一般社団法人
国際数理科学協会会報

No.102/2017.4　　編集委員： 藤井淳一（委員長）

目次

＊寄稿

熱力学理論拡張に基づく準静的過程と熱力学第 2 法則
(Quasistatic processes and the second law of thermodynamics based on an expanded thermodynamic theory)

明星　稔（Minoru Myojo；無所属）

1　はじめに

本報が主張する“熱力学理論の拡張”は、既報『熱力学は数学的（Thermodynamics is mathematical）』で取り上げた「全微分条件」と「粒子数変化に基づく Gibbs エネルギー変化の、Gibbs エネルギー G とエンタルピー H からなる関係式 $G = H - TS$ の表現力をアナロジー的に展開した理論」に基づいている [1, 2]。この拡張理論の信憑性をより高めるために、本理論と既存理論の同一性や相違性が、準静的過程と熱力学第 2 法則（Clausius の原理と Thomson の原理）に関連付けて、どのように説明されるかを明示する。

2　熱力学で取り扱う全微分と粒子数変化に基づく Gibbs エネルギー変化アナロジー（再掲）

熱力学理論は、原理解説以外では、準静的過程の既存理論の中に見られる「ゆっくり」といった表現力に頼る部分と全微分といった数学操作を重要視する視点の、2 通りの考え方に依拠している。著者は後者の考え方を支持しつつ「ゆっくり」にも配慮した視点から、既報再掲的に解説するところから始める [1, 2]。

2.1　微分成立条件と全微分成立条件

微分条件と全微分条件の明示のためには、「曲線上の接線の存在」と「曲面上の接平面の存在」を可視化して表すのが良い。

「曲線上で接線が存在する」ためには、Fig. 1 の枠内に示すように、$y = f(x)$ の微分条件：

・Δx をゼロに近づけても $\mathrm{d}x$ はゼロにはならず $(\mathrm{d}x \neq 0)$、傾き $\mathrm{d}y/\mathrm{d}x$ の接線が存在し得る

・$\Delta x \to 0$ でエラーギャップが消滅（$\varepsilon\mathrm{d}x = 0$）し、接線は直線としての資格を確実にする

の成立が要求される。この微分条件の可視化は、幾何学的に“円が接線を有する”ことを一例に挙げて明示できる。

さらに、この微分条件に微分変数をもう 1 つ増やせば、$Z = Z(x, y)$ の全微分条件として

・Δx と Δy をゼロに近づけても $\mathrm{d}x$ と $\mathrm{d}y$ はゼロにはならず（$\mathrm{d}x \neq 0, \mathrm{d}y \neq 0$）、接平面が存在し得る

・$(\Delta x, \Delta y) \to (0, 0)$ でエラーギャップが消滅 ($\mathrm{d}x\mathrm{d}y = 0$) し、接平面は平面としての資格を確実にする

が与えられる。この全微分条件の可視化は、Fig. 2 に示すように、幾何学的に“球が平面と接する”事実をもって一例とすることができる。

球が存在しかつそれが円に（すなわち、接平面が接線に）還元されないためには、「$\mathrm{d}x \neq 0$“かつ”$\mathrm{d}y \neq 0$」の主張を数理学的に受け入れる必要がある。Fig. 2 の「$\mathrm{d}V \neq 0$ かつ $\mathrm{d}p \neq 0$」のそれぞれの大きさに粒子数非依存の数学的無限小を想定したとしても、“等温線が有する熱力学的無限小の幅”を大きく下回るものの、等温線にそうした幅の存在を受容する考え方は数理に基づき有効である（詳細後述）。

少なくともここで言えることは、“等温線に幅を認めない”考え方は“$\mathrm{d}V = 0$ かつ $\mathrm{d}p = 0$ を是とする”認識と同じであり、それは「準静的過程に関係して、等温線近傍で全微分を含む一切の微分操作を認めないこと」の明示だけでなく、「数学的無限小 $\mathrm{d}x\ (\neq 0)$ の存在を認めないこと」をも暗示している。“Maxwell の関係式”と呼称される「1 つの非エネルギー関数について他の 2 つの非エネルギー関数で偏微分をつくり、非エネルギー関数間の相互依存関係を表出」した、測定不能のエントロピーを間接的に求めることのできる便利な式群：

$$(\partial T/\partial V)_S = -(\partial p/\partial S)_V$$
$$(\partial T/\partial p)_S = (\partial V/\partial S)_p$$
$$(\partial p/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T$$
$$(\partial V/\partial T)_p = -(\partial S/\partial p)_T$$

が知られている。Maxwell によるこうした便利な式群の（全微分操作を駆使した）創出も、結果論的記述が許されるなら、「等温線に“幅”を認めない上には成し得なかった」ということになる（後述参照）。

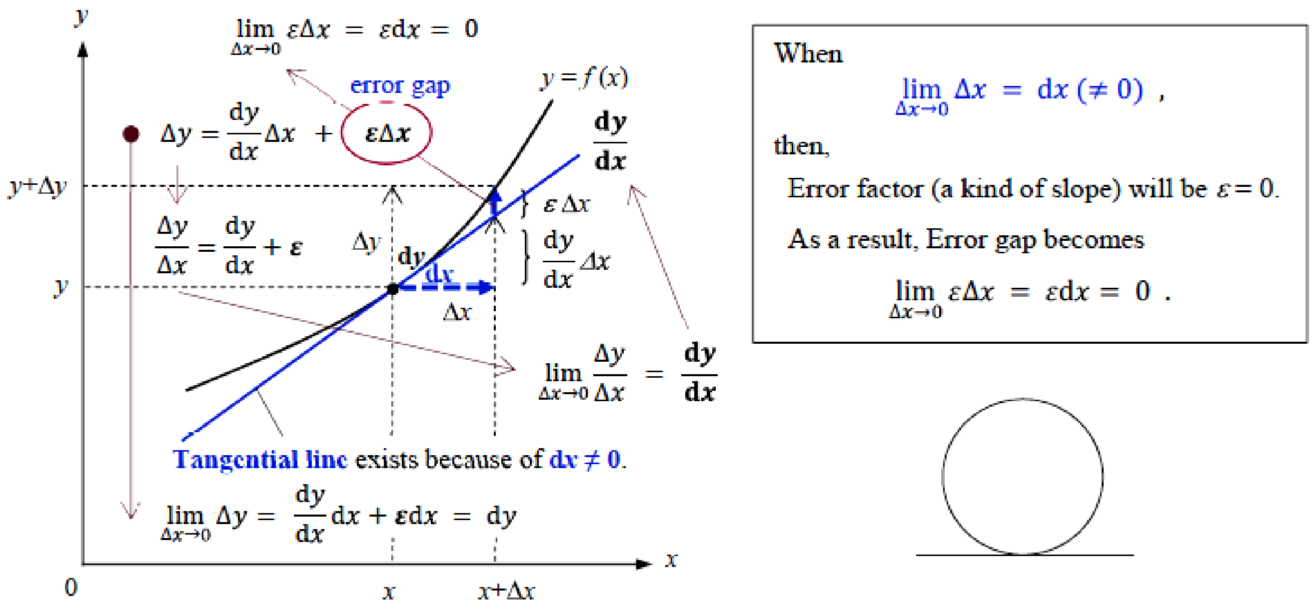

Fig. 1　Mathematical condition where a tangential line exists and a geometric view of a circle on the line.

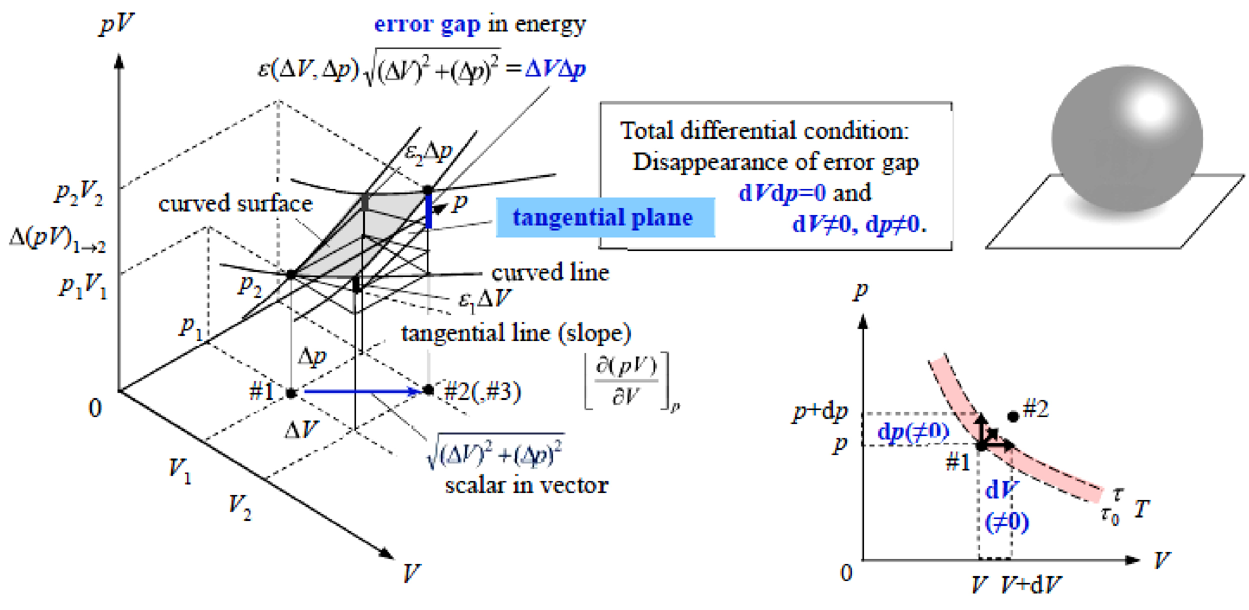

Fig. 2 Mathematical condition where a tangential plane exists and a geometric view of a sphere on the plane, of which ideas provide an isothermal line with the thermodynamic minimum width.

