



一般社団法人

# 国際数理科学協会会報

No.97/2016.1

編集委員：藤井淳一（委員長）

目次

\* 寄稿

\* 国際数理科学協会からのお知らせ

\* 寄稿

## 熱力学は数学的 (Thermodynamics is mathematical)

明星 稔 (Minoru Myojo ; 無所属)

本稿は電気メーカーに勤める異色の会員がお届けするもので、自然科学の中心に数学が存在すると考える著者主張について、熱力学を対象に論じる。著者は、35年ほど前に入社し照明部門に配属され、どのような技術者に成長するのか自分でも不明に感じていた頃、高出力形蛍光灯内部の水銀蒸気圧を制御するアマルガム（水銀と低融点金属の合金）の温度依存・組成変化挙動について熱力学を駆使して論じた論文 [1] に出会った。そのことが、多少とも熱力学知識に自信を持っていた自らの研究者・技術者スタイルを決したように感じている。後に成した著者の技術開発の業績の1つに、Langmuir プローブを用いなくて実用蛍光灯電極の仕事関数計測を可能にした技術構築がある [2]。仕事関数の上位概念に化学ポテンシャルがあるように、それは「著者が熱力学とともに技術者人生を歩んだ」ことを印象付けている。また、本稿のコンテンツの一部は、著者が職場で熱力学を教えた経験に基づいている。（無所属との表記は、熱力学研究・発表の自宅活動が会社より許諾されたことの別表現である。）

### 1 はじめに

M. Campisi and D.H. Kobe は 2010 年、量子熱力学視点を入れて、マクロとミクロの両系で有効な新 Boltzmann の関係式：

$$S = k \ln \Phi \quad (1)$$

を提案した [3]。この式は従来の Boltzmann の関係式：

$$S = k \ln W \quad (2)$$

とマクロ系で一致するが、ミクロ系では一致しない ( $\Phi \neq W$ ; microscopic) ことを主張している。本稿は、古典熱力学と統計熱力学を用いて準静的過程を数理的に記述することを目指し、その結果として、M. Campisi and D.H. Kobe の主張の延長線上に

$$\Phi = e^{-1} + W \quad (3)$$

があることを明らかにする。[本稿が語るマイクロとは、通常に認識される物質の構成要素（電子・原子核・素粒子など）ではなく、系のサイズに関して、系を構成する Boltzmann 粒子が減数されて系が数論学的に記述されることを指す。その系をマイクロ系と呼び、その逆をマクロ系と呼ぶことにする。]

その解明に向けた大・小課題認識を以下に記す。

- 旧来から、カルノーサイクル中の準静的過程が擬態表現“ゆっくり”に代表されて色々に表現されてきたが、“準静的過程を数論学的に記述する”ことの方にも価値はありそうだ。
- $p$ - $V$  線図 ( $p$  は圧力、 $V$  は容積) における全微分操作の数論世界には無限小の  $dV (\neq 0)$  と  $dp (\neq 0)$  が存在し、その線図内のさらに等温線の中に両者を見出すならば、その等温線は“幅”を有することになる。
- 準静的過程に関係した定義式 ;  $TdS = \delta q_{rev}$  と  $pdV = -\delta w_{rev}$  の導出根拠に、より明確な数論学的概念を持ち込むことはできないだろうか？
- 等温線に“幅”を設ける概念からは、“エントロピーは補償的要素と非補償的要素からなり、その非補償的要素が熱力学第2法則を導いている”と言えそうだ。
- $p$ - $V$  線図の極限世界は、特殊状態方程式  $pV = ST$  の数論学的存在を認めていそうだ。
- この特殊状態方程式  $pV = ST$  と Eq.3 は数論世界に現れた表現であろうから、1つの導出過程だけに頼るのでなければ、それらは実験実証手段によるのではなく、よく知られた既存物理学理論に裏付けられる形の傍証知見をできるだけ多く集めるのが良い。

## 2 数学に裏打ちされた準静的過程

Fig.1 の  $p$ - $V$  線図内で静止する点 (# 1) は、エネルギー状態量  $p_1V_1$  を表す [4]。一方、点 (# 2) [状態量  $p_2V_2$ ] を加味した2状態量間の差分 (# 1→# 2) は状態量ではなく、熱  $(2/3)Q [= \Delta(pV)_{1\rightarrow 2}]$  や仕事  $(2/3)W [= \Delta(pV)_{2\rightarrow 1}]$  といった移動量 (非状態量) である [5]。

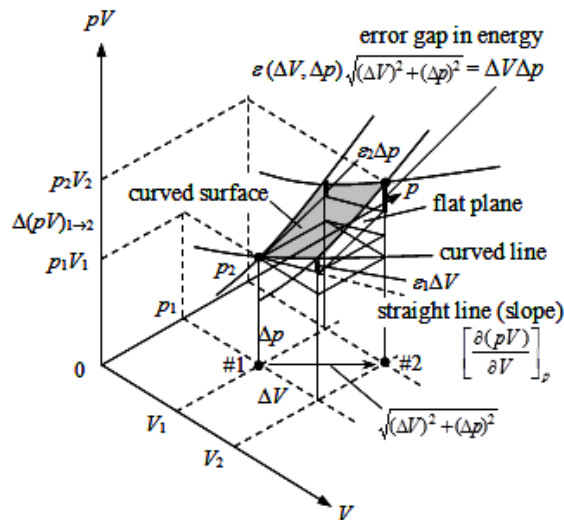


Fig. 1 State and non-state quantities in the  $p$ - $V$  diagram having an error gap in energy  $\Delta V \Delta p$  just before the completion of the limitation operation.

こうした条件下で、Bernoulli の関係式を含む熱力学第1法則は

$$(3/2)\Delta(pV)_{1\rightarrow 2} = \Delta U_{1\rightarrow 2} = Q + W \quad (4)$$

のように表される。ここで記号  $U$  は系の内部エネルギーである。この系が粒子数を減数しながらもまだマクロ段階に踏み留まるとき、error gap  $\Delta V \Delta p (\neq 0)$  を有する内部エネルギー変化  $\Delta U$  は記号  $dU$  へと次式：

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (\text{macroscopic}) \quad (5)$$

を伴って変化する。ここで、記号  $d$  は完全微分を、同  $\delta$  は不完全微分を表す。error gap  $\Delta V \Delta p$  が有限 ( $\Delta V \Delta p \neq 0$ ) である限り、両者  $\delta Q$  と  $\delta W$  の動きは巨視的 (マクロ的) である。

ところが、系がさらに粒子数を減らしてミクロ系に到達したとき、 $dV dp = 0$  となって error gap をなくした内部エネルギー  $dU$  は

$$dU = \delta q_{\text{rev}} + \delta w_{\text{rev}} \quad (\text{semi-microscopic}) \quad (6)$$

のように表せるようになる。ただし、物理量  $\delta q_{\text{rev}} (\equiv T dS)$  は可逆 (reversible) 動作機能を有した無限小の熱量であり、物理量  $\delta w_{\text{rev}} (\equiv -p dV)$  は同機能を有した無限小の仕事量である。Eq.6 中の semi-microscopic は、後述で明らかになるように“等温条件下でマクロ系に繋がったミクロ系”を意味する。

“全ての熱力学関数の全微分操作が有効である”ためには、Eq.6 に示した可逆動作が「数学の世界」の中でのみ機能していることを主張しなければならなくなる。以下に、そのことを確認する。

Fig.1 に示した error gap  $\varepsilon(\Delta V, \Delta p) \sqrt{(\Delta V)^2 + (\Delta p)^2}$  の数学概念に従えば、全微分の error 要素  $\varepsilon(\Delta V, \Delta p)$  は

$$\lim_{(\Delta V, \Delta p) \rightarrow (0,0)} \frac{\Delta V \Delta p}{\sqrt{(\Delta V)^2 + (\Delta p)^2}} = \frac{dV dp}{\sqrt{(dV)^2 + (dp)^2}} = 0 \quad (7)$$

と表される [6-8]。ベクトルスカラー長  $\sqrt{(\Delta V)^2 + (\Delta p)^2}$  に対する error gap  $\Delta V \Delta p$  (= error 要素) の極限をとったとき、分子の error gap はゼロ ( $dV dp = 0$ ) となり、Eq.7 の error 要素  $\varepsilon(\Delta V, \Delta p)$  もゼロになる。そのとき、分母のスカラー長はまだゼロではない点に注意が払われなければならない。それは、error gap がゼロ ( $dV dp = 0$ ) にて、 $p$ - $V$ - $pV$  空間の点 (# 1) を始点とする単調増加曲面が平面に変わることを意味する。もしスカラー長  $\sqrt{(dV)^2 + (dp)^2}$  も同時にゼロならば平面は存在せず、全微分の成立根拠は失せることになる。そうした考察は、 $V$  軸あるいは  $p$  軸に沿った 1 階微分の存在を問うとき、曲線に対する接線 (傾き) の存在意義に置き換えれば理解は容易となろう (同様の議論は Eq.11 の周辺でも行う)。

分母のスカラー長  $\sqrt{(dV)^2 + (dp)^2}$  がゼロでないということは、その構成要素である“ $dV$  と  $dp$  も  $p$ - $V$  線図の中であってゼロではない”と結論付けられる。古典熱力学が準静的過程について扱った定義式：

$$T dS \equiv \delta q_{\text{rev}}, \quad -p dV \equiv \delta w_{\text{rev}} \quad (\text{semi-microscopic}) \quad (8)$$

