変数の交換平衡が実現できるか、またその示量変数を備えた巨大な系を実現できるか、などの現実的な実現可能性に依存する。したがって、ある熱力学系について、形式論上のすべてのルジャンドル変換の可能性が等価に導入されない、ないし名前すらついていないことがある。

ルジャンドル変換は凸関数に対しては1対1であるため、熱力学系の情報はこの変数変換によって損なわれない。したがって、ある示強変数による制御が便利であれば（例えば（逆）温度）そこでの熱力学関数を構成してから、ルジャンドル変換で、エントロピーを構成する、といった手順をふむことができる。*2

*2 例えば [2] はヘルムホルツ自由エネルギー \$F\$ を先に構成してから、\$S = (U - F)/T\$ でエントロピーを構成している。あとで述べると、\$S\$ のルジャンドル変換はマシュー関数 \$\Psi\$ で、これは \$F = -T\Psi\$ が成り立つので、この構成は整合的である。ただし \$F\$ の最大仕事のポテンシャル関数としての性質（後述する）と、\$\Psi = -F/T\$ が \$S\$ のルジャンドル変換である性質を同時に使っているので、本稿の観点からみるとやや折衷的である。

もう一つ、この「示強変数による制御」を実現するために、系の拡大極限をとったが、その本質は、極限にしたがって、エントロピーの示量変数依存性が線形化することだった。これを抽象化したものとして、示強変数が最初から定数であるような熱力学系を考えることができる。これがリザーバーである。例えば、 n 個の示量変数を持ち、その共役示強変数が β_i で一定であるようなリザーバーのエントロピーは次のようになる。

$$S_{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n}(X^1, X^2, \dots, X^n) = X^1 \beta_1 + X^2 \beta_2 + \dots + X^n \beta_n \quad (46)$$

これはある意味で仮想的な系である。現実的には、何らかのフィードバック制御によって、このように振る舞う熱力学系を実現しているはずで、純粋な熱力学系ではない。しかし、そのような系のエントロピーを明示的に書いておくことで、系の拡大極限などといった操作なしに、各種ルジャンドル変換を動機づけることができる。リザーバーは、それがもつ示量変数の量によっては性質が変わらないため、ルジャンドル変換を導出するにあたって、リザーバーを含めた全体の示量変数は自由に決めることができる。

6 示量変数の取り出し

この節では、強いエントロピー原理を仮定する。

熱力学系は、その微視的自由度に対して記述変数が極めて少ない。このために、内部の自由度を自由に制御することができず、断熱操作可能性に、エントロピー原理による制限がかかる。いわば、熱力学系は、**示量変数の墓場**である。基本的には、エネルギーや体積といった「資源」を熱力学系に「廃棄」した場合、それをただですべて取り出すことはできない。

そこで、「熱力学系からどれだけの示量変数を取り出すことができるか」という問題を立てることができる。以下では、この取り出す示量変数を「エネルギー」、その系が吐き出したエネルギーを「仕事」と呼ぶが、本節の形式論はエネルギーに限らず適用可能である。

以下で考える系のエントロピー $S(U, X)$ (U をエネルギーとする) について、次の仮定をする。

Requirement 6.1. エントロピー関数 $S(U, X)$ は、 U について狭義単調増加とする。

というのも、もしそうでないとすれば、今強いエントロピー原理を仮定しているのだから、エネルギーをただで取り出せることになってしまい、問題が成り立たないからである。あるいは、これが成り立っているような状況に問題の焦点を当てるとしてもよい。