$Z = Z(x, y)$ の全微分は

$$\mathrm{d}Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x = \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y \tag{1}$$

のように表出される。この $Z = Z(x, y)$ を熱力学的表現 $Z(V, p) = pV$（Fig. 2 参照）に置き換えれば、

$$\mathrm{d}(pV) = \left(\frac{\partial(pV)}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p = p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \tag{2}$$

の表出と同時に、$\mathrm{d}V\mathrm{d}p = 0$（全微分条件の 1 つ）を前提にして

$$\mathrm{d}(pV) = (p + \mathrm{d}p)(V + \mathrm{d}V) - pV = p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p + \mathrm{d}V\mathrm{d}p = p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \tag{3}$$

の表出を許容する。他方の全微分条件（$\mathrm{d}V \neq 0, \mathrm{d}p \neq 0$）は、接平面を広げるべく Eq. 3 内で既に当然のこととして扱われている [1, 2]。「定圧（$\mathrm{d}p = 0$）とか定容（$\mathrm{d}V = 0$）といった “数学操作”」は、Eq. 2 全微分式の偏微分係数として既に表現済みであるが、「同 “熱力学操作”」の場合には、 Eq. 3 を用いて定容（$\mathrm{d}V = 0$）下に注目すれば

$$\mathrm{d}(pV)_V = (p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p)_V = V\mathrm{d}p \tag{4}$$

が表出されることになる。

2.2 Clausius エントロピー概念に結び付く数理解析結果

非エネルギー関数の 1 つとして認識されるに至った Clausius のエントロピー S（$\mathrm{d}S = \delta q_{\mathrm{rev}}/T$）について、「粒子数変化に基づく Gibbs エネルギー変化の、Gibbs エネルギー G とエンタルピー H からなる関係式 $G = H - TS$ の表現力をアナロジー的に展開した理論」を、前報に続き再掲載して解説する [1, 2]。

この関係式：

$$G = H - TS \tag{5}$$

が有する素晴らしい表現力は、Fig. 3 から読み取れる。Gibbs エネルギー G を圧力 p 一定の下、温度 T で偏微分した結果の Gibbs-Helmholtz 式：

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S = \frac{G-H}{T} \tag{6}$$

（熱力学ポテンシャルの 1 つ）は、「温度 T における Gibbs エネルギー曲線の接線傾きの絶対値がエントロピー S である」や「温度 $T \to 0$ に従ってエントロピーもゼロに向かう $S \to 0$（熱力学第 3 法則）」といった重要な知見を表出している [3, 1, 2]。

この式が有する表現能力のアナロジー活用“粒子数で偏微分した Gibbs エネルギーを数理科学的に解析すること”が、結果的に Clausius 定義のエントロピー S（$\mathrm{d}S = \delta q_{\mathrm{rev}}/T$）に結び付くことを紹介する。

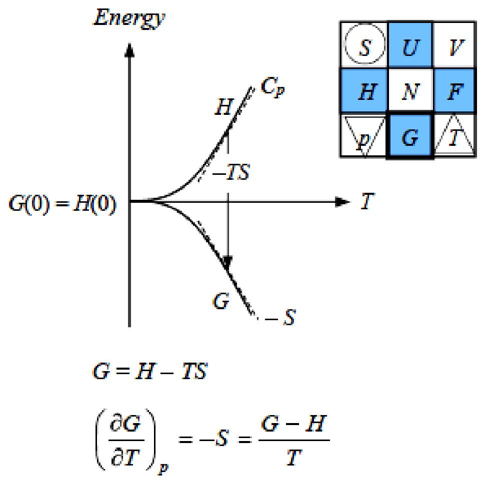

Fig. 3 The Gibbs-Helmholtz equation and the illustration expressing thermodynamic relations [3].

数学視点の無限小 $\mathrm{d}x(\neq 0)$, $\mathrm{d}y(\neq 0)$ は無限分割の対象であるが、熱力学視点の無限小 $\mathrm{d}V(\neq 0)$, $\mathrm{d}p(\neq 0)$ の場合は容積 $V = V(N)$ と圧力 $p = p(N)$ の両者が粒子数 N に依存していて、そのような系内で変化するエネルギー（具体的には Gibbs エネルギー $G = G(N)$）も粒子数 N に依存する。Gibbs エネルギー G と内部エネルギー U からなる関係式：

$$G = U + pV - TS \tag{7}$$

から導かれる 2 式：

$$G = U + TS[(pV/TS) - 1] \tag{8}$$

$$G = U + pV[1 - (TS/pV)] \tag{9}$$

は、粒子数を表現した 関数形の pV/TS あるいは TS/pV を有し、かつ、重要知見を導出する Eq. 5 と同じ式形を有している。Eq. 5 が有する表現能力の Eq. 8 と Eq. 9 へのアナロジー活用、すなわち、粒子減数下の「準静的過程が機能する“等温線システム”」を想起しながら、粒子数で偏微分した Gibbs エネルギー（Fig. 4 内の最下に現れる 2 式）に注目すれば

・定温（$\mathrm{d}T = 0$）下で粒子数に依存した Gibbs エネルギー曲線の接線傾きは TS と表され、粒子数変動に伴うその TS 変化は、

$$\mathrm{d}(ST)_T = (S\mathrm{d}T + T\mathrm{d}S)_T = T\mathrm{d}S \tag{10}$$

・定圧（$\mathrm{d}p = 0$）下で粒子数に依存した Gibbs エネルギー曲線の接線傾きは pV と表され、粒子数変動に伴うその pV 変化は、

$$\mathrm{d}(pV)_p = (p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p)_p = p\mathrm{d}V \tag{11}$$

と、それぞれ“後に有用な知見と判明するエネルギー変量”が得られる[1]。

[1]ここでの“粒子数変動に伴う”との記述は、普通に“1 粒子変動当たりの”と捉えて良い。既報 [1] では“半粒子（1/2 粒子）”の最小単位を主張したが、それは系の極限評価に対しての概念である。本報では、同最小単位の主張より前に取り組むべきこととして、準静的過程の状況表現がミクロ視点で「ゆっくり」よりは「じわじわ」の方、すなわち粒子数の変動要素に力点を置くべきことを主張する。「ゆっくり」表現は、準静的過程のマクロ視点からの説明の補強に使われる。

さらに、「温度 $T \to 0$ に従ってエントロピーもゼロに向かう $S \to 0$（熱力学第 3 法則）」の Eq. 5 の表現力は、粒子減数極限（$N \to 5.5$）としての Eq. 8 の $[(pV/TS) - 1] \to 0$ や Eq. 9 の $[1 - (TS/pV)] \to 0$ に従って

$$G(0) = U(0) \tag{12}$$

を示唆することになる。

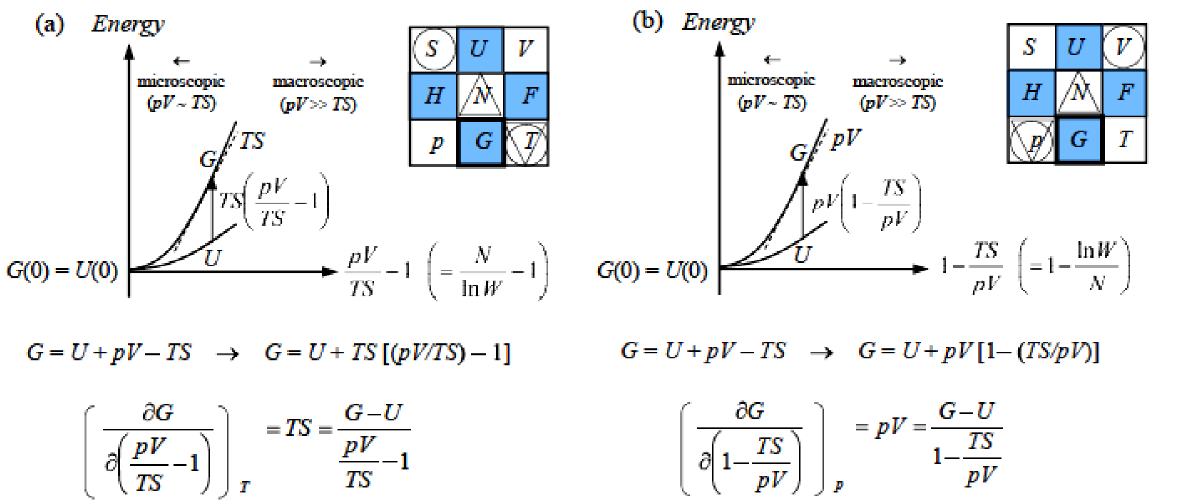

Fig.4 Thermodynamic analogies in equation form and illustration of the relation $G = U + pV - TS$ with $G = H - TS$ in figure 3. Two typed expressions in particle number (a) and (b) in x-axis can create each slope of the G curve by setting a constant value from independent valuables T and p of the argument G.

ところで、「粒子数変動に伴う TS 変化の $T\mathrm{d}S$（Eq. 10）」は、Clausius によるエントロピー定義：

$$\mathrm{d}S = \delta q_{\mathrm{rev}}/T \tag{13}$$

の δq_{rev} と完全に一致するから、「熱量 δq_{rev} が可逆的に出入りする準静的過程」および「それを機能させるための少数粒子からなる“等温線システム”」の概念創出の、Clausius の業績を借用した主張が可能となる。その準静的過程を T-S 線図で表すと、Fig. 5 のようになる。同図によると、「熱力学最小単位の可逆的熱量移動 δq_{rev} が、極限世界に近い“等温”条件下で数理科学的に実現・実行される」ということである。

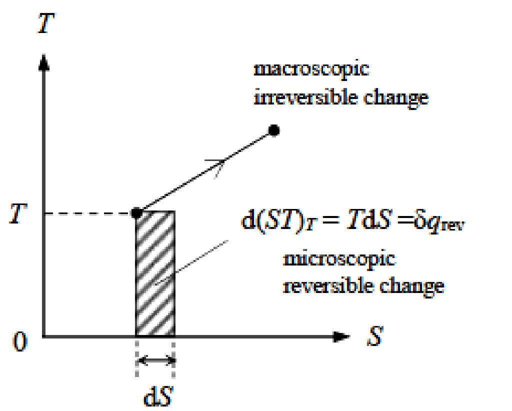

Fig. 5 Quasistatic change in the T-S diagram.

