

マクロ不可逆的な熱移動時にあらわれるきれいな不等式について #1

A hot & cool inequality which appears on macro-irreversible heat transfer

2017.09.26

尾立貴志 古市茂*2 堀部安一 細矢治夫 飯高茂 中川幸一*7 中川義章 中村滋
落海望*9 岡本清美*10 大塚秀幸*11 大関清太 須鎗弘樹*13 尾立貴志

Takashi Aurues, Shigeru Furuichi*2, Yasuichi Horibe, Haruo Hosoya, Shigeru Iitaka,
Kouichi Nakagawa*7, Yoshiaki Nakagawa, Shigeru Nakamura, Nozomu Ochiumi*9,
Kiyomi Okamoto*10, Hideyuki Otsuka*11, Kiyota Ozeki, Hiroki Suyari*13, Takashi Aurues

*2 : 日本大学文理学部情報科学科 *7 : 埼玉大学大学院理工学研究科 *9 : 湘南工科大学工学部
*10 : 芝浦工業大学工学部 *11 : 文教大学付属高等学校 *13 : 千葉大学大学院融合科学研究科

Abstract

Mixing two masses of water at different temperatures to discuss thermal energy transfer is very basic demonstration for junior high school students. Applying elementary concept of entropy in thermodynamics to the mixing hot and cold water experiment derives the following inequality.

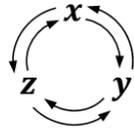
$$x > y > z > 0$$
$$x^z y^x z^y > x^y y^z z^x$$

It seems that physicists saw this inequality first in the middle of the nineteenth century, that is, after Rudolf Clausius made a presentation about the second law of thermodynamics and entropy (1854~1865). However, details are unknown.

Aurues shows how to derive the inequality physically, with some mathematical extension and proof by co-authors.

はじめに Introduction

筆者のひとり（尾立）は、「原子核物理とフィボナッチ #2」の発表で用いる会場配布資料の準備中に、次の不等式を得ました。

$$x > y > z > 0$$
$$x^z y^x z^y > x^y y^z z^x$$


この不等式は、「水と湯を混ぜる」という中学理科の定番実験に、熱力学のごく初歩的考察を加えながら、高校の数学 III レベルの計算を行うことで導き出されました。何の特別な工夫を加え

#1 2017.08.25 日本フィボナッチ協会 第15回研究集会（協賛：東京理科大学理数教育研究センター）

本稿 <http://www.zg.em-net.ne.jp/~aurues/triage/room1/Inequality20170825.pdf> [Link](#)

会場配布資料 <http://www.zg.em-net.ne.jp/~aurues/triage/room1/MagicNumbers20170825.pdf> [Link](#)

#2 <http://www.zg.em-net.ne.jp/~aurues/triage/room1/MagicNumbers20170926.pdf> [Link](#)

する必要もないので、高卒レベルなら誰でも簡単に導くことができます。不等式の導出過程そのものが、物理学的な証明になっています。

この不等式は、見た目がとても美しいので、「これはきっと有名な不等式に違いない。不等式の拡張や数学的にエレガントな証明は、数学者に頼ればすぐに片付くだろう」と思った尾立は、数学的証明を付けないまま配付資料の仕上げを急ぐことにしました。

しかし、「相談を受けた数学者らは誰もこの不等式を見たことがない」ということが、次第に明らかとなり、そうであるならば、この不等式の導出過程や証明などをまとめ、記録に残すのが良いであろうということになりました。

この不等式の初出など詳細は不明ですが、遅くとも、クラウジウスが熱力学第2法則やエントロピーについての発表を行った19世紀中旬以降には、エントロピー計算を行う物理学者や化学者によって気づかれていたのではないかと推測されます。熱力学第2法則という強力な物理法則に由来する不等式なので、将来、世界理解に役立つことになるかもしれません。

数学的には、指数・対数計算を用いた試行錯誤で（物理学的な意味は問わないで、単に、数式の対称性や巡回性の美しさを追求することのみで）この不等式を得ることが可能であり、16世紀末から始まる指数・対数の発展過程のどこかで得られていた可能性も無いわけではありませんが、史料的調査は今後の課題として残ります。

現代では、不等式に魅了された数学者が集まるインターネットのサイトに、証明問題として投稿された記録があります。

なお、この報告書は、研究集会の番外編のようなものですから、「[高校3年生ならば独力で不等式の導出を再現できるように](#)」丁寧に説明したいと思います^{#3}。

内容目次 Contents :

1. 中学理科の実験 Mixing hot and cold water
2. 中学理科と同じような実験を気体で行う Contacting a hot air balloon with a cold air balloon
3. クラウジウスによるエントロピー変化の発見 Entropy change (ΔS) found by Rudolf Clausius
4. 中学理科の実験でエントロピー変化を計算する Calculation of entropy change for mixing water at two different temperatures
5. エレガントな数学的証明を求めて Mathematical extension and proof

^{#3} この不等式の評価は、ポケモン GO のレイド・バトルのような協同作業となりました。そのため、様々な形で参加した研究者等の連名としました。しかし、物理学的な説明や編集の責任は尾立にあります。

1. 中学理科の実験 Mixing hot and cold water

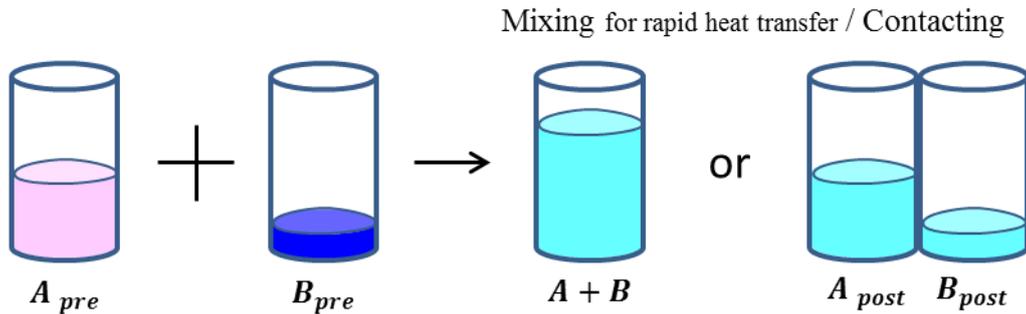


Fig.1.1 Mixing (Contacting of) hot and cold water

Table 1 Mixing (Contacting of) hot and cold water

Specific heat capacity : 1 cal/(g·°C)	A_{pre}	B_{pre}	$A + B$	A_{post}	B_{post}
Weight (g)	200	100	300	200	100
Temperature (°C)	40	10	30	30	30
Heat energy (cal) (zero calorie at 0°C)	200×40 = 8000	100×10 = 1000	300×30 = 9000	200×30 = 6000	100×30 = 3000
Heat transfer (cal)				$pre - 2000$	$pre + 2000$
Conservation of energy		9000	9000		9000

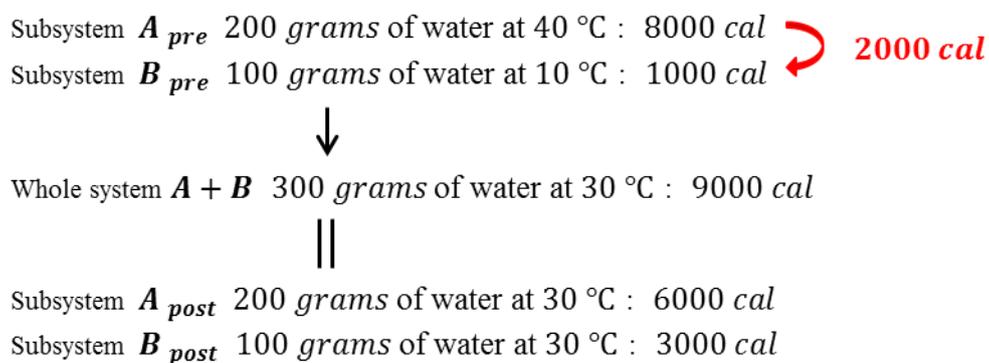


Fig.1.2 Mixing (Contacting of) hot and cold water

Fig.1.1 は、中学理科でよく行われる実験です。Table 1 は温度などの一例です。表よりも Fig.1.2 の方がわかりやすいかもしれません。異なる温度の水の接触では熱移動に時間を要します。その間に実験系の熱が外部環境に逃げてしまうので、通常は混合することにより熱移動を素早く行います。

物質は、固体でも液体でも気体と同じように、暖められたり冷やされたりして温度が変化すれ

ば、物体の圧力・体積・質量密度・比熱が変化します^{#4}。中学理科のレベルでは、このような変化を扱いませんが、今後、エントロピーというものを導入するために、温度とは何か、熱とは何かといったことを少し詳しく見ておきます（高校レベル）。

「温度 T 」は、物体を構成する原子や分子など粒子同士^{#5}の運動や衝突の激しさ、また放射される熱線（電磁波）の強さを比較するための物差しです（示強性変数と呼ぶことがあります）。同じ温度の物体を合わせれば、質量や体積は増えますが、温度は変わりません。

「熱 Q 」はエネルギーの一種であり、物体を構成する粒子集団が持つ運動エネルギーや電磁エネルギーのうち、「向きや大きさがバラバラなもの」をまとめて表したものです。バラバラで役立つのが難しい雑多なエネルギーの寄せ集めが熱です（熱エネルギー、熱量とも言います）。同じ温度の物体を合わせたとき、全体の熱エネルギーは合体前の熱量を合計したのになります（エネルギー保存則）。しかし、温度は変わりません。

「圧力 P 」も、温度と同じように、物体を構成する粒子同士の運動や衝突の激しさなどの強さを比較するための物差しです。同じ温度・圧力の物体を二つ合わせると、熱エネルギーは合計したものになりますが、二つの物体の体積を保つのであれば、温度も圧力も変化しません。

温度と圧力が似ていて解かりにくいので、「温度 T と圧力 P の違い」をもう少し詳しく見ておきます。あとで、エントロピーとは何かを考えると、役に立ちます。

高校で教わる理想気体の状態方程式 $PV = RnT$ は、左辺も、右辺も、エネルギーの物理次元 $[ML^2T^{-2}]$ を持っています（注意：物理次元の T は時間であり、状態方程式の T は温度です。状態方程式の V ：体積、 R ：比例定数、 n ：モル数です）。状態方程式が示すエネルギーは、理想気体の圧力や体積に影響するエネルギーなので、理想気体が持つ熱量（熱エネルギー） Q であると考えてよいでしょう。熱エネルギーを持っていない理想気体は、圧力も体積も、そして絶対温度も「0」になってしまうことをこの状態方程式は示しています。絶対温度 = 0° で、理想気体分子の持つ熱エネルギーの大きさも「0」になるように、状態方程式は作られているというだけのことです。あくまで架空の物質である理想気体での話なので、実気体の極限的な状態についての考察には使えません。

比例定数 R は数値や物理単位を調整するためのものですから、ここでは外してしまい、理想気体の状態方程式を $PV = nT = Q$ と単純化してみます。意味を考えるための単純化です。

そして、式を $T = Q/n$ と変形すると、「温度 T 」は、「物体を構成する粒子 1 個当たりの平

^{#4} 「物質」は材質であり、「物体」は大きさや形で掌握できるものです。氷、水、水蒸気は、「物質としての水」の固体、液体、気体、つまり物体です。しかし厳格な区分は不可能であり、慣用に従って使い分けています。

^{#5} 「粒子」という言葉で「硬いツブツブ」をイメージしても、ここでは問題ありません。物質を分解し、陽子や電子くらいの小ささになると、粒子としての性質と波としての性質を共に示すようになります。（電子のように飛び飛びのエネルギーを持つために）量子と呼ばれるようなものは「何らかの場が振動して一定のエネルギーを保っている」ために粒子としての性質を示しているのであり、量子の本質は波であるという考え方もあります。粒子とは一塊として移動する特殊な波動エネルギー体であると解釈しておけばよいでしょう。

均的な熱エネルギー」を意味しているらしい、ということがわかります。

また、式を $P = Q/V$ と変形すれば、「圧力 P 」は、「物体（粒子全体）が持つ熱エネルギーの空間的な密度」を意味しているらしい、ということがわかります。