のうちの無限小の仕事量  $\delta w_{\text{rev}}$  は、 $dV \neq 0$  によってその存在が保証されたことになる。また、そのようなミクロ系 ( $dV dp = 0$ ) では、Bernoulli の関係式 [ $pV = (2/3)U$ ] が成立しなくなる代わりに、

$$dU = d(pV) \quad (\text{microscopic or semi-microscopic}) \quad (9)$$

が成立すると考えるべきである。

さらに、 $p$ - $V$  線図中の  $dV$  と  $dp$  がゼロでないならば、その線図の中で表現される等温線は、Fig.8 で表されるように、“無限小の幅”を有していると考えられるべきである。極限の数学世界に設けられたそうした概念は、過去に論述された可逆過程 (reversible process) のうちの最も厳密な定義 [9-11]、すなわち

- (1) どの段階からでも可逆反転できる、
- (2) 反転するための経路依存性はない、および
- (3) 反転に際して系の内外で変化の痕跡を残さない

と結び付く。そのような可逆過程は、古典熱力学で記述されてきた準静的過程 (quasistatic process) と同義となり、「“無限小の幅を有する等温線”の中における数理的な操作」によってのみ表現されると理解した方がよい。

ところで、全微分  $d(pV)$  は

$$d(pV) = (p + dp)(V + dV) - pV = Vdp + pdV + dVdp = Vdp + pdV \quad (10)$$

のようにも記述できる [6] が、この Eq.10 に表れた全微分条件  $dVdp = 0$  は、Fig.1 の error gap が一般に  $\varepsilon_1\Delta V + \varepsilon_2\Delta p$  と表されることによっても明示することができる。すなわち、それぞれの物理量  $\Delta V$  と  $\Delta p$  がゼロに近づいて  $dV$  と  $dp$  になるとき、error 要素の  $\varepsilon_1$  と  $\varepsilon_2$  はゼロになる ( $\varepsilon_1 = 0, \varepsilon_2 = 0$ ) 特徴を有する [12,13] から、極限をとった error gap が

$$\lim_{(\Delta V, \Delta p) \rightarrow (0,0)} \varepsilon(\Delta V, \Delta p) \sqrt{(\Delta V)^2 + (\Delta p)^2} = \varepsilon_1 dV + \varepsilon_2 dp = 0 \quad (11)$$

と表されて、 $dVdp = 0$  と同じ結果を与える。なお、蛇足ながら、Eq.10 で  $dVdp = 0$  となると、同時に  $dV = 0$  かつ  $dp = 0$  とはならないから、 $d(pV)$  の全微分表記が可能になったと考えて良い。

次に、この全微分条件  $dVdp = 0$  が準静的過程の成立条件でもあることを示す。

無摩擦のピストンが系内外の無限小の圧力差  $dp$  によってシリンダ容積  $V$  を無限小の  $dV$  だけ増減させるとき、その動作を可逆的 (準静的) ならしめるためには、動作後に元に戻ったシリンダに仕事差  $\Delta V\Delta p$  を生じさせてはならない [14]。そういった理由で、 $dVdp = 0$  は準静的過程の成立条件にもなっている。

準静的過程について、従来からの解説で語られることの多い「時間要素 “ゆっくり (slowly) ”」が、今後にどのように扱われるべきかを指摘する。

準静的過程を語るための本質的要素が無限小の  $dV$  と  $dp$  に絞られることは、その成立条件 ( $dVdp = 0$ ) より明白である。そのうちの  $dV$  について、ピストンの内部断面積を  $A$ 、その無限小の移動距離を  $dx$  とすると、 $p$ - $V$  線図 ( $V$  軸) で無限小の容積は  $dV = Adx$  と表せる。さらに、ピストン駆動速度  $w$  と無限小の時間幅  $dt$  を設けて  $dV = Awdt$  と表現し直すこともできる。ただし、こうした記述は説明修飾的であると云わざるを得ない。修飾的記述に基づく時間要素の “ゆっくり (slowly) ” は、現実世界の類似事象の説明には役立てられても、 $p$ - $V$  線図を用いる数理解析に対して直接的に解を導くことはない。

それでは、移動量 (非状態量) に時間概念を付与すべきか否かの判断基準をどこに求めれば良いか? 著者の見解によれば、その解は対象とすべき系のサイズに依存している。本稿がしきりに主張する「極限における無限小の数学世界」にあつては、その差分値に時間概念の入り込む余地はない。古典熱力学が論じる「どのような状況下でも可逆反転応答が可能な準静的過程」とは、上述した数理世界によってのみ、その特徴を顕わにすることが可能になる。なお、いくらここで無限小を取り扱っていると言っても、熱力学関数の微分動作が関係した  $p$ - $V$  線図上での無限小エネルギーサイズは、量子世界のエネルギーサイズ  $h\nu$  程度 [ $\text{Js}\cdot\text{s}^{-1}$ ] とは比較の対象にならない一方で、後述するように  $(1/2)kT$  程度 [ $\text{JK}^{-1}\cdot\text{K}$ ] の大きさを有する。ここでの数学的興味は、「熱力学関数の組み合わせを扱うときの無限小は、単独の関数をゼロに近づけるときの無限小とは明らかに異質である」点である (詳細は後述)。

全微分  $d(pV)$  に対し定数変数としての容積 ( $dV = 0$ ) や圧力 ( $dp = 0$ ) を付与制限とすると、完全微分の  $d(pV)$  はそれぞれ不完全微分  $d(pV)_V = Vdp$ 、 $d(pV)_p = pdV$  へと転じることになる。

### 3 準静的ステップを知るための新しい取り組み

Eq.8 の定義式を導くための、全く新しい方法を紹介する。我々は既に粒子数を減じたマイクロ世界の重要性を認識しているから、まずは “粒子数” に注目する。

$n$  をモル数、 $R$  をガス定数、 $N$  を粒子数、 $N_A$  を Avogadro 数、 $k$  を Boltzmann 定数とする一般・マイクロ世界の状態方程式:

$$pV = nRT = (N/N_A)(N_A k)T = NkT \quad (\text{macroscopic}) \quad (12)$$

から、粒子数が  $N = pV/kT$  と記述されることを参考にして、Gibbs-Helmholtz 式から導かれる式の 1 つである

$$G = H - TS \quad (13)$$

の式形 ( $G$  は Gibbs エネルギー、 $H$  はエンタルピー、 $S$  はエントロピー) に近づくように、熱力学関数で組み立てられた関係式の 1 つ:

$$G = U + pV - TS \quad (14a)$$

を、以下のように変形する。

$$G = U + TS(pV/TS - 1), \quad (14b)$$

$$G = U + pV(1 - TS/pV). \quad (14c)$$

ここで、Eq.12 を Boltzmann の関係式  $S = k \ln W$  (Eq.2) によって書き改めた状態方程式:

$$pV = (N/\ln W)ST \quad (15)$$

を参照すれば、2 つの状態量  $pV$  と  $TS$  の比が、確かに粒子数に関係の深い関数形となっていることが分かる。ただし、 $W$  は Boltzmann 粒子が系内に納まる“場合の数”である。それは熱力学的重率とも称されるが、粒子減数下の表現としては適さない。

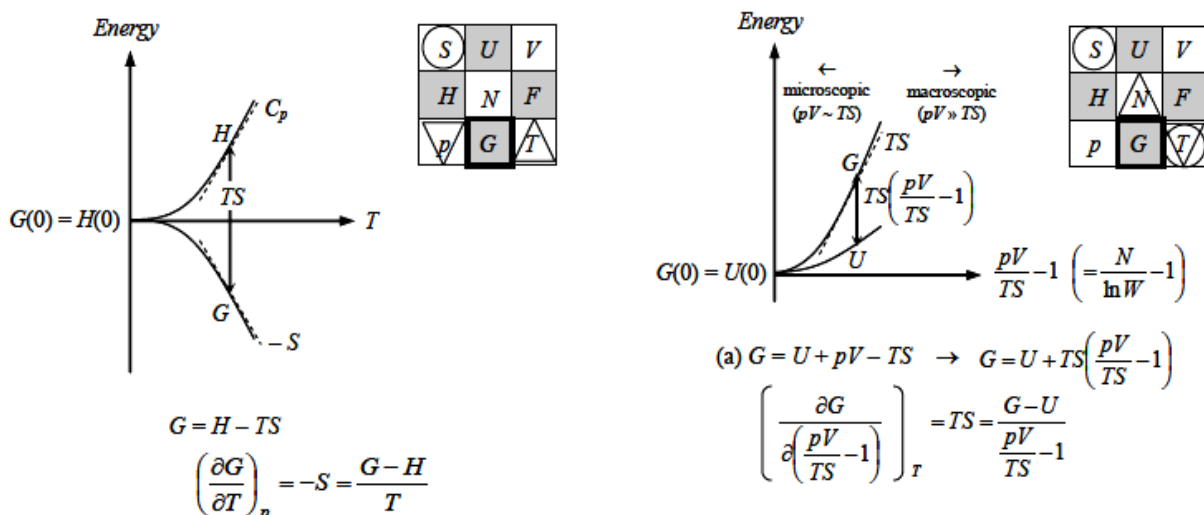
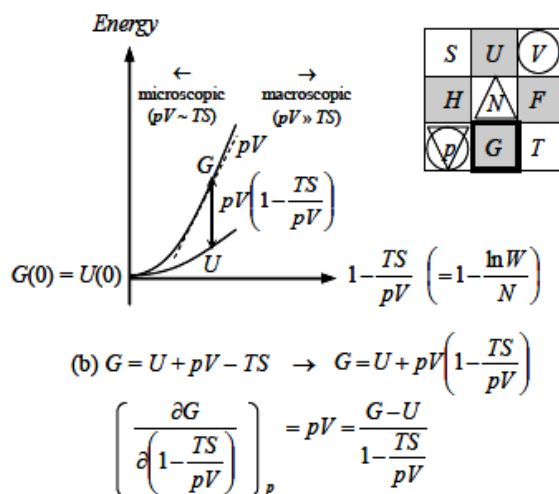


Fig. 2 The Gibbs-Helmholtz equation and the diagram to express thermodynamic relations in it. The attached box having thermodynamic functions is helpful to understand potentials coming from their functions.