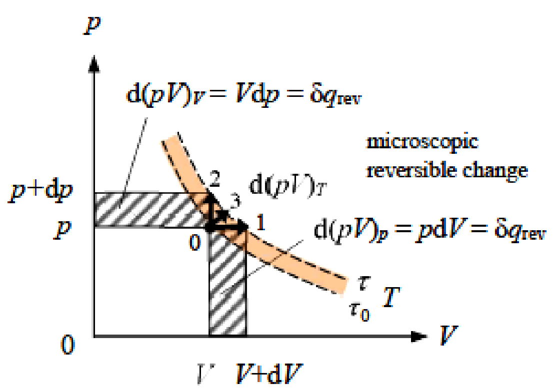

Fig. 6 Quasistatic change in the p-V diagram.

Eq. 11 で表された熱量 pdV は Eq. 10 の TdS 可逆的熱量 $\delta q_{\rm rev}$（Fig. 5 参照）とほとんど同じ数学操作で導出されたから、Fig. 6 に示すようにこの熱量 pdV も可逆的であると考えるべきである。その要点は、“ $T\Delta S$ でない粒子数変動に伴う TdS ”と同様に、“ $p\Delta V$ ではない pdV ”に対しても粒子数変動に関係した可逆的熱量 $\delta q_{\rm rev}$（Fig. 6 の #0 ↔ #1）と捉えることにある[2]。この可逆的熱量 $\delta q_{\rm rev}$ は Vdp（Eq. 4）の熱変量（Fig. 6 の #0 ↔ #2）にも適用できて、p-V 線図における等温線は、熱力学極限の少数粒子からなる「準静的過程が機能する“ 等温線システム ”」の概念を有すると同時に、そのシステムは“ 粒子数が関与する熱力学的無限小の dV や dp（それぞれは数学的無限小を累積させた熱力学的最小単位）の幅 ”を有していると考えるべきである。

これら両者の可逆的熱量 $\delta q_{\rm rev}$ はそれぞれ $\mathrm{d}(pV)_p$ と $\mathrm{d}(pV)_V$ のように表出されるのであるが、それ以外に、これら両者間の等温線 τ 上に“ より一般的な表現を与える可逆的熱量 $\delta q_{\rm rev}$ の $\mathrm{d}(pV)_T$ ”をもう 1 つ、概念創出することは非常に好ましい（「脚注 2」参照、詳細は後述）。マクロ世界における $\mathrm{d}(pV)_T$ の値はゼロであるが、そうした“ 無 ”とミクロ世界で存在感を主張する熱量 $\delta q_{\rm rev}$ との違いが際立っている。

この可逆的熱量 $\delta q_{\rm rev}$ の $\mathrm{d}(pV)_T$（Fig. 6）と Clausius 定義に関連付けられた同熱量 $\mathrm{d}(ST)_T$（Fig. 5）が相等しい：

$$\mathrm{d}(pV)_T = \mathrm{d}(ST)_T \tag{14}$$

と置けば、この微分方程式（Eq. 14）を積分することによる貴重な解（既報 [1] の Eq. 25）：

$$pV = nRT \text{ (full static，定数項)} + ST \text{ (quasistatic)} \tag{15}$$

が得られる。この解は、「“ 熱力学的無限小の幅をもった等温線システム ”にて準静的過程を機能させる特殊な状態方程式 $pV = ST$ (quasistatic)」と「一般マクロ世界の状態方程式 $pV = nRT$」が共通の温度 T を有してカノニカル集合的に結合している。その結果、Eq.15 の動作と既存熱力学理論が見せる通常・マクロ世界における微・積分数学操作との間で矛盾が生じることはない。

以上に紹介した既報再掲的なコンテンツは、本報の目的「既存熱力学理論では表現できないミクロ世界で見え隠れする未解明事象に対処し、理論を拡張し熱力学理論全体の見通しを良くすること」に役立てられる。

3 本理論と既存理論の同一性と相違性

熱力学第 1 法則でマクロ的（$\Delta U = Q + W,\ \mathrm{d}U = \delta Q + \delta W$）にもミクロ的（$\mathrm{d}U = \delta q_{\rm rev} + \delta w_{\rm rev}$）にも内部エネルギー U を周回積分すればゼロ（$\oint \mathrm{d}U = 0$）になるが、それは内部エネルギー U が状態量であればこそ、その他のエネルギー関数 (F, G, H) でも同様である。しかしながら、非エネルギー関数 (V, p, T, S) を組み合わせて作ったエネルギー量 pV と TS のそれぞれの動作点を周回積分すれば、ゼロになるとき〔$\oint \mathrm{d}(pV) = 0,\ \oint \mathrm{d}(TS) = 0$（準静的、ミクロ世界)〕もあれば、ならないとき（マクロ世界）もある。pV と TS はどちらも状態量であるが、その変量 $\Delta(pV)$ と $\Delta(TS)$ にはそれぞれマクロ世界にあって格別の注意が必要となる[3]。

すなわち、ミクロ世界で $\oint \mathrm{d}(pV) = 0$ および $\oint \mathrm{d}U = 0$ と表出できて既存熱力学理論による“ 微分数学操作 ”を許容する場面がある一方、マクロ世界では“ Bernoulli の関係式〔$(3/2)pV = U$〕”が認識される

[2]「（理解を助けるために山本氏により変数置換された）Holtzmann の主張」が、Clausius の学術成果へとつながる‘ 前夜的な知見 ’として紹介された [6]。それは、気体の膨張による仕事（$\delta W = pdV$）が、比熱・潜熱理論に顕れる知見の「準静的等温変化での加熱量 $(\delta q)_\theta = \Lambda_{\rm D}dV$（$\Lambda_{\rm D}$ は膨張の潜熱）」と関係付けられることによって示された。この関係で重要なことは、「等温・準静的（すなわち可逆的）な熱量移動が、‘ 熱 ’と‘ 仕事 ’を等価に扱うことを許容している」点である。

[3] ここで、「マクロ世界の状態方程式 $pV = nRT$ の状態量 pV の変量 $\Delta(pV)$ は状態量でなくなったか？」との、自ら再確認を求めるような疑問が想起される。その確認のためには、「Fig. 2 の議論に始まり Eq.15 の結論へと至る Eq.14 の主張」と「マクロ世界で存在感を示す Eq.15 中の定数項の役割」の間の関係理解が要求されることになる。ところで、補遺 Fig.10(a) の縦軸 Q は、熱力学が誕生する前の熱量学時代の熱流量〔非状態量 $\Delta(pV)$〕を表していて、熱力学から熱量学の時代に戻らないよう戒めている。詳細は補遺参照。

とともに、$\oint \Delta(pV) \neq 0$（ただし $\oint \Delta U = 0$）が表出されるようになる。本章はそうした視点に注意を払って、ミクロ準静的世界とマクロ世界の違いを解説する。その際、状態量 S への注意は特筆に値し、本章の中心テーマとなる。

3.1　可逆・補償的エントロピー

先ず、本論が主張する可逆動作可能な補償的エントロピーを一般的表現で記述するならば

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}(pV)_T/T \tag{16}$$

と表される。微小ステップの往復（Fig. 6 の #0 ↔ #3）を最小サイクルと見立てれば、その補償表現は

$$\oint_{0\to3\to0} \mathrm{d}S = 0 \qquad \text{(reversible in Fig. 6)} \tag{17}$$

となる。この表現の中には、“定圧（$\mathrm{d}p = 0$）と定容（$\mathrm{d}V = 0$）”の熱力学的境界条件からなる表現：

$$\oint_{0\to1\to0} \mathrm{d}S = 0 \quad \text{and} \quad \oint_{0\to2\to0} \mathrm{d}S = 0 \qquad \text{(reversible in Fig. 6)} \tag{17'}$$

も含まれると考えれば良い。ここでエントロピーが補償される理由は、Eq. 3 周辺で記述したように $\mathrm{d}V\mathrm{d}p = 0$（全微分条件の 1 つ）に依拠し、微視的周回動作のエントロピーが Fig. 7 の図示に基づいた下式：

$$\oint_{0\to3\to0} \mathrm{d}S = \oint_{0\to3\to0} \frac{\mathrm{d}(pV)_T}{T} = \oint_{0\to1'\to0} \frac{p\mathrm{d}V}{T}\,(=0) + \oint_{0\to2'\to0} \frac{V\mathrm{d}p}{T}\,(=0) = 0 \qquad \text{(Fig. 7)} \tag{18}$$

の主張に従っていることに拠る。可逆的熱量 $\delta q_{\mathrm{rev}}[= \mathrm{d}(pV)_T]$ が準静的に“等温線システム”内で動作するとき、Fig. 5 に表した“一定温度 T”が重要な役割を演じていて、Eq. 18 の主張の厳密さを言い表している。

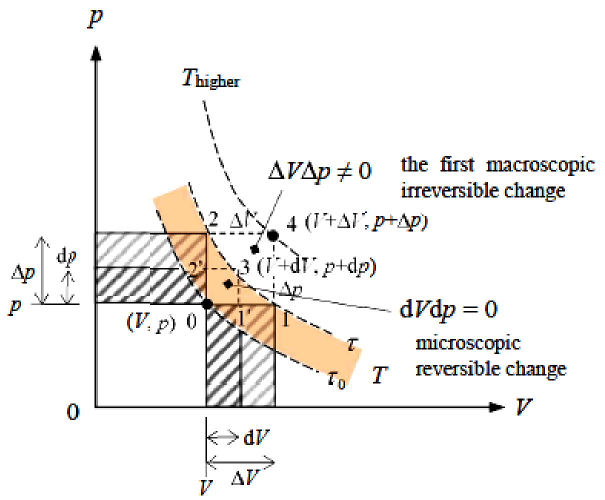

Fig. 7　Quasistatic and irreversible changes in the p-V diagram.