解釈の参考 温度、圧力、体積はすべて熱エネルギーの指標です

$T = Q/n$: 温度 T は、粒子 1 個当たりの平均的な熱エネルギーを反映しているらしい。

$P = Q/V$: 圧力 P は、物体が持つ熱エネルギーの空間的な密度を反映しているらしい。

以上は、理想気体を極端に単純化して考えたわけですが、現実の気体だけでなく、液体や固体でも、似たようなことが言えます。

さて、話を戻します。物体に熱を加えて暖めると粒子の運動が激しくなり、衝突による粒子同士の反発が強くなり、圧力が大きくなります。その結果、物体の体積は増大します。

理科の実験でよく使われる赤液棒状温度計（いわゆるアルコール温度計）は、熱の流入による物体の体積増加を目盛で読み取れるような構造にしたものです（赤く着色したエタノールやトルエンなどの有機化合物を使っています）。

水も温度変化に伴い体積が変化しますが、水の熱膨張率はエタノールやトルエンの約 $1/3$ であり、中学理科のレベルでは、そのような変化は無視できるほど小さいと仮定します。

比熱（単位質量の物質の温度を 1 単位上げるのに必要な熱エネルギーのこと）と呼ばれるものも物質の温度によって値が変化しますが、中学理科のレベルでは、これも一定であると仮定します。

例えば水の比熱を、1 気圧下では $0^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲で常に $1 \text{ cal}/(\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C})$ であると仮定します。元の水の温度が何度であっても、1 カロリーの熱エネルギーを加えれば、1 グラムの水の温度が 1°C 上がるという意味です。そこで、 $200 \text{ g } 40^{\circ}\text{C}$ の水は、 $200 \text{ g } 0^{\circ}\text{C}$ の水と比べて、 $1 \times 200 \times (40 - 0) = 8000 \text{ cal}$ だけ多くの熱エネルギーを持っていると計算します。

このように単純化すると、異なる温度の水を混ぜる実験は、エネルギーの保存性を目で確認できる良い実験となります。Table 1 では、 0°C を基準にして熱エネルギーの大きさを計算しています。

中学理科のレベルでは、主に液体を使って、温度変化に伴う体積の変化、圧力の変化、比熱の変化などは無視できるほど小さいという仮定の下で物質の状態変化を学習します。

さて、次の気体の話を省略してクラウジウスのエントロピーを導入することも可能です。なぜならば、エントロピーは「温度 T と熱量 Q 」で決まるからであり、また液体を使おうが、気体を使おうが、エントロピーの導入はクラウジウスの努力によって得られた発見に依らざるをえず、その部分は天下りの説明になるからです。

2. 中学理科と同じような実験を気体で行う Contacting a hot air balloon with a cold air balloon

気体において熱移動が起こったときの変化について説明する目的は、「物質世界に起こる多種多様な変化を担っているどのようなエネルギーも、最終的には熱エネルギーに変わっていく」ということを理解していただくことです。

銀河の形成と消滅、台風の発生と消滅、生命の誕生と死、文明の出現と滅亡などは、物質世界で自発的に進んでいる現象です。こうした自然現象でみられるものは、光エネルギーや電気エネルギー、運動エネルギー、位置エネルギー（ポテンシャルエネルギー）といった様々な種類のエネルギーが、最終的には熱エネルギーに変化していく過程において出現している一時的な構造です。

ここでは気体を使って、「仕事エネルギーが熱エネルギーに変わっていく」様子を説明しますが、気体を使った実験を説明する前に、「仕事とは何か、熱とは何か」について先に説明しておきます。

傾きのない道路に大きな岩があり、男が岩を押して動かしているとします (Fig.2.1.1)。岩と路面の間には摩擦があり、岩の進行と反対向きに抵抗が生じているので、男が押す力を緩めると岩は減速して停止してしまいます。そこで、男は力を入れ、押し続けることによって、岩を動かし続けることができます。

こういう昔ながらの「ちから仕事」を、物理学では「**仕事 W** 」と呼んでおり、仕事の大きさを **力×移動距離** で評価しています。**力×移動距離** はエネルギーの物理単位を持っており、仕事エネルギーと呼ぶこともあります。これから仕事をする能力としてのエネルギーではなく、「今、仕事をしている、仕事として使われているエネルギー、あるいは仕事に使われたエネルギー」のことであると理解しておいて良いと思われます。仕事エネルギーは、電気エネルギーや熱エネルギーのように、蓄えるということとはできません。 #6

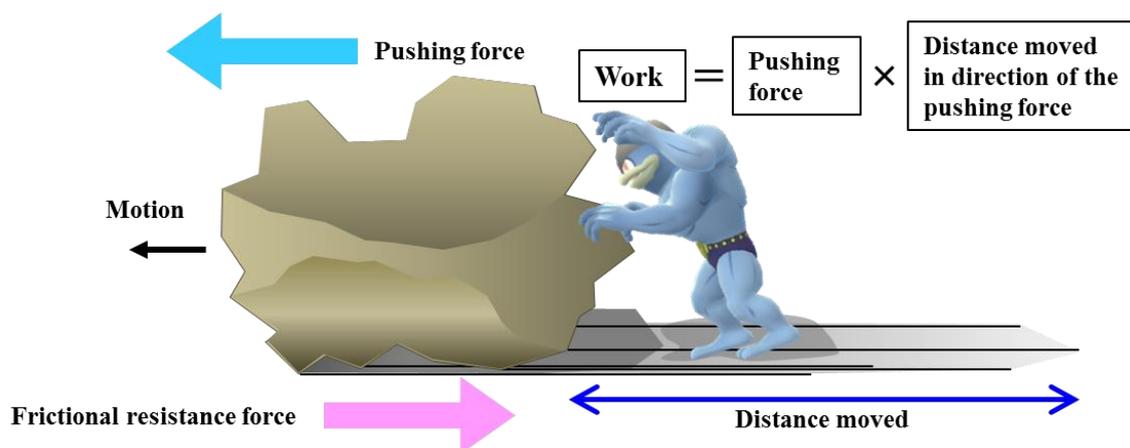


Fig.2.1.1 Work

#6 「仕事が溜まる」とは、仕事としてやるべき課題が溜まるという意味であり、「蓄電」や「蓄熱」に相当する意味ではありません。

直感的に理解できることですが、10 kg の岩より 20 kg の岩を動かす方が大きな力を必要とします。20 kg の岩を 30 m 動かすときは、10 kg の岩を 10 m 動かすときの 6 倍のエネルギーを消費します。そして、男が岩に投入した仕事エネルギー W は、すべて岩と道路の間で摩擦熱（熱エネルギー Q ）に変わり、岩の下面や通り過ぎた道路面は熱くなります。

このことから、仕事と熱の違いを原子レベルの大きさに描くと Fig.2.1.2 のようになります。仕事は、物体移動（図の movement）の向きや大きさがそろっていますが、熱では、向きや大きさがバラバラです。向きのそろった運動エネルギーが仕事であり、仕事は役に立ちますが、熱は運動の向きがバラバラで、役に立ちません。生物社会でも、組織力を発揮できない「烏合の衆」は大きな仕事を成し遂げることができません (Fig.2.1.3)。レベルは異なりますが、全く同じ物理的意味を持っています。粒子 1 個 1 個の動きで見ると、熱も「小さな仕事」の集まりです。しかし、向きや大きさがバラバラなので「大きな仕事」はできない状態にあると言えます。

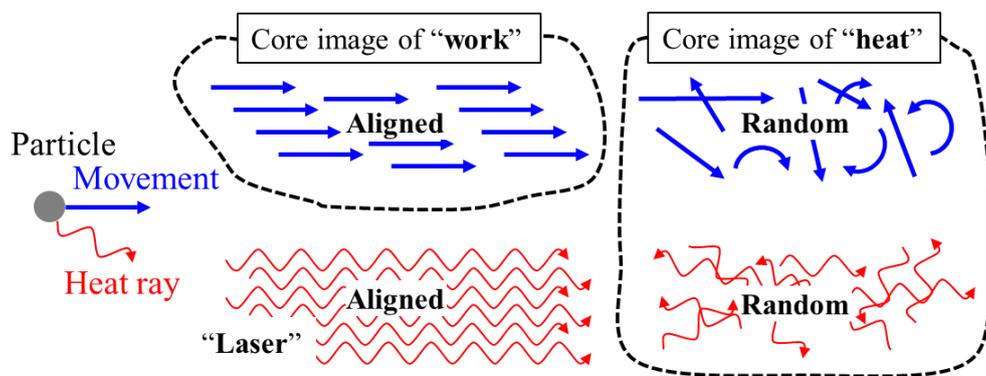


Fig.2.1.2 Difference between work and heat

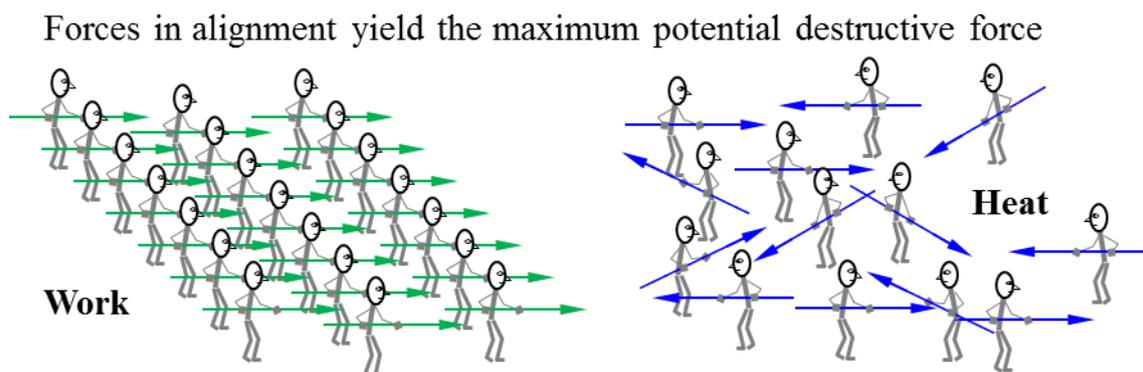


Fig.2.1.3 Work is useful, but heat is useless

また、原子などの粒子は動きの激しさに応じて電磁波（熱線；heat ray）を放射しています。熱線は向きや大きさがバラバラです。粒子の向きや大きさがバラバラの運動エネルギーと、向きや周波数などがバラバラの熱線が持つ電磁エネルギーをまとめて熱エネルギーとしています。電磁エネルギーは運動エネルギーの大きさと相関するので図示を省略することが多いです。

なお、電磁波の向きや周波数などをそろえたものがレーザー（Laser）です。レーザーを仕事エネルギーとは呼びませんが、電磁波もそろえると役に立つところが仕事と似ています。

「仕事は役に立ちますが、熱は役に立ちません」と言われると、「熱だって寒いときに体を温めたり、鉄を溶かして加工できるようにしたり、役に立っているではないか」と考えるのが普通です。しかし、そのようなときに役立っているのは熱ではなく、実際には仕事なのだと説明しておきます。

Fig.2.1.4 は粒子の移動と熱線を併せて図示したものです。「飛んでいる石」を構成している粒子の運動を2種に分けて示しています。ひとつは、全粒子に共通である「同じ向きに同じ速さで飛ぶ」という運動です。この運動エネルギーが石の持っている仕事エネルギーです。石の動きを止めようとする空気の摩擦力に対抗して仕事をしています。もうひとつは、石が持っている熱を構成するバラバラな向きと大きさの運動です。このバラバラな運動エネルギーと熱線の電磁エネルギーを合わせたものが石の熱エネルギーです。

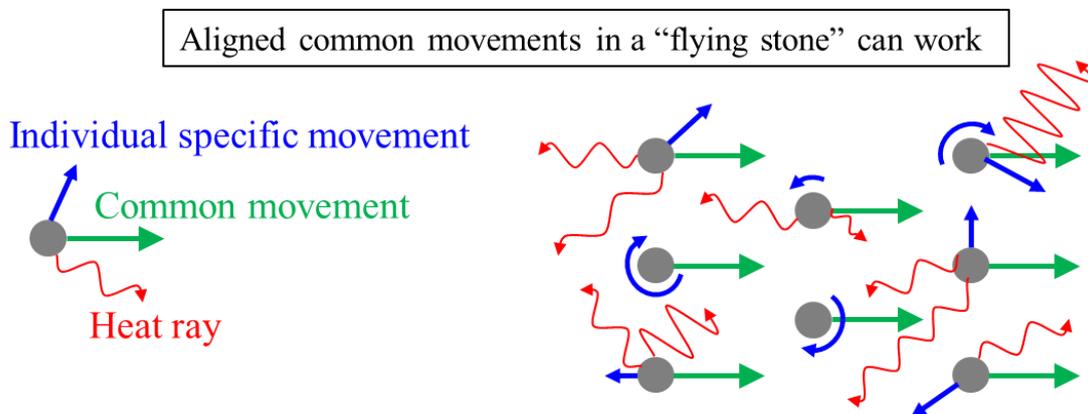


Fig.2.1.4 A flying stone has aligned kinetic energy (work) and thermal energy (heat)