Fig. 3 Thermodynamic analogues in equation form and illustration of the relation  $G = U + pV - TS$  with  $G = H - TS$  in Figure 2. Two typed particle number elements (a) and (b) in x-axis can conduct each  $G$  slope by setting a constant value from independent valuables  $T$  and  $p$  of the argument  $G$ .



粒子数  $N$  の減数に伴い  $pV$  が  $TS$  に限りなく近づくならば、Eq.14b の  $(pV/TS - 1)$  と Eq.14c の  $(1 - TS/pV)$  は、共にゼロに向かうことになる。この推測を前提にすれば、Eq.13 の絶対温度  $T$  がゼロに向かう現象と同じアナロジー（類似則）を利用することができるから、粒子減数後のマイクロ世界を探索できる足掛かりがここに得られたことになる。

それを確認する前に、化学平衡論における van't Hoff 式や化学反応速度論における Arrhenius 活性化エネルギーが提案される基礎となった Gibbs-Helmholtz 式とその周辺の知識が何を物語っているかを振り返る。Eq.13 と、基本的な熱力学ポテンシャル表現の 1 つ：

$$(\partial G/\partial T)_p = -S \quad (16)$$

は、Fig.2 を用いて図解で説明することができる [15]。圧力  $p$  を一定にした絶対温度  $T$  に対する Gibbs エネルギー曲線の接線傾きは  $-S$  であり、その値に絶対温度  $T$  を乗じた  $-TS$  が Eq.13 で表されるように、Gibbs エネルギー  $G$  とエンタルピー  $H$  の関係をつないでいる。絶対温度  $T$  がゼロに向かうとき、そのギャップ  $TS$  もゼロに向かい

$$G = H \quad (\text{類似の関係式からは } U = F) \quad (17)$$

が得られる。このとき同時に、Gibbs エネルギー曲線の接線傾き  $-S$  もゼロ ( $S = 0$ ) に向かっていて、熱力学第 3 法則が成立する。

Fig.2 の中に示した、8 つの熱力学関数と粒子数  $N$  を配置した 9 つの小箱からなる集積箱をご覧いただきたい。この箱は、ボックス中央部に粒子数  $N$  が、辺中央のエネルギー関数の両脇に非エネルギー関数がそれぞれ配置され、一定のルールの下、Eq.16 などの熱力学ポテンシャルを簡易に書き出せるように考案されたが、それは、Max Born の時代から既に存在した [16]。(M. Born は 2 つの量子力学理論が提出された前後に、Heisenberg 理論が行列表現を成していること、片や Schrödinger 波動方程式が“確率”に関係していることをそれぞれいち早く指摘した数学者・物理学者である。彼は、本稿が扱うボックスに類似した手法を活用して熱力学教育に当たった。) 今ここで、この箱を持ち出した理由は、この箱が次に説明するアナロジー理解の助けになるからである。

Eq.13 について解説した Fig.2 のアナロジーを Eq.14b と Eq.14c に適用し、そこから得られる結果を Fig.3 に示す。Gibbs エネルギー  $G$  を粒子数  $N$  で偏微分するという考え方は、Gibbs が始めた化学ポテンシャル  $\mu_{i,p,T,N_j(i \neq j)}$  の概念に近い。両者の違いは、本稿が対象としている概念がカルノーサイクルのための単一理想気体を扱い、かつ偏微分するときに主要 2 変数の  $p$  と  $T$  を同時には一定として取り扱わない点である。

ところで、Fig.3(a) (b) の  $x$  軸がともに粒子数を反映させた軸であるとする、1 つずつ粒子数が増減することによって、Gibbs エネルギー  $G$  曲線の接線傾き [Fig.3(a) の  $TS$  ないしは Fig.3(b) の  $pV$ ] の変化する様子は、それぞれの図から読み取ることができる。上述したことを全微分を経由させて表式化すると、

$$d(ST)_T = (SdT + TdS)_T = TdS \equiv \delta q_{\text{rev}}, \quad (18)$$

$$d(pV)_p = (pdV + Vdp)_p = pdV \equiv -\delta w_{\text{rev}} \quad (19)$$

となり、Eq.8 の 2 つの定義式がここに突如として現れたことになる。元々、Eq.8 は準静的過程を扱うための定義式であったが、粒子数を 1 つずつ 1 つずつ変化させるプロセスを追いながら生まれた Eq.18 と Eq.19 は、正に Eq.8 定義式の裏付けに役立ったと言える。この成果は、本稿がこれより先に結論付けようとする内容に対して、1 つの有力な傍証知見となるかも知れない。

なお、本稿では理想気体を対象に考察を進めているが、この理想気体を実際の気体に代替して考察し直したとしても、マイクロ化に向けた粒子減数に伴う系内気体分子密度の大幅な低下は、その考察が (van der Waals 状態方程式の分子間力と分子容積を表現する 2 つの定数項を無視できるが如く) 理想気体を扱う場合と同じになることを気付かせてくれる。熱力学のマクロ工学的な応用展開性が実用気体だけでなく液相や固相にまで及ぶことに想いを巡らすとき、この“気付き”があることの意味は大きい。そうした事実関係を踏まえ、本稿では次章以降も引き続き、理想気体を対象にした考察が進められる。

## 4 特殊状態方程式

Fig.3(a) (b) の更なる主張は、たとえ一定に置くべき変数の  $T$  と  $p$  を入れ替えても、粒子が減数していくその最終過程で、Gibbs エネルギー  $G$  と内部エネルギー  $U$  が一致するステージ ( $G = U$ ) が“数理的到達目標として存在する”ということである。それを可能にする条件は、Fig.3(a) (b) ともに

$$pV = ST \quad (20)$$

ということになる。この方程式は2つの極限  $[(pV/TS - 1) \rightarrow 0, (1 - TS/pV) \rightarrow 0]$  の数理的到達点であって、現実世界には存在しない。しかしながら、「一極限形式」として無限小の  $d(pV/TS - 1)$  や  $d(1 - TS/pV)$  が存在する一方、数理解析を目的とした到達点としての Eq. 20 の存在は認められて良い。本章では、この式の物理学的・熱力学的描像の展開性に触れる。

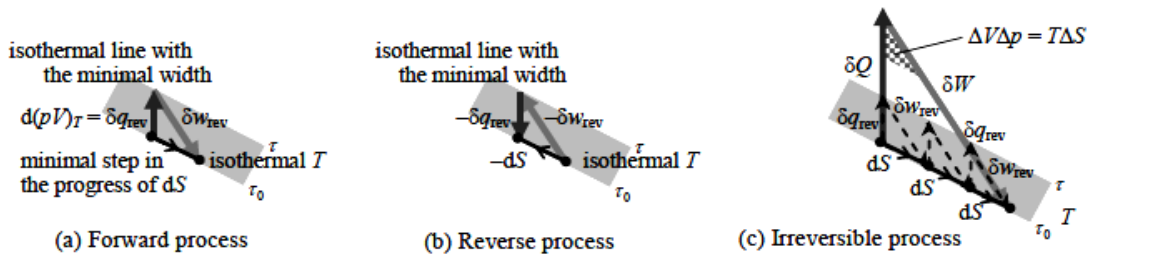


Fig. 4 Non-state functional two-beat (a) forward and (b) reverse motions of a heat and a work which provides a state functional movement of  $d(pV)$ , and (c) an irreversible process as a real world behavior shown out of isothermal line with the minimal width. The mark (●) means an operating shift of the  $pV$  state function while having a different meaning of the minimal step in compensated entropy  $dS = (1/2)k$ .

$p$ - $V$  線図内に現れる無限小の物理量  $dV$  と  $dp$  は Fig.8 に示すが如く“無限小の幅を有する等温線”を具体化し、Fig.4 による描像の成立を可能にしている。

Fig.4 の中で等温線の幅を  $\tau_0 \sim \tau$  と表せば、無限小の移動量である熱量  $\delta q_{rev}$  と仕事量  $\delta w_{rev}$  はそれぞれ

$$\delta q_{rev} = p(dV)_{\tau_0 \rightarrow \tau} = V(dp)_{\tau_0 \rightarrow \tau} = d(pV)_{\tau_0 \rightarrow \tau} \quad (21)$$

$$\delta w_{rev} = -p(dV)_{\tau_0 \rightarrow \tau} = p(dV)_{\tau \rightarrow \tau_0} = d(pV)_{\tau \rightarrow \tau_0} \quad (22)$$

と記述することが許される。これら1組の移動量の  $\delta q_{rev}$  と  $\delta w_{rev}$  は、熱力学第1法則 (Eq.6) に従った2ビートモーション「じわじわ」の様式にて、等温線の中で可逆動作が可能な準静的過程を機能させることができる。そのとき、等温のため状態量変化のない内部エネルギー ( $dU = 0$ ) の動作点 (●) は、等温線  $\tau_0$  上にて補償されたエントロピーに名を変えて、その最小駆動ステップ  $dS$  (●) を

$$dS = \delta q_{rev}/T = d(pV)_T/T \quad (23)$$

のように記述することを許容する。

この無限小の熱量  $\delta q_{rev}$  を  $T$ - $S$  線図で扱うとき、等温下 ( $dT = 0$ ) では“ $T$  軸方向に幅”を設けて論じることが禁じられ、その代わりにそこで議論すべき対象の無限小の物理量は、 $S$  軸上のエントロピー  $dS$  ということになる。そうした描像の数学表現は、既に Eq.18 で与えられている。

Fig.4(a) と同図 (b) は、相互に逆向き動作の関係にあって、可逆動作を表している。極限・数理世界で微視的に拡幅された等温線の  $\tau_0$  上の動作点は、数学的な全微分動作が可能で、時間概念フリーの可逆過程を許容している。