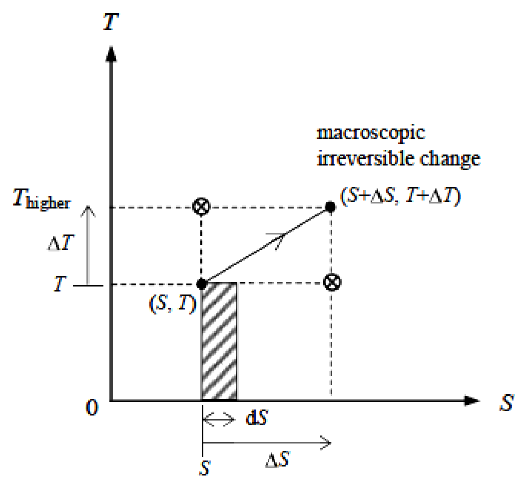

Fig. 8　Irreversible change in the T-S diagram.

可逆的熱量 $\delta q_{\mathrm{rev}}[= \mathrm{d}(pV)_T]$ の周回積分（同上微小ステップの往復）で、熱量収支を表現するならば

$$\oint_{0\to3\to0} \mathrm{d}(pV)_T = \oint_{0\to1'\to0} p\mathrm{d}V_{\,(=0)} + \oint_{0\to2'\to0} V\mathrm{d}p_{\,(=0)} = 0 \qquad \text{(Fig. 7)} \tag{19}$$

となる。そのことを、可逆的熱量 $\delta q_{\mathrm{rev}}[= \mathrm{d}(pV)_T]$ の“往復微小ステップ（Fig. 7 の #0 ↔ #3）”で検証する。それは、往路〔$(V, p) \to (V + \mathrm{d}V, p + \mathrm{d}p)$〕の

$$\mathrm{d}(pV)_{T,0\to3} = (p+\mathrm{d}p)(V+\mathrm{d}V) - pV = p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p + \mathrm{d}V\mathrm{d}p = p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \tag{3}$$

と、（‘熱’と‘仕事’を等価に考える）準静的過程の動作イメージに従う復路〔$(V,p)\rightarrow(V-\mathrm{d}V,p-\mathrm{d}p)$〕の

$$\mathrm{d}(pV)_{T,3\rightarrow0}=(p-\mathrm{d}p)(V-\mathrm{d}V)-pV=-p\mathrm{d}V-V\mathrm{d}p+\mathrm{d}V\mathrm{d}p=-p\mathrm{d}V-V\mathrm{d}p \tag{20}$$

を合計することにより、$\mathrm{d}V\mathrm{d}p=0$ に基づいた $\oint_{0\rightarrow3\rightarrow0}\mathrm{d}(pV)_T=0$ および $\oint_{0\rightarrow1'\rightarrow0}p\mathrm{d}V=0$ と $\oint_{0\rightarrow2'\rightarrow0}V\mathrm{d}p=0$ が得られ、Eq. 19 の正しさを確認することができる。着目すべきポイントは、「その過程が“熱力学的無限小の幅を有する等温線システム”の領域内にあるか否か」といったところである。

補遺の Fig. 10(b) に示したマクロ視点のサイクルで‘エントロピー収支がゼロ（$\oint\mathrm{d}S=0$）’なのは、「Eq. 18 に従う“（Eq. 14 と Eq. 15 を踏まえた）準静的・等温動作”が厳密に遵守されているから」である。このように、エントロピー S は特殊条件下（Eq. 18 等温線システム内）でのみ状態量としての機能を発揮するが、そうした特異な特性は他のエネルギー関数（状態量）には見られない。Eq. 18 に従わない動作点挙動で生じる“エントロピー増大則（$\oint\Delta S>0$）”は、簡単かつ直接的な数理解析表現で得られる。

3.2　不可逆・非補償的エントロピー

微小ステップの往復動作が不可逆となる理由は、非補償的エントロピーがその動作過程で生じるためである。非補償的エントロピーを内在させたエントロピー〔$\Delta S=\Delta(pV)/T$〕を、最小単位分だけ往復動作（Fig.7 の #0 ↔ #4）をさせれば、不可逆の証拠としての非補償的エントロピーが顕在化する。それは、

$$\oint_{0\rightarrow4\rightarrow0}\Delta S=\oint_{0\rightarrow4\rightarrow0}\frac{\Delta(pV)}{T}\approx\frac{2\Delta V\Delta p}{T}>0 \qquad \text{(Fig. 7)} \tag{21}$$

と表せるが、最小サイクルの非補償的エントロピーがこのように表出される理由を、以下に解説する。

最小の不可逆的熱量 $\delta Q\,[=\Delta(pV)]$ が出入りする周回積分について、その往復ステップ（Fig. 7 の #0 ↔ #4）を検証する。その往路〔$(V,p)\rightarrow(V+\Delta V,p+\Delta p)$〕の

$$\Delta(pV)_{0\rightarrow4}=(p+\Delta p)(V+\Delta V)-pV=p\Delta V+V\Delta p+\Delta V\Delta p \tag{22}$$

に対して、元々は準静的過程であった復路を〔$(V,p)\rightarrow(V-\Delta V,p-\Delta p)$〕と置けば

$$\Delta(pV)_{4\rightarrow0}=(p-\Delta p)(V-\Delta V)-pV=-p\Delta V-V\Delta p+\Delta V\Delta p \tag{23}$$

を得て、これら両者を足し合わせた $\oint_{0\rightarrow4\rightarrow0}\Delta(pV)$ は

$$\oint_{0\rightarrow4\rightarrow0}\Delta(pV)=\oint_{0\rightarrow1\rightarrow0}p\Delta V_{\,(=0)}+\oint_{0\rightarrow2\rightarrow0}V\Delta p_{\,(=0)}+2\Delta V\Delta p>0 \qquad \text{(Fig. 7)} \tag{24}$$

と表せる（$\oint\Delta(pV)\neq0$）。そして、この Eq. 24 を使ってエントロピー収支に表現し直すと、

$$\oint_{0\rightarrow4\rightarrow0}\Delta S=\oint_{0\rightarrow4\rightarrow0}\frac{\Delta(pV)}{T}=\oint_{0\rightarrow1\rightarrow0}\frac{p\Delta V}{T}\,(=0)+\oint_{0\rightarrow2\rightarrow0}\frac{V\Delta p}{T}\,(=0)+\frac{\Delta V\Delta p}{T}+\frac{\Delta V\Delta p}{T_{\mathrm{higher}}}>0 \quad \text{(Fig. 7)} \tag{25}$$

となる。

この往路・復路表現を前提にした Eq. 25 に従えば、微小ステップの往復動作で正の非補償的エントロピー（$\Delta V\Delta p/T+\Delta V\Delta p/T_{\mathrm{higher}}$）が表出されて、マクロ世界で広く認識される「熱力学第 2 法則（エントロピー増大則）」の初期過程が数理解析的に導出されたことになる。この初期過程での注目点は、Eq. 25 右辺第 1 項と第 2 項の“温度”がこの周回積分中、少なくとも“一定”に保たれていることである。

次に、マクロ世界におけるエネルギー量 pV の変化 $\Delta(pV)$ と一般の状態量である内部エネルギー U の変化 ΔU の違いについて述べる。

一般の状態量である内部エネルギーの変化 ΔU は、熱力学第 1 法則（$\Delta U = Q + W$）と一般の状態量としての前提条件（$\Delta U_{4\to0} = -\Delta U_{0\to4}$）に従って、その周回積分の結果は、

$$\oint_{0\to4\to0} \Delta U = \Delta U_{0\to4} + \Delta U_{4\to0} = \Delta U_{0\to4} - \Delta U_{0\to4} = 0$$

と結論付けられる。内部エネルギー往路 $\Delta U_{0\to4}$ が Eq. 22 の $\Delta(pV)_{0\to4}$ 値と同値であったと想定すれば、

$$\Delta U_{0\to4} = p\Delta V + V\Delta p + \Delta V\Delta p$$
$$\Delta U_{4\to0} = -\Delta U_{0\to4} = -p\Delta V - V\Delta p - \Delta V\Delta p$$

と導けて、この値 $\Delta U_{4\to0}$ と、“ $\Delta(pV)$ の復路である $\Delta(pV)_{4\to0}$（Eq. 23）” との違いが明確になる。一方、ミクロ・準静的世界にあっては、内部エネルギー変化 $\mathrm{d}U$ とエネルギー変量 $\mathrm{d}(pV)$ の間に相違はない。

なお、上述した「往路〔$(V,p) \to (V+\Delta V, p+\Delta p)$〕に対する復路〔$(V,p) \to (V-\Delta V, p-\Delta p)$〕の関係」を、「往路〔$(V-\Delta V, p-\Delta p) \to (V,p)$〕に対する復路〔$(V+\Delta V, p+\Delta p) \to (V,p)$〕の関係」に視点を変えたとき、それは負の非補償的エントロピー（$-\Delta V\Delta p/T$）を扱うこととなり、この視点は排除されなければならない。こうした結果がもたらされる理由の ‘ もっともらしい ’ 説明は、“ 現実に生じる事象に対する「鏡像」を見せられているだけ ” が有力である。一方、内部エネルギーのような状態量の記述に対して、「往路〔$(V-\Delta V, p-\Delta p) \to (V,p)$〕に対する復路〔$(V,p) \to (V-\Delta V, p-\Delta p)$〕の関係」は疑われても、「往路〔$(V,p) \to (V+\Delta V, p+\Delta p)$〕に対する復路〔$(V+\Delta V, p+\Delta p) \to (V,p)$〕の関係」は少なくとも「正しい」と判断される。