また次を示しておく。

Proposition 6.2. 強いエントロピー原理のもとで、エントロピーを増加させない操作は最大仕事をなす。

Proof. 強いエントロピー原理から、ある操作 $(U, X) \rightarrow (U', Y)$ がエントロピーを増加させないとき、 $(U', Y) \rightarrow (U, X)$ が可能であることに注意。 $W = U - U'$ がエントロピーを増加させない操作 $(U, X) \rightarrow (U', Y)$ での仕事であるとしよう。したがって、エントロピーを増加させない、仕事 $-W$ の操作 $(U', Y) \rightarrow (U, X)$ が存在する。この操作と任意の $(U, X) \rightarrow (U'', Y)$ 操作（この仕事を $W' = U - U''$ とする）を続けて行うことで、操作 $(U', Y) \rightarrow (U, X) \rightarrow (U'', Y)$ が可能である。可能であるからこの操作はエントロピーを減少させない。エントロピーとエネルギーの単調性から、このとき系のエネルギーも減らない。したがって、取り出した仕事について $W' - W = U' - U'' \leq 0$ が成り立つ。これは W の最大性を示している。

さて、エネルギーを取り出すことを考えよう。興味があるのは、操作の前後での U の値である。これを直接扱えるように、 $S(U, X)$ を U について逆に解いたものを用いる。狭義単調微分可能であるからこれは解ける。

$$U(S; X) = (S(-, X))^{-1} \quad (47)$$

ここで、第一変数のエントロピーをやや最良するために ; で切った。陰関数定理から U の S 微分は S の U 共役示強変数の逆 β^{-1} である。

$$\frac{\partial U}{\partial S}(S; X) = \frac{1}{\beta(U(S; X), X)} \quad (48)$$

$$\beta(U, X) = \frac{\partial S}{\partial U}(U, X) \quad (49)$$

以下では、やはり示量変数の制御によって系の操作を行うが、 U はその変化を最大化したいものなので、 U 以外の示量変数 X でこの操作を記述する。注意点として、 U, X の全変数の挙動によって操作が特徴づけられるのであって、 X の挙動だけでは操作は決まらない。以下で扱う $X_0 \rightarrow X'$ という操作は、正確には、 $(U(S, X_0), X_0) \rightarrow (U(S', X'), X')$ なる操作のなかで、エネルギー U が最も減少するような操作はどれか、という問題である。

さて、 X についての操作 $X_0 \rightarrow X'$ によって、熱力学系に最大の仕事をさせる、ということは「断熱的に可能な操作によって」次の量を最大化することにほかならない。

$$W_{\max: X_0 \rightarrow X'} = \max_{S' \geq S} U(S; X_0) - U(S'; X') \quad (50)$$

しかしこれは簡単に解ける。 U の S についての依存性が単調であるため、 $S' = S$ とするのが最大である。したがって、この場合の最大仕事は

$$W_{\max: X_0 \rightarrow X'} = U(S; X_0) - U(S; X') \quad (51)$$

というごく当然のものになる。あるいは先に示したように、エントロピーを増加させない操作が最大仕事であることから直ちに従う。

次にリザーバーを併用した場合を考える。前節で導入したリザーバーは、系の示強変数制御を実現する仮想的な系であった。リザーバーは各種示量変数を供給できる。ここではとくにエネルギー U を供給するリザーバーを考えよう。エネルギーだけを供給できるリザーバーのエントロピー関数は

$$S_\beta(U) = \beta U \quad (52)$$

である。あきらかにエネルギー関数は

$$U_\beta(S;) = \beta^{-1} S \quad (53)$$

となる。エネルギーも保存的な示量変数であるから、全系のエネルギーはこれらの和であり、操作前後でのこれらの差をとればそれが仕事である。したがって今の問題は

$$W_{\max: X_0 \rightarrow X'} = \max_{S'} U(S; X_0) + U_\beta(S_t - S;) - U(S'; X') - U_\beta(S_t - S';) \quad (54)$$

$$= \max_{S'} U(S; X_0) - U(S'; X') + \beta^{-1}(S' - S) \quad (55)$$

$$= U(S; X_0) - \beta^{-1} S - \min_{S'} (U(S'; X') - \beta^{-1} S') \quad (56)$$