さて、ここに2通りに表現された無限小の熱量  $\delta q_{\text{rev}}$  の Eq.21 と Eq.18 を取り上げる。両者とも、それぞれの状態量の全微分表記を等温条件の制約を加えることによって、無限小の“熱の流れ（移動量）”を表現している。そして、その両者を同一視すれば、

$$d(pV)_T = d(ST)_T \quad (24)$$

が得られる。この表出を数理的視点から認めるか否かが、本稿を理解する上での最大のポイントとなる。とくに、マクロ世界でゼロとなる  $d(pV)_T$  がマイクロ世界で  $d(pV)_{\tau_0 \rightarrow \tau}$  (Eq.21 参照) を表現していると理解するためには、数理世界における“無限小の  $dV$  と  $dp$  の存在”とそれに続く“等温線は幅を有する”といった概念把握が欠かせない。

Eq.24 の積分解の1つは  $pV = ST$  (Eq.20) である。それは積分定数を持たない特殊解であり、外界から隔絶されたマイクロ系にて Fig.4(a) の  $\delta q_{\text{rev}}$  がそれ単独で振動しているような描像を与えている。

さらに Eq.24 の積分操作は、 $pV = ST$  (Eq.20) の特殊解以外に、マクロ（現実）世界とマイクロ（数理）世界を絶対温度  $T$  で結合させたカノニカル集成的な複合系 (semi-microscopic) の状態方程式：

$$pV = nRT \text{ (full static)} + ST \text{ (quasistatic)} \quad (25)$$

で構成される「一般解」の存在を許容する。この式は、マクロ状態を表した  $pV = nRT$  (full static) (積分定数) とマイクロ状態を表した  $pV = ST$  (quasistatic) の2つの状態方程式からなる。

Eq.25 のマクロ系とマイクロ系が連携し、片方のマクロ系から他方のマクロ系へと準静的な熱移動が生じる様子は、モデル化して Fig.5 のように図示できる。マクロ系からマイクロ系に向けて送り出される熱量  $\delta q_{\text{rev}}$  は、Eq.24 の成立を前提にした Eq.18 によって表現される。等温線内のマイクロ系では、他方のマクロ系へと準静的に熱を送り出すべく、熱力学第1法則 ( $dU = 0$ ) に従った2種非状態量 ( $\delta q_{\text{rev}}$  と  $\delta w_{\text{rev}}$ ) の2ビートモーション「じわじわ」が可逆動作を主導していると理解して良い。等温線  $\tau_0$  上の動作点移動  $dS$  は、マクロ系間の準静的な熱移動を対象にして表現される。

そうした準静的で補償されたエントロピー  $dS$  (Eq.23) に対して、補償されないエントロピーの存在が知られている。それは、むしろマクロ的には主流派であり、Fig.4(c) に示すように、 $\delta q_{\text{rev}}$  と  $\delta w_{\text{rev}}$  に代わる非状態量の  $\delta Q$  と  $\delta W$  が、無限小の幅を有した等温線  $T$  をはみ出して動作するときに見え、

$$\Delta S = \Delta V \Delta p / T \quad (26)$$

のように表出される。

その過程は不可逆である。それは、エネルギー要素の error gap  $\Delta V \Delta p$  が非補償的に生じて ( $dV dp \rightarrow \Delta V \Delta p$ )、準静的でなくなるためである。その不可逆過程で生じたエネルギー要素  $\Delta V \Delta p$  は蓄積・保存されて非補償エントロピー  $\Delta S$  は有限のまま、サイクル収支で見たときのエントロピーは熱力学第2法則：

$$\oint_C dS > 0 \quad (27)$$

に従う（注記：熱伝導源の熱量  $\Delta V \Delta p$  がその大きさを変えずに高温域から低温域へ移動するとき、その事象推移の指標としてもエントロピーは増大する）。ちなみに、補償されたエントロピーのみでは

$$\oint_C dS = 0$$

となる。



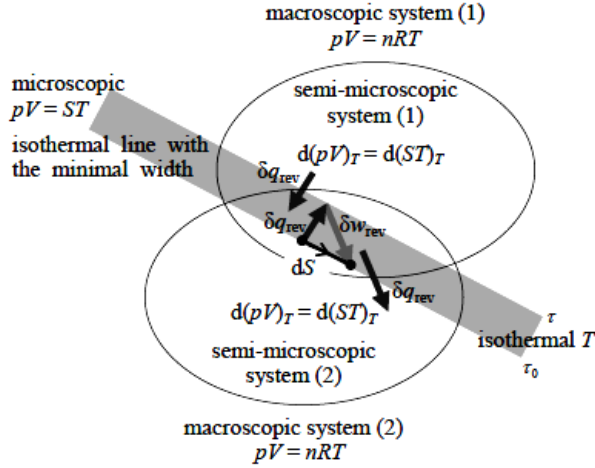


Fig. 5 A model of a quasistatic heat transfer having a reversible function.

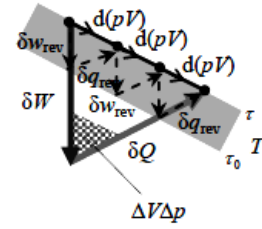


Fig. 6 A model showing a quasistatic transduction between  $\delta w_{\text{rev}}$  and  $\delta q_{\text{rev}}$  in a microscopic system, and a macroscopic transduction between  $\delta W$  and  $\delta Q$  in a hybrid microscopic and macroscopic systems. We are allowed to consider that the temperature  $T$  in the microscopic system is maintained, whereas the temperature in a next macroscopic system increases due to  $\Delta V \Delta p$ .

次に、等温線  $\tau_0$  上ではなく、等温線  $\tau$  上にて動作点移動が生じると考察すべき事例を示す。

$\delta q_{\text{rev}}$  と  $\delta w_{\text{rev}}$  の間の準静的なエネルギー変換、あるいは  $\delta Q$  と  $\delta W$  の間のマクロ的なエネルギー変換を考察するとき、Fig.6 に示すように、準静的変換時の  $d(pV)$  でもマクロ変換時の類似点にあっても、状態関数  $pV$  を移動対象とする動作点 (●) は等温線  $\tau$  上にある。ここで、前者の考察は Joule の「熱の仕事当量」に関係があり、後者の考察は外部に隣接するマクロ系に対して温度上昇を強いるといった、古典的な「砲身中割り観察で仕事と熱の関係性を明らかにした Thompson の発見」に関係がある。

## 5 解明に向けた統計熱力学のアプローチ

特殊状態方程式  $pV = ST$  (Eq.20) が極限・数理世界 (解析目的) で存在し得ることを、「粒子数を少数に限定した統計熱力学手段」によって明らかにする。

ミクロ視点からマクロ視点までの全てをカバーした状態方程式  $pV = (N/\ln W)ST$  (Eq.15) は、特殊状態方程式  $pV = ST$  (Eq.20) を成立させるための条件が

$$\ln W = N \quad (\text{microscopic}) \quad (28)$$

であることを示唆している。そして、Bose 粒子に対する“場合の数  $W$ ” [17]:

$$W(N_1, N_2, \dots, N_n) = \prod_i \frac{(N_i + Z_i - 1)!}{N_i! (Z_i - 1)!} \quad (29)$$

を参照し、本稿がターゲットとするミクロ条件下 (粒子数  $N$  は少数) の Boltzmann 粒子には、その類似表現:

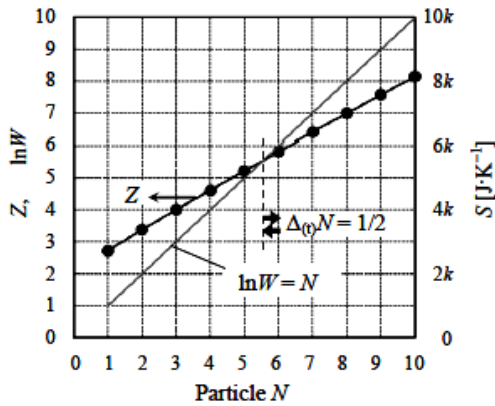
$$W(N, Z) = \frac{(N + Z - 1)!}{N! (Z - 1)!} \quad (30)$$

が、その系の“場合の数  $W$ ” に充てられた。ここで、 $Z$  は Boltzmann 粒子が系内で配座し得る状態の数である。本来、“場合の数  $W$ ” への適用が検討されるべき多重度関数  $g(N, M) [ = (N + M - 1)! / [(N - 1)! M! ]$  (ただし  $U = M \epsilon_0$ )] について、ミクロ条件下ではその採用が見送られた (その理由は本章の最後に記述)。

**Table I** Numerical analyses concerning numbers of energetically-ranked states  $Z$  and partition manners  $W$  with respect to particle number  $N$ . The calculation is performed under the condition where entropy is governed by  $S = k \ln W$ .

$N$	$W$	$N!$	$W \cdot N!$	$Z$	$\Pi(Z+i-1) \quad (i=1,2,\dots,N)$
1	2.7	1	2.7	2.718	$Z$
2	7.4	2	14.8	3.380	$(Z+1)Z$
3	20.1	6	120.5	4.006	$(Z+2)(Z+1)Z$
4	54.6	24	1,310.4	4.621	$(Z+3)(Z+2)(Z+1)Z$
5	148.4	120	17,809.6	5.223	$(Z+4)(Z+3)(Z+2)(Z+1)Z$
6	403.4	720	290,468.7	5.818	$(Z+5)(Z+4)(Z+3)(Z+2)(Z+1)Z$
7	1,096.6	5,040	5,527,031.1	6.407	$(Z+6)(Z+5)(Z+4)(Z+3)(Z+2)(Z+1)Z$
8	2,981.0	40,320	120,192,226.0	6.991	$(Z+7)(Z+6)(Z+5) \dots (Z+3)(Z+2)(Z+1)Z$
9	8,103.1	362,880	2,940,447,095.6	7.571	$(Z+8)(Z+7)(Z+6) \dots (Z+3)(Z+2)(Z+1)Z$
10	22,026.5	3,628,800	79,929,639,076.2	8.148	$(Z+9)(Z+8)(Z+7) \dots (Z+3)(Z+2)(Z+1)Z$

$N \rightarrow \text{Eq. (28b)} \rightarrow W, N \rightarrow N!, W \times N! \rightarrow W \cdot N!, \Pi(Z+i-1) = W \cdot N! \rightarrow Z$



**Fig. 7** Variation of state number  $Z$  with respect to particle number  $N$  resulted from the table calculation in Tables I. Two lines demonstrate a cross point  $(N, Z)$  that is close to the point  $(5.5, 5.5)$ .

