公理的熱力学

箱

第 6 回 すうがく徒のつどい

2024 年 10 月 19 日（最終更新日：2024 年 10 月 20 日）

イントロダクション

熱力学

- 巨大な数の分子からなる系のマクロな性質を，少数のマクロな変数によって記述する理論．
  - マクロな変数：エネルギー U，体積 V，物質量 N，エントロピー S など
  - 一つ一つの分子のミクロな運動はわからなくても，系全体のマクロな性質は，分子の数よりもはるかに少ない数の変数によって記述できる！
- 大学で習う物理学（力学，電磁気学，量子力学など）と比べても，どのような数学的枠組みで考えればよいのか明確でない（と思う）

公理的熱力学とは

E. H. Lieb, J. Yngvason, “The physics and mathematics of the second law of thermodynamics” (1999)

- 熱力学を，「断熱的到達可能性」が満たすべき十数個の公理として定式化した．
- それらの公理から，「エントロピー関数」の存在を示した．

本発表の目的

- Lieb–Yngvason による熱力学の公理的定式化を紹介し，「エントロピー関数」の存在の導出について説明する．
  - Lieb–Yngvason の記述には不満な点もあるので，そのあたりは，数学を学んでいる人向けに整理してお話ししたい．
- 熱力学そのものには深入りできないが，熱力学の数学的枠組み（の一例）を紹介したい．

目次

公理的熱力学の基礎

系と状態

熱力学の系やその状態を，どのように数学的に定式化すべきか？

考えたい操作

- 系のスケール変換
- 系の直和（複数個の系を並べたもの）

系と状態

- 各系 σ に対して，状態空間 Γ_σ が定まっている．
  - Lieb–Yngvason による公理的熱力学では，平衡状態しか扱わないから，平衡状態を単に状態という．

系と状態

系と状態に関する設定

次のデータが与えられているとする．

- Σ_{simp}：群 $\mathbb{R}_{>0}$ が自由に作用する集合．その元を単純系という．
- Γ_{simp}：群 $\mathbb{R}_{>0}$ が自由に作用する集合．その元を単純系の状態という．
- $\pi\colon \Gamma_{\mathrm{simp}} \to \Sigma_{\mathrm{simp}}$：$\mathbb{R}_{>0}$-同変写像．

これらをもとに，次のように定義する．

- $\Sigma_{\mathrm{all}} = (\Sigma_{\mathrm{simp}}$ が生成する自由可換半群)．その元を系という．
- $\Gamma_{\mathrm{all}} = (\Gamma_{\mathrm{simp}}$ が生成する自由可換半群)．その元を状態という．
  - これらの自由可換半群の演算を，$\oplus$ と書く．
  - 群 $\mathbb{R}_{>0}$ の Σ_{all}，Γ_{all} への作用が自然に定まる．
- π が誘導する半群の準同型を，そのまま $\pi\colon \Gamma_{\mathrm{all}} \to \Sigma_{\mathrm{all}}$ と書く．
- $\Gamma_\sigma = \pi^{-1}(\{\sigma\})$（$\sigma \in \Sigma_{\mathrm{all}}$）と書き，これを系 σ の状態空間という．

系と状態

- Σ_{simp}：群 $\mathbb{R}_{>0}$ が自由に作用する集合．その元を単純系という．
- Γ_{simp}：群 $\mathbb{R}_{>0}$ が自由に作用する集合．その元を単純系の状態という．
- $\pi\colon \Gamma_{\mathrm{simp}} \to \Sigma_{\mathrm{simp}}$：$\mathbb{R}_{>0}$-同変写像．

要するに，

- $t \in \mathbb{R}_{>0}$ と $\sigma \in \Sigma_{\mathrm{simp}}$ に対して，「単純系 σ のスケールを t 倍にしたもの」$t\sigma \in \Sigma_{\mathrm{simp}}$ が定まっている．
- $t \in \mathbb{R}_{>0}$ と $X \in \Gamma_{\mathrm{simp}}$ に対して，「状態 X のスケールを t 倍にしたもの」$tX \in \Gamma_{\mathrm{simp}}$ が定まっている．
- $\pi(X)$ は，「X がどの系の状態か」を表す．
- $\pi(tX) = t\pi(X)$．すなわち，X が系 σ の状態ならば，tX は系 $t\sigma$ の状態．

系と状態

- $\Sigma_{\mathrm{all}} = (\Sigma_{\mathrm{simp}}$ が生成する自由可換半群). その元を系という.
- $\Gamma_{\mathrm{all}} = (\Gamma_{\mathrm{simp}}$ が生成する自由可換半群). その元を状態という.
  - これらの自由可換半群の演算を, $\oplus$ と書く.
  - 群 $\mathbb{R}_{>0}$ の Σ_{all}, Γ_{all} への作用が自然に定まる.
- π が誘導する半群の準同型を, そのまま $\pi \colon \Gamma_{\mathrm{all}} \to \Sigma_{\mathrm{all}}$ と書く.

要するに,

- 一般の系は, 単純系を並べたもの. 一般の系の状態は, 単純系の状態を並べたもの.

$$\Sigma_{\mathrm{all}} = \{\sigma_1 \oplus \cdots \oplus \sigma_n \mid n \in \mathbb{N}_{>0},\ \sigma_i \in \Sigma_{\mathrm{simp}}\},$$
$$\Gamma_{\mathrm{all}} = \{X_1 \oplus \cdots \oplus X_n \mid n \in \mathbb{N}_{>0},\ X_i \in \Gamma_{\mathrm{simp}}\}.$$

  ここで, σ_i や X_i の順序を入れ替えただけのものは, 同じとみなす.

- $\pi(X_1 \oplus \cdots \oplus X_n) = \pi(X_1) \oplus \cdots \oplus \pi(X_n)$. すなわち, 各 X_i が系 σ_i の状態ならば, $X_1 \oplus \cdots \oplus X_n$ は系 $\sigma_1 \oplus \cdots \oplus \sigma_n$ の状態.