3.3 T-S 線図から見た非補償的エントロピーに関する考察

補償的エントロピーは、“ 準静的過程における Clausius 定義のエントロピー（$\mathrm{d}S = \delta q_{\mathrm{rev}}/T$）” を起源とし、Fig. 5 に表したように熱力学最小単位の熱量 $\delta q_{\mathrm{rev}}(= T\mathrm{d}S)$ を可逆的に動作させる概念によって支えられた。その可逆動作概念は “ 等温動作 ” を必須要件とするが、その要件は Eq. 10 周辺の解説により “ 粒子数変化 ” をキーワードにして数理科学的に解き明かされた。かつて Carnot がカルノーサイクルの概念を明示したように、等温の可逆的熱量 δq_{rev} を N 回逐次累積的に入熱させた熱量（$N \times \delta q_{\mathrm{rev}}$）は、$T$-$S$ 線図（Fig. 5）上「一定温度 T で動作する等温動作点を S 軸方向に累積延伸させる様子（出熱はその逆動作）」で描くことができる。

ところが、マクロ的に見た“ある系”への実際の入熱結果を T-S 線図上の 2 点間の動作点変化で表そうとすると、Fig. 8 に示すように、往路動作点の向かうべき終着点は起点から右肩上がりの斜め方向にある。ここで、2 つの動作点を用い、この系への入出熱による周回積分について「往路〔$(S,T) \to (S+\Delta S, T+\Delta T)$〕に対する復路〔$(S,T) \to (S-\Delta S, T-\Delta T)$〕の関係」を対象にして考えるとき、

・Fig. 8 で示された経路周辺には、通過の認められない 2 つの ⊗ 印の点がある

・Fig. 8 で示された経路には、少なくとも 2 つの ‘ 異なる温度 ’ が内在している

ことを理由に、エントロピー増大はほとんど自明となる[4]。断熱操作を含まず、かつマクロ世界にあって入出熱の過程が準静的でないために、動作点が ⊗ 印 2 点を経由して移動することはなく、T-S 線図上でカルノーサイクルのような動作点挙動にお目にかかることはない[5]。すなわち、p-V 線図における等温線

[4] T-S 線図におけるマクロ世界・非断熱 2 点間「斜め（右肩上がりあるいは左肩下がり）方向」の動作点移動（Fig. 9 参照）は、「等温線の ‘ 幅 ’ の完全逸脱」に依拠して、異質ながら Eq. 25 相当の式中にあって $\Delta V\Delta p/T > 0$ 以外に、各々周回積分の収支が ‘ ゼロ以上 ’ となることに結び付いて、非補償的エントロピーを増やす。詳細は補遺参照。

[5] 2 つの動作点 (S,T), $(S+\Delta S, T+\Delta T)$ を用いて、この系への入出熱による周回積分（往路と復路）を考えるときの真の役立ちは、温度間遷移に断熱圧縮と断熱膨張を採用したカルノーサイクル動作を評価するときに訪れる。その場合の評価経路はカルノーサイクル独特のもので、往路の終着点に向かう経路は起点から右肩上がりの斜め方向にはない。その経路は、断熱圧縮と断熱膨張により Fig. 8 表示上の ⊗ 印を正味経由した ‘ ロの字形 ’ 上にある。そして、カルノーサイクルの経路上の動作はすべて準静的過程で成り立っているから、そのような動作特性の経路では、‘ マクロ視点の状態量変化としての取り扱い ’ が許されて、往路〔$(S,T) \to (S+\Delta S, T+\Delta T)$〕に対する復路に〔$(S,T) \to (S-\Delta S, T-\Delta T)$〕ではなく〔$(S+\Delta S, T+\Delta T) \to (S,T)$〕の採用が要求される。

近傍の 2 点間の「往路〔$(V,p) \to (V+\Delta V, p+\Delta p)$〕に対する復路〔$(V,p) \to (V-\Delta V, p-\Delta p)$〕の関係」に基づく周回積分評価（Eq. 24 周辺の考察結果）が、ここ T-S 線図上でも通用することを再確認した。

「往路〔$(S,T) \to (S+\Delta S, T+\Delta T)$〕に対する復路〔$(S,T) \to (S-\Delta S, T-\Delta T)$〕の関係」を前提にして、興味ある知見を拾い上げることができる。すなわち、p-V 線図上に現れるマクロ視点最小の非補償的な熱を Eq. 24 で

$$\Delta V \Delta p > 0 \tag{26}$$

と表現し得たように、T-S 線図上に現れるマクロ視点最小の非補償的な熱についても

$$\Delta T \Delta S > 0 \tag{27}$$

と記述することが許される（全微分を外す条件からは $\Delta T \Delta S \neq 0$）。この考察結論を是認するとき、Fig. 8 で T_{higher} は T よりも高温を表しているから、$\Delta T > 0$ は自明となり、その結果を Eq. 27 に照らし判断すると

$$\Delta S > 0 \tag{28}$$

の“エントロピー増大則”が得られることになる（$\Delta T > 0$ にて $-\Delta T$ を検討するときは $-\Delta S$ を対象としていて、やはり Eq. 27 が成立）。この結論（Eq. 28）は時間（熱力学時間）の流れ方向にも関係している [4, 5]。

本節をまとめる。

T-S 線図上の動作点（その TS 量は粒子減数下における p-V 線図の pV 量よりも小さく、極限条件下でのみ同等）の、系への熱の出入りに従った 2 点間のマクロ的な（準静的でない）変化 $\Delta(TS)$ の方向は、カルノーサイクル動作とはかけ離れて、「斜め（右肩上がりあるいは左肩下がり）方向」にある（Fig. 9 参照）。その斜め矢印が作る面積は、マクロ視点最小の非補償的な熱〔$\Delta T \Delta S > 0$（Eq. 27）〕を表している。同図で「逆斜め（右肩下がりあるいは左肩上がり）方向」の動作点移動〔$-\Delta T \Delta S < 0$（線図内で作られる同面積は負）〕は、完全に禁じられている。

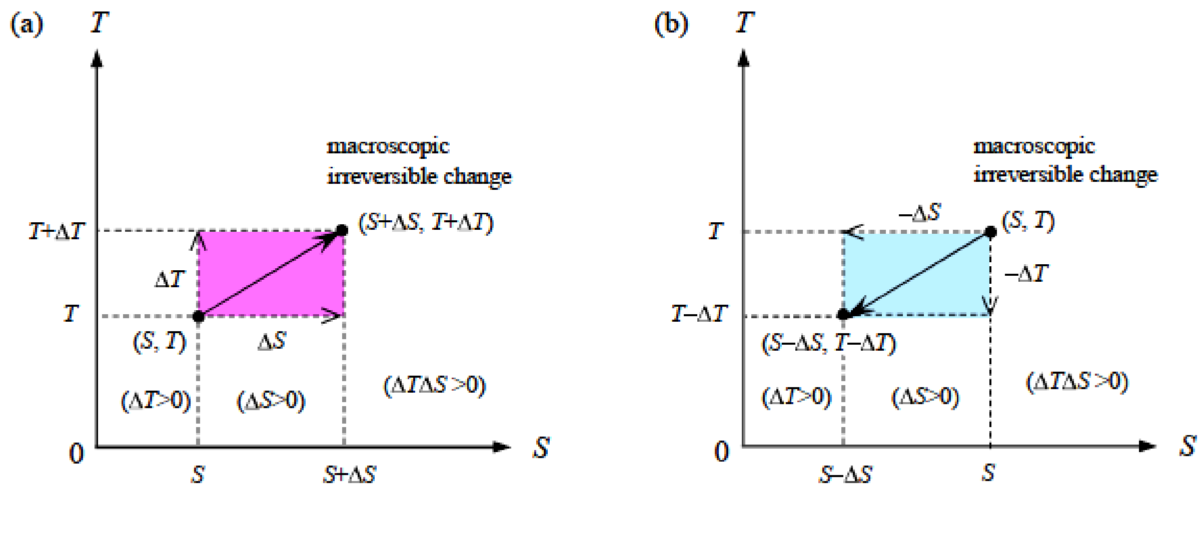

Fig. 9 Irreversible change in the T-S diagram (a), (b) and the second law of thermodynamics.

4　熱力学古典理論と本拡張理論（総括）

エントロピー増大則と呼称されることの多い「熱力学第 2 法則」は、歴史的には“Clausius の原理”や“Thomson の原理”など多面的な原理解説とそれらを組み合わせた論述で語られることが多い。また、

「準静的過程」について、従来学説では“ゆっくり”や“じわじわ”といった国語的状況表現によりその本質を語ろうとする手法が採用された。本章では、そうした古典的理論と本報が数理科学的に扱う拡張理論との関係に焦点を当てて議論を進める。

4.1　Clausius の原理や Thomson の原理と本拡張理論との関係

古典的理論のうち“Clausius の原理”と“Thomson の原理”の概要を紹介し、それらの本報拡張理論との関係性に触れる。

そもそも、カルノーサイクルという（準静的過程でサイクルを回し、かつ逆サイクル動作が可能な）熱機関を介在させることで、“Clausius の原理”と“Thomson の原理”をお互いの主張を補強し合う、そのような古典的な解説方法「対偶法」が知られている。そうした解説は重要であるが、本報でそれを取り上げることはせず、本報が主張する知見と両原理との関係性を語ることにする。

“Clausius の原理”は、「他に何の痕跡も残さずに、低温物体から高温物体へ熱を移動させることはできない」ことを唱っている。本報の主張をここで言及すると、

- 痕跡として「マクロ的に熱負荷を加えた」系（システム）の温度は、低温から高温に上昇するが、そのときに不可逆となる非補償的エントロピーが生じている
- 低温物体であったその系（システム）の温度が高温物体のそれより高くなれば、その熱移動現象への理解は易しくなる