Fig.2.1.5 は、「熱エネルギーは役に立たないが、熱転移 ΔQ は役に立つ」ということを図示しています。

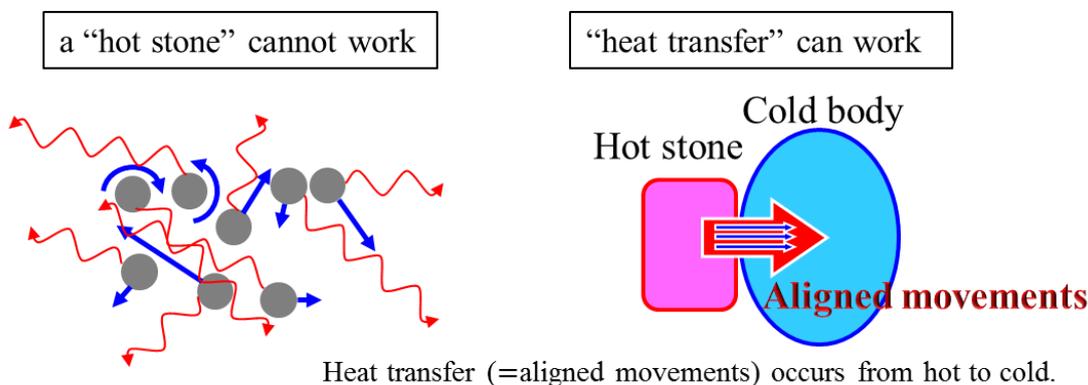


Fig.2.1.5 Difference between work and heat

高温の物体が低温の物体に接すると、高温側から低温側に向かう熱の移動が始まります。温度差で出現するこのような熱転移では粒子の運動の向きがそろって、つまり仕事エネルギーに転じると考えることができます（向きがそろった理由は、量子力学でないと説明できないと思われます）。「熱転移は熱エネルギーではなく、仕事エネルギーなので役に立つ」のです。

高温の物体は大きな熱エネルギーを持っていますが、それ自身では何の役にも立ちません。低温の物体と接したときだけ、熱エネルギーの一部が仕事エネルギーに転じ、役に立つことができます。熱エネルギーのまま（等温のまま）では何の役にも立たないのです。

Fig.2.1.6 は、高温の物体（水）と低温の物体（水）との接触面で、熱エネルギーが仕事エネルギーに転じる様子を描いています。図では、粒子の運動を波であると考えています。高温側では大きくバラバラに波打っています。低温側では小さくバラバラに波打っています。バラバラの波は熱エネルギーを表しています。

この図では、水面の高さは高温側も低温側も同じ（等圧）であるとして描いています。高温物体と低温物体の接触により断熱性の境界が無くなると、高温側の大きな波が低温側に漏れ出てきます。水面の高さは同じなので水そのものが勢いよく流れ込んでくるわけではありません。この高温側から低温側に向かう波の移動は、同じ向きの動きなので熱エネルギーではなく仕事エネルギーです。

Fig.2.1.6 は、等圧で、温度差がある場合を描いていますが、Fig.2.1.9 は、等温で、圧力差がある場合を描いています。したがって、高温・高圧と低温・低圧の場合に起こることは、ふたつの絵を重ね合わせた様子を思い描けばよいでしょう。

熱転移は、仕事なのでいろいろな作用を及ぼします。熱いものに触れてできる火傷（やけど）と冷たい物に触れてできる凍傷は、どちらも同じような皮膚や皮下組織の破壊状態に陥ります。いずれも熱転移という共通の原因による物理的破壊なので、受けるダメージが似ていて当然なのです。

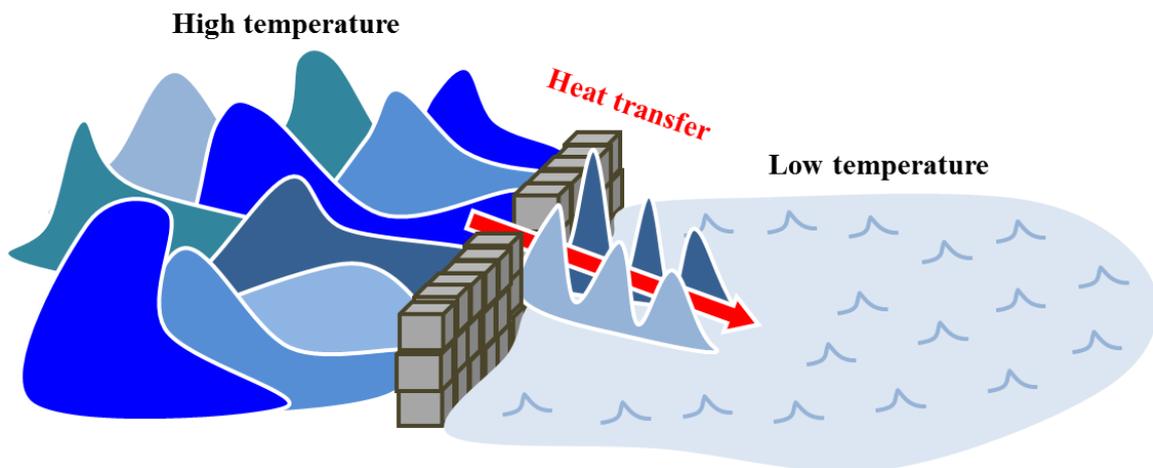
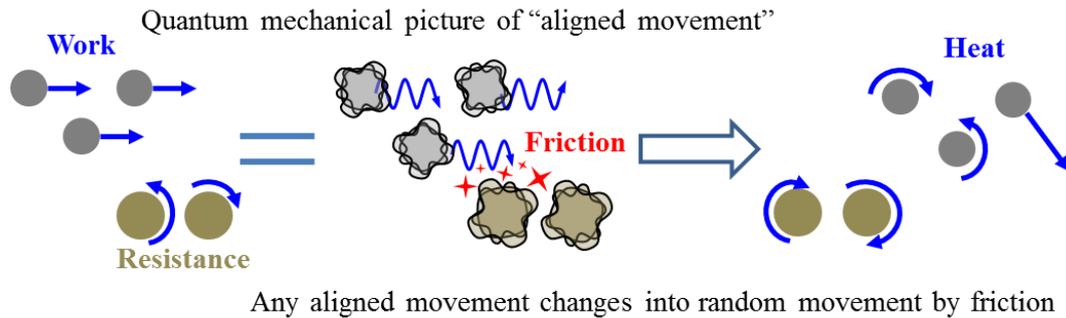


Fig.2.1.6 Heat transfer is not heat but work

Fig.2.1.7 は、粒子の真っ直ぐな運動として描かれる運動も、量子力学的に見れば波のような運動であり、したがって（他の物体との距離が離れていて直接摩擦していないように見えても）外部との摩擦を避けることはできず、向きや大きさがバラバラな運動、つまり熱に変化していくことを図示しています（まったく摩擦のない真空中を等速直線運動している物体が、その内部摩擦のために仕事エネルギーが熱エネルギーに変わるという話ではありません）。



Any aligned movement changes into random movement by friction

Fig.2.1.7 All work change to heat by friction

Fig.2.1.8 は、高温の鉄棒と低温の鉄棒を接触させたときに起こる熱転移の様子を示しています。熱線や回転運動などは省略しています。

向きがバラバラの粒子運動（熱）が、そのまま高温部から低温部に拡がっていくイメージ（左側の図）よりも、温度差ができた場所で熱転移という仕事エネルギーが生じ。エネルギーが移動して温度が平均化していくイメージ（右側の図）の方が、理にかなっていると考えられます。

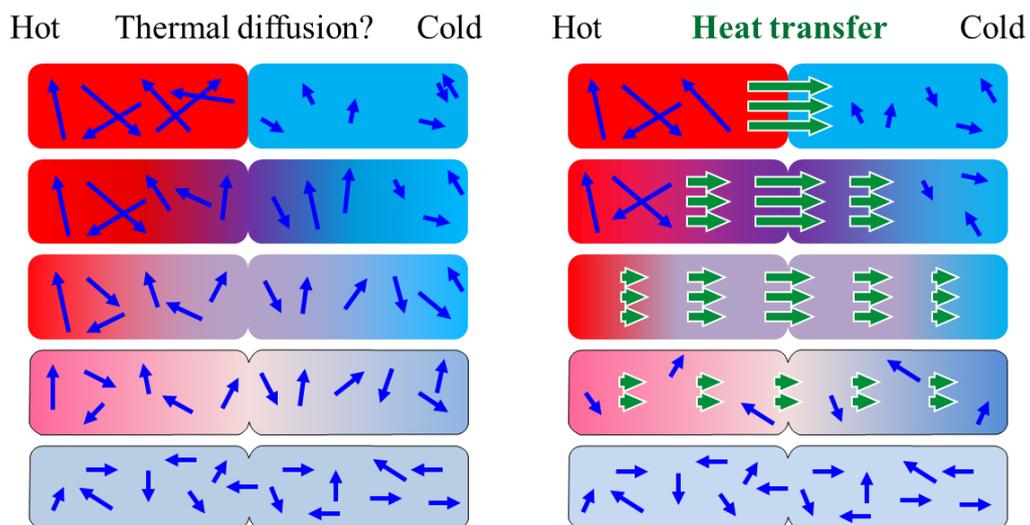


Fig.2.1.8 Heat transfer from hot to cold iron bar

高温部と低温部の接触面は、最初に最大の温度差があり、接触により低温側に向かう大きなエネルギーの移動が起こります。熱転移の始まりです。エネルギー移動の向きはそろっており、こ

れは仕事エネルギーです。熱した鉄板に水を掛けると、水が弾け飛んだり、鉄板がひび割れたりすることがありますが、こうした変化は肉眼的に確認できる「仕事」です。

熱転移が進むにしたがって、接触面以外の広い範囲で温度差が生じるようになります。温度差の生じた部分では高温から低温に向かうエネルギーの移動（熱転移＝仕事）が起こります。あらゆる熱転移は摩擦によって熱エネルギーに変わり、鉄棒内の温度分布が平均化していきます。

以上、仕事と熱の違いを説明してきました。

温度と同じようなことが圧力についても言えます。高い圧力そのものは役に立ちません。圧力は、「物体（を構成する粒子全体）が持つ熱エネルギーの空間的な密度」を反映しています。粒子があらゆる向きに、つまりバラバラな向きにぶつかってくるのが圧力です。しかし、高圧の物体（流体）と低圧の物体（流体）が接することにより、高圧側から低圧側に向かう多数の粒子の移動が起こると、熱エネルギーが仕事エネルギーに転じて役に立ちます。

Fig.2.1.9 は、高圧の物体（水）と低圧の物体（水）との接触面で、熱エネルギーが仕事エネルギーに転じる様子を描いています。温度は同じである（波の高さは同じである）と仮定し、水面の高さで圧力の高さを示しています。高圧側から低圧側に水が噴き出てきます。「熱転移は熱ではなく、仕事である」と言われてもピンとこないでしょうが、圧力差によって生じる水流が仕事であるということは、この水流を利用するのが水力発電所なので、とても理解しやすいと思われます。温度差で生じる熱の移動も、圧力差で生じる物体の流れも、本質的には「熱転移 ΔQ 」という仕事です。Fig.2.1.6 と Fig.2.1.9 において、温度と圧力を別々に描きましたが、通常は、高温・高圧が同時に起こります。

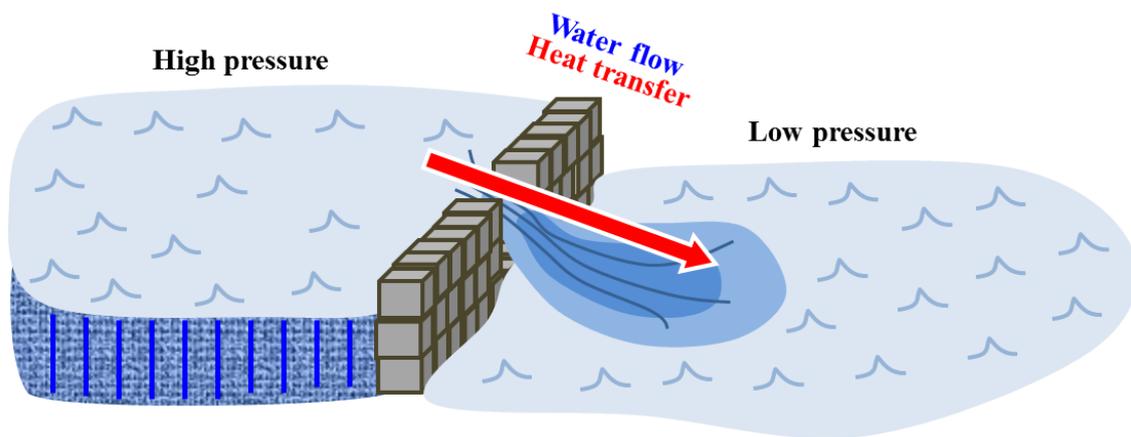


Fig.2.1.9 Flow is work

温度も圧力も、ともに熱エネルギーに関する指標です。しかし温度に比べて圧力の方が、仕事という言葉との親和性が高いように感じられます。

それは、圧力の場合、例えば「爆発でブッ飛ぶ」といったように、圧力を受けた物体のマクロな運動という形で日常的に確認しやすいからです。温度の場合は、接触面など温度差のあるとこ