系と状態

例

水素からなる系を考える場合には，たとえば，次のように設定する．

- $\Sigma_{\text{simp}} = \{N \in \mathbb{R}_{>0}\}$
  - 「水素 N mol の系」
  - $\mathbb{R}_{>0}$ の作用は，通常の乗法
- $\Gamma_{\text{simp}} = \{(U, V, N) \in \mathbb{R}^3_{>0}\}$
  - 「エネルギー U J，体積 V m^3，物質量 N mol の状態」
  - $\mathbb{R}_{>0}$ の作用は，通常のスカラー倍
- $\pi(U, V, N) = N$
- $\Sigma_{\text{all}} = \{N_1 \oplus \cdots \oplus N_n \mid n \in \mathbb{N}_{>0},\ N_i \in \Sigma_{\text{simp}}\}$
- $\Gamma_{\text{all}} = \{(U_1, V_1, N_1) \oplus \cdots \oplus (U_n, V_n, N_n) \mid n \in \mathbb{N}_{>0},\ (U_i, V_i, N_i) \in \Gamma_{\text{simp}}\}$
- $\pi((U_1, V_1, N_1) \oplus \cdots \oplus (U_n, V_n, N_n)) = N_1 \oplus \cdots \oplus N_n$

注意

$N_1 + N_2$（水素 $(N_1 + N_2)$ mol の系）と $N_1 \oplus N_2$（水素 N_1 mol の系と水素 N_2 mol の系を並べたもの）は異なる．

例

水素，酸素，水からなる系を考える場合には，たとえば，次のように設定する．

- $\Sigma_{\mathrm{simp}} = \{(N_{\mathrm{H_2}}, N_{\mathrm{O_2}}, N_{\mathrm{H_2O}}) \in \mathbb{R}^3_{>0}\}$
- $\Gamma_{\mathrm{simp}} = \{(U, V, N_{\mathrm{H_2}}, N_{\mathrm{O_2}}, N_{\mathrm{H_2O}}) \in \mathbb{R}^5_{>0}\}$
- $\pi(U, V, N_{\mathrm{H_2}}, N_{\mathrm{O_2}}, N_{\mathrm{H_2O}}) = (N_{\mathrm{H_2}}, N_{\mathrm{O_2}}, N_{\mathrm{H_2O}})$
- （Σ_{all} と Γ_{all} は省略）

断熱的到達可能性

断熱的到達可能性（物理的な説明）

状態 X から状態 Y に断熱的到達可能であるとは，次の操作が可能であること．

状態 X の系を，ある装置だけと相互作用させることによって，状態 Y にする．装置には，上下移動する重りが組み込まれており，この重りの位置を除いては，操作前後の装置の状態は同じである．

要するに，

- 系のエネルギー変化が，すべて仕事として把握でき，不明瞭なエネルギーのやりとり（「熱の移動」）がない操作．
- いいかえれば，熱力学第 1 法則 $\Delta U = W + Q$ において，$Q = 0$ であるということ．

注意

上記の「操作」は，準静的でなくてもよい．
（準静的：操作が系にとって十分ゆっくりで，系が常に平衡状態にあるとみなせること．）

断熱的到達可能性

例

- 容器に付けられたピストンを押したところ，容器内の系は状態 X から Y になった．この間の系と外気との熱の移動は無視できる（容器が断熱，ピストンを押す操作が十分速い，など）．
  → **状態 X から Y に断熱的到達可能．**
  - 系と外気との熱の移動が無視できない場合（等温過程など）は，こうはいえない．
- 容器にファンを差し入れ，容器内を撹拌したところ，容器内の系は状態 X から Y になった．この間，系と外気との熱の移動は無視できる．
  → **状態 X から Y に断熱的到達可能．**
  - しかし，経験的事実として，状態 Y から X へは断熱的到達可能ではない．
  - このような不可逆性があることが，熱力学の特徴．
- 状態 X の系と状態 Y の系を，何も通さない壁を隔てて並べてから，その壁を取り去ったところ，全体の系は新しい状態 Z になった．
  → **状態 $X \oplus Y$ から Z に断熱的到達可能．**

断熱的到達可能性に関する設定

Γ_{all} 上の 2 項関係 $\precsim$ が与えられているとする.

- $X \precsim Y$ であるとき，X から Y に断熱的到達可能であるという.
- $X \succsim Y \iff Y \precsim X$ と定める.
- $X \sim Y \iff X \precsim Y$ かつ $X \succsim Y$ と定める.
  $X \sim Y$ であるとき，X と Y は断熱的同値であるという.
- $X \prec Y \iff X \precsim Y$ かつ $X \not\succsim Y$ と定める.
- $X \succ Y \iff X \not\precsim Y$ かつ $X \succsim Y$ と定める.

注意

$X \precsim Y$ と書くとき，X と Y が同じ系の状態であるとは限らない.

断熱的到達可能性の公理

任意の $X, X', Y, Y', Z, W \in \mathit{\Gamma}_{\mathrm{all}}$ は，次を満たす．

(A1) $X \sim X$.

(A2) $X \precsim Y$ かつ $Y \precsim Z$ ならば，$X \precsim Z$.

(A3) $X \precsim X'$ かつ $Y \precsim Y'$ ならば，$X \oplus Y \precsim X' \oplus Y'$.

(A4) $X \precsim Y$ ならば，任意の $t \in \mathbb{R}_{>0}$ に対して $tX \precsim tY$.

(A5) 任意の $t \in (0, 1)$ に対して $X \sim (1-t)X \oplus tX$.

(A6) 「$\forall \epsilon > 0,\ \exists t \in (0, \epsilon],\ X \oplus tZ \precsim Y \oplus tW$」ならば，$X \precsim Y$.

- (A1), (A2)：断熱的到達可能性 $\precsim$ は $\mathit{\Gamma}_{\mathrm{all}}$ 上の前順序．
- (A3)：直和との整合性
- (A4)：スケール変換との整合性
- (A5)：分割・統合
- (A6)：安定性

簡単な性質

命題（消約律）

$X, Y, Z \in \Gamma_{\mathrm{all}}$ について，$X \oplus Z \precsim Y \oplus Z$ ならば，$X \precsim Y$.