となる。もちろん、「何の痕跡も残さなければ、」Clausius の言っていることは自明に近い（ただし、「対偶法」によるその証明は、他方の原理主張が正しいと認めた上において成立する）。

“Thomson の原理”は、「他に何の痕跡も残さずに、1 つの熱源から熱を奪い吸収した熱をすべて仕事に変えることはできない」ことを唱っている。そのことは、

- 熱効率 100 %の熱機関を作ることはできない

との非常に重要なポイントを指摘していて、かつての Carnot 研究家らしい彼に特徴的な一面を垣間見せている。本報の主張をここに添えるなら、

- 「マクロ的な熱負荷を消費して“仕事をする（温度を降下させる）”」ときにも、不可逆となる非補償的エントロピーが生じている

が適切であろう。

さて、“Clausius の原理”と“Thomson の原理”の両者を前にして本報が主張できることは、

- マクロ世界では、系内に持ち込まれた熱のすべてを“可逆的熱”として扱うことができなければ、系外へ去る熱のすべてを“可逆的仕事”として扱うこともできない。
- 系の内外で“不可逆的熱”と“不可逆的仕事”が生じる限り、「熱効率 100 %の熱機関を作ることはできない」のはもちろんのこと、Carnot 熱機関効率 $(1 - T_{\mathrm{L}}/T_{\mathrm{H}})$〔$T_{\mathrm{L}}$ と T_{H} は機関内 2 つの低・高温度〕に近づけるより前に「出力と効率のバランスが求められる“工学的限界”」が立ちはだかることになる

といった辺りである。

本報による新しい“熱力学拡張理論”と照らし合わせる中で、改めて“Clausius の原理”と“Thomson の原理”の両者原理主張の正統性に触れた。

4.2　準静的過程と本拡張理論との関係

古典的理論に採用された「準静的過程」の概念を紹介し、それの本拡張理論との関係性に触れる。

古典的理論は、「熱力学は事象の状態変化を記述する学問でありながら、熱平衡状態でなければその状態量は定まらない（容器内の気体の状態量を p-V 線図上にプロットできない）」という背景課題を有した。そうした課題を乗り越えるために提出された考えが、「熱平衡状態が崩れないように極めてゆっくりと状態を変化させること」であり、そのような理想的（マクロ非現実的）な変化過程が「準静的過

程」と呼ばれた。一方、準静的過程が「可逆的でなければならない」との指摘は Planck の時代以前からあり、その数理科学的解釈は Clausius のエントロピー定義（Eq. 13）が認識された辺りから始まったと考えられる。

熱力学ミクロ分野への“理論拡張”を主張する本報の立場からは、準静的過程に関し数理解析から距離を置いていそうに思える既存概念との「両者関係把握」が必要である。関連事項を列記するならば、

- 古典的主張の「準静的過程を表現する“ゆっくり”」には、状態無変化の“状態量を表す役割”と状態が変化する“過程を表す役割”の 2 役が同時に与えられている。それら役割を両立させ矛盾なく記述するためには、国語表現にではなく数理言語に頼った方が良い
- 「可逆動作機能を有するカルノーサイクルの準静的過程に時間概念は無用である」との、合理的な解釈がある[6]。ミクロ世界を語るそうした解釈（Eq.14 参照）がマクロ世界と結び付く（Eq. 15 参照）とき、時間要素的状況表現の「ゆっくり」が実感として受け止められるようになる[7]
- 「系への微小な熱の出入り」のイメージ操作を交互に組み合わせる解釈、あるいはそれに「微小な断熱膨張や断熱圧縮」のイメージ操作を適宜組み合わせる解釈により、ミクロ世界の準静的過程は成立する。その場合は、「微小（じわじわ)」の概念のみで足りる
- 上述するイメージ操作の“交互繰り返し周波数”が熱力学時間の逆数より小さければ、熱の出入りに起因する“系の温度昇降差 T”に従って非補償的エントロピーが生じ、マクロ世界が認識される
- 上述する周波数が熱力学時間の逆数と同等以上ならば、同イメージ操作は「準静的過程」を演じることができて、本報主張とほぼ同じ概念を共有することになる
- 準静的過程を表す状況表現「ゆっくり」「じわじわ」により熱平衡状態の維持を目指す場合に、「その主体（本報では Gibbs エネルギー由来の微小・可逆的に移動する熱）と副体（本報では粒子数変化）がそれぞれ何であるのか」を明示しておく必要がある
- 準安定状態から平衡状態へと向かう所要時間は、「100 年単位あるいはそれ以上の単位の時間経過を結論付けた評価事例を論文形式の中に見つけることができるように」非常に長い。そうした事例の現象に対して「ゆっくり」の状況表現を当てる解釈は適切であるけれども、“この表現のみ”が現象と理論とを繋ぐ準静的過程の議論を可能にしている訳ではない

となる。

5　おわりに

既存熱力学理論と本報が主張する「ミクロ世界へ拡張する熱力学理論」の違いを、数理科学的に解明し論じた。

本報は、Gibbs-Helmholtz 式の関係式が有する理論主張のアナロジー展開と Clausius エントロピー定義とを完璧に結び付ける考察を通じて、「準静的過程」と「熱力学第 2 法則」のそれぞれ基本要素を、ミクロレベルから数理科学的に解明することに成功した。そして、その成果を、既存熱力学理論の中心に座する“Clausius の原理”、“Thomson の原理”および“旧来解説表現の準静的過程”に照らし再考した。

本報の主たる主張は、マクロ系で化学反応などの粒子数変動に注目しない限り、状態方程式 $f(p, V, T) = 0$ の中で“粒子数”に注意を払う必要性は比較的小さい一方で、「ミクロ系では各種状態量特性への“粒子数関与”が高次に高まる」ということであった。ミクロ世界に出現した「可逆性〔すなわち、等温下で

[6]一方向に流れる‘ある長さの時間’を無限分割の対象として分割していくと、いずれは「Prigogine が概念主張した‘熱力学時間’」よりも小さくなる。“等温線システム”を語るに相応しいそうした時間概念は、マクロ的世界から一見すると失せたように見え、数学操作的な“可逆性”が主体性を増すようになる [4]。

[7]朝永氏によるその著書 [7] での解説「じわじわとゆっくり動かす」に最も適した数理表現が、Eq.15 ではなかろうか。

かつ準静的（じわじわ)〕」は「‘ 熱 ’ と ‘ 仕事 ’ の等価性」を導き、その結果は、マクロ世界から見た「既存熱力学の学術体系」の完成度向上に寄与すると同時に、ミクロ領域での熱力学新理論の発展・展開性を示唆した。

本報が取り組んだ「数理解析的な熱力学理論のミクロ世界での拡張」は、「既存熱力学理論」に多少の解釈上の是正を求めることはあっても抗う要素を一切有さず、むしろ協調して、今後に新しい「ミクロ世界での学究探求」に応えていく礎となる可能性が高い。

補遺

「脚注 3」における議論をここに続ける。

$p\mathrm{d}V$（Eq. 11）は、粒子数変動を伴う準静的な可逆的熱量 $\mathrm{d}(pV)_p = \delta q_{\mathrm{rev}}$ を表す。ここで、Eq.15 の定数項に対して分子数を 1mol と表現したマクロ系の状態方程式 $pV = RT$ を充当するとき、カルノーサイクルに設けた 2 経路 #1 → #4 → #3 と #1 → #2 → #3〔Fig.10(a) 参照〕が獲得する熱量は、それぞれ

$$Q_{1\to4\to3} = \int_{V_1}^{V_4} p\mathrm{d}V = RT_{\mathrm{H}} \int_{V_1}^{V_4} \frac{\mathrm{d}V}{V} = RT_{\mathrm{H}} \ln \frac{V_4}{V_1} \tag{29}$$

$$Q_{1\to2\to3} = \int_{V_2}^{V_3} p\mathrm{d}V = RT_{\mathrm{L}} \int_{V_2}^{V_3} \frac{\mathrm{d}V}{V} = RT_{\mathrm{L}} \ln \frac{V_3}{V_2} \tag{30}$$

と与えられることになる。Eq. 11 と Eq.15 の本報拡張理論を反映させたこのような論理的記述は、$\Delta(pV)$ が非状態量であると指摘することにつながる。すなわち、同じ出発点（#1）と終着点（#3）を共有する往路の熱量変化が経路に依存し異なる〔$T_{\mathrm{H}} \neq T_{\mathrm{L}}$, $\ln(V_4/V_1) = \ln(V_3/V_2)$〕という事実は、「熱流量（カロリック）は状態量でなかった」との、熱力学の歴史的な教えに従っている。今回の Eq.29 と Eq.30 は、直接 “ 熱量 ” と結び付き表式化されたが、同一形式にて ‘ この歴史的教え ’ が解説された前例はない。「今まさに“本報の取り組み・主張の正当性”が広く一般に認識されようとしている」と言えなくはないか。