ここでやはり、断熱操作ではエントロピーを増加させない操作が最大仕事であることから、エントロピーを保存させた。^{*3}また全系のエントロピーを S_t とおいた。先との違いは、エントロピーのやり取りが可能であるため、全体のエントロピーが保存しても尚最適化の余地が残る点である。^{*4}これは再びルジャンドル変換にほかならない。これは、 $X_0 \rightarrow X'$ という操作における最大仕事だが、すべての X' に対して、リザーバーを含めた全エントロピーを同じ値 S_t に設定したまま求めておけば、任意の $X \rightarrow Y$ に対する最大仕事を計算できる。なぜならば、今、最大仕事はエントロピーを保存する操作によって実現されており、強いエントロピー原理から、その逆操作が存在する。したがって、

$$W_{\max: X \rightarrow Y} \quad (57)$$

$$= W_{\max: X \rightarrow X_0} + W_{\max: X_0 \rightarrow Y} \quad (58)$$

$$= -W_{\max: X_0 \rightarrow X} + W_{\max: X_0 \rightarrow Y} \quad (59)$$

と計算できるためである。したがって、 $U(S; X)$ のルジャンドル変換で、その系から取り出せる仕事の上限を相対的に計算できる関数が得られることがわかった。相対的な値に興味があるのだから、 S, X_0 にしか依存しない項は無視してよく、その場合は純粋なルジャンドル変換である。ただしルジャンドル変換はルジャンドル変換でも、前節のそれとは \max, \min が異なることに注意。これは両者の問題意識の違いに由来する。

以上の議論は、エネルギーリザーバーを使った場合だが、 $X = (Y, Z)$ として、 Y についてもリザーバーを使った場合はどうなるだろうか？ これも全く同様である。この場合は、 U, Y を供給できるリザーバー

$$S_{\beta, \beta_Y}(U, Y) = \beta U + \beta_Y Y \quad (60)$$

を考え、

$$U_{\beta, \beta_Y}(S; Y) = \beta^{-1} S - \beta^{-1} \beta_Y Y \quad (61)$$

を考える。そして同様に

$$W_{\max: Z_0 \rightarrow Z'} \quad (62)$$

$$= \max_{S', Y'} U(S; Y_0, Z_0) + U_{\beta, \beta_Y}(S_t - S; Y_t - Y) - U(S'; Y', Z') - U_{\beta, \beta_Y}(S_t - S'; Y_t - Y') \quad (63)$$

$$= \max_{S', Y'} U(S; Y_0, Z_0) - U(S'; Y', Z') + \beta^{-1}(S' - S) - \beta^{-1} \beta_Y (Y' - Y) \quad (64)$$

$$= U(S; Y_0, Z_0) - \beta^{-1} S + \beta^{-1} \beta_Y Y - \min_{S', Y'} (U(S'; Y', Z') - \beta^{-1} S' + \beta^{-1} \beta_Y Y') \quad (65)$$

を考えればよい。ここでも全体のエントロピーを S_t 、全体系の Y を Y_t とした。これは2変数のルジャンドル変換だが、注意点が一つある。 S' についてのルジャンドル変換では、 $-\beta^{-1} S'$ を加えて最小化するが、 Y' のルジャンドル変換では、 $\beta^{-1} \beta_Y Y'$ を加えて最小化している。すなわち、 $U(S; X)$ における、 S とそれ以外の示量変数の扱いは対等ではない。これは、通常の (U, V, N) 熱力学において、エントロピーの V, N 偏導関数が、 P, μ ではなく、逆温度 $\beta = T^{-1}$ がかかってしまう理由を説明するものである。

次の節で、熱力学関数の系統図とその由来を整理する。

^{*3} 全体のエントロピー増加を許容して \max をとってよいが、表式を見ればわかるように、 U が S の単調関数なので、結局保存した場合が最大になる。

^{*4} もちろん、エネルギーの操作を最大化のために遊ばせているからにほかならない。

7 U,V,N/S,V,N 表示の熱力学関数

もっとも典型的なケースとして、示量変数をエネルギー U 、体積 V 、物質量 N でとった場合の、各種熱力学関数を整理しよう。先に述べたように、ルジャンドル変換によって多くの熱力学関数が得られるが、実際にはそれらすべてが均等に扱われるわけでもなければ、そもそも名前すらつけられていないものもある。これは実用上の制約が発見経緯に影響を与えていると考えれば不思議なことではない。