証明

$n \in \mathbb{N}_{>0}$ とすると，$k \in \{0, \ldots, n-1\}$ に対して，

$$
\begin{aligned}
&\left(1 - \frac{k}{n}\right)X \oplus \frac{k}{n}Y \oplus \frac{1}{n}Z \\
&\sim \left(1 - \frac{k+1}{n}\right)X \oplus \frac{1}{n}X \oplus \frac{k}{n}Y \oplus \frac{1}{n}Z && \text{(A5)} \\
&\precsim \left(1 - \frac{k+1}{n}\right)X \oplus \frac{1}{n}Y \oplus \frac{k}{n}Y \oplus \frac{1}{n}Z && \text{仮定，(A4)} \\
&\sim \left(1 - \frac{k+1}{n}\right)X \oplus \frac{k+1}{n}Y \oplus \frac{1}{n}Z. && \text{(A5)}
\end{aligned}
$$

よって，$X \oplus \frac{1}{n}Z \precsim Y \oplus \frac{1}{n}Z$.
任意の $n \in \mathbb{N}_{>0}$ に対してこれが成り立つから，(A6) より，$X \precsim Y$. □

エントロピー関数

示量的関数

定義（示量的関数）

関数 $F\colon \Gamma_{\mathrm{all}} \to \mathbb{R}$ が示量的であるとは，次の条件を満たすこと．

- 任意の $t \in \mathbb{R}_{>0}$ と $X \in \Gamma_{\mathrm{all}}$ に対して，$F(tX) = tF(X)$．
- 任意の X, $Y \in \Gamma_{\mathrm{all}}$ に対して，$F(X \oplus Y) = F(X) + F(Y)$．

単純系の集合 $\Sigma_0 \subseteq \Sigma_{\mathrm{simp}}$ が $\mathbb{R}_{>0}$-作用が定める同値関係に関する完全代表系であるとき，任意の関数 $F_0\colon \bigsqcup_{\sigma\in\Sigma_0} \Gamma_\sigma \to \mathbb{R}$ は，示量的関数 $F\colon \Gamma_{\mathrm{all}} \to \mathbb{R}$ に一意に拡張される．

エントロピー関数

エントロピーは熱力学の中核をなす概念だが，その導入方法にはさまざまな流儀がある．

- $\frac{d'Q}{T}$ の積分として定義する（伝統的な方法？）．
- Helmholtz エネルギーから定義する（田崎熱力学）．
- 適当な性質を満たす所与の関数とする（清水熱力学）．
- **Lieb–Yngvason は，「エントロピー関数」を「断熱的到達可能を特徴付ける関数」として定義し，公理からその存在を示す．**

エントロピー関数

定義（エントロピー関数）

関数 $S\colon \Gamma_{\mathrm{all}} \to \mathbb{R}$ がエントロピー関数であるとは，次の条件を満たすこと．

- S は示量的．
- 任意の系 $\sigma \in \Sigma_{\mathrm{all}}$ とその状態 $X, Y \in \Gamma_\sigma$ に対して，

$$X \precsim Y \iff S(X) \leq S(Y).$$

注意

- 「任意の $X, Y \in \Gamma_{\mathrm{all}}$ に対して」ではないことに注意．
- 「任意の $X, Y \in \Gamma_{\mathrm{all}}$ に対して」上記の性質を満たす S の存在は，物理的意味からして，まったく期待できない．
  - 実際，そのような S が存在するとすると，任意の系 σ の状態と任意の系 τ の状態について，少なくとも一方から他方へは断熱的到達可能ということになる．
  - σ を「水素 1 mol の系」，τ を「水素 2 mol の系」とすると，これは明らかに正しくない．

比較可能性

定義（比較可能性）

- $X, Y \in \Gamma_{\mathrm{all}}$ が比較可能であるとは，$X \precsim Y$ または $Y \precsim X$ であること．
- $\sigma \in \Sigma_{\mathrm{all}}$ が比較可能性を満たすとは，任意の $X, Y \in \Gamma_\sigma$ が比較可能であること．

本節では，次の定理を示す．

定理

次の条件は同値である．

(a) 任意の系 $\tau \in \Sigma_{\mathrm{all}}$ は比較可能性を満たす．

(b) エントロピー関数 $S\colon \Gamma_{\mathrm{all}} \to \mathbb{R}$ が存在する．

(b) $\Longrightarrow$ (a) は明らか．(a) $\Longrightarrow$ (b) が非自明．

記法

正とは限らない実数 $s_1, \ldots, s_m, t_1, \ldots, t_n$ に対しても，

$$s_1 X_1 \oplus \cdots \oplus s_m X_m \precsim t_1 Y_1 \oplus \cdots \oplus t_n Y_n$$

などと書くことがある．この式の意味は，係数が 0 の項は無視し，係数が負の項は移項することで定める．

補題

$A^{(0)}, A^{(1)} \in \Gamma_{\mathrm{all}}$ が $A^{(0)} \prec A^{(1)}$ を満たすとすると，任意の $s, t \in \mathbb{R}$ に対して，

$$(1-s)A^{(0)} \oplus sA^{(1)} \precsim (1-t)A^{(0)} \oplus tA^{(1)} \iff s \leq t.$$

証明

消約律より，$(1-s)A^{(0)} \oplus sA^{(1)} \precsim (1-t)A^{(0)} \oplus tA^{(1)}$ は $(t-s)A^{(0)} \precsim (t-s)A^{(1)}$ と書き換えられ，これは $s \leq t$ と同値． $\square$

補題

X, $A^{(0)}$, $A^{(1)} \in \Gamma_{\mathrm{all}}$ とし，$A^{(0)} \prec A^{(1)}$ であり，任意の $t \in \mathbb{R}$ に対して X と $(1-t)A^{(0)} \oplus tA^{(1)}$ は比較可能であるとする．このとき，

$$\exists!\, t \in \mathbb{R}, \quad X \sim (1-t)A^{(0)} \oplus tA^{(1)}.$$

証明

一意性は直前の補題から従う．存在を示す．

$$I_+ = \{t \in \mathbb{R} \mid X \precsim (1-t)A^{(0)} \oplus tA^{(1)}\},$$
$$I_- = \{t \in \mathbb{R} \mid X \succsim (1-t)A^{(0)} \oplus tA^{(1)}\}$$

と定めると，

- 仮定より，$I_+ \cup I_- = \mathbb{R}$.
- 直前の補題より，I_+ は上に閉じており，I_- は下に閉じている．

証明（つづき）

- $(-\infty, t) \subseteq I_-$ であるとすると，任意の $\epsilon > 0$ に対して

$$
\begin{aligned}
&(1-t)A^{(0)} \oplus tA^{(1)} \oplus \epsilon A^{(0)} \\
&\sim (1-t+\epsilon)A^{(0)} \oplus (t-\epsilon)A^{(1)} \oplus \epsilon A^{(1)} \\
&\precsim X \oplus \epsilon A^{(1)}
\end{aligned}
$$

  だから，(A6) より $(1-t)A^{(0)} \oplus tA^{(1)} \precsim X$．すなわち，$t \in I_-$．
- 同様に，$(t, \infty) \subseteq I_+$ ならば $t \in I_+$．
- $I_- = \mathbb{R}$ であるとすると，任意の $t \in \mathbb{R}_{>0}$ に対して
  $X \succsim (1-t)A^{(0)} \oplus tA^{(1)}$，したがって
  $A^{(0)} \oplus t^{-1}X \succsim A^{(1)} \oplus t^{-1}A^{(0)}$ となるから，(A6) より $A^{(0)} \succsim A^{(1)}$．
  ところが，これは仮定に反するから，$I_- \neq \mathbb{R}$．
- 同様に，$I_+ \neq \mathbb{R}$．