本取り組みのように Eq.28 の成立を前提にするならば、逆算にて粒子減数下の  $Z$  数値を決定することができる。以下、Eq.30 に倣った表現にて、表計算に必要な他の式群を再掲する。

$$S = k \ln W(N, Z), \quad (2b)$$

$$pV = \frac{N}{\ln W(N, Z)} \cdot ST, \quad (15b)$$

$$\ln W(N, Z) = N \quad (\text{microscopic}). \quad (28b)$$

計算開始前ではあるが、Eq.2b と Eq.28b の両式を凝視すれば、マクロ世界では極めて奇妙に感じられる式：

$$S = kN \quad (\text{microscopic}) \quad (31)$$

が、何やら既に自己主張を始めていることに気づく。計算を急ごう。

Table I と Fig.7 は、上記式群が与える条件に従って得られた計算結果を表す。計算順序は同表の下部に記してある。果して Fig.7 は、粒子減数下にて曲線  $Z$  と直線 Eq.28b との間に“交点が存在する”ことを認めた。 $Z$  値は物質を系内で構成するための基本要素の 1 つであり、式 Eq.28b は極限数理世界の特殊状態方程式  $pV = ST$  (Eq.20) を与えるための条件式であることから、その両者がつくる“交点”は、数学世界と物質物理世界の接点であると言える。その交点は点  $(5.5, 5.5)$  に近く、ある特別な意味を有しているようだ。そうした内容を中心に、Fig.7 を通じて得られるいろいろの考察結果を以下に記す。

まずは、Eq.28b から始める。数理世界で  $pV = ST$  (Eq.20) が成立するための条件式であるこの式は、粒子数の増減変化がマクロ（例えば粒子数にして  $10^{20} \sim 10^{30}$  個の）世界で連続変化と見なされる領域

のものではなく、マイクロ世界で非連続化して、粒子数  $N$  がそれ本来の加算（カウンタブル）性を強める領域のものである。その結果、 $S = kN$  (microscopic) (Eq.31) に従って、Fig.7 に示すように、エントロピー  $S$  もカウンタブルとなる。Eq.28b に従えば当然のことながら、粒子数が  $N = 1$  のときエントロピーは  $S = k$  となり、粒子数が  $N = 0$  ならば絶対ゼロ度 ( $T \rightarrow 0$ ) の概念を持ち出すまでもなく、エントロピーは  $S = 0$  になる。

さらに、式  $S = kN$  (microscopic) (Eq.31) の両辺変量について、 $N$  の移動変量を記号  $\Delta_{(t)}$  を用い  $\Delta_{(t)}N$  と置けば、

$$\Delta_{(t)}S = k\Delta_{(t)}N \quad (\text{semi-microscopic}) \quad (32)$$

と表すことが許される。ここで、点 (5.5, 5.5) を中心にして、粒子数の移動変量が  $\Delta_{(t)}N = 1/2$  と与えられたと仮定しよう。そうすると、Eq.32 からは

$$\Delta_{(t)}S = (1/2)k \equiv dS \quad (\text{semi-microscopic}), \quad (33)$$

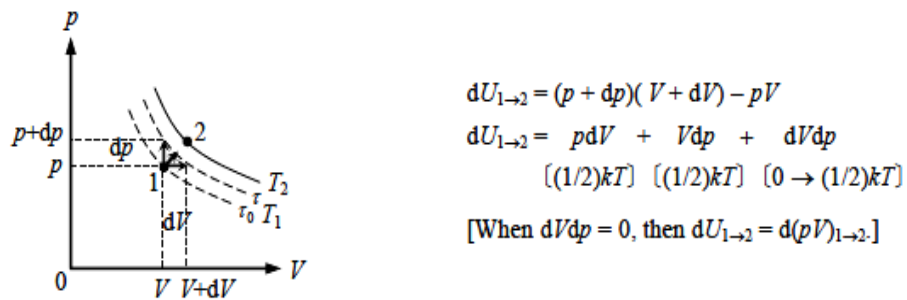
$$T\Delta_{(t)}S = (1/2)kT = TdS = \delta q_{\text{rev}} \quad (\text{semi-microscopic}) \quad (34)$$

が得られる。Eq.34 の  $(1/2)kT$  は、気体分子運動論から導かれる最小の熱エネルギー量と同じである。それは、同式左辺の熱力学的最小エネルギーの考え方 [5] および右辺の  $TdS = \delta q_{\text{rev}}$  (Eq.18 参照) につながり、エントロピーが無限小化  $\Delta_{(t)}S \rightarrow dS$  (Eq.33) することの主張 (Eq.24 に至る説明) を補強している。以上の考察より、上述した“粒子数の移動変量  $\Delta_{(t)}N = 1/2$ ”は単なる仮定ではなく、Fig.7 中に現れた数理学上の真理と読み解くことができるかも知れない。

統計熱力学の視点を入れた別の気づきを紹介する。

Fig.7 中の点 (5.5, 5.5) 近くの交点は、粒子数が  $N = 5 \sim 6$  のときに得られた。この交点は Fig.3(a) (b) のそれぞれ原点近くで  $U$  曲線と  $G$  曲線が交わる点に相当する。その数学的交点の別表現は  $G = U$  であるが、Fig.7 の交点付近でのエントロピー ( $S = 5k \sim 6k \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ) から察するに、その内部エネルギーは決してゼロでなく ( $U > 0$ )、マイクロ系（無限小の幅を有する等温線）にあって準静的動作を実行するに足るエネルギーは内部にしっかりと担保されていると解釈できる。

こうしたマイクロ世界の系にあって、次第に系の粒子数を増していき、マクロ系に転じて Bernoulli の関係式が頭わになる様子、すなわち Eq.30 から Eq.29（さらには Boltzmann 粒子本来の“場合の数  $W$ ”を表す関数）へと粒子数を増やしつつある系にあって、Fig.7 のマイクロ世界 ( $\partial \ln W / \partial N = 1$ ) からマクロ世界 ( $\partial \ln W / \partial N < 1$ ) へと移行する“瞬間”が如何なる物理的描像で表されるかを、Fig.8 を用いて解説する。



**Fig. 8** Physical picture at just condition where the increasing particle number  $N$  has made  $\partial \ln W / \partial N$  change from 1 to less than 1. It means that the microscopic world has changed into a macroscopic one which is governed by the Bernoulli's relation.

Fig.8 のマイクロ世界における点 (# 1) が点 (# 2) へと移動するとき、全微分式  $d(pV) = pdV + Vdp$  が示すように、そのエネルギー変化は  $(1/2)kT + (1/2)kT = kT$  である。そのときのエントロピー最小変化 ( $\Delta_{(t)}S = k$ ) および粒子数最小変化 ( $\Delta_{(t)}N = 1$ ) は、マイクロ世界のルール (Eq.32) に従って

る。ところが、その系がさらに粒子数を増やしマクロ世界へと足を踏み入れる瞬間、同じ Fig.8 にあって新しい事象が生じる。すなわち、準静的過程の条件 ( $dVdp = 0$ ) が崩れて、 $dVdp = (1/2)kT$  (Fig.8 の小矢印で表示) が突如として現れる結果、点 (# 2) に至るための最小エネルギー変化は  $(3/2)kT$  と表現されるようになる。このような指摘は、かつて Bernoulli の気体分子運動論から導かれた 1 粒子あたりの最小運動エネルギーの、Boltzmann による解釈、すなわち  $\langle (1/2)mv^2 \rangle = (3/2)kT$  と一致する。

ここでの解説は、「Bernoulli の関係式  $pV = (2/3)U$ 」の熱力学的導出と、Boltzmann 粒子が“マクロ世界”を創って始めて機能する「エネルギー等分配の法則」の有効性の両者を、同時に言及していると言える。

本章の最後に、“場合の数”の数え上げ方に関する注意事項に触れる。

Boltzmann 粒子による“場合の数”の数え上げには、粒子  $N$  に対して最小エネルギー  $\varepsilon_0$  を  $M$  数で割り付ける形式の多重度関数  $g(N, M)$  に従うのが一般的である。しかしながら、極限条件  $pV = ST$  を加味しつつ、実際に  $Z$  数を  $M$  数に代替して Fig.7 に類似した表現を試みると、粒子が減数して  $N = 5$  辺りまでは  $Z$  曲線と  $M$  曲線に大した違いは認められないものの、更なる粒子減数で  $M$  値 (= 系の内部エネルギー) は、 $N = 3$  で極小となり  $N = 2$  で上昇に転じる (さらには  $N = 1$  で  $M$  値は不在となる) といった不具合が顕著となる。こうした結果より、多重度関数  $g(N, M)$  による“場合の数”の数え上げは、マクロ系および熱力学的極限粒子数の  $N = 5.5$  までは有効ながら、同じ Boltzmann 粒子でも熱力学的極限粒子数を下回った領域 ( $N = 1 \sim 5$ ) では不向きとなることを認めた。

## 6 統計熱力学的アプローチの課題と対策

### 6.1 課題認識

5 章に記したような説明を続ければ、Fig.7 に現れた結果はかなりの成果を収めたかに見える。しかしながら、この図の中にも複数の課題が見え隠れしていて、それらへの学術的見解の明示と対処が求められる。それらは、次の 3 点：