まず、エントロピー $S(U, V, N)$ が、公理を満たす断熱操作可能性から構成される。ここから熱力学関数は2系統に分裂する。すなわち、

- 示量変数の平衡問題に興味がある場合
- 最大仕事に興味がある場合

平衡問題に興味がある場合、 $S(U, V, N)$ を、平衡問題の評価関数として用いる。最大仕事に興味がある場合は、エントロピーを逆に解いて $U(S; V, N)$ を直接 (相対的な) 最大仕事関数として用いる。

そして各々において、対応する示量変数のリザーバーを併用する場合、その変数をルジャンドル変換したものをを用いる。

まず、平衡問題に興味がある場合。^{*5}

Definition 7.1. $S(U, V, N)$ から、次の U ルジャンドル変換で得られる $\Psi(\beta, V, N)$ をマシユ関数とよぶ。

$$\Psi(\beta, V, N) = \max_U (S(U, V, N) - \beta U) \quad (66)$$

Definition 7.2. $S(U, V, N)$ から、次の U, V ルジャンドル変換で得られる $\Phi(\beta, \Pi, N)$ をプランク関数とよぶ。

$$\Phi(\beta, \Pi, N) = \max_{U, V} (S(U, V, N) - \beta U - \Pi V) \quad (67)$$

UNDEFINED 7.3. $S(U, V, N)$ から、次の U, N ルジャンドル変換で得られる $\Lambda(\beta, V, \rho)$ は、後述するグランドポテンシャル ($J(T, V, \mu)$) の対応物として自然だが、**命名されていない**。^{*6}

$$\Lambda(\beta, V, \rho) = \max_{U, V} (S(U, V, N) - \beta U - \rho N) \quad (68)$$

以上の関数はいずれも、リザーバーを用いて、ルジャンドル変換時の共役示強変数で制御している場合の平衡問題を解くための評価関数である。

次に最大仕事に興味がある場合。

Definition 7.4. $U(S; V, N)$ から、次の S ルジャンドル変換で得られる $F(T, V, N)$ をヘルムホルツ自由エネルギーとよぶ。

$$F(T, V, N) = \min_U (U(S; V, N) - TS) \quad (69)$$

^{*5} 筆者はこれらの関数の名前を [3] で知った。

^{*6} もしされていたら一報を。

Definition 7.5. $U(S; V, N)$ から、次の S, V ルジャンドル変換、または、 $F(T, V, N)$ から、次の V ルジャンドル変換で得られる $G(T, P, N)$ をギブス自由エネルギーとよぶ。

$$G(T, P, N) = \min_{S, V} (U(S; V, N) - TS + PV) \quad (70)$$

$$= \min_V (F(T, V, N) - PV) \quad (71)$$

Definition 7.6. $U(S; V, N)$ から、次の S, N ルジャンドル変換、または、 $F(T, V, N)$ から、次の N ルジャンドル変換で得られる $J(T, V, \mu)$ をグランドポテンシャルとよぶ。

$$J(T, V, \mu) = \min_{S, N} (U(S; V, N) - TS - \mu N) \quad (72)$$

$$= \min_N (F(T, V, N) + \mu N) \quad (73)$$

以上はいずれも変換した示量変数のリザーバーの元で、系から取り出せる最大仕事関数である。

この3つは実に対応関係がある。

Proposition 7.7. 以上の6関数は次の関係がある。 $\beta = T^{-1}, \Pi = T^{-1}P, \rho = -T^{-1}\mu$ であるとき、

$$-\frac{1}{T}F(T, V, N) = \Psi(\beta, V, N) \quad (74)$$

$$-\frac{1}{T}G(T, P, N) = \Phi(\beta, \Pi, N) \quad (75)$$

$$-\frac{1}{T}J(T, V, \mu) = \Lambda(\beta, V, \rho) \quad (76)$$

Proof.