以上より，$I_+ \cap I_- \neq \emptyset$．すなわち，$X \sim (1-t)A^{(0)} \oplus tA^{(1)}$ を満たす $t \in \mathbb{R}$ が存在する． □

比較可能性 $\Longrightarrow$ エントロピー関数の存在（単純系が 1 種類である場合）

重複になるが，アイデア説明のため，単純系が 1 種類の場合を先に証明する．

定理

$\Sigma_{\mathrm{simp}} = \{t\sigma \mid t \in \mathbb{R}_{>0}\}$ であるとき，次の条件は同値である．

(a) 任意の系 $t_1\sigma \oplus \cdots \oplus t_n\sigma \in \Sigma_{\mathrm{all}}$ は比較可能性を満たす．

(b) エントロピー関数 $S \colon \Gamma_{\mathrm{all}} \to \mathbb{R}$ が存在する．

さらに，S, $S' \colon \Gamma_{\mathrm{all}} \to \mathbb{R}$ がともにエントロピー関数ならば，$a > 0$ と $b \in \mathbb{R}$ が存在して，

$$S'(X) = aS(X) + b \qquad (X \in \Gamma_\sigma).$$

証明

(b) $\Longrightarrow$ (a) は明らか．(a) $\Longrightarrow$ (b) を示す．
$A^{(0)} \prec A^{(1)}$ を満たす状態 $A^{(0)}$, $A^{(1)} \in \Gamma_\sigma$ が存在しないとすると，Γ_σ の任意の 2 点は断熱的同値．(A3) と (A4) より，$\Gamma_{t_1\sigma\oplus\cdots\oplus t_n\sigma}$ の任意の 2 点も断熱的同値．よって，この場合，Γ_σ 上の定数関数を示量的になるように Γ_{all} 上に拡張したものがエントロピー関数となり，逆にエントロピー関数はこの形．

証明（つづき）

$A^{(0)} \prec A^{(1)}$ を満たす $A^{(0)}, A^{(1)} \in \Gamma_\sigma$ が存在するとして，それを固定する．
$X \in \Gamma_\sigma$ とすると，任意の $t \in \mathbb{R}$ に対して $X \sim (1-t)X \oplus tX$ と
$(1-t)A^{(0)} \oplus tA^{(1)}$ は比較可能だから，補題より，

$$\exists!\, t \in \mathbb{R}, \quad X \sim (1-t)A^{(0)} \oplus tA^{(1)}.$$

この t を $S(X)$ と定め，これを示量的関数 $S\colon \Gamma_{\text{all}} \to \mathbb{R}$ に拡張する．すると，
任意の $X = t_1X_1 \oplus \cdots \oplus t_nX_n \in \Gamma_{t_1\sigma\oplus\cdots\oplus t_n\sigma}$ に対して，

$$\begin{aligned} X &= t_1X_1 \oplus \cdots \oplus t_nX_n \\ &\sim \left(\sum_{i=1}^n t_i(1-S(X_i))\right)A^{(0)} \oplus \left(\sum_{i=1}^n t_iS(X_i)\right)A^{(1)} \\ &= t\Big((1-t^{-1}S(X))A^{(0)} \oplus t^{-1}S(X)A^{(1)}\Big). \end{aligned}$$

（ここで，$t = \sum_{i=1}^n t_i$.）よって，補題より

$$\forall X, X' \in \Gamma_{t_1\sigma\oplus\cdots\oplus t_n\sigma}, \quad X \precsim X' \iff S(X) \leq S(X')$$

だから，S はエントロピー関数．

証明（つづき）

一意性を示す．
$S'\colon \Gamma_{\text{all}} \to \mathbb{R}$ もエントロピー関数であり，$S'(A^{(0)}) = 0$ かつ $S'(A^{(1)}) = 1$ を満たすとして，Γ_σ 上で $S' = S$ であることを示せばよい．
$X \in \Gamma_\sigma$ とすると，S の定義より

$$X \sim (1 - S(X))A^{(0)} \oplus S(X)A^{(1)}$$

だから，

$$\begin{aligned} S'(X) &= S'\Big((1 - S(X))A^{(0)} \oplus S(X)A^{(1)}\Big) \\ &= (1 - S(X))S'(A^{(0)}) + S(X)S'(A^{(1)}) \\ &= S(X). \end{aligned}$$

これで，主張が示された． $\square$

比較可能性 $\Longrightarrow$ エントロピー関数の存在（一般の場合）

定理

次の条件は同値である．

(a) 任意の系 $\tau \in \Sigma_{\mathrm{all}}$ は比較可能性を満たす．

(b) エントロピー関数 $S\colon \Gamma_{\mathrm{all}} \to \mathbb{R}$ が存在する．

証明

(b) $\Longrightarrow$ (a) は明らか．(a) $\Longrightarrow$ (b) を示す．
単純系 $\sigma \in \Sigma_{\mathrm{simp}}$ とその状態 $A^{(0)}, A^{(1)} \in \Gamma_\sigma$ であって

$$A^{(0)} \prec A^{(1)}$$

を満たすものが存在しないとすると，Γ_σ（$\forall\,\sigma \in \Sigma_{\mathrm{simp}}$）の任意の 2 点は断熱的同値．(A3) と (A4) より，Γ_τ（$\forall\,\tau \in \Sigma_{\mathrm{all}}$）の任意の 2 点も断熱的同値．よって，この場合，各系の状態空間上で定数であるような示量的関数をとれば，それがエントロピー関数となる．

証明（つづき）

単純系 $\sigma \in \Sigma_{\mathrm{simp}}$ とその状態 $A^{(0)}, A^{(1)} \in \Gamma_\sigma$ であって $A^{(0)} \prec A^{(1)}$ を満たすものが存在するとして，それを固定する．また，各系 $\tau \in \Sigma_{\mathrm{all}}$ に対して $X_\tau \in \Gamma_\tau$ を選んで，

- 任意の $t \in \mathbb{R}_{>0}$ と $\tau \in \Sigma_{\mathrm{all}}$ に対して，$X_{t\tau} = tX_\tau$．
- 任意の $\tau_1, \tau_2 \in \Sigma_{\mathrm{all}}$ に対して，$X_{\tau_1 \oplus \tau_2} = X_{\tau_1} \oplus X_{\tau_2}$．