ろで、繰り返す、繰り返す、ミクロの小さなジャブを打ち続けるような形の顕微鏡的な仕事になるため、肉眼的には確認し難く、圧力と比べると仕事との親和性が悪くなるのだろうと考えられます。この親和性の悪さは、仕事の大きさを「力×移動距離」で評価することから来ています。温度差のあるところでは目に見えない小さな「力×移動距離」が無数に存在していると考えようによいでしょう。小さく移動するとすぐに仕事エネルギーが熱エネルギーに変わり、ジャブで揺らした粒子が戻ってくるので肉眼的な物体の移動は起こらないのです。

「仕事と熱の違い」は、後でエントロピーとは何かを理解するときに役立ちます。

では、気体を使って中学理科と同じような実験をやってみましょう。

Fig.2.2.1 は実験の準備を示しています。同じ温度・同じ量の空気を入れた風船2個(A と B) を断熱的で変形しない筒の中に入れます。はじめ、2 個の風船は等温・等圧であり、両者の間には断熱性の仕切りが固定されているものとします。このあと、風船 A を加熱すると、熱エネルギーの増大により風船 A の空気は高温・高圧になります。風船 B は変化していないので、風船 A と比べると、低温・低圧の状態が維持されます。

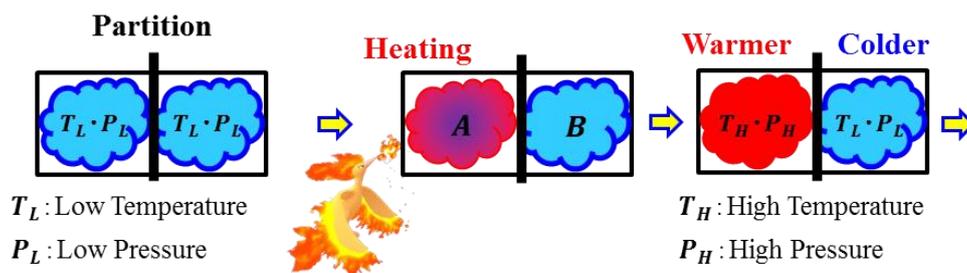


Fig.2.2.1 Preparing hot and cold air balloons in a fixed-size space

Fig.2.2.2 は、仕切りを取り除いた後に起こることを示しています。何が起こるかは、誰でも直感的に理解できることです。高圧の風船 A は膨張して低圧の風船 B を圧迫します。「風船 A の膨張」=「風船 B の圧縮」は、仕事(圧力差によって起こる熱転移)です。この仕事エネルギーの分だけ風船 A の熱エネルギーは減り、風船 B の熱エネルギーは増えます。

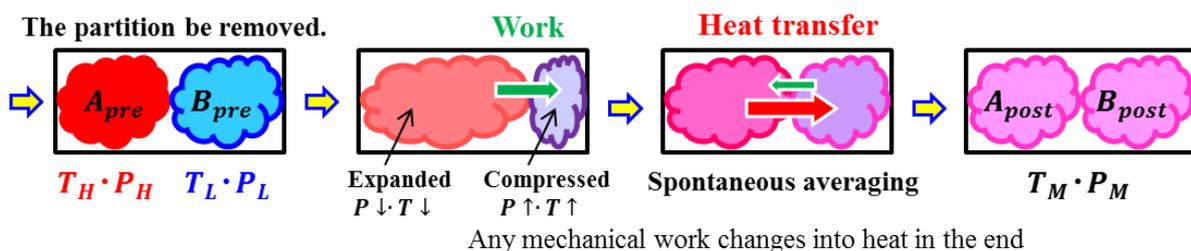


Fig.2.2.2 Contacting of hot and cold air balloons in a fixed-size space

同時に、高温の風船 A から低温の風船 B に向かって温度差によって起こる熱転移が始まりま

す。この熱転移（仕事エネルギー）の分だけ風船 A の熱エネルギーは減り、風船 B の熱エネルギーは増えます。温度差による熱転移は、圧力差による熱転移より緩徐に進むことが多いと思われれます。

圧力差による熱転移（＝仕事）と温度差による熱転移（＝仕事）の進行に時間差があるため、風船 A と風船 B の大きさは図のような順で変化します。最初、高圧を受けて小さく圧縮された風船 B は、逆に風船 A を押し返して行きます。最終的には、風船 A も風船 B も、同じ圧力・温度となって大きさの変化は止まります。温度や圧力の平均化に向かうこれらの変化は、放置していても自発的に勝手に進む変化です。図では色分けしていますが、heat transfer も本質的には work です。

もし圧力差による熱転移と温度差による熱転移の進行に時間差が無ければ、風船の大きさは変化すること無く、一気に等温・等圧化が進むでしょう。Fig.2.2.3 は、高温高圧と低温低圧の空気を混合した場合を示しています。Fig.2.2.3 は、お湯と水を混ぜる中学理科の実験と同じことを空気でやっているだけのことなので、中で何が起こるかは直感的に理解できると思います。

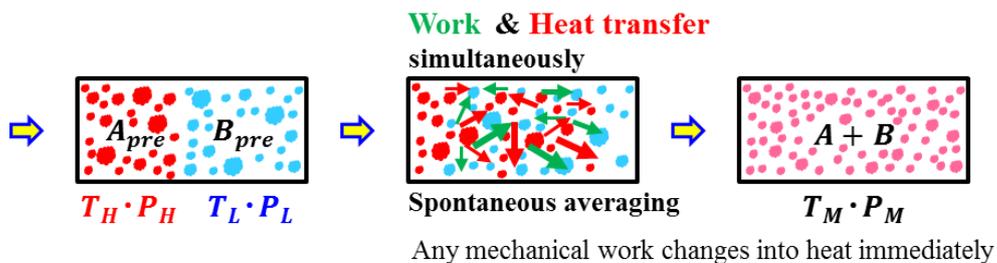


Fig.2.2.3 Mixing hot and cold air in a fixed-size space

一般的な熱力学の入門書では、Fig.2.3 のようなシステムで説明が行われます。

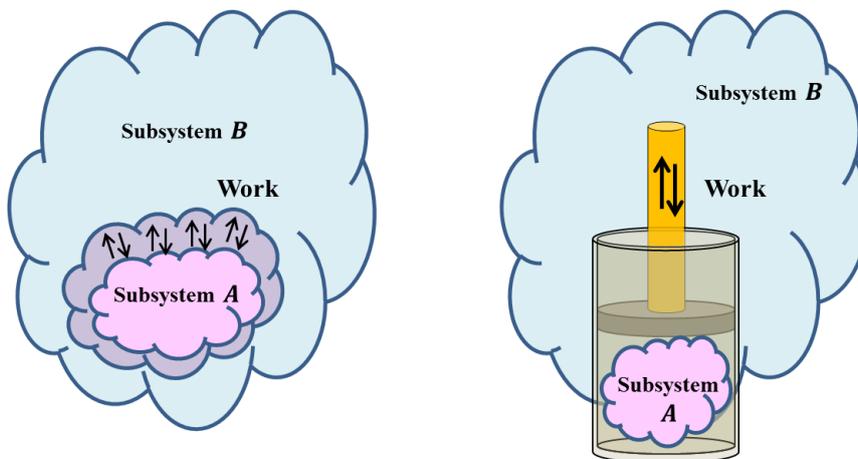


Fig.2.3 System used to describe thermodynamics

小系 **A** としてシリンダー内の理想気体を想定し、小系 **B** としては周りの大気全体を想定します。シリンダーを暖めたり冷やしたりすることができます。ピストンは自由に動けるようにしたり、固定したりできます。外部からの力でピストンを押ししたり引いたりできます。ピストンを外に押し出したり、中に押し戻したりする動きで、仕事を肉眼的に捉えることができるようにしています。

クラウジウスは、このようなシステムで得られたデータの分析からエントロピーを発見しましたが、エントロピーの導入説明は、お湯と水を混ぜるといふ中学理科レベルの実験でも十分可能です。

3. クラウジウスによるエントロピー変化の発見 Entropy change (ΔS) found by Rudolf Clausius

Fig.3.1.1 は、Fig.2.2.2 の実験の途中経過を省いて「Before & After」のみを描いたものです。高温・高圧の物体と低温・低圧の物体を接触させると、両物質系の内部で熱転移によるどのような現象が生じようとも、最終的に等温になることは日常的に経験することです。その逆に、等温の物体を環境から隔離された状態で放置していたら、勝手に高温と低温とに分かれてしまったというようなことは、まず起こりえません。

変化の進む向きが一方向的で、逆向きは起こらないことを「不可逆的」と呼びます。このような不可逆性は確率的な性質であり、逆向きに起こらない可能性が絶対的な意味で「0」ということではありません。

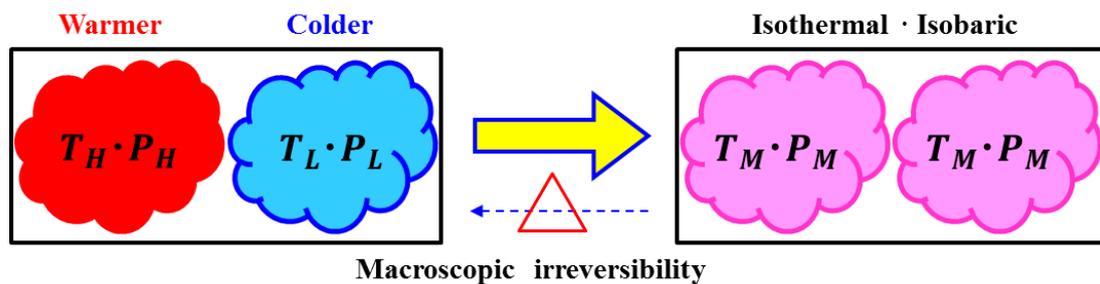


Fig.3.1.1 Before & After of temperature difference

温度差や圧力差のあるところで仕事（熱転移）が発生します。この仕事によって物質系の内部構造が変化します。私たちが森羅万象と呼んでいる世界の変化の多くは、このような仕事エネルギーによる構造変化です。「物質系の内部で熱転移によるどのような現象が生じようとも」とは、どのような仕事が起こり、どのような構造変化が生じたとしても、仕事エネルギーは最終的に熱エネルギーになるので、その物質系の「熱的な Before & After」は同じであるということを主張しています。「熱的な After」では、系の中は熱エネルギーが均等に分布し、温度差が無くなり、マクロ不可逆的な構造変化は途絶えてしまいます。

そのため、「熱的な After」の世界は Heat death（熱的死）とも呼ばれます。

したがって、「熱的な Before & After」だけを対象として考える場合、仕事のことは考慮する必要がなくなりますので、圧力の変化を省略すると Fig.3.1.2 のように描くことができます。なお、移動する熱量の大きさを $\Delta Q > 0$ とし、正負の符号 \pm で移動の向きを示しています。

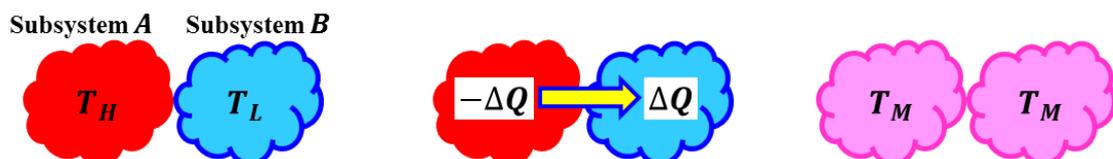


Fig.3.1.2 Before & After of temperature difference

熱力学者のクラウジウス (Rudolf Clausius) は、19 世紀中旬、次のようなことを考えました。

物質系には、熱量と温度で決まる「**エントロピー S** 」という状態量があると考えられる。ある温度 T_* のとき、系に熱量 ΔQ を与えると、系のエントロピーは $\Delta S = (\Delta Q/T_*)$ だけ増える (式 3.1)。