$$-\frac{1}{T}F(T, V, N) = -\frac{1}{T} \min_S (U - TS) \quad (77)$$

$$= \max_U (S - \beta U) \quad (78)$$

$$= \Phi(\beta, V, N) \quad (79)$$

$$-\frac{1}{T}G(T, P, N) = -\frac{1}{T} \min_{S, V} (U - TS + PV) \quad (80)$$

$$= \max_{S, V} (S - T^{-1}U - T^{-1}PV) \quad (81)$$

$$= \max_{U, V} (S - \beta U - \Pi V) \quad (82)$$

$$= \Phi(\beta, \Pi, N) \quad (83)$$

$$-\frac{1}{T}J(T, V, \mu) = -\frac{1}{T} \min_{S, N} (U - TS - \mu N) \quad (84)$$

$$= \max_{S, N} (S - T^{-1}U + T^{-1}\mu N) \quad (85)$$

$$= \max_{U, N} (S - \beta U - \rho N) \quad (86)$$

$$= \Lambda(\beta, V, \rho) \quad (87)$$

この性質は、平衡問題評価関数としてエントロピーから極めて自然に得られる Φ, Ψ, Λ の影が薄いのはなぜかという問題に答える。すなわち、 F, G, J は次元がエネルギーなので直感的な気がするし、平衡問題については Φ, ψ, Λ とたかだか T 倍しか違わないので、多くの場合それで事足りてしまうからである。それでも、 G, F, J が一義的には平衡問題の評価関数ではないという事実はきちんと痕跡を残している。これらの関数は

T, P, μ を用いるがこれは U, V, N の共役示強変数 β, Π, ρ とは異なる。なぜならば、前節で見たように、最大仕事関数として G, F, J を導出する時のルジャンドル変換の自然な引数は $\beta^{-1}, \beta^{-1}\Pi, \beta^{-1}\rho$ だからである。

これ以外にも、理論上はつぎのような熱力学関数が考えられる。しかし、筆者の知る限り、次のようなものが定義されたことは見たことがない。もちろん U, V, N 以外の示量変数をもつ複雑な熱力学系を考えていけばこの限りではないが、筆者はそうした具体的系を知らない。

UNDEFINED 7.8. $S(U, V, N)$ から、 V ルジャンドル変換した $\alpha(U, \Pi, N)$ はまだ命名されていない。

$S(U, V, N)$ から、 N ルジャンドル変換した $\beta(U, V, \rho)$ はまだ命名されていない。

$S(U, V, N)$ から、 V, N ルジャンドル変換した $\gamma(U, \Pi, \rho)$ はまだ命名されていない。

この理由として、エネルギーを交換せず、体積と物質質量だけを交換する、という状況が現実的には難しいことが挙げられるだろう。また、最大仕事の側からすれば、そもそもエネルギーを交換しないようリザーバは、仕事に効いてこないため意味がない。したがって、これらの $U(S; V, N)$ サイドの対応物は存在しないだろう。このため、現実的な制約下では、以上であげた熱力学関数で概ね事足りることになる。