が成り立つようにする．
$A^{(0)} \prec A^{(1)}$ だから，消約律より $X_\tau \oplus A^{(0)} \prec X_\tau \oplus A^{(1)}$．また，$X \in \Gamma_\tau$ とすると，任意の $t \in \mathbb{R}$ に対して
$X \oplus A^{(0)} \sim (1-t)(X \oplus A^{(0)}) \oplus t(X \oplus A^{(1)})$ と
$(1-t)(X_\tau \oplus A^{(0)}) \oplus t(X_\tau \oplus A^{(1)})$ は比較可能．したがって，補題より，

$$\exists!\, t \in \mathbb{R}, \quad X \oplus A^{(0)} \sim (1-t)(X_\tau \oplus A^{(0)}) \oplus t(X_\tau \oplus A^{(1)}).$$

この t を $S(X)$ と定める．

比較可能性 $\Longrightarrow$ エントロピー関数の存在（一般の場合）

証明（つづき）

$X \in \varGamma_\tau$ に対して，

$$\exists!\, t \in \mathbb{R}, \quad X \oplus A^{(0)} \sim (1-t)(X_\tau \oplus A^{(0)}) \oplus t(X_\tau \oplus A^{(1)}).$$

この t を $S(X)$ と定める．こうして定まる $S\colon \varGamma_{\mathrm{all}} \to \mathbb{R}$ がエントロピー関数であることを示す．

- 消約律より，上式は $X \oplus tA^{(0)} \sim X_\tau \oplus tA^{(1)}$ と同値．よって，S は示量的．
- $X, Y \in \varGamma_\tau$ に対して，

$$\begin{aligned} & S(X) \le S(Y) \\ & \iff (1-S(X))(X_\tau \oplus A^{(0)}) \oplus S(X)(X_\tau \oplus A^{(1)}) \\ & \qquad \precsim (1-S(Y))(X_\tau \oplus A^{(0)}) \oplus S(Y)(X_\tau \oplus A^{(1)}) && \text{補題} \\ & \iff X \oplus A^{(0)} \precsim Y \oplus A^{(0)} && S\text{ の定義} \\ & \iff X \precsim Y. && \text{消約律} \end{aligned}$$

$\square$

- 断熱的到達可能性の公理 (A1)–(A6) の下で，比較可能性がエントロピー関数の存在を導くことを示した．
- **次の疑問**：比較可能性を自然な公理から導出できるか？
- **次節**：公理 (A7) と単純系の公理 (S1)–(S3) を追加し，単純系の比較可能性の導出について説明する．
- **次々節**：熱結合の公理 (T1)–(T4) を追加し，複合系の比較可能性の導出について説明する．
    - テクニカルな議論が多くなるので，証明は適宜省略する．

単純系の公理

単純系に関する設定

- 各単純系 $\sigma \in \Sigma_{\mathrm{simp}}$ の状態空間 Γ_σ は，$\mathbb{R} \times \mathbb{R}^{d_\sigma}$（$d_\sigma \in \mathbb{N}$）の開凸集合と同一視されている．
  - 厳密にいえば，各 $\sigma \in \Sigma_{\mathrm{simp}}$ ごとに，Γ_σ と $\mathbb{R} \times \mathbb{R}^{d_\sigma}$ の開凸集合との間の全単射が固定されている，ということ．
  - 以下では，Γ_σ そのものが $\mathbb{R} \times \mathbb{R}^{d_\sigma}$ の開凸集合であるかのように扱う．
- 任意の $t \in \mathbb{R}_{>0}$ と単純系 $\sigma \in \Sigma_{\mathrm{simp}}$ に対して，$d_\sigma = d_{t\sigma}$ であり，Γ_σ から $\Gamma_{t\sigma}$ への全単射 $X \mapsto tX$ は，線型空間 $\mathbb{R} \times \mathbb{R}^{d_\sigma}$ における t 倍写像（の制限）と同一視される．

記法

単純系 $\sigma \in \Sigma_{\mathrm{simp}}$ の状態 $X \in \Gamma_\sigma$（を同一視を通して $\mathbb{R} \times \mathbb{R}^{d_\sigma}$ の点とみなしたもの）を，(U_X, V_X) と書く．
U_X をエネルギー，V_X を仕事座標という．

単純系に関する設定

例

「水素 N mol の系」の状態空間

$$\Gamma_N = \{(U, V, N) \mid U,\ V \in \mathbb{R}_{>0}\}$$

は，全単射 $(U, V, N) \mapsto (U, V)$ を通して，$\mathbb{R} \times \mathbb{R}$ の開凸集合 $\mathbb{R}_{>0} \times \mathbb{R}_{>0}$ と同一視される（$d_N = 1$）．

断熱的到達可能性の公理（つづき）

断熱的到達可能性の公理

単純系 $\sigma \in \Sigma_{\mathrm{simp}}$ は，次を満たす．

(A7) 任意の X, $Y \in \Gamma_\sigma$ と $t \in (0,1)$ に対して，

$$(1-t)X \oplus tY \precsim (1-t)X + tY.$$

命題

$S\colon \varGamma_{\mathrm{all}} \to \mathbb{R}$ がエントロピー関数ならば，各単純系 $\sigma \in \varSigma_{\mathrm{simp}}$ の状態空間 $\varGamma_\sigma$ の上で，S は凹関数.
すなわち，任意の $t \in (0, 1)$ と $X, Y \in \varGamma_\sigma$ に対して，

$$(1-t)S(X) + tS(Y) \leq S((1-t)X + tY).$$

証明

(A7) とエントロピー関数の定義より，

$$\begin{aligned}(1-t)S(X) + tS(Y) &= S((1-t)X \oplus tY)\\ &\leq S((1-t)X + tY).\end{aligned}$$

□

単純系の公理

記法

$\Gamma_\sigma^X = \{Y \in \Gamma_\sigma \mid X \precsim Y\}.$

定義（支持超平面）

C を $\mathbb{R}^d$ の凸集合とし，$x \in C$ とする．
C の x における支持超平面とは，x を通る超平面であって，その超平面が定める二つの閉半空間のいずれか一方に C が含まれるものをいう．

単純系の公理

任意の単純系 $\sigma \in \Sigma_{\mathrm{simp}}$ は，次を満たす．

(S1) 任意の $X \in \Gamma_\sigma$ に対して，$Y \in \Gamma_\sigma$ であって $X \prec Y$ を満たすものが存在する．