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_*} \quad \dots \dots \text{(式 3.1)}$$

例えば、 $100\text{g}\cdot 10^\circ\text{C}$ の水が持つエントロピーの絶対量は不明であるけれど、 $10^\circ\text{C} \rightarrow 30^\circ\text{C}$ の温度変化時に要した加熱量のデータを用いれば、 $100\text{g}\cdot 10^\circ\text{C}$ の水から $100\text{g}\cdot 30^\circ\text{C}$ の水へ変化したときのエントロピー変化は計算できるという意味です。

式 3.1 を見れば、水の比熱を一定と仮定した場合、 $100\text{g}\cdot 10^\circ\text{C}$ の水を 11°C にしたときのエントロピー変化より、 $100\text{g}\cdot 11^\circ\text{C}$ の水を 12°C にしたときのエントロピー変化は小さいということが推測できます (分母が大きくなるので)。温度変化に応じてエントロピー変化の度合いが異なるので、温度変化が大きい時は積分で計算する必要があることがわかります。

ここで、計算が楽になるという便宜的理由で、**エントロピーの加法性** (系 A のエントロピーと系 B のエントロピーを加えると、系 $(A+B)$ のエントロピーになるということ) を仮定し、また (積分計算を避けるために) 最初の温度差があまり大きくない、あるいは系 A と系 B の温度が変化しない程度に熱量移動量 ΔQ が十分に小さい場合を考えて、Fig.3.1.2 の系全体のエントロピー変化を計算してみましょう。

加法性が仮定されており、系全体のエントロピー変化 ΔS_{system} は、小系 A のエントロピー変化 ΔS_A と小系 B のエントロピー変化 ΔS_B との合計となるので：

$$\Delta S_{\text{system}} = \frac{-\Delta Q}{T_H} + \frac{\Delta Q}{T_L} = \frac{(T_H - T_L)\Delta Q}{T_H T_L} > 0 \quad \dots \dots \text{(式 3.2)}$$

この式 3.2 は、どのような温度でも成立します。そこで、次のようなことが言えます。

物質系は (つまりエネルギーは)、エントロピー *entropy* という状態量を持っています。熱は常に高温から低温に向かって移動すること (=マクロ不可逆性) から推測できることですが、系の中で、ある小系から別の小系に何らかのエネルギー移動があるとき、系全体のエントロピーは必ず増大します。系全体のエントロピーが増大するような向きの変化は、系の中で勝手に進みます。閉じた系の中で、自発的な変化 (不可逆的な変化) が進むとき、系のエントロピーは増大し続け、その間は常に $\Delta S > 0$ となります。……これを **熱力学第2法則** と呼びます。

系が「熱的な After」に到達すると、系のエントロピーは極大値となり、マクロ不可逆性は消失します。 $\Delta S > 0$ になったり $\Delta S < 0$ になったりしながら、全体としては $\Delta S = 0$ を保ちます。

ここで、エントロピーとは何か、いったい何を表しているのかを考えてみましょう。

先に、理想気体の状態方程式を $PV = nT = Q$ と単純化して、 $T = Q/n$ と変形し、「温度 T 」は、「物体を構成する粒子 1 個当たりの平均的な熱エネルギー」を意味しているらしい、ということ推測しました（注：解釈の参考にするための単純化なので計算には使えません）。

同じようにして、エントロピー変化の式を変形して考えることにしましょう。

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_*} = \frac{n\Delta T_*}{T_*} = \frac{\Delta T_*}{T_*} n \quad \dots \dots \text{(式 3.3)} \quad \boxed{\text{解釈の参考}}$$

解釈の参考とするために作ったこの式から、エントロピー変化は「変化が起こったときの温度」、「温度変化」、「粒子の個数（モル数 n ）」に関係しているらしいということがわかります。

通常温度変化の範囲内では、粒子の個数は変化しませんが、式 3.3 は粒子の個数を温度に応じて変化させています。温度とは「粒子 1 個当たりの平均的な熱エネルギー」の指標です。そして熱エネルギーとは「粒子のバラバラな向きの運動」を反映したエネルギーです。式 3.3 は、粒子のバラバラな向きの運動が激しくなるほどエントロピーは大きくなるということを意味しています。エントロピーは粒子そのものの個数ではなく、何か別のものの個数であるようです。

参考までに、式 3.3 を $dS = n \times (dT/T)$ 、 $\Delta S = \int dS$ として、温度変化 $T_1 \rightarrow T_2$ の範囲で積分すると

$$\int_{T_1}^{T_2} dS = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT, \quad S_{T_2} - S_{T_1} = n\{\log T_2 - \log T_1\} = n \log(T_2/T_1)$$

$$\Delta S_{(T_1 \rightarrow T_2)} = n \log\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad \dots \dots \text{(式 3.4)} \quad \boxed{\text{解釈の参考}}$$

となります。任意の温度でこの式が成立するのは、 $S_T = n \log T$ の場合であり、やはりエントロピーは「粒子数と温度」で決まるらしいということが確かめられます。

$$S_T = n \log T \quad \dots \dots \text{(式 3.5)} \quad \boxed{\text{解釈の参考}}$$

温度 T が「粒子 1 個当たりの平均的な熱エネルギー」の指標ならば、「粒子数×温度」＝「全熱エネルギー」ということとなります。エネルギーの物理次元は $[ML^2T^{-2}]$ （注意：物理次元の T は時間）です。温度 T の物理次元は $[ML^2T^{-2}N^{-1}]$ なので、エントロピー、つまり「粒子数×温度」の物理次元は、エネルギーの物理次元 $[ML^2T^{-2}]$ となります。

しかし、エントロピーはエネルギーそのものではありません。エントロピーについては、いろいろな解釈がありますが、ここでは「エネルギーの影説」に沿って説明していきます。

この解釈のルーツは、古代ギリシャの哲学者プラトンがイデア論を説明するために考えた「洞窟の比喩 Allegory of the Cave」です (Fig.3.2.1)。人間の普通の感覚によっては捉えることのできない真の実在をイデアと呼びます。イデアを直接見ることのできない人間は、洞窟の中で壁に映

ったアイデアの影を見ている。そして、いつも影しか見てないので、影を实在だと誤解して世界観を形成していきます。

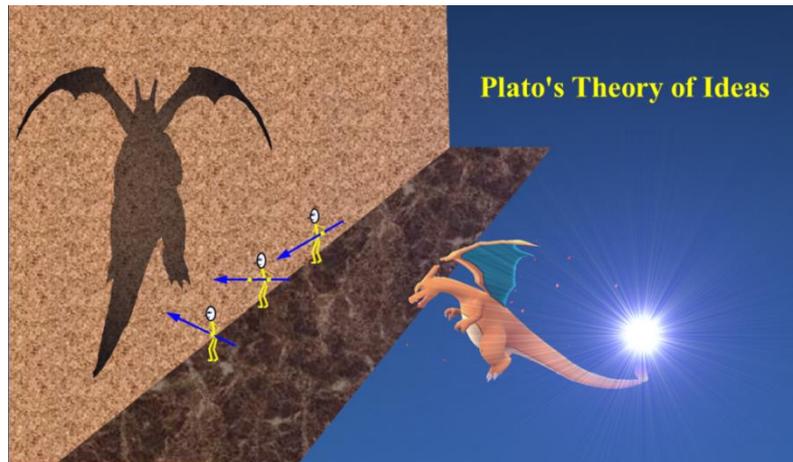


Fig.3.2.1 Plato's allegory of the Cave

影はあくまで影であって、真の实在ではありませんが、普通の人間は、そのことに気づいていません (Fig.3.2.2)。自分が見ている影と、隣人が見ている影は違っている可能性があります。しかし人間たちは、影を实在だと信じ込んでいるので、各自の見ている影こそが真実だと主張し対立します。



Fig.3.2.2 Shadows are different

このアイデア論を参考にして、エントロピーは粒子の個数そのものではなく、「粒子の影の個数」を反映していると解釈することもできます。

ところで、電子のような量子はツブツブの固形物ではなく、流動的で軟らかい「場の振動体」であるという解釈があり、「場の振動体」が外部から力を受けたときは、全体がひとかたまりで動くので、ツブツブの固形物のように振る舞っているように見えるだけだ、と考えます。

したがって、「エントロピーとは、ひとかたまりで動くエネルギー体の量子的な影の個数である」と言った方が、粒子の影と呼ぶより汎用的かもしれません。量子は、その位置や動きが確率的にしか示せないので、「粒子の影の確率的な個数」と言い換えてよいかも知れません。

Fig.3.2.3 は、1 個の粒子の運動が激しくなるほど、またいろいろな方向に向かうほど（つまり

系の熱エネルギーが増えるほど)、粒子の影が増えていくことを模式的に描いたものです。影は残像のように洞窟の壁に残るので、数が増えていくと理解すればよいでしょう。おそらく影の面積が連続的に増えていくのではなく、1個、2個、3個のように影が量子的に増えるのだらうと思われれます。本当のことは誰も知らないのです、便利な理解の仕方を選べばよいと思われれます。

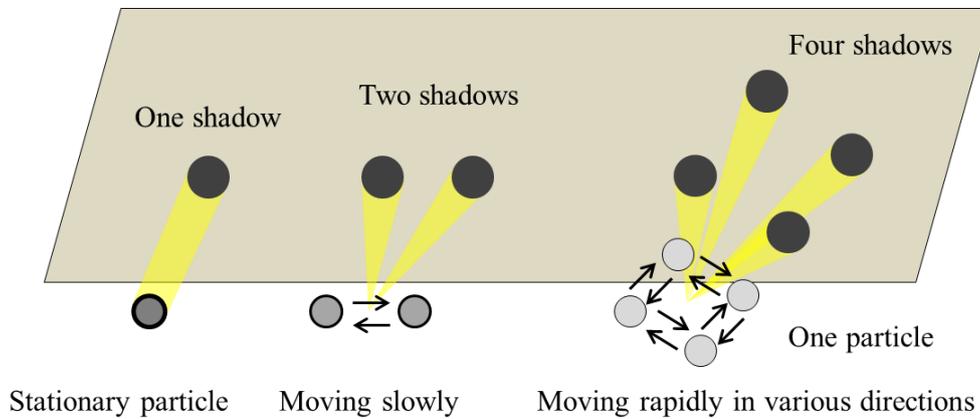
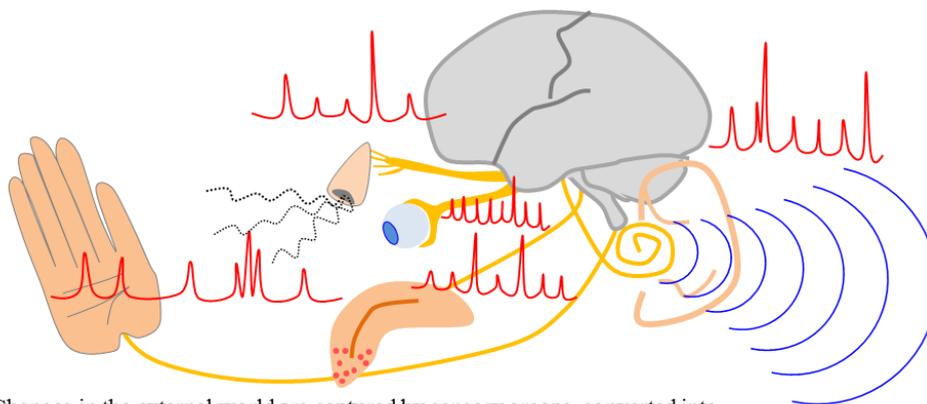


Fig.3.2.3 Entropy is shadows of entities

そして、この実在の影こそ、人間の感覚器（嗅覚、視覚、聴覚、味覚、触覚など）が捉えている外界の「情報」なのです (Fig.3.2.4)。感覚器はすべての「情報」を電気信号に変換して脳に伝えます。その電気信号を処理して、人間の世界観が形成されています。

そこで「エントロピー」 = 「情報」、 「エントロピーの大きさ」 = 「情報量」という理解の仕方が可能になります。



Changes in the external world are captured by sensory organs, converted into electrical signals, transmitted to the brain, and used to form a human world view.