なお、エントロピーはつぎに見るように 1 次同次関数である。

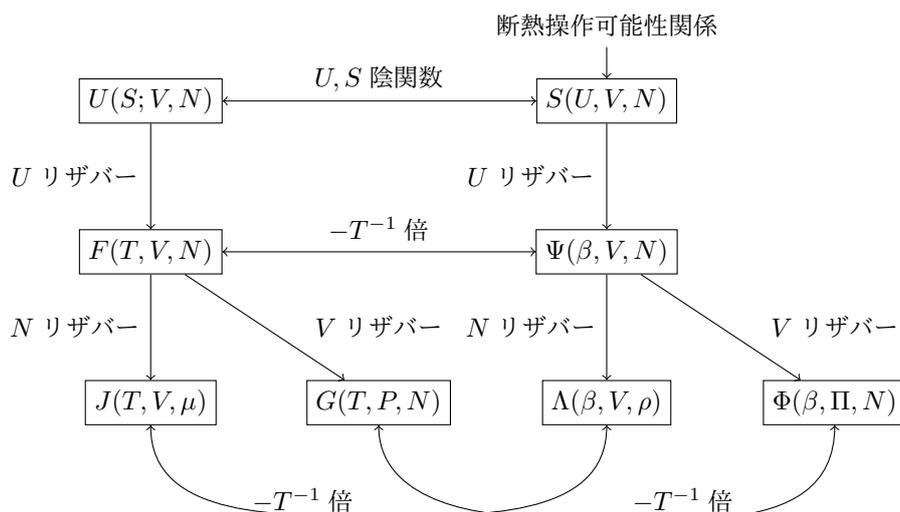
Lemma 7.9. $S(U, V, N)$ の U, V, N の共役示強変数を $\beta(= T^{-1}), \Pi(= T^{-1}P), \rho(= -T^{-1}\mu)$ とする。

$$S(U, V, N) = \beta U + \Pi V + \rho N \quad (88)$$

Proof. エントロピーが示量的であることから $S(tU, tV, tN) = tS(U, V, N)$ これを t で微分して題意。

したがって、すべての示量変数をリザーバに開放すると、その系はアイデンティティを失って消滅してしまうため、全変数をルジャンドル変換するということはあるにない。このため、平衡問題の評価関数としての完全な熱力学関数は、 n 変数の熱力学系で $2^n - 1$ パターンしかありえない。

以上をもって、 $U, V, N/S, V, N$ 表示の熱力学関数のロードマップが次のように描けた。右側は平衡問題の評価関数であり、左側は最大仕事のポテンシャル関数である。



エントロピーの偏導関数を、微分変数に対する共役な示強変数と呼んでいたが、熱力学関数のバリエーションが以上のように広がった今では、この語法は狭い。一般に、 $S(U, V, N), U(S, V, N)$ の引数を全て示量変数とし、熱力学関数の偏導関数を、その微分変数の共役な変数と呼ぶことにする。つまり、変数の間の共役性

は、「ある熱力学関数について X と α が共役」という言い方になる。もし微分変数が示量的であれば、偏導関数は示強的であり、微分変数が示強的であれば、偏導関数は示量的になる。また、ルジャンドル変換によって新しい熱力学関数に写った場合には、変換時の変数と共役なそれに入れ替わる。

8 マクスウェル関係式と可積分性

前節の熱力学関数のロードマップは、ルジャンドル変換と逆関数で接続されているので、いずれの関数も系に関して持っている情報は同等である。では、これら関数（のうち一つ）を、どのように構成すればいいだろうか？ もちろんエントロピーは操作可能性を表しているので、系についてあらゆる操作を行って外挿するというので原理的には求めることができる。これは F, G, J において、あらゆる仕事のさせかたを試すとしても同様である。しかし当然こんなことは非現実的であり、もっと効率的かつ発見的な手段を取るはずである。

熱力学関数それ自体にたいして、その引数のいくつかは測定が容易なことがある。 U, V, N で表現される系であれば、現在多くの場合 $U, V, N, T(\beta), P$ は直接測定できる（場合によっては更に測定できるかもしれない）。これらの変数を十分測定し、そのデータの外挿で、それらの間の関係式を仮説集合として得た、ないし得る最中だとしよう。ここからどうやって熱力学関数を得ればよいだろうか？

ここで熱力学関数が（相転移を起こしていない時など）十分なめらかであるとする。 C^2 級であれば、その二階偏微分は微分順序によらない。 U, V, N 変数の熱力学系に対して、前節で得た 8 個の熱力学関数があり、それらの引数の組に対して、次の型の恒等式を合計 $8 \times 3 = 24$ パターン得ることができる。