(S2a) 任意の $X = (U_X, V_X) \in \Gamma_\sigma$ に対して，Γ_σ^X の X における支持超平面 Π_X が一意に存在する．Π_X は

$$\Pi_X = \left\{ (U, V) \in \mathbb{R} \times \mathbb{R}^{d_\sigma} \;\middle|\; U - U_X + \sum_{i=1}^{d_\sigma} P_i(X)(V^i - V_X^i) = 0 \right\}$$

という形に書け，各 $P_i \colon \Gamma_\sigma \to \mathbb{R}$ は局所 Lipschitz 連続となる．

(S2b) Γ_σ^X は，Π_X が定める二つの閉半空間のうち，「高エネルギー側」に含まれる．

(S3) 任意の $X \in \Gamma_\sigma$ に対して，$\partial\Gamma_\sigma^X = (\Gamma_\sigma^X$ の Γ_σ における境界$)$ は連結．

(S2a) における局所 Lipschitz 連続性や (S3) は，微分方程式の解の一意性定理を使うためのもの．

公理 (A1)–(A7) と (S1)–(S3) から得られる主要な結果を，証明抜きで紹介する．

定理（Planck の原理）

単純系 $\sigma \in \Sigma_{\mathrm{simp}}$ の状態 $X, Y \in \Gamma_\sigma$ であって，仕事座標が等しい（$V_X = V_Y$）ものに対して，

$$X \precsim Y \iff U_X \leq U_Y .$$

証明は，Lieb–Yngvason の補題 3.2 と定理 3.4 を参照のこと．

系

$S \colon \Gamma_{\mathrm{all}} \to \mathbb{R}$ がエントロピー関数ならば，各単純系 $\sigma \in \Sigma_{\mathrm{simp}}$ の状態空間 Γ_σ の上で，S はエネルギーに関して狭義単調増加．

単純系の比較可能性

定理

単純系 $\sigma \in \Sigma_{\mathrm{simp}}$ の任意の二つの状態 $X, Y \in \Gamma_\sigma$ に対して，

$$
\begin{aligned}
X \prec Y &\iff Y \in (\Gamma_\sigma^X \text{ の } \Gamma_\sigma \text{ における内部}), \\
X \sim Y &\iff Y \in (\Gamma_\sigma^X \text{ の } \Gamma_\sigma \text{ における境界}), \\
X \succ Y &\iff Y \in (\Gamma_\sigma^X \text{ の } \Gamma_\sigma \text{ における外部}).
\end{aligned}
$$

証明は，Lieb–Yngvason の定理 3.6, 3.7 を参照のこと．

系（単純系の比較可能性）

任意の単純系は，比較可能性を満たす．

熱結合の公理

熱結合に関する設定

熱結合に関する設定

- 単純系全体のなす集合 Σ_{simp} には，結合的かつ可換な演算 $(\sigma, \tau) \mapsto \sigma * \tau$ が定まっている．
  - $\sigma * \tau$ を，σ と τ の**熱結合**という．
  - 「二つの系を透熱壁を隔てて接触させたもの」
- 任意の $t \in \mathbb{R}_{>0}$ と $\sigma,\ \tau \in \Sigma_{\mathrm{simp}}$ に対して，$t\sigma * t\tau = t(\sigma * \tau)$．
- $d_{\sigma*\tau} = d_\sigma + d_\tau$ であり，$X = (U_X, V_X) \in \Gamma_\sigma$ と $Y = (U_Y, V_Y) \in \Gamma_\tau$ に対して，

$$X * Y = (U_X + U_Y, V_X, V_Y) \in \Gamma_{\sigma*\tau}.$$

  逆に，$\Gamma_{\sigma*\tau}$ の点は，すべてこのように書ける．
  - $X * Y$ は，「状態 X の系と状態 Y の系を透熱壁を隔てて接触させて，平衡状態になるまで待ったときの状態」

注意

- 上の記述では，熱結合 $\sigma * \tau$ の仕事座標の順序についてごまかしてある．
- 厳密には，各単純系 $\sigma,\ \tau \in \Sigma_{\mathrm{simp}}$ に対して，$\sigma,\ \tau$ の仕事座標と $\sigma * \tau$ の仕事座標との対応を記述するデータを固定する必要がある．

熱結合の公理

定義（熱平衡）

単純系の状態 X，$Y \in \Gamma_{\mathrm{simp}}$（同じ単純系の状態でなくてもよい）について，

$$X \text{ と } Y \text{ が熱平衡（} X \overset{\mathrm{T}}{\sim} Y \text{ と書く）} \iff X \oplus Y \sim X * Y.$$

熱結合の公理

任意の単純系 σ，$\tau \in \Sigma_{\mathrm{simp}}$ は，次を満たす．

(T1) 任意の $X \in \Gamma_\sigma$ と $Y \in \Gamma_\tau$ に対して，$X \oplus Y \precsim X * Y$．

(T2a) 任意の $Z \in \Gamma_{\sigma*\tau}$ に対して，ある $X \in \Gamma_\sigma$ と $Y \in \Gamma_\tau$ が存在して，$X * Y = Z$ かつ $X \overset{\mathrm{T}}{\sim} Y$．

(T2b) 任意の $t \in \mathbb{R}_{>0}$ と $X \in \Gamma_\sigma$ に対して，$tX \overset{\mathrm{T}}{\sim} X$．

(T3) Γ_{simp} 上の 2 項関係 $\overset{\mathrm{T}}{\sim}$ は，同値関係である（**熱力学第 0 法則**）．

(T4) 任意の $X \in \Gamma_\sigma$ に対して，ある X_0，$X_1 \in \Gamma_\sigma$ が存在して，$X_0 \overset{\mathrm{T}}{\sim} X_1$ かつ $X_0 \prec X \prec X_1$．

複合系の比較可能性を示すための補題を準備する．

次の補題の証明には，公理 (A1)–(A6) だけで十分．

補題

$A^{(0)}$, $A^{(1)}$, $B^{(0)}$, $B^{(1)} \in \Gamma_{\mathrm{all}}$ と $a, b \in (0, 1)$ が，次を満たすとする．

$$A^{(1)} \sim (1-a)B^{(0)} \oplus aB^{(1)},$$
$$B^{(0)} \sim (1-b)A^{(0)} \oplus bA^{(1)}.$$