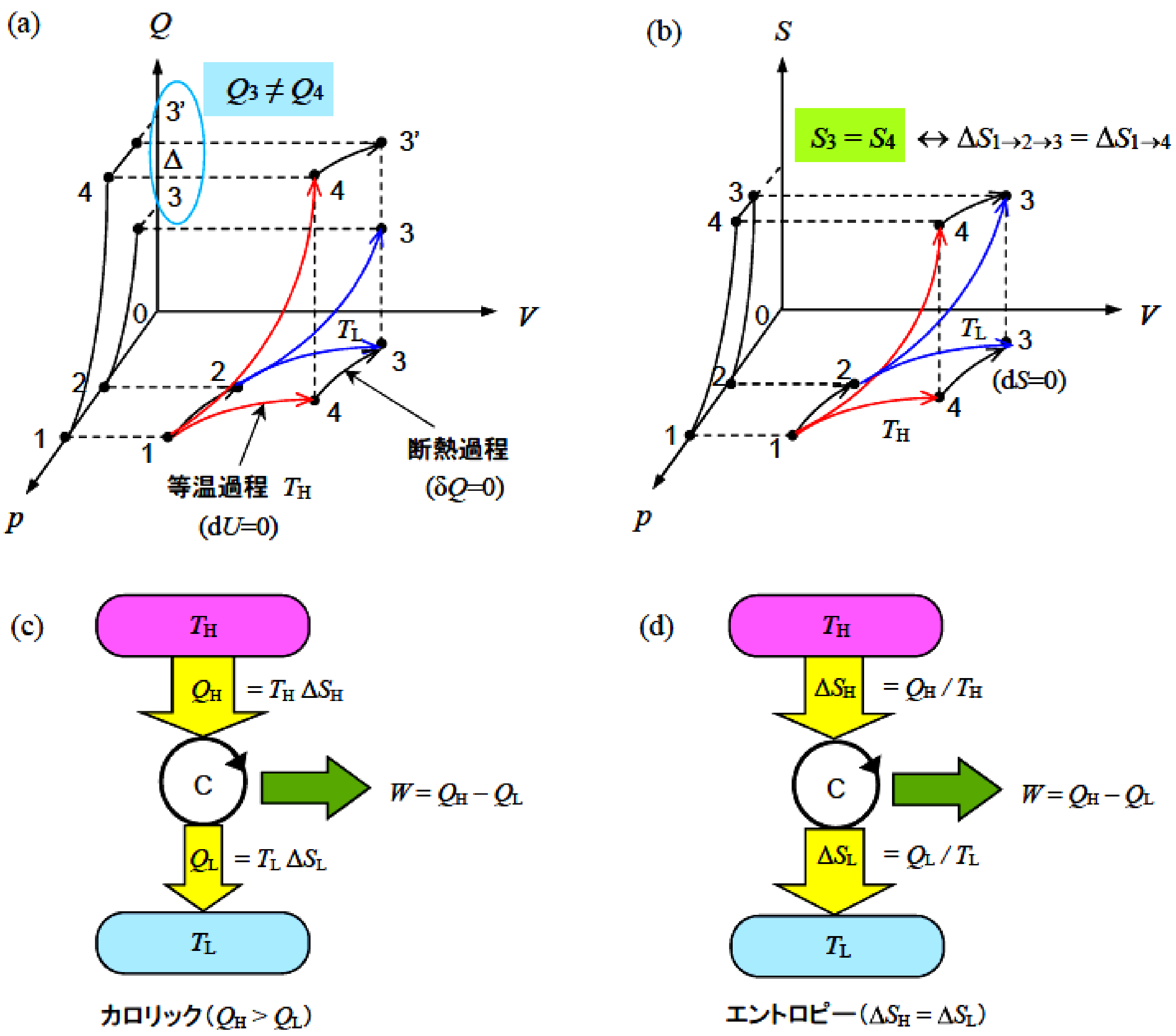

Fig. 10　Concepts for the Carnot's cycle and the thermodynamic entropy.

「脚注 3」の最初の疑問に直接的に応えるべく、“マクロ視点のエネルギー変量 $\Delta(pV)$ と $\Delta(TS)$ が非状態量である”ことの基本的要件について解説する。

端的に述べて、「非状態量である（状態量でない）ことの必要条件は、それぞれの線図の中で移動する動作点に関連付けられ作られる面積（エネルギー変量）が“線図の原点を含まないこと”」と指摘することができる。熱力学を開拓した先人は、“線図原点を含まない面積”が増加する状態変化のことを“熱（量）”ないしは“熱流（量）”と呼び、同面積が減少する状態変化のことを“（系外に対して行う）仕事”と呼んだ。また、そのような非状態量を微分操作することを不完全微分（その操作記号は δ）と呼び、状態量を微分操作する完全微分（同記号は d）との識別を明確にした。

一方、Eq. 15 定数項の状態方程式（full static）が表現する pV 値は、その面積を変化させる概念を有さず、その値には状態量としての資格が備わっている。

「脚注 4」に記載した“Eq. 25 に代わる式”における「各々周回積分の収支が‘ゼロ以上’となる」との表現について、解説する。

p-V 線図内動作点の 2 点間マクロ移動 #0 ↔ #5（#0 水平方向の V 値を#5 ’、#0 垂直方向の p 値を#5 ”とする、#5 の温度 $T_{\rm high}$ は #0 の T より高い）の往復を考える。往路〔$(V, p) \to (V + \Delta V, p + \Delta p)$〕は

$$\Delta(pV)_{0\to 5} = (p + \Delta p)(V + \Delta V) - pV = p\Delta V + V\Delta p + \Delta V\Delta p$$

と、復路〔$(V, p) \to (V - \Delta V, p - \Delta p)$〕は

$$\Delta(pV)_{5\to 0} = (p - \Delta p)(V - \Delta V) - pV = -p\Delta V - V\Delta p + \Delta V\Delta p$$

と表されるから、これら両者を足し合わせた $\oint_{0\to 5\to 0} \Delta(pV)$ は

$$\oint_{0\to 5\to 0} \Delta(pV) = \oint_{0\to 5'\to 0} p\Delta V_{\,(=0)} + \oint_{0\to 5''\to 0} V\Delta p_{\,(=0)} + 2\Delta V\Delta p > 0$$

と表せる。この式を使って、エントロピー収支に表現し直すと、

$$\oint_{0\to 5\to 0} \Delta S = \oint_{0\to 5\to 0} \frac{\Delta(pV)}{T} = \oint_{0\to 5'\to 0} \frac{p\Delta V}{T}\,(>0) + \oint_{0\to 5''\to 0} \frac{V\Delta p}{T}\,(>0) + \frac{\Delta V\Delta p}{T} + \frac{\Delta V\Delta p}{T_{\rm high}} > 0$$

となり、「各々周回積分の収支が‘ゼロ以上’となる」が現れる。

また、Eq. 25 の説明で採用した復路の〔$(V, p) \to (V - \Delta V, p - \Delta p)$〕を〔$(V + \Delta V, p + \Delta p) \to (V, p)$〕に変更した場合でも、正の非補償的エントロピー（$\Delta V\Delta p/T - \Delta V\Delta p/T_{\rm higher}$）は生じている。

ところで、時間分割について説明した既報 [4] Fig. 8 の中に‘Maxwell の悪魔’の住処を記した。その場所は彼にとり安息に適しているが、彼の本来業務は“一旦は増大したエントロピーを縮小・解消すること”であり、彼の職場は「‘熱力学時間よりも長い’時間概念を鮮明にさせたマクロ世界の側」にある。

最後に「直線や曲線の線幅」について、改めて著者の見解を記す。

‘直線や曲線’に垂直の線分 l の、その有限長さを無限分割した無限小 dl ($\neq 0$) は、微分・幾何学的に意味を成す。一方、その有限長さを‘無限大の回数 n’だけ m 分割（$m > 1$）した単フラグメント：

$$\lim_{n\to\infty} (m-1)l\left(\frac{1}{m}\right)^n = 0$$

は、“飛矢を中空に止める時間感覚 [4]”と同程度レベルの（自然科学的な実現困難性を伴った）数理科学表現として、「線幅なし」を表出している。

参考文献

[1] 明星 稔，国際数理科学協会会報，No.97，2016. http://www.jams.or.jp/kaiho/kaiho-97.pdf

[2] M.Myojo, The 15th International Symposium on the Science and Technology of Lighting (LS15), Kyoto Univ.,2016.

[3] W. J. Moore（細矢治夫，湯田坂雅子 訳）,「基礎物理化学 (上)（初版）」，東京化学同人，1985.

[4] 明星 稔，国際数理科学協会会報，No.99，2016. http://www.jams.or.jp/kaiho/kaiho-99.pdf

[5] 明星 稔，国際数理科学協会会報，No.101，2017. http://www.jams.or.jp/kaiho/kaiho-101.pdf

[6] 山本義隆,「熱学思想の史的展開 3　熱とエントロピー」，筑摩書房，2009.

[7] 朝永振一郎,「物理学とはなんだろうか (上)」，岩波書店，1979.

■■ 本寄稿・付属表 ■■

チェックシート形式の確認表が用意された。この表のコメント正誤を読者の考えに照らしチェックすることにより、本報および関連既報の著者主張への同意と反論意思を明確にすることができる。