Fig.3.2.4 Entropy (that is shadows of entities) makes “Information”

エントロピーとは「エネルギーの影の多さ」であり、「情報の多さ」であり、エネルギーの動く向きや大きさが**デタラメ**であるほどエントロピーは大きくなると考えることができます。(注: バラをデタラメに変更しました。その理由はこれから説明します。)

ではここで、エネルギーの動く「向きや大きさがデタラメである」とはどういうことか、Fig.2.1.2

のイメージを修正しておきましょう。もし粒子の存在位置や動きの向きや速さが、Fig.2.1.2の丸印や矢印で示されているように、「確定的に決まったもの」であるならば、温度差によって熱転移が発生することの説明が難しくなり、また平均化が進むことにより熱が勝手に仕事に変わり、系全体（物体）が動き始めるといった奇跡のようなことが起こりかねないからです。

Fig.3.2.5(a)は高温の物体と低温の物体を表しています。粒子の位置を丸印で、動き（向きと大きさ）を矢印で示しています。図では直線的な動きのみを示し、回転などは省略しています。矢印のひとつひとつは「小さな仕事」ですが、みな向き（や大きさ）がバラバラなので「大きな仕事」はできない状態です。ベクトルは合成したり、分解したり、平均をとったりすることができます。各物体内の粒子の直線的運動の平均を黒の矢印で示しています。物体は動いていないのでベクトルの平均は黒点になっています。合成すれば「ゼロベクトル」になることを見やすいように、各物体内の矢印を4つ、大きさは等しく、向きは90度ごとに異なるように描いています。

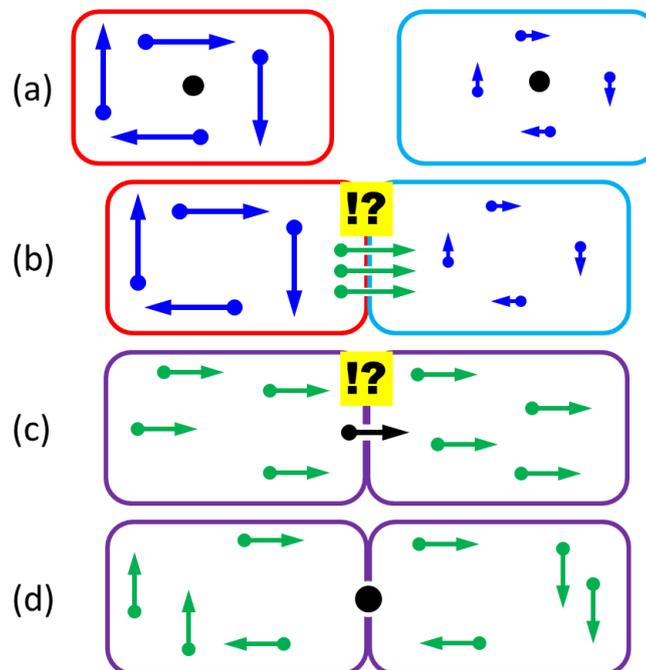


Fig.3.2.5 Averaging of vectors (2 dimensions)

まず、両物体を接触させます（図(b)）。高温から低温に向かって熱転移という「大きな仕事」が発生するのですが、平均的な運動が「ゼロベクトル」では、この現象をどうやって説明すればよいのでしょうか。また、このとき図では右向きのベクトルが発生するので、「物体全体」が右向きに動き始めることとなります。実際には、そのようなことは起こり得ません。

また、温度差は物体全体に広がりながら（図(c)）、すべての熱転移（大きな仕事）は熱（バラバラの向きと大きさの小さな仕事の集まり＝烏合の衆）に変わります（図(d)）。その時の平均ベクトルは「ゼロベクトル」でなければいけないのですが、いったいどのようにして、(c)→(d)と移行するのでしょうか。物体全体が右向きに動き、「系の外界との摩擦」で右向きの仕事を熱に変えるしか方法はありません。

このように、Fig.2.1.2 の図示するままに理解すると不都合なことが多いので、粒子の位置や運動を、古典的な意味で確定的に考えるのは良くないことなのです。

本当は、粒子の向きも大きさも確率的にしか示すことができないものなのかもしれません。向きや大きさがバラバラでも確率的な非決定性が皆無で、すべて確定的に決まっていれば、熱転移も起こらず、エントロピーは大きくなりえないのかもしれませんが^{#7}。

Fig.2.1.2 の粒子の存在や直線運動は、Fig.3.2.6 のように確率的に捉えた方が良いと考えられます。また、Fig.2.1.7 のように直線運動を波動運動として描く場合も、確率的分布の幅を与えなければいけません（何を描いているかわからなくなるので、ここでは図示しません）。

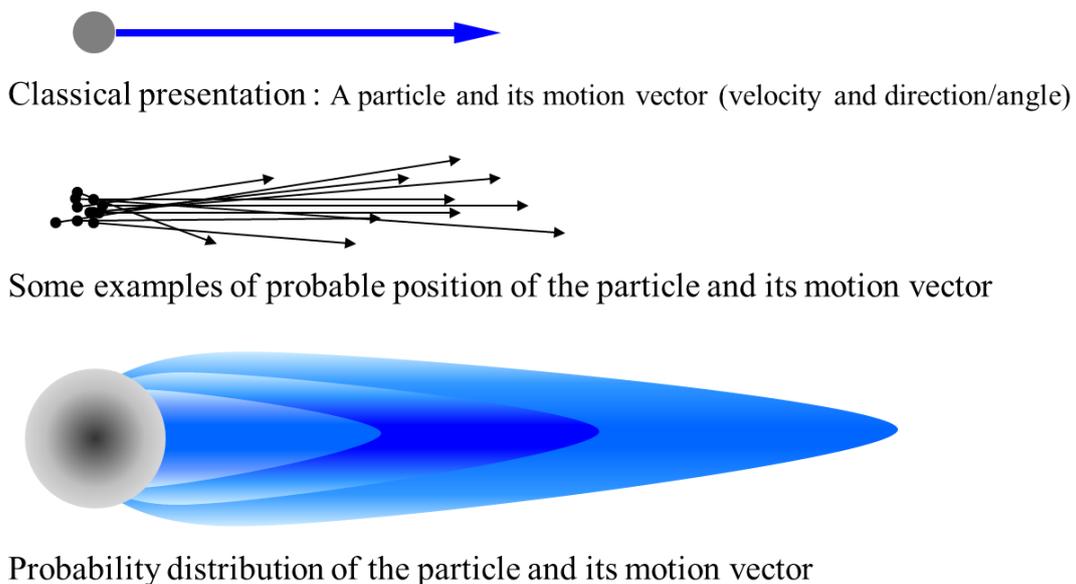


Fig.3.2.6 Quantum mechanical picture of a particle and its movement

そこで、エントロピーとは「エネルギーの影の多さ」であり、「情報の多さ」であり、エネルギーの動く向きや大きさがデタラメなほど（＝「**確率的自由度が大きいほど**」）エントロピーは大きくなると思えることができます、と「バラバラ」を「デタラメ」に変えたわけです。デタラメという言葉には「確率的で予測できない」という意味が含まれています。バラバラは、単に散らばっている（ひとつひとつ異なっている）ことを意味しているだけで確率的な意味合いはあまり含まれていません。もちろん、言葉のニュアンスに頼るよりは「確率的」であることを明示するのが良いと思われます。

なお、このように理解しておくのは便宜的な解釈のひとつです。便宜的というのは、その考え

^{#7} したがって、エントロピーは量子力学的な解釈や定義が不可欠です。Takashi Aurués “*Breaking Free From the Spell of Entropy (We must take a fundamental change in the basic concept of entropy.)*” The Annual Reports on the 14th Fibonacci Meeting of Japan (2016) 137-147 「エントロピー：その形式的呪縛からの解放（人間の非論理的な判断の物質的根拠に関する論理的かつ非論理的な説明の試み）」日本フィボナッチ協会第14回研究集会報告書 [Link1](#) [Link2](#)

方はおそらく「真理」ではないだろうが、そのような考え方で物理現象を解釈すると論理的に納得できることが多いので、便利であるという意味です。プラトンのイデア論は、私たちが真理かもしれないと信じている物理学的法則も、すべて「影」に関する便宜的解釈であって真理ではないと論じています。

新しい物質現象が見つかる度に、「自然現象が数式でうまく記述できるのは不思議だ」といったことが言われます。物質現象は自然現象であり、数学や論理は人間が創り出した人工的なものだという（西洋的な）考え方をすると、「自然対人間」という対立関係の中で、自然現象と数式の相性が良すぎることは不思議なことになります。

しかし、Fig.3.2.4 でわかるように、私たちが自然現象だと思っていることも、所詮は、感覚器が集めたものを電気信号に換え、脳の中で再構築したもの、つまり人工的なものに過ぎないので、「自然現象（だと思っていること：自然科学の対象となる現象）」も、「数学（論理）」も、同じ脳内の現象なので相性が良い（調和・整合性がとれている）のは当然のことなのでしょう。

さて、いろいろな種類の物質を一緒にしたとき、特別な親和性や疎排性が働かなければ、自発的に勝手に進む変化として、互いに混じり合っていきます。一般に多種類の物質がゴチャゴチャに混じり合った状態が高エントロピーの状態（エネルギーの影が多種多様になる）だからです。純度の高い物質系より不純物が多い物質系の方がエントロピーは高くなります。

エントロピーとはどのようなものが何となく理解できたところで、Fig.2.1.2 を改めて見直すと、仕事というのは低エントロピーであり、熱は高エントロピーであることがわかります。役に立つのは仕事であり、熱は役に立ちません。ここでの「役に立つ」というのは、「既存の構造に変化をもたらすような何らかの作用を及ぼすことができる」という意味です。構造の変化は、受け手によって有益なこともあれば、有害なこともあります。

石炭を燃やして高温状態のガスを作り出し、大気（低温）との温度差で仕事を引き出して（例えば、蒸気機関を動かして）、役目の終わったガスを捨てる場合を考えてみましょう。石炭（CH₄ 供給源）や酸素（O₂ 供給源）は低エントロピーであり、燃やせば役に立つので「資源」と呼ばれます。二酸化炭素や水蒸気（CO₂, H₂O）、また捨てられる熱（高温と低温の中間の温度になっている）は、もう同じ装置で同じ目的には使えないので「排ガス、廃熱」と呼ばれ「ゴミ扱い」を受けます（別の装置を使えば、廃熱から更に仕事を引き出すことが可能です）。

4. 中学理科の実験でエントロピー変化を計算する Calculation of entropy change for mixing water at two different temperatures

さて、式 3.1 は (小) 系の温度変化がほとんどない時に、(小) 系全体のエントロピー変化を計算する式でした。また、式 3.2 は、Fig.3.1.2 に示す小系 **A** と小系 **B** の温度差があまり大きくない、あるいは小系 **A** と小系 **B** の温度が変化しない程度に熱量移動量 ΔQ が十分に小さい場合の (つまり積分計算を避けることができる条件下での)、系全体のエントロピー変化を計算する式でした。

そこで、中学理科の実験に戻り、対象とする温度範囲内では比熱がほぼ一定であるという条件下で、温度が大きく変化していく場合 (式 3.1 や式 3.2 が使えない場合) のエントロピー変化を計算してみます。高校の数学Ⅲ程度の積分計算を使います。

Fig.4.1.1 は、最初に紹介した中学理科の実験で起こる変化を 10 段階に等区分したものです。高温の小系 **A** から低温の小系 **B** に 2000 cal の熱量が移動して両者が等温になりますので、各段階で 200 cal ずつ熱が移動することになります。比熱は、どの温度範囲でも一定: $1 \text{ cal}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ であると仮定しているので、 200 cal の熱移動により 200 g の小系 **A** の温度は -1°C 、 100 g の小系 **B** の温度は $+2^\circ\text{C}$ 変化します。