このとき，任意の $s \in (0, 1)$ に対して，$t = \frac{a}{1-b+ab}s \in (0, 1)$ と置けば，

$$(1-s)A^{(0)} \oplus sA^{(1)} \sim (1-t)A^{(0)} \oplus tB^{(1)}.$$

証明

$$\begin{aligned}A^{(1)} &\sim (1-a)B^{(0)} \oplus aB^{(1)} \\ &\sim (1-a)(1-b)A^{(0)} \oplus (1-a)bA^{(1)} \oplus aB^{(1)}\end{aligned}$$

だから，消約律より

$$A^{(1)} \sim \left(1 - \frac{a}{1-b+ab}\right)A^{(0)} \oplus \frac{a}{1-b+ab}B^{(1)}.$$

よって，

$$\begin{aligned}&(1-s)A^{(0)} \oplus sA^{(1)} \\ &\sim (1-s)A^{(0)} \oplus \left(1 - \frac{a}{1-b+ab}\right)sA^{(0)} \oplus \frac{a}{1-b+ab}sB^{(1)} \\ &\sim \left(1 - \frac{a}{1-b+ab}s\right)A^{(0)} \oplus \frac{a}{1-b+ab}sB^{(1)}.\end{aligned}$$

$\square$

記法

$\langle\!\langle A^{(0)}, A^{(1)} \rangle\!\rangle = \{X \in \Gamma_\sigma \mid A^{(0)} \prec X \prec A^{(1)}\}$.

補題

単純系 $\sigma \in \Sigma_{\mathrm{simp}}$ の状態 $A_i^{(0)}$, $A_i^{(1)} \in \Gamma_\sigma$（$1 \le i \le k$）が，次の条件を満たすとする．

- 任意の i に対して，$A_i^{(0)} \prec A_i^{(1)}$ かつ $A_i^{(0)} \overset{\top}{\sim} A_i^{(1)}$.
- 任意の i に対して，$A_i^{(1)} \in \langle\!\langle A_{i+1}^{(0)}, A_{i+1}^{(1)} \rangle\!\rangle$ かつ $A_{i+1}^{(0)} \in \langle\!\langle A_i^{(0)}, A_i^{(1)} \rangle\!\rangle$.

このとき，

$$\forall X \in \langle\!\langle A_1^{(0)}, A_k^{(1)} \rangle\!\rangle, \quad \exists t \in (0,1), \quad X \sim (1-t)A_1^{(0)} \oplus tA_k^{(1)}.$$

証明

k に関する帰納法で示す．

証明（つづき）

$k=1$ **のとき**：$X \in (\!(A_1^{(0)}, A_1^{(1)})\!)$ が $(1-t)A_1^{(0)} \oplus tA_1^{(1)}$（$\exists t \in (0,1)$）と断熱的同値であることを示したい．

$t \in (0,1)$ を任意にとる．(T2b) より $(1-t)X \overset{\mathrm{T}}{\sim} tX$ だから，

$$X \sim (1-t)X \oplus tX \sim (1-t)X * tX \in \Gamma_{(1-t)\sigma * t\sigma}.$$

一方で，$A_1^{(0)} \overset{\mathrm{T}}{\sim} A_1^{(1)}$ と (T2b), (T3) より $(1-t)A_1^{(0)} \overset{\mathrm{T}}{\sim} tA_1^{(1)}$ だから，

$$(1-t)A_1^{(0)} \oplus tA_1^{(1)} \sim (1-t)A_1^{(0)} * tA_1^{(1)} \in \Gamma_{(1-t)\sigma * t\sigma}.$$

単純系 $(1-t)\sigma * t\sigma$ は比較可能性を満たすから，X と $(1-t)A_1^{(0)} \oplus tA_1^{(1)}$ は比較可能．よって，「エントロピー関数」節の補題と同様にして，

$$\exists t \in (0,1), \quad X \sim (1-t)A_1^{(0)} \oplus tA_1^{(1)}.$$

k **のとき正しいとして，** $k+1$ **のとき**：単純系 σ は比較可能性を満たすから，$(\!(A_1^{(0)}, A_{k+1}^{(1)})\!) = (\!(A_1^{(0)}, A_k^{(1)})\!) \cup (\!(A_{k+1}^{(0)}, A_{k+1}^{(1)})\!)$．$X \in (\!(A_1^{(0)}, A_k^{(1)})\!)$ と $X \in (\!(A_{k+1}^{(0)}, A_{k+1}^{(1)})\!)$ のそれぞれに対して主張が成り立つことが，帰納法の仮定と直前の補題から従う． □

複合系の比較可能性（1 種類の単純系の直和について）

定理

任意の単純系 $\sigma \in \Sigma_{\mathrm{simp}}$ と $t_1, \ldots, t_n \in \mathbb{R}_{>0}$ について，$t_1\sigma \oplus \cdots \oplus t_n\sigma$ は比較可能性を満たす．

証明

一般性を失わず，$t_1 + \cdots + t_n = 1$ であると仮定する．$X_1, \ldots, X_n, Y_1, \ldots, Y_n \in \Gamma_\sigma$ として，$t_1X_1 \oplus \cdots \oplus t_nX_n$ と $t_1Y_1 \oplus \cdots \oplus t_nY_n$ が比較可能であることを示す．

(T4) より，$(A^{(0)}, A^{(1)}) \in \Gamma_\sigma \times \Gamma_\sigma$ が $A^{(0)} \prec A^{(1)}$ かつ $A^{(0)} \overset{\top}{\sim} A^{(1)}$ を満たす組全体を動くとき，

$$(\!(A^{(0)}, A^{(1)})\!) = \{X \in \Gamma_\sigma \mid A^{(0)} \prec X \prec A^{(1)}\}$$

の全体は Γ_σ を被覆する．各 $(\!(A^{(0)}, A^{(1)})\!)$ は Γ_σ の開集合であり（「単純系の比較可能性」節の定理），凸包 $\Delta = \mathrm{co}\{X_1, \ldots, X_n, Y_1, \ldots, Y_n\}$ は Γ_σ のコンパクト集合だから，

$$\exists\,(A_i^{(0)}, A_i^{(1)}) \text{ for } 1 \le i \le k, \quad \Delta \subseteq \bigcup_{i=1}^{k} (\!(A_i^{(0)}, A_i^{(1)})\!).$$

複合系の比較可能性（1 種類の単純系の直和について）

証明

$$\exists\,(A_i^{(0)}, A_i^{(1)}) \text{ for } 1 \le i \le k, \quad \varDelta \subseteq \bigcup_{i=1}^{k} (\!(A_i^{(0)}, A_i^{(1)})\!).$$