- (1) Fig.7 の最少粒子数 ( $N = 1$ ) が表す点  $(N, W, Z) = (1, e, e)$  について、粒子 1 個を納める状態の数が  $Z = e$  であるとは、何とも落ち着きが悪い。ミクロ領域では Eq.28 b に従うことを前提としているために、粒子数が増して  $Z$  値が小数点を有する数値となることに理解は示せても、最少粒子数の  $N = 1$  の場合には“事の始まり”として、なぜ  $(N, W, Z) = (1, 1, 1)$  でないのだろうか？
- (2) Fig.7 の中に見られる交点  $(N, Z)$  は、Table I より 2 点平均を取った擬似交点  $(5.5, Z) = (5.5, 5.52)$  に代用させて表せて、それは決して中心点  $(5.5, 5.5)$  に一致していない。それでは、その交点を中心点  $(5.5, 5.5)$  に一致させる手段、あるいは中心点  $(5.5, 5.5)$  にもっと近づける手段はないのだろうか？
- (3) 点  $(N, W, Z) = (1, e, e)$  に関する  $N = 1$  と  $S = kN$  (microscopic) (Eq.31) の関係と、 $W = e$  と  $S = k \ln W$  (Eq.2) の関係はともに、 $S = k$  の結果を与える [18]。この結果は、熱力学第 3 法則が主張するところの  $\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0 \equiv 0$  [19,20] [  $\lim_{T \rightarrow 0} W = 1$  ( $N > 1$ ) [21]] とは趣を大いに異にしている。その理由は、“場合の数  $W$ ”を決定する背景要素のうちの、減数下のカウンタブル (非連続的) な粒子数  $N$  とアンカウンタブル (連続的) な絶対温度  $T$  との間で、決定的な認識上の相違・ミスマッチが生じているためではなからうか？

に要約できる。

## 6.2 修正 Boltzmann の関係式

まずは、6.1 の課題 (1) について取り組む。そして、その結果が課題 (2) についても対応していることを説明する。

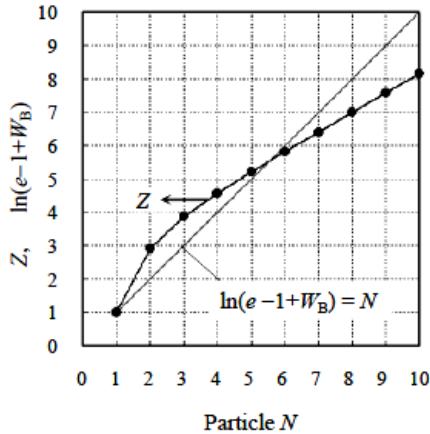
粒子 1 個 ( $N = 1$ ) を納める状態の数  $Z$  は 1 個 ( $Z = 1$ ) で十分である。その  $(N, Z) = (1, 1)$  が成立するときの“場合の数”は  $W = 1$  であって、最終的に  $(N, W, Z) = (1, 1, 1)$  に帰結する。したがって、課題 (3) の視点に留意しながら、 $(N, W, Z) = (1, 1, 1)$  が成立するように Boltzmann の関係式  $S = k \ln W$  (Eq.2) の修正を試みる。

この Boltzmann の関係式 (1877 年) は Boltzmann の原理とも呼称されるが、そうした“原理”呼称は 1905 年の Einstein による 3 本の論文のうちの 1 本 [22] にそれが記述されたときに始まった。エントロピー不定定数の量子論的取り扱い ( $S_0 = 0$ ) とこの関係式の構造を論じた Fermi の書籍 [23] の中に、同関係式の修正可否に関する記述はない。ここでの著者の立場は、Boltzmann の原理を一旦は一関係式の扱いに戻した上で、もっと自由な発想を伴わせて、Carnot や Boltzmann が目指した彼ら本来の意向を発展的に解釈し直すことである。

**Table II** Numerical analyses concerning numbers of energetically-ranked states  $Z$  and partition manners  $W$  with respect to particle number  $N$ . The calculation is performed under the condition where entropy is governed by  $S = k \ln(e-1+W_B)$ .

$N$	$\exp(N)$	$W_B$	$N!$	$W_B \cdot N!$	$Z$	$\Pi(Z+i-1)$
1	2.7	1.0	1	1.0	1.000	
2	7.4	5.7	2	11.3	2.900	
3	20.1	18.4	6	110.2	3.864	The content is the same as that in Table I.
4	54.6	52.9	24	1,269.1	4.574	
5	148.4	146.7	120	17,603.4	5.207	
6	403.4	401.7	720	289,231.6	5.813	
7	1,096.6	1,094.9	5,040	5,518,371.0	6.405	
8	2,981.0	2,979.2	40,320	120,122,944.9	6.990	
9	8,103.1	8,101.4	362,880	2,939,823,565.5	7.571	
10	22,026.5	22,024.7	3,628,800	79,923,403,775.1	8.148	

$N \rightarrow \exp(N)$ ,  $\exp(N) - (e-1) \rightarrow W_B$ ,  $N \rightarrow N!$ ,  $W_B \times N! \rightarrow W_B \cdot N!$ ,  $\Pi(Z+i-1) = W_B \cdot N! \rightarrow Z$



**Fig. 9** Variation of state number  $Z$  with respect to particle number  $N$  resulted from the table calculation in Table II. Two lines demonstrate a cross point  $(N, Z)$  that is much closer to the point  $(5.5, 5.5)$  than that in Figure 7. The shape in the curve of state number  $Z$  is likely to resemble that of accumulated prime[25].

さて、 $(N, W, Z) = (1, 1, 1)$  を満足させるための取り組みでは、

- 修正 Boltzmann の関係式  $S = k \ln(e - 1 + W)$  を採用すると決めた上で、
- その中の“場合の数  $W$ ”について、その数  $W$  の由来が、本来 Boltzmann が企図した粒子数  $N$  に基づく  $W_B$  なのか、Nernst の熱力学第 3 法則が成立する過程で Planck が企図した絶対温度  $T$  に基づく  $W_P$  なのかをしっかりと切り分けて、

議論を進める必要がある。もちろん、本稿での議論の中心は粒子減数に伴うマイクロ化であるから、対象となる修正 Boltzmann の関係式は

$$S = k \ln[e - 1 + W_B(N, Z)] \quad (\text{microscopic}) \quad (35)$$

となる。そして、それに合わせた関連の式群は

$$pV = \frac{N}{\ln[e - 1 + W_B(N, Z)]} \cdot ST, \quad (36)$$

$$\ln[e - 1 + W_B(N, Z)] = N \quad (\text{microscopic}) \quad (37)$$

と与えられる。Planck が企図した  $W_P$  が関係した議論については後述する。

Eq.35~Eq.37 に基づいて計算し得られた結果を、Table II および Fig.9 に示す。Fig.9 からは、当初の目標に従って点  $(N, W, Z) = (1, 1, 1)$  が得られていることが確認できる。こうした“修正 Boltzmann の関係式 (Eq.35)”について、修正する行為の妥当性を見出すことは重要である。その妥当性を見出す候補の1つは、6.1 の課題 (2) の中にある。Table II からは擬似交点  $(5.5, Z) = (5.5, 5.51)$  が得られて、その結果は修正前に比べて中心点  $(5.5, 5.5)$  に更に近づいていることを示している。そうした事実は、上述した Boltzmann の関係式の修正行為 (Eq.35) の概ね妥当性を物語っている。

ただし、修正後の擬似交点も中心点  $(5.5, 5.5)$  に完全一致させることができなかつた点は、今後の課題として残る。本修正行為の更なる真偽見極めのため、妥当性評価を続ける。

### 6.3 場合の数を決定する背景要素の歴史的側面

6.1 の課題 (3) について、先ずはその前半部分の“場合の数”の違い ( $W = e$  と  $W = 1$ ) について触れる。この違いは、6.2 で先述したように“場合の数の識別”によって明らかとなる。課題 (3) 前者の  $W = e$  は、“修正 Boltzmann の関係式 (Eq.35)”に従って  $W_B = 1$  と改められ、課題 (3) 後者の  $W = 1$  は  $W_P = 1$  のままにて、それには修正を必要としない Boltzmann の関係式  $S = k \ln W_P$  が充てられる (詳細は後述)。その結果、エントロピーの違い ( $S = k$  と  $S = 0$ ) はそのまま残ることになるが、課題 (3) の後半部分を解説する内容を踏まえれば、その違いに対する理解は深まろう。

課題 (3) 後半の、“場合の数”を決定する背景要素の粒子数  $N$  と絶対温度  $T$  の両者特徴の違いについて、カウンタブル (非連続) 性とアンカウンタブル (連続) 性を中心に、その歴史的側面を解説する。

Boltzmann は、粒子 1 粒 1 粒を積み上げてマクロ系の統計熱力学を構築した功労ある数少ない研究者の 1 人である。結果的にその時代に彼が着眼し提出したコンセプトが“Boltzmann 定数  $k$ ”であり、また“Boltzmann の関係式  $S = k \ln W$ ”である。そのときの“場合の数  $W$ ”は粒子数を背景要素としているが、マクロ系を対象にしているために、その粒子増減変動は“連続的である”とされた。そうした前提条件の下で提出された関係式が、Boltzmann の関係式  $S = k \ln W_B$  (macroscopic) ということになる。

熱力学第 3 法則には、Nernst の熱定理と呼ばれる時期があった。それを第 3 法則と呼ばれるまでに理論面を強化した人物が M. Planck である。彼が採用した考証方法の 1 つは、Boltzmann の関係式  $S = k \ln W$  を対象に、“場合の数  $W$ ”の背景要素を粒子数から絶対温度への読み替えを行った上で、絶対ゼロ度 ( $T \rightarrow 0$ ) では  $W = 1$  となり、そして  $S = 0$  となるといった論考であった。彼のこの論述に何ら問題はなく、Fig.2 で用いた図解もその正しさを追従している。著者の見るところ、Planck には幸運が伴っていて、絶対温度はアンカウンタブル (連続的) な“場合の数  $W$ ”の背景要素であるから、粒子減数下のマイクロ系であってもマクロ系のときと同じ形式の Boltzmann の関係式  $S = k \ln W_P$  を採用し続けることができたということである。