#	コメント	Y	N
1	熱力学は全微分操作を多用するが ⋯ 熱力学の学術体系の中で、全微分条件を		
	成立させることは非常に重要である	☐	☐
	成立させる方が良いが、成立させなくても良い	☐	☐
	成立させる必要は全くない	☐	☐
2	直線 $y = x$ の「線幅なし」が支持される	☐	☐
3	曲線 $y = \sqrt{x}$ の「線幅なし」が支持される	☐	☐
4	曲線 $y = x^2$ の「線幅なし」が支持される	☐	☐
5	双曲線 $y = a/x$ の「線幅なし」が支持される	☐	☐
6	pV エネルギー等温線 $p = b/V$ の「線幅なし」が支持される	☐	☐
7	直線や曲線が描かれる座標の軸内数値は、数学的「数」の全要素で構成される → 数学座標に描かれた直線や曲線が有する無限小は、無限分割の対象	☐	☐
8	熱力学線図の軸内数値は、数学座標軸が有する数値特性と同じである	☐	☐
9	熱力学線図の軸内数値は、“ 特別にも ” 粒子数要素を反映させている	☐	☐
10	温度を含め、圧力 p と容積 V は「粒子数要素」を基本にし成立している	☐	☐
11	p-V 線図内の等温線に、粒子数要素に依拠した線幅概念が現れる（#6 と要対比）	☐	☐
12	等温線の幅は、熱力学的最小値（最小単位）を有する（#6 と要対比）	☐	☐
13	等温線システムの粒子減数極限は、粒子数 $N = 5.5$ のところにある	☐	☐
14	時空（時間と空間）は、数学的に無限分割の対象である	☐	☐
15	幾何学に現れる数学的な無限小は、無限分割の対象である	☐	☐
16	熱力学的に意味をなす時間（熱力学時間）は、無限分割の対象ではなく、 物理学的に有限の最小値（最小単位）を有する（#12 と関連）	☐	☐
17	p-V 線図内の動作点移動は、speed や rate に関係して時間概念を有する	☐	☐
18	p-V 線図で表した「ある系」で粒子減数が進めば、いずれは 軸の成立が危うくなり、「その系」の時間概念は失せる	☐	☐
19	等温下で準静的なエネルギー変量は「可逆的」であり、 その可逆性は ‘ 熱 ’ と ‘ 仕事 ’ を等価に扱う	☐	☐
20	「可逆的最小熱量」の考え方と「等温線が幅を有する」概念とは 粒子数依存に関連付けて、お互いに整合している	☐	☐
21	「等温下で可逆的な」最小熱量動作は、Eq.15 を通じマクロ世界でも表現できる	☐	☐
22	T-S 線図で見た非断熱・マクロ視点の最小 2 点間の動作点移動は、 非等温でかつ、エントロピー増大方向に向かう	☐	☐
23	準静的過程の状況表現「じわじわ」は、粒子数変動に結び付けた ミクロ世界の記述に長けている	☐	☐
24	準静的過程の状況表現「ゆっくり」は、圧力変動や容積変動に結び付けた マクロ世界から見た記述に長けている	☐	☐
25	エントロピーは、他の状態量とは一味も二味も異なる状態量である	☐	☐
	しかし、Eq.15 がエントロピーを他の状態量と同様に扱うことを可能にしている	☐	☐
26	“ Maxwell の関係式 ” の導出は、接平面を扱う Gibbs 曲面 $U = U(V, S)$ に依拠している	☐	☐

社員総会議事録

2017 年 4 月 1 日

場所：大阪教育大学　天王寺キャンパス　本館 306 号室

時間：15：00～16：00

議長：代表理事　植松康祐

出席者（代議員）: 植松康祐、藤井淳一、富永雅、八木厚志、濵田悦生、西澤弘毅、会沢成彦、北條仁志、佐藤俊輔（顧問）藤井正俊

総社員数 29 名、出席者数 28 名（委任状含め）、総会は成立。

決算の概要）

1）会費については、未納会員への督促により高い納付率となってきました。

2）海外書籍取次業者（EBSCO）からは前年に引き続き多くの注文がありました（約 90 万円）。

3）電子書籍導入により印刷費を引き下げることができるようになってきました。今年度は、増刊号の発行により 4 回分支払いのため 65 万円程度ですが、通常 3 回発行では 50 万円で収まります。

4）今年度は、新規投稿少なく業務量減少に適切に対応し、人件費・SE 委託費を減らし、全体では 120 万円程度の赤字です。印刷費・事務所賃借費用削減効果もあり赤字幅はおそらく近年で最小です。

協会活動）

1）SCMJ 誌の発行については、既に、Vol79–1.2.3 を発行しました。2016 年度中別冊 1 冊（FIM）を発行しました。

2）投稿総数、国内・海外、採択率の報告

3）和多田淳三先生より、再び FIM（国際会議）における協賛依頼がありました。この会議での新規論文を SCMJ 誌で掲載・発表することで同意しました。

3）2016・2017 年度新規会員の報告（敬称略）: 津曲紀宏（ツマガリノリヒロ） 崇城大学総合教育センター所属・（専門分野）理論計算機科学

4）ホームページのデザインを改めました。これに伴い、従来から問題となっていた、論文ページの統一を過去にさかのぼり進めております。（e-XX ページを廃止し、雑誌ページに統一

5）① 穴太克則先生（芝浦工業大）② 道工勇先生（埼玉大学）の二名に新たに代議員になっていただきました。

6）新編集委員として、大阪府立大学准教授綿森葉子先生（専門 : 統計学）にご就任していただきました。

討議事項・新決定事項）

1) 年齢層の若い会員にも代議員についていただくことが討議された。

2) 長年に渡って当協会に貢献していただいた田畑吉雄先生・佐藤俊輔先生・藤井正俊先生・寺岡義伸先生・石井博昭先生を名誉会員とすることが決定された。

3) 論文閲覧パスワードの毎年度変更が話題となった。現状では、一度発行されたパスワードは、永久に有効とされていることから、会員と退会者との間で差がない扱いとなっている。これでは公平性を欠くため、毎年パスワードの変更をするか、また、その他事務的負担のない範囲で適切な方法を検討することとする。

4) SCMJ 誌掲載論文を雑誌発行の何年後から、HP 上でフリーアクセスにするかが議論された。当面、発刊公開後５年でフリーアクセスとすることに決まった。

5) JAPONICA（クリーム色表紙）の PDF 化の要望があった。

6) 理事である佐藤俊輔先生より数理生物学専門の Editor をご紹介いただけるお話をいただいた。

7) 代議員会の日程については、来年から早い目に決定し、各代議員が出席しやすいようにする。

8) 代議員選挙の方法に関しては、現状５名連記の方法により行われているが、現在の代議員を基に候補者名簿を作り、信任投票の形式に改める。新規で代議員の推薦をしたい会員は早い目に行う。

以上

理事会議事録

総会終了後、ただちに理事会が開催された。理事 10 名（委任状を含む）、監事 1 名が出席されたので、理事会は成立し、総会での決定事項は全て全員の賛成が得られ承認された。

以下に財務諸表（2016 年 3 月 1 日付監事会沢成彦監査済）を掲載する（2016 年度貸借対照表、及び 2016 年度決算予算表）

2016年度　　　　貸借対照表
（16/1/1-16/12/31）

（￥）会計

借　　　方			貸　　　方		
科　目	期　首	期　末	科　目	期　首	期　末
固定資産(保証金)	0	0	協会活動予備資金		
流動資産	1,807,060	2,416,116	出版基盤強化積立金	500,000	500,000
（定期預金）	0	0	TOTAL INDEX 積立金	414,993	414,993
				0	
（普通預金）	1,807,060	2,416,116	IT機器積立金		
（現金）	0		事務所移転積立金	0	
			事務機購入積立金	0	
安全資産ファンド	6,872,879	6,873,301	減価償却積立金	0	
			回転資金	0	
			繰越金	7,764,946	8,374,424
合　計	8,679,939	9,289,417	合　計	8,679,939	9,289,417

外貨会計

借　　　方			貸　　　方		
科　目	期　首	期　末	科　目	期　首	期　末
固定資産			協会活動予備資金	$47,499.65	$27,745.79
流動資産			IT機器積立金		
定期預金（★）	$1,070.01	$1,070.13	＄ー￥準備金		
普通預金（★）	$46,429.64	$26,675.66	繰越金		
$国債2（★）	$0.00	$0.00	合　計　＄	$47,499.65	$27,745.79
合　計＄	$47,499.65	$27,745.79			
（ユーロ）（★）	€ 2,074.40	€ 2,074.40	（ユーロ）	€ 2,074.40	€ 2,074.40
￥マルチマネー	10,515,782	8,515,864	￥マルチマネー	10,515,782	8,515,864
￥普通預金	1,234,840	3,732,345	￥普通預金	1,234,840	3,732,345

数理科学推進基金会計

借　方			貸　方		
科目	期　首	期　末	科目	期　首	期　末
清水基金	1,000,000	1,000,000	ISMS受賞基金	1,000,000	1,000,000
功力基金	100,000	100,000	国際研究交流基金	1,737,510	1,737,510
石原	2,000,000	2,000,000	通信費	0	0
その他	538,580	538,580	交通費	0	0
			繰越金	901,070	901,070
合計	3,638,580	3,638,580	合計	3,638,580	3,638,580

★印は、為替相場変動リスクあり

＊　2016年度決算予算表
(2016年/1/1-12/31)

収　入			
科　　　目	16年度実績	16年度予算	17年度予算
前年度繰越金	–		
	–		
刊行物頒布代(書店)	399,870	420,000	420,000
刊行物頒布代(書店)海外＄より	925,140	800,000	800,000
会費			
機関会員　A(旧協力校)			
機関会員　B(交換誌)		0	–
賛助会員(機関会員)	459,676	380,000	400,000
正会員(国内)	906,628	750,000	800,000
ページチャージ・別刷(¥)	70,181	100,000	100,000
ページチャージ(＄→￥)	17,958		–
		0	–
設備更新積立金			
(イ)減価償却積立金取り崩し分			
(ロ)回転資金取り崩し分			
(ハ)事務機購入積立金取り崩し分			
預金利子	446		
($→¥:調整項目)	1,233,317	1,620,000	1,318,000
雑収入			–
合　　　計	4,013,216	4,070,000	3,838,000

支　出			
科　　　目	16年度実績	16年度予算	17年度予算
通信交通輸送費(ｲ+ﾛ+ﾊ)	233,883	150,000	150,000
(イ)　編集通信交通費		0	–
(ロ)　査読通信費			
(ハ)　抜刷等輸送費	233,883	150,000	150,000
原稿料	15,000	0	18,000
租税公課	600		–
印刷費	642,114	500,000	500,000
組版委託費・書籍整理費	105,817	180,000	180,000
SE委託費(辻本氏)	362,130	450,000	300,000
消耗品代	20,054	10,000	10,000
備品代(OA機器soft,本代,rental server	88,588	50,000	50,000
人件費	1,507,103	1,700,000	1,600,000
借事務所代	813,072	810,000	810,000
電話代	69,308	70,000	70,000
振込料・手数料	13,094	10,000	10,000
電気代	29,795	30,000	30,000
保険料(損保・家賃保証・労働保険)	25,658	10,000	10,000
税金	70,000	70,000	70,000
会費(学術団体)	–	30,000	30,000
雑費	17,000		
合　　　計	4,013,216	4,070,000	3,838,000