さらに，適当に番号を付け替えたり削除したりすることで，

$$\forall\, i, \quad A_i^{(1)} \in (\!(A_{i+1}^{(0)}, A_{i+1}^{(1)})\!) \quad \text{かつ} \quad A_{i+1}^{(0)} \in (\!(A_i^{(0)}, A_i^{(1)})\!)$$

としてよい（$\varDelta$ の連結性を使う）．このとき，単純系 σ が比較可能性を満たすことより $\bigcup_{i=1}^{k} (\!(A_i^{(0)}, A_i^{(1)})\!) = (\!(A_1^{(0)}, A_k^{(1)})\!)$ であり，補題より

$$\forall\, X \in (\!(A_1^{(0)}, A_k^{(1)})\!), \quad \exists\, t \in (0,1), \quad X \sim (1-t)A_1^{(0)} \oplus tA_k^{(1)}.$$

特に，$X = X_1, \ldots, X_n, Y_1, \ldots, Y_n$ に対してこれが正しい．よって，

$$\exists\, u \in (0,1), \quad t_1X_1 \oplus \cdots \oplus t_nX_n \sim (1-u)A_1^{(0)} \oplus uA_k^{(1)},$$
$$\exists\, v \in (0,1), \quad t_1Y_1 \oplus \cdots \oplus t_nY_n \sim (1-v)A_1^{(0)} \oplus vA_k^{(1)}$$

となるから，「エントロピー関数」節の補題より，これらは比較可能． □

準備

複合系の比較可能性を一般の場合に証明するために，次の概念を導入する．

定義（キャリブレータ）

$A^{(0)}, A^{(1)} \in \Gamma_\sigma$ と $B^{(0)}, B^{(1)} \in \Gamma_\tau$ が

$$A^{(0)} \prec A^{(1)}, \quad B^{(0)} \prec B^{(1)}, \quad A^{(0)} \oplus B^{(1)} \sim A^{(1)} \oplus B^{(0)}$$

を満たすとき，$(A^{(0)}, A^{(1)}; B^{(0)}, B^{(1)})$ を系 σ と τ の間のキャリブレータという．

次の補題の証明は，Lieb–Yngvason の定理 4.7 を参照のこと．

補題（キャリブレータの存在）

状態空間が空でない任意の二つの系 $\sigma, \tau \in \Sigma_{\mathrm{all}}$ に対して，その間のキャリブレータが存在する．

複合系の比較可能性（一般の場合）

定理（複合系の比較可能性）

任意の系は，比較可能性を満たす．

すでに示したように，比較可能性はエントロピー関数の存在を導くから，次の系を得る．

系

エントロピー関数 $S\colon \Gamma_{\mathrm{all}} \to \mathbb{R}$ が存在する．

証明

任意の系 $\sigma \in \Sigma_{\mathrm{all}}$ に対して次が成り立つことを，σ に関する帰納法で示す．
「任意の $t_1, \ldots, t_n \in \mathbb{R}_{>0}$ に対して，$t_1\sigma \oplus \cdots \oplus t_n\sigma$ が比較可能性を満たす．」
一般性を失わず，$t_1 + \cdots + t_n = 1$ であると仮定する．

単純系 σ に対して正しいこと：先ほど示した定理にほかならない．

系 σ, τ に対して正しいとして，$\sigma \oplus \tau$ に対して正しいこと：状態空間 Γ_σ または Γ_τ が空である場合には明らかだから，そうでないとする．このとき，σ と τ の間のキャリブレータ $(A^{(0)}, A^{(1)}; B^{(0)}, B^{(1)})$ がとれる．
$X \in \Gamma_\sigma$，$Y \in \Gamma_\tau$ とすると，帰納法の仮定と「エントロピー関数」節の補題より，

$$\exists s \in \mathbb{R}, \quad X \sim (1-s)A^{(0)} \oplus sA^{(1)},$$
$$\exists t \in \mathbb{R}, \quad Y \sim (1-t)B^{(0)} \oplus tB^{(1)}.$$

複合系の比較可能性（一般の場合）

証明（つづき）

すると，

$$
\begin{aligned}
X \oplus Y &\sim (1-s)A^{(0)} \oplus sA^{(1)} \oplus (1-t)B^{(0)} \oplus tB^{(1)} \\
&\sim (1-\tfrac{s+t}{2})A^{(0)} \oplus \tfrac{-s+t}{2}A^{(0)} \oplus \tfrac{s+t}{2}A^{(1)} \oplus \tfrac{s-t}{2}A^{(1)} \\
&\qquad \oplus (1-\tfrac{s+t}{2})B^{(0)} \oplus \tfrac{s-t}{2}B^{(0)} \oplus \tfrac{s+t}{2}B^{(1)} \oplus \tfrac{-s+t}{2}B^{(1)} \\
&\sim (1-\tfrac{s+t}{2})A^{(0)} \oplus \tfrac{-s+t}{2}A^{(0)} \oplus \tfrac{s+t}{2}A^{(1)} \oplus \tfrac{s-t}{2}A^{(0)} \\
&\qquad \oplus (1-\tfrac{s+t}{2})B^{(0)} \oplus \tfrac{s-t}{2}B^{(1)} \oplus \tfrac{s+t}{2}B^{(1)} \oplus \tfrac{-s+t}{2}B^{(1)} \\
&\sim (1-\tfrac{s+t}{2})(A^{(0)} \oplus B^{(0)}) \oplus \tfrac{s+t}{2}(A^{(1)} \oplus B^{(1)}).
\end{aligned}
$$

任意の $X \in \Gamma_\sigma$ と $Y \in \Gamma_\tau$ に対してこのように書けるから，系 $t_1(\sigma \oplus \tau) \oplus \cdots \oplus t_n(\sigma \oplus \tau)$（$t_1, \ldots, t_n \in \mathbb{R}_{>0}$，$\sum_{i=1}^n t_i = 1$）の任意の状態 Z に対して，

$$
\exists u \in \mathbb{R}, \quad Z \sim (1-u)(A^{(0)} \oplus B^{(0)}) \oplus u(A^{(1)} \oplus B^{(1)}).
$$

よって，$t_1(\sigma \oplus \tau) \oplus \cdots \oplus t_n(\sigma \oplus \tau)$ は比較可能性を満たす（「エントロピー関数」節の補題を用いた）． $\square$

参考文献

参考文献

[1] E. H. Lieb, J. Yngvason, "The physics and mathematics of the second law of thermodynamics", *Physics Reports* **310**.1 (1999), pp. 1–96.

[2] 清水明，『熱力学の基礎 I・II』，第 2 版，東京大学出版会，2021.

[3] 田崎晴明，『熱力学』，培風館，2000.