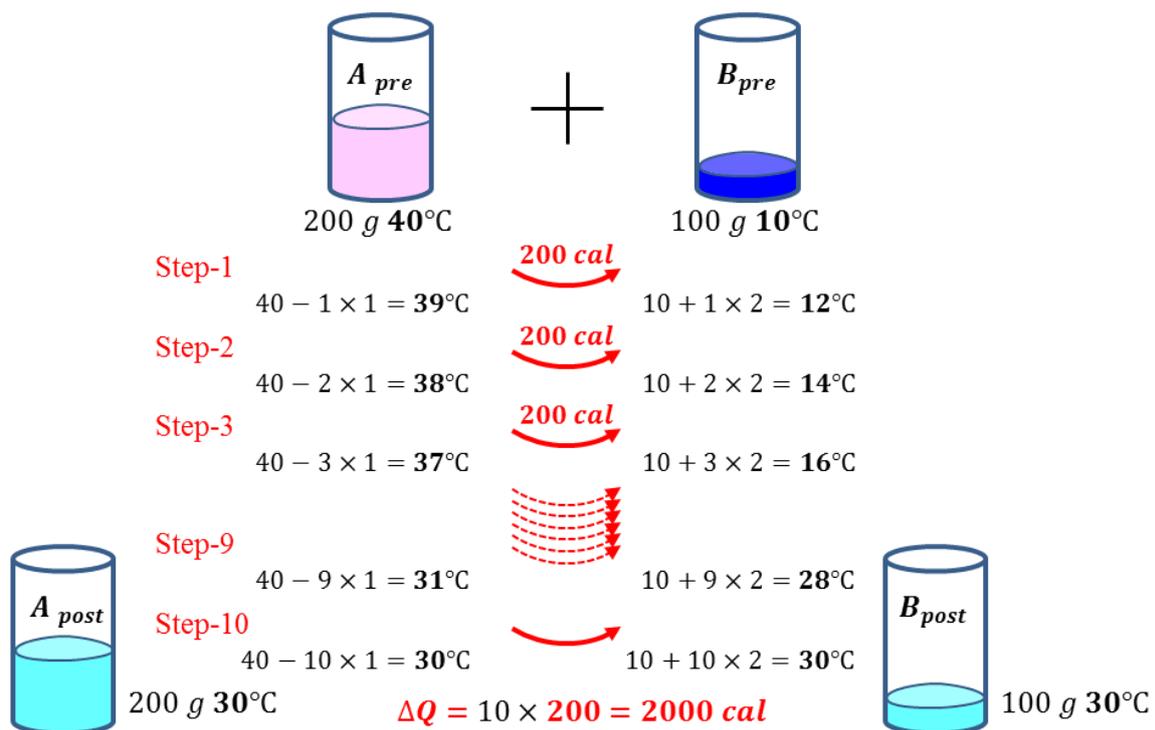


Fig.4.1.1 Mixing (Contacting of) hot and cold water

Fig.4.1.2 は、Fig.4.1.1 を Fig.3.1.2 に基づいて少し一般化し、全変化過程を n 段階に等区分したものです。

小系 **A** と小系 **B** は同じ物質で構成されており、物質のモル比は、小系 **A** / 小系 **B** = α/β としています。計算上重要なのが両者の比率であって、絶対的な物質質量でないときは、 $\alpha + \beta = 1$ として、小系 **A** / 小系 **B** = $\alpha/(1 - \alpha)$ としたほうが、計算式がきれいになることがあります。

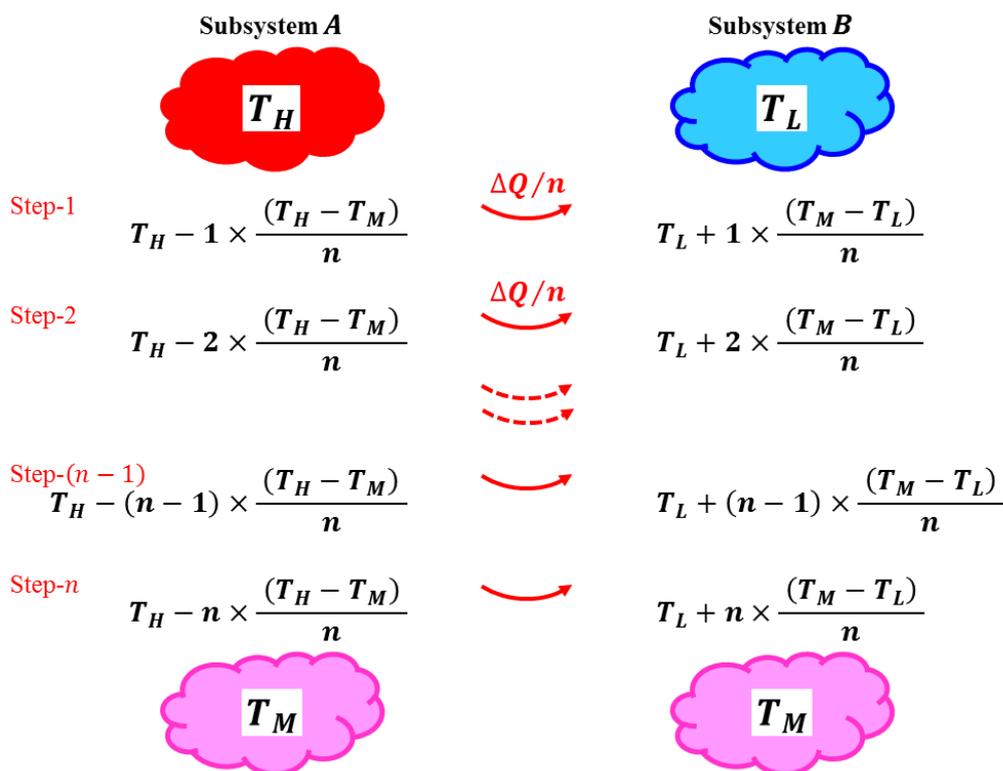
対象とする温度範囲内では一定であると仮定されている比熱は、計算が楽になるように「**1**」としておきます（数式上での表示も省略）。

小系 **A**（最初の温度： T_H ）と小系 **B**（最初の温度： T_L ）が最終的に到達する等温 T_M は、水の場合と同じように計算して次式を得ます（Table 4）。

$$T_M = \frac{\alpha T_H + \beta T_L}{\alpha + \beta}$$

全経過を通じて総計 ΔQ の熱量が小系 **A** から小系 **B** に移動するものとします。 ΔQ の値は、 $\Delta Q = \alpha(T_H - T_M) = \beta(T_M - T_L)$ で求めることができますが、エントロピーと熱量との関係を追うために ΔQ のままで計算します。

さて、 n 等分された各段階で、小系 **A** は熱量 $\Delta Q/n$ を失って温度は $(T_H - T_M)/n$ 低下し、小系 **B** は同じ熱量 $\Delta Q/n$ を得て温度は $(T_M - T_L)/n$ 上昇していきます。



Assuming that the specific heat capacity is constant over all temperature ranges and the mole ratio between **A** and **B** is $\alpha:\beta$. Then, $T_M = \frac{\alpha T_H + \beta T_L}{\alpha + \beta}$

Fig.4.1.2 Contacting of warmer and colder

Table 4 Contacting of warmer and colder

Specific heat capacity : 1 cal/(g·°C)	A_{pre}	B_{pre}	$A + B$	A_{post}	B_{post}
Weight (g)	α	β	$\alpha + \beta$	α	β
Temperature (°C)	T_H	T_L	T_M	T_M	T_M
Heat energy (cal) (zero calorie at 0°C)	$\alpha \times T_H$	$\beta \times T_L$	$(\alpha + \beta) \times T_M$	$\alpha \times T_M$	$\beta \times T_M$
Heat transfer (cal)				$pre - \Delta Q$	$pre + \Delta Q$
Conservation of energy	$\alpha \times T_H + \beta \times T_L$		$(\alpha + \beta) \times T_M$	$\alpha \times T_M + \beta \times T_M$ $= (\alpha + \beta) \times T_M$	

ここで、 n は十分に大きいため、ひとつひとつの段階は「変化前後の温度差がほとんど無い場合」に相当すると考えられます。したがって、式 3.1 を用いてエントロピー変化を計算することができます。

では先に、式 3.1 を用いて小系 A のエントロピー変化を計算します。

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_*} \quad \dots \dots \text{(式 3.1) 再掲}$$

小系 A は第 1 段階で、温度 T_H のときに熱量 $\Delta Q/n$ を失うので、そのときのエントロピー変化は次式で計算できます。なお、 ΔS や ΔQ の記号は、値の正負をもって移動の向きを意味させることも可能ですが、ここでは両者ともに正の数として扱うことにします。また、 ΔQ は、正負の符号 \pm を付けることで移動の向きを明示することにします。高温側の小系 A は熱を失い、エントロピーが減少するので負の記号を付けて表します。

$$-\Delta S_{A1} = \frac{\left(\frac{-\Delta Q}{n}\right)}{T_H}$$

小系 A の温度は第 1 段階で $T_H - (T_H - T_M)/n$ に低下するので、第 2 段階のエントロピー変化は次式で計算できます。

$$-\Delta S_{A2} = \frac{\left(\frac{-\Delta Q}{n}\right)}{T_H - \frac{1}{n}(T_H - T_M)}$$

小系 **A** の第 1 段階から第 n 段階までのエントロピー変化を合計すると次式になります。

$$\begin{aligned}
 -\Delta S_A &= -\Delta S_{A1} - \Delta S_{A2} - \Delta S_{A3} \cdots - \Delta S_{An} \\
 &= \frac{\left(\frac{-\Delta Q}{n}\right)}{T_H} + \frac{\left(\frac{-\Delta Q}{n}\right)}{T_H - \frac{1}{n}(T_H - T_M)} + \frac{\left(\frac{-\Delta Q}{n}\right)}{T_H - \frac{2}{n}(T_H - T_M)} + \cdots \\
 &\quad + \frac{\left(\frac{-\Delta Q}{n}\right)}{T_H - \frac{n-1}{n}(T_H - T_M)} \\
 &= \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\left(\frac{-\Delta Q}{n}\right)}{T_H - \frac{k}{n}(T_H - T_M)}
 \end{aligned}$$

ここで、 n が無限大に近づくと仮定すると区分求積法により積分形に変更できます。

$$\begin{aligned}
 -\Delta S_A &= \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\left(\frac{-\Delta Q}{n}\right)}{T_H - \frac{k}{n}(T_H - T_M)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{-\Delta Q}{T_H - \frac{k}{n}(T_H - T_M)} \cdot \frac{1}{n} \\
 &= \int_0^1 \frac{-\Delta Q}{T_H - (T_H - T_M)x} dx = \frac{-\Delta Q}{-(T_H - T_M)} \times [\log|T_H - (T_H - T_M)x|]_0^1 \\
 &= \frac{\Delta Q}{(T_H - T_M)} (\log|T_M| - \log|T_H|) = \frac{\Delta Q}{(T_H - T_M)} \log \frac{T_M}{T_H}
 \end{aligned}$$

置換積分を用いて得られる公式： $\int \frac{1}{ax+b} dx = \frac{1}{a} \log|ax+b| + C$ を用いています。

ここで $\Delta Q = \alpha(T_H - T_M)$ を用いると、 $-\Delta S_A = \alpha \log(T_M/T_H)$ となり、 $\alpha > 0, T_M < T_H$ なので、確かに $-\Delta S_A < 0$ となっていることがわかります。

$$-\Delta S_A = \frac{\Delta Q}{(T_H - T_M)} \log \frac{T_M}{T_H} = \alpha \log \frac{T_M}{T_H} \quad \dots \dots \text{(式 4.1)}$$

解釈の参考のために作った式 3.4 と同じような形になりました。

$$\Delta S_{(T_1 \rightarrow T_2)} = n \log \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad \dots \text{(式 3.4)} \quad \boxed{\text{解釈の参考}} \quad \text{再掲}$$

同様にして、低温側である小系 **B** のエントロピー変化を計算します。

$$\begin{aligned}\Delta S_B &= \Delta S_{B1} + \Delta S_{B2} + \Delta S_{B3} + \cdots + \Delta S_{Bn} \\ &= \frac{\left(\frac{\Delta Q}{n}\right)}{T_L} + \frac{\left(\frac{\Delta Q}{n}\right)}{T_L + \frac{1}{n}(T_M - T_L)} + \frac{\left(\frac{\Delta Q}{n}\right)}{T_L + \frac{2}{n}(T_M - T_L)} + \cdots \\ &\quad + \frac{\left(\frac{\Delta Q}{n}\right)}{T_L + \frac{n-1}{n}(T_M - T_L)}\end{aligned}$$

$$\Delta S_B = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\left(\frac{\Delta Q}{n}\right)}{T_L + \frac{k}{n}(T_M - T_L)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\Delta Q}{T_L + \frac{k}{n}(T_M - T_L)} \cdot \frac{1}{n}$$

$$= \int_0^1 \frac{\Delta Q}{T_L + (T_M - T_L)x} dx = \frac{\Delta Q}{(T_M - T_L)} \times [\log|T_L + (T_M - T_L)x|]_0^1$$

$$= \frac{\Delta Q}{(T_M - T_L)} (\log|T_M| - \log|T_L|) = \frac{\Delta Q}{(T_M - T_L)} \log \frac{T_M}{T_L}$$

$$\Delta S_B = \frac{\Delta Q}{(T_M - T_L)} \log \frac{T_M}{T_L} = \beta \log \frac{T_M}{T_L} \quad \dots \dots \dots \text{(式 4.2)}$$

最後は、 $\Delta Q = \beta(T_M - T_L)$ を用いています。 $\beta > 0, T_M > T_L$ なので、確かに $\Delta S_B > 0$ となっていることがわかります。