粒子数を“場合の数  $W$ ”の背景要素とする Boltzmann の関係式  $S = k \ln W_B$  を、粒子減数下のマイクロ系 (無限小の幅を有する等温線) に対応させる場合、少数の粒子ではカウンタブル (非連続) 性を際立たせるために、同関係式は修正 Boltzmann の関係式 (Eq.35) への更新を余儀なくされたことになる。

## 6.4 場合の数の非連続的背景要素と連続的背景要素

それでは、なぜ、場合の数の背景要素によって非連続性と連続性の違いが議論の中心に据えられることになるのかを、以下に解説する。

この議論を始める前に、両者がもたらす熱力学関数・関係式の違いについて記しておく。カウンタブル（非連続的）な粒子減数下の  $pV = ST$  (Eq.20) [( $pV/TS - 1$ )  $\rightarrow 0$  ないしは ( $1 - TS/pV$ )  $\rightarrow 0$ ] が表現する熱力学関数・関係式の形は

$$pV = ST = U - F = G - F = \frac{H - F}{2} \quad (\text{microscopic}) \quad (38)$$

$$U = G = \frac{H + F}{2} \quad (\text{microscopic})$$

である。それに対して、アンカウンタブル（連続的）な絶対温度がゼロに向かう ( $T \rightarrow 0$ ) ときの熱力学関数・関係式の形は、先述したように

$$G = H \quad \text{および} \quad U = F \quad (17)$$

である。

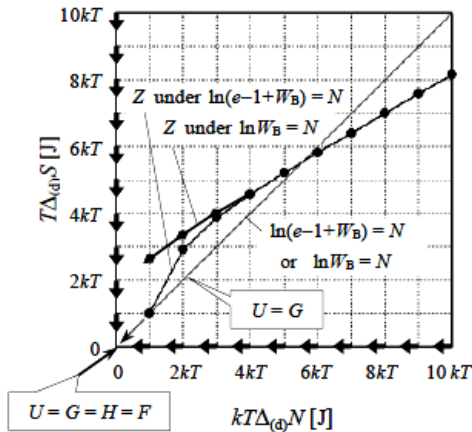


Fig. 10 Evaluation of countable and uncountable elements to build up the number of partition manner  $W_B$ . The countable elements  $\Delta_{(d)}N$  and  $\Delta_{(d)}S$  in both axes can emphasize each gap having a certain distance, whereas the uncountable element of  $T \rightarrow 0$  makes each gap length shorten and erased.

さて、Fig.10は、Fig.7とFig.9の両者Z値計算結果を反映させた上で、 $x$ 軸の粒子数 $N$ をその差分変量 $\Delta_{(d)}N$ （ただし $\Delta_{(d)}N = N - 0$ ）に $kT$ を掛けたエネルギー変量 $kT\Delta_{(d)}N$ に、またFig.7の $y$ 軸（右側）のエントロピー $S$ を $\Delta_{(d)}N$ に対応させた変量 $\Delta_{(d)}S$ （ $\Delta_{(d)}S = k\Delta_{(d)}N$ ）に、さらに同 $\Delta_{(d)}S$ に $T$ を掛けたエネルギー変量 $T\Delta_{(d)}S$  [Fig.10の $y$ 軸]に、それぞれ変換している。このような $x$ 軸と $y$ 軸をじっくり観察すると、 $x$ 軸と $y$ 軸の数字の刻みはそれぞれ $\Delta_{(d)}N$ と $\Delta_{(d)}S$ が担い、そうした刻みのギャップの長さを伸縮させる役割を絶対温度 $T$ が担っていることが分かる。以下、その詳細を述べる。

Fig.10の $x$ 軸と $y$ 軸に現れる数字は、 $\Delta_{(d)}N$ と $\Delta_{(d)}S$ がカウンタブル（非連続的）な特性であるが故の結果である。図中の2つのZ曲線は、 $x$ 軸の粒子数 $N$ を変数に、2つの $pV = ST$ 条件に基づいて与えられた数値曲線であり、 $T\Delta_{(d)}S$ とは異なった別の $y$ 軸（Fig.7あるいはFig.9のそれと同じ）を有する。Fig.7とFig.9の2つのZ曲線のFig.10上での再掲が許される理由は、 $x$ 軸と $y$ 軸がともに数値単位からエネルギー単位に変更される中でもEq.28bとEq.37の両軸1:1対応が崩れないため、すなわち、他種・同一スケールの利用が可能になるためである。

粒子減数に伴ってマイクロ化した系（無限小の幅を有する等温線）は、Eq.35~Eq.37により $S = kN$  (microscopic) (Eq.31) とその差分変量 $\Delta_{(d)}S = k\Delta_{(d)}N$  (microscopic) といった形でカウンタブルな $\Delta_{(d)}N$ や $\Delta_{(d)}S$ を出現させた。熱力学関数を用いたその出現要件は、非現実・理想機関の準静的過程の周辺に限定された $U = G$  (Eq.38) である。

そして、エネルギー単位を持つ Fig.10 の  $x$  軸と  $y$  軸は、ともに絶対温度  $T$  を有する。図に示すとおり、この物理量はいずれのギャップ中にも含まれていると解釈されて、 $T \rightarrow 0$  にて  $x$  軸、 $y$  軸の各々ギャップは縮小し、この図全体が原点方向に収縮していくことになる。そして、 $T \rightarrow 0$  に至る途上の“場合の数”  $W_P$  の値は不明ながら、 $T \rightarrow 0$  の極限にあつては  $W_P = 1$  となる。

いよいよ、ここら辺りから重要な局面を迎えることになる。

Eq.28b に基づいて得られる点  $(N, W, Z) = (1, e, e)$  は、直線  $\ln W(N, Z) = N$  (microscopic) (Eq.28b) の上にはない。その点は何を意味するかを端的に指摘するならば、それは“事の始まり”に際しても

$$U \neq G$$

であるということである。この点  $(N, W, Z) = (1, e, e)$  に絶対ゼロ度 ( $T \rightarrow 0$ ) の条件を重ねるならば、マクロ世界で4種に識別されていた熱力学エネルギー関数のうちの2種表現：

$$G = H \quad \text{および} \quad U = F \quad (17)$$

が残ることになる。この条件は、我々がマクロ世界において絶対ゼロ度 ( $T \rightarrow 0$ ) の達成を目指して取り組むときの熱力学エネルギー関数の関係と同じである。

他方、Eq.37 に基づいて得られる点  $(N, W, Z) = (1, 1, 1)$  は、直線  $\ln[e - 1 + W_B(N, Z)] = N$  (microscopic) (Eq.37) の上にある。この“事の始まり”に際しての熱力学的条件  $U = G$  (Eq.38) に、さらに絶対ゼロ度 ( $T \rightarrow 0$ ) の条件 (Eq.17) を重ねるとき、

$$U = G = H = F \quad (\rightarrow 0) \quad (39)$$

といった新たな熱力学エネルギー関数条件が成立する。この条件 (Eq.39) が何を物語っているかと言うと、それは、物質が誕生するか否かの“事の始まり”段階にあつて、絶対温度がゼロ度 ( $T \rightarrow 0$ ) ならば、「マクロ世界で4種類に分化するはずの熱力学エネルギー関数が、その段階ではまだ僅か1つでしかない」ということになる。Fig.10 周辺の考察内容に照らして、本稿は Eq.17 ではなく Eq.39 の立場に立つ。以下に、その傍証知見を紹介する。

化学ポテンシャルは  $\mu = (\partial G / \partial N)_{p,T}$  と定義付けられるが、それは状態量であり、かつ  $G = N\mu$  と表される特長を有する。この知見を利用すれば、1粒子が加わることによるエネルギー増分は、Gibbs エネルギーだけでなく他の熱力学エネルギー関数にも適用が許されて、化学ポテンシャル  $\mu$  は

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T} = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,p} \quad (40)$$

のように表出される。こうした表現が可能になるのは、数理極限世界の中で、すべての熱力学関数が“全微分ルール (数学的表現形式)”に従うからである。さらに言えば、どんなエネルギー関数でも適当に選んだ2つの非エネルギー関数を変数に持つことにより、全微分形式の表出が許される。そして、それに続く Legendre 変換の利用により、熱力学の表現形式は大いに拡大・発展した。

ところが、Eq.40 にあつて粒子減数の進んだ系では、4つのエネルギー関数の識別は困難となる。そして、統計熱力学的な最小粒子数  $N = 1$  (熱力学的な極限粒子数の  $N = 5.5$  をさらに下回った数値) に  $T \rightarrow 0$  を加えた、いわゆる2つの極限が同時に適用されるとき、4つの非エネルギー関数のそれぞれは完全にその個性を失う ( $p \rightarrow 0$ ,  $V \rightarrow 0$ ,  $S \rightarrow 0$  および  $T \rightarrow 0$ )。その結果、エネルギー関数を識別する困難性はさらに進んで“不可能”に転じることになる。そうした論考は、 $U = G = H = F (\rightarrow 0)$  (Eq.39) を証明する上での重要な示唆となっている。それは同時に、修正 Boltzmann の関係式 (Eq.35) の存在意義を高めている。なお、Fig.3 および Fig.9 が示す熱力学的な極限粒子数  $N = 5.5$  [ $U = G$ ;  $(pV/TS - 1) \rightarrow 0$ ,  $(1 - TS/pV) \rightarrow 0$ ] から直接的に、 $T \rightarrow 0$  (Fig.10) による Eq.39 の成立を目指すことも可能で、熱力学的にはむしろその方が正しい。