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (89)$$

8 個のうち 4 個ずつがルジャンドル変換で結ばれており、またそれら 4 + 4 個は $-T$ 倍ないし逆関数で結ばれていたから、これらの式の殆どが重複する。熱力学関数についてのこれら二階偏微分の可換性を、マクスウェル恒等式とよぶ。

C^2 級であれば偏微分が可換なことは当然である。熱力学において重要なことは、**これらの恒等式には、熱力学関数が（その本来の変数を伴っては）現れない**ということである。熱力学関数の導関数は示強変数か示量変数になる。したがって、この恒等式は、 $U, V, N, T(\beta), P(\Pi), \mu(\rho)$ の間の関係式になる。これは（殆どが）観測可能な変数であるから、我々はこれらの変数の間の関係についての仮説集合を実験結果から外挿し、この恒等式を用いて検証することができる。あるいは、仮説提案中であれば、これらの関係式を使って可能性を制限することができる。具体的には次のようにする。

十分な仮説関係式が集まったとしよう。3 変数の熱力学関数は示量変数と示強変数をそれぞれ 3 で合計 6 個もつ。今、 X, Y, Z を引数にもつ熱力学関数 $Q(X, Y, Z)$ を構成したいと考えており、このとき Q についての X, Y, Z の共役変数が α, β, γ だとする。仮説集合から、これらの変数を関連付けることができ、矛盾することなく

$$\alpha(X, Y, Z), \beta(X, Y, Z), \gamma(X, Y, Z) \quad (90)$$

と表せたとしよう。^{*7}もし、 Q が存在するなら、

$$\frac{\partial Q}{\partial X} = \alpha, \frac{\partial Q}{\partial Y} = \beta, \frac{\partial Q}{\partial Z} = \gamma \quad (91)$$

である。したがって、マクスウェル関係式から、

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Y}(X, Y, Z) = \frac{\partial \beta}{\partial X}(X, Y, Z) \quad (92)$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial Z}(X, Y, Z) = \frac{\partial \gamma}{\partial Y}(X, Y, Z) \quad (93)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial X}(X, Y, Z) = \frac{\partial \alpha}{\partial Z}(X, Y, Z) \quad (94)$$

が成り立たなければならない。これは Q が存在するのならば明らかだが、 $X, Y, Z, \alpha, \beta, \gamma$ の関係についての仮説集合にとっては自明ではない。

そして我々の仮説集合がこの条件をパスしたとする。このとき、少なくとも単連結領域において局所的には Q が存在する^{*8}。これは微分形式についてのポアンカレ補題としてよく知られている。 X, Z, Y の張るユークリッド空間で、一形式

$$\omega = \alpha dX + \beta dY + \gamma dZ \quad (95)$$

が閉形式であることとマクスウェル関係式は同値であり、ポアンカレ補題は

$$dQ = \omega \quad (96)$$

なる Q の存在を主張する。したがって、マクスウェル関係式を満たすような、変数間の仮説関係式を外挿できれば、熱力学関数を構成できる。

9 おわりに

エンタルピーってなんですか？

参考文献

- [1] E.H.Lieb, J.Yngvason “The Physics and Mathematics of the Second Law of Thermodynamics” (1997) arXiv:cond-mat/9708200
- [2] 田崎晴明, 熱力学—現代的な視点から (新物理学シリーズ) 裳華房 (2000)
- [3] 太田浩一, 熱の理論-熱いのはお好き-, 共立出版 (2018)

^{*7} このとき加えて $X, Y, Z, \alpha, \beta, \gamma$ が適切な示量性、示強性を持つ必要がある。つまり、これらの関係式は示量変数だけを一齐に定数倍しても成り立つ必要がある。

^{*8} 熱力学の相空間が単連結ではないとは考えにくいので、基本的には Q が存在するとしてよい。