以上のような考察を踏まえて、以下では、“場合の数  $W_B$  と  $W_P$ ”の識別を可能にする非連続的背景要素と連続的背景要素について述べる。

“場合の数  $W_B$ ”を決定する非連続的背景要素は、Fig.10の両軸上の各“刻み”を表現している。一方、“場合の数  $W_P$ ”を決定する連続的背景要素は、Fig.10の両軸上の各“刻み”の間にある。“場合の数  $W_P$ ”の決定に際しては、その“全ての刻みの間”に対処する必要はなく、代わりに、同図の原点と点  $(N, W, Z) = (1, 1, 1)$ の間においてのみ、アンカウンタブル（連続的）な背景要素としての絶対温度  $T$  に対して、考察を集中させれば良い。

絶対温度が  $T \rightarrow 0$  のときには、Fig.10で“原点への収縮”と表現したようにすべてに優先して  $W_P = 1$  が立つ。他方、絶対温度が有限 ( $T > 0$ ) のとき、Fig.10の  $x, y$  両軸には“刻み”生成に伴うカウンタブル概念が成立して、 $W_B$  を扱う Eq.35 がマイクロ世界で活かされることになる。

本章をまとめる。

Boltzmann の関係式の構成要素である“場合の数”を決定する背景要素は、粒子数  $N$  と絶対温度  $T$  の2つに識別された。それらに依存した“場合の数”を  $W_B$  と  $W_P$  とすれば、Boltzmann の関係式はそれぞれ

$$S = k \ln[e - 1 + W_B(N, Z)] \quad \text{based on} \quad \lim_{N \rightarrow 1} W_B = 1 \quad (T > 0),$$

$$S = k \ln W_P(N, Z) \quad \text{based on} \quad \lim_{T \rightarrow 0} W_P = 1 \quad (N > 1)$$

のように明示された。

## 7 おわりに

統計熱力学が確立される過程で、Boltzmann のエルゴード仮説と Gibbs のアンサンブル理論（数学的アプローチ）が生まれた。両理論が統計熱力学の発展に大きく貢献したことに異論を挟む余地はないものの、両理論の概念解釈上の違いは、長らく引きずって今日に及んでいる。このような経緯を辿った統計熱力学の、Boltzmann が選んだ道に対して、湯川は「なにかすきっとしない」との感想を寄せている [24]。

本稿は、極限世界を扱う数理的視点に立ち、古典熱力学的な交点 ( $U = G$  ; 内部エネルギー曲線と Gibbs エネルギー曲線の交わり) と統計熱力学的な交点 ( $pV = ST$  式成立条件の直線と物質世界へと誘う  $Z$  曲線の交わり) の同一性を明示した。さらに、本稿はその延長線上にある2つの極限 ( $N \rightarrow 1$  および  $T \rightarrow 0$ ) に基づくエネルギー状態を表した記述に対する傍証の対象に、Gibbs の化学ポテンシャル理論を充てた。

こうした本稿の取り組みは、Boltzmann と Gibbs の両理論の解釈上の違いが折り重なる“接点”を提示していて、湯川の疑問にも応えたことになるかも知れない。

## 参考文献

- [1] 伊藤三郎, 鷲見弘, 超高出力けい光ランプに用いたインジウム - 水銀アマルガムの熱力学的動作について, 新日本電気技報, **2**(1967), 22-27.
- [2] 明星 稔, 「仕事関数/イオン化ポテンシャルの計測・評価と制御・利用 事例集〜材料・デバイスの性能向上に向けたデータの解釈と活用〜 (共著), 第4章, 第7節 (蛍光ランプにおける計測事例)」, 情報機構, 2010.
- [3] M. Campisi and D.H.Kobe, Derivation of the Boltzmann principle, Am. J. Phys. **78**(2010), 608-615.
- [4] 小出昭一郎, 「物理学 (改訂版)」, 裳華房, 1984.

- [5] 明星 稔, 照明熱設計が重要視される中での熱学理論再考, 第 29 回光源物性とその応用研究会資料 (照明学会・応用物理学会), (2014), 1–14.
- [6] 野尻真一, 数学演習 II, 必須 K109, 2008–2015.  
<<http://www.math.nagoya-u.ac.jp/~shinichi/K109.pdf>>
- [7] J. Miller, Partial derivative. Total differential. Total derivative. Chain rule. Directional derivative. Differentiation under the integral sign. Leibnitz’s rule., 2015. <<http://www.solitaryroad.com/c353.html>>
- [8] 矢野健太郎, 石原繁, 「科学技術者のための基礎数学 (第 20 版)」, 裳華房, 1979.
- [9] M. Planck, “Thermodynamik (8th Ed.)”, Walter De Gruyter & Co., 1927.
- [10] H. A. Buchdahl, “The Concepts of Classical Thermodynamics”, Cambridge, 1966.
- [11] W. Greiner, L. Neise and H. Stöcker, “Thermodynamik und statistische mechanik”, Springer-Verlag, 1999.
- [12] 和達三樹, 「物理入門コース物理のための数学 (初版)」, 岩波書店, 1983.
- [13] 寺澤寛一, 「自然科学者のための数学概論 (増訂版)」, 岩波書店, 1967.
- [14] 太田安彦, 熱力学で使ういくつかの概念, 1995–2014.  
<[http://www.geocities.jp/bequemereise/thermodyn\\_folder/term.pdf](http://www.geocities.jp/bequemereise/thermodyn_folder/term.pdf)>
- [15] 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.
- [16] F.O. König, Families of thermodynamics equations. I. The methods of transformations by the characteristic group, J. Phys. Chem., **3**(1935), 29–35.
- [17] 小出昭一郎, 「基礎物理学 2 熱学」, 東京大学出版会, 1980.
- [18] C.G. Chakrabarti and I. Chakrabarty, Boltzmann entropy: Probability and information, Romanian J. Phys. **52**(2007), 525–528.
- [19] 久保亮五編, 「大学演習 熱学・統計力学 (第 5 版)」, 裳華房, 1965.
- [20] 原島 鮮, 「熱力学・統計力学 (第 2 版)」, 培風館, 1981.
- [21] L.D. Landau and E.M. Lifshitz (小林秋男, 小川岩雄, 富永五郎, 浜田達二, 横田伊佐秋 共訳), 「統計物理学 (上) (第 3 版)」, 岩波書店, 1983.
- [22] A. Einstein, Übereinen die erzeugung und verwandlung des lichtetes betreffenden heuristischen gesichtspunkt, Annalen der Physik, **17**(1905), 132–148.
- [23] E. Fermi (加藤正昭 訳), 「フェルミ熱力学 (初版)」, 三省堂, 1980.
- [24] 湯川秀樹, 北川敏男, 「物理の世界 数理の世界」, 中央公論社, 1971.
- [25] M. du Sautoy (富永 星 訳), 「素数の音楽 (初版)」, 新潮社, 2013.

## 国際数理学協会からのお知らせ

### 1. 国際数理学協会会員募集

国際数理学協会 (ISMS) は、1948 年創刊より約 60 年、国際的に高い評価を得てきた *Mathematica Japonica*(M.J) と、その姉妹誌で電子 journal と Paper 誌とを持つ *Scientiae Mathematicae*(SCM) とを発行し、数理学の発展に貢献してきました。今世紀この両誌を合併、21 世紀 MJ/SCM New Series “*Scientiae Mathematicae Japonicae*(SCMJ)” と名称を変更し、純粋数学から応用数理までをカバーする国際的学術誌として発行を続けております。今日まで、260 巻をこえる、日本で最大量を誇る数理学の学術誌です。

- (1) 日本のみならず、海外 20ヶ国に渡る 80 名の著名な教授・研究者が、Editorial Board に参加しています。掲載可能と判断された投稿論文は、印刷版のみならず電子版として掲載されております。SCMJ に掲載させた論文は、*Mathematical Review* や *Zentralblatt* によって review されています。
- (2) SCMJ は、世界中の多くの図書館へ配布されています。SCMJ の印刷版は、関連する研究者グループに積極的に紹介されており、研究者交流を促進するのに役立っております。
- (3) ISMS 年会：ISMS 会員・非会員が集まり、発表・討論する研究会が毎年行われています。

#### [会員に対する特典]

- (1) SCMJ の online version へ自由にアクセス可能となります。(プリントも自由です。)
- (2) 年間 3 回発行の *Scientiae Mathematicae Japonicae*(SCMJ) が配布されます。
- (3) *Scientiae Mathematicae Japonicae*(SCMJ) への投稿論文が、掲載される場合、掲載料が無料になります。
- (4) 投稿論文が、HP 掲載される場合、abstract のページ余白を自己紹介として利用できます。

(入会金：無料、年会費：正会員 8000 円 ; 準会員 4000 円)

### 2.SCMJ 誌への投稿論文募集のご案内

会員・非会員、国内・国外、また研究者・学生を問わず数理学に関連する論文を広く募集しております。著名 Editor による referee report が採否によらず受けとることができ、研究に役立ちます。また、掲載可能と認められた論文は、雑誌 (電子ジャーナルもあり) 発行以後も HP に無期限・掲載され、広く国内外に公開することもできます。

### 3. 寄稿の募集

国際数理学協会では、年に 3 回以上の会報を発行しておりますが、会員の親睦を図る目的で自由な内容の随筆・エッセイ・紀行文・転勤退職の挨拶文・大学紹介等も広く募集しております。掲載の際には、些少ですがお礼も致します。是非編集部まで、原稿をお寄せ下さい。

⇒ 1. 2. 3. に関する御連絡先は、

住所：〒590-0011 大阪府堺市堺区香ヶ丘町1丁5-12 浅香山マンション202

電話：072-222-1850 (火曜)

Fax：072-222-1850

E-mail: trsr@jams.jp

担当：水落 (ミズオチ)・尾形