エントロピーの加法性が仮定されているので、系全体のエントロピー変化は式 4.1 と式 4.2 を加えることで求めることができます。

$$\begin{aligned}\Delta S_{(A+B)} &= -\Delta S_A + \Delta S_B \\ &= \frac{\Delta Q}{(T_H - T_M)} \log \frac{T_M}{T_H} + \frac{\Delta Q}{(T_M - T_L)} \log \frac{T_M}{T_L} \quad \dots \dots \dots \text{(式 4.3)}\end{aligned}$$

$$= \alpha \log \frac{T_M}{T_H} + \beta \log \frac{T_M}{T_L} \quad \dots \dots \dots \text{(式 4.4)}$$

さて、 $-\Delta S_A < 0$ 、 $\Delta S_B > 0$ ですが、系全体のエントロピー変化 $\Delta S_{(A+B)}$ の正負を調べます。熱力学第2法則という一般性のある法則により系全体のエントロピー変化が正となることはわかっていますが、中学理科の実験でも $\Delta S_{(A+B)} > 0$ であることを確認しておきます。

Fig.4.1.3 は、Fig.4.1.2 における n 等分の n を無限大にして、一般的な極小量を表す記号で描き直したものです。各段階で、微小な熱量 dQ が移動し、高温側小系 **A** の温度は $-dT_H$ ずつ下がり、低温側小系 **B** の温度は $+dT_L$ ずつ上がるように表記を簡略化しています。

Fig.4.1.3 では、各段階の微小なエントロピー変化 dS_* も図の中に加えています。小系 **A** のエントロピーは、熱移動の第 1 段階で $-dS_{H1}$ 減り、熱移動の第 2 段階で $-dS_{H2}$ 減ると表記しています。小系 **B** のエントロピーは、熱移動の第 1 段階で dS_{L1} 増え、熱移動の第 2 段階で dS_{L2} 増えると表記しています。第 1 段階での系全体のエントロピー変化は $dS_1 = -dS_{H1} + dS_{L1}$ と表記します。

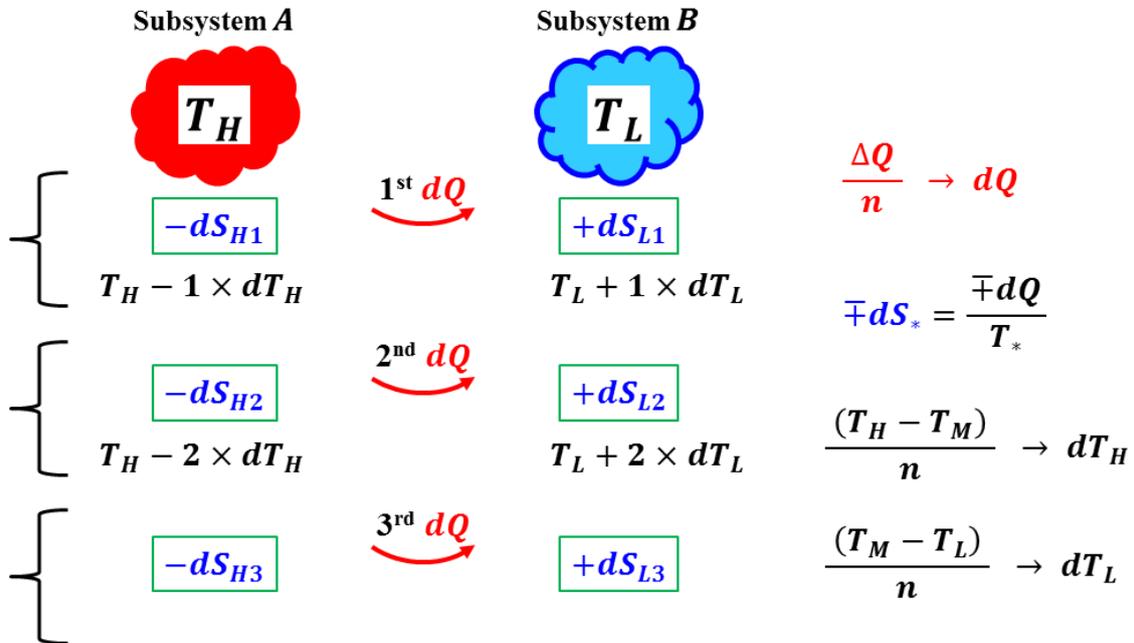


Fig.4.1.3 Contacting of warmer and colder

第 1 段階から第 n 段階までの各段階に対して式 3.2 が成立することが確認されます。

$$\Delta S_{system} = \frac{-\Delta Q}{T_H} + \frac{\Delta Q}{T_L} = \frac{(T_H - T_L)\Delta Q}{T_H T_L} > 0 \quad \dots (式 3.2) \text{ 再掲}$$

例えば、第 3 段階でも、確かに式 3.2 の成立が確認されます。

$$\begin{aligned}
 dS_3 &= -dS_{H3} + dS_{L3} = \frac{-dQ}{T_H - 2 \times dT_H} + \frac{dQ}{T_L + 2 \times dT_L} \\
 &= \frac{\{(T_H - 2 \times dT_H) - (T_L + 2 \times dT_L)\} \times dQ}{(T_H - 2 \times dT_H) \times (T_L + 2 \times dT_L)} \\
 &= \frac{\{\text{Warmer} - \text{Colder}\} \times (dQ > 0)}{(\text{Warmer} > 0) \times (\text{Colder} > 0)} > 0
 \end{aligned}$$

$\lim_{n \rightarrow \infty} n$ 段階 としても全段階で「 $dS_* > 0$ 」は保たれるので、

$$\Delta S_{(A+B)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^{n-1} dS_{k+1} > 0$$

ところで、ここでは正負の符号 \pm で移動の向きを明示するために、 ΔS や ΔQ をともに正の数として扱っていますが、 ΔS や ΔQ の値自身の正負をもって移動の向きを意味させることも可能です。そこで、小系 **A** のエントロピー変化の計算を $(-1) \times (-\Delta S_A)$ 、 $(-1) \times (-\Delta Q)$ とし、これまでの計算式を補正すると、式 4.3 は

$$\Delta S_{(A+B)} = \Delta S_A + \Delta S_B = \frac{\Delta Q}{(T_M - T_H)} \log \frac{T_M}{T_H} + \frac{\Delta Q}{(T_M - T_L)} \log \frac{T_M}{T_L}$$

となります。ここでは、 $(-1) \times (-\Delta Q)$ の (-1) を分母に掛けて温度の順序関係を変更し、小系 **B** の計算式と揃えています。

そうすると、エントロピーの計算式は次のように簡略化できます。

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{(T_{Post} - T_{Pre})} \log \frac{T_{Post}}{T_{Pre}} \quad \dots \dots \text{(式 4.5)}$$

Fig.4.2 は、水を例として、エントロピーの計算式の使える範囲を図示しています。式 3.1 を直接使用できるのは、沸点近くのように、それなりの熱量が加えられても温度変化がほとんどないような部分です。式 3.1 を積分で変形した式 4.5 は、比熱を定数として扱える部分で使用できます。しかし、比熱が大きく変化する部分では、高校数学Ⅲのレベルを超える別の計算式を用意する必要があります。

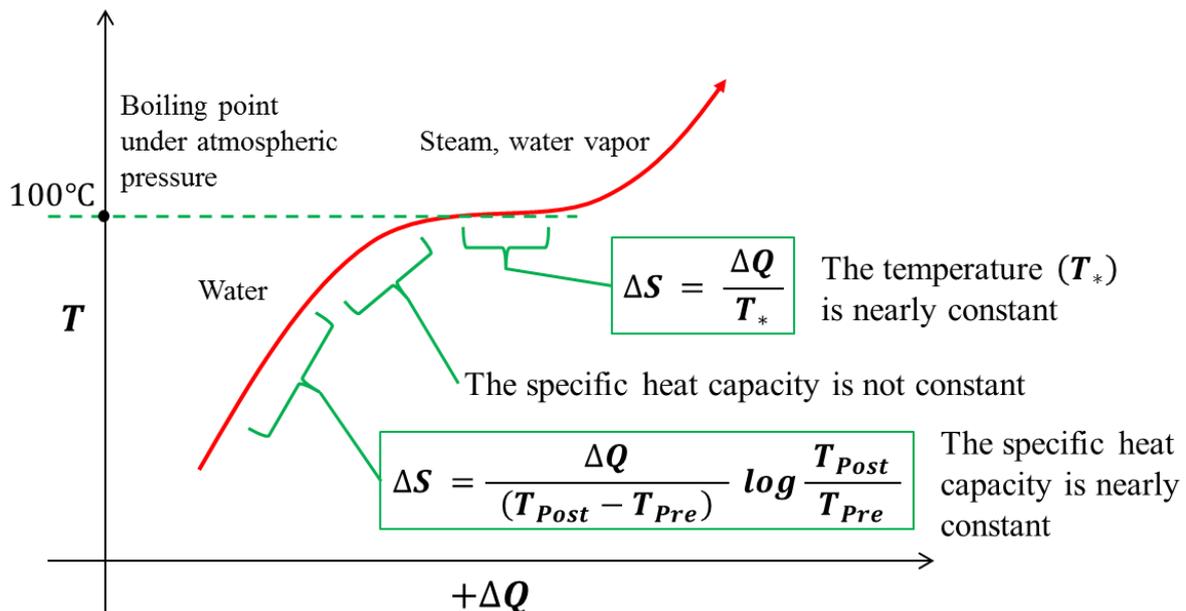


Fig.4.2 Applicable scope of equations

Fig.4.2 は、式 3.1 ~ 式 4.5 までの計算が受けた制約についての全体像を与えるものです。温度がほぼ一定という条件が無ければ式 3.1 は使えません。比熱がほぼ一定という条件が無ければ式 4.5 は使えません。

では、ここで熱力学第2法則に頼らないで、中学理科の実験において $\Delta S > 0$ となっていることの数学的証明を試みます。

式 4.3 に戻ります。ここでは $\Delta S > 0$ 、 $\Delta Q > 0$ であり、正負の符号 \pm で移動の向きを示しています。

$$\begin{aligned}\Delta S_{(A+B)} &= -\Delta S_A + \Delta S_B \\ &= \frac{\Delta Q}{(T_H - T_M)} \log \frac{T_M}{T_H} + \frac{\Delta Q}{(T_M - T_L)} \log \frac{T_M}{T_L} \quad \dots \text{(式 4.3) 再掲}\end{aligned}$$

この式を変形し $\Delta S_{(A+B)} > 0$ を示すのが目標です。

$$\Delta S_{(A+B)} = \frac{\Delta Q}{(T_H - T_M)(T_M - T_L)} \left\{ (T_M - T_L) \log \frac{T_M}{T_H} + (T_H - T_M) \log \frac{T_M}{T_L} \right\}$$

$\Delta Q > 0$ 、 $T_H > T_M > T_L > 0$ であり、上式前半部は $\Delta Q / ((T_H - T_M)(T_M - T_L)) > 0$ なので、後半部の $\{ \}$ の中が正であることを証明すればよいことになります。

$$\begin{aligned}& \left\{ (T_M - T_L) \log \frac{T_M}{T_H} + (T_H - T_M) \log \frac{T_M}{T_L} \right\} \\ &= T_M \log \frac{T_M}{T_H} - T_L \log \frac{T_M}{T_H} + T_H \log \frac{T_M}{T_L} - T_M \log \frac{T_M}{T_L} \\ &= T_M \log T_M - T_M \log T_H - T_L \log T_M + T_L \log T_H + T_H \log T_M - T_H \log T_L \\ & \quad - T_M \log T_M + T_M \log T_L \\ &= -T_M \log T_H - T_L \log T_M + T_L \log T_H + T_H \log T_M - T_H \log T_L + T_M \log T_L \\ &= T_H \log \frac{T_M}{T_L} + T_M \log \frac{T_L}{T_H} + T_L \log \frac{T_H}{T_M} = \log \frac{T_M^{T_H} T_L^{T_M} T_H^{T_L}}{T_L^{T_H} T_H^{T_M} T_M^{T_L}} \\ &= \log \frac{T_H^{T_L} T_L^{T_M} T_M^{T_H}}{T_H^{T_M} T_M^{T_L} T_L^{T_H}} > 0 \text{ を証明するためには、}\end{aligned}$$

$$\frac{T_H^{T_L} T_L^{T_M} T_M^{T_H}}{T_H^{T_M} T_M^{T_L} T_L^{T_H}} > 1 \text{ を示せばよいのです。}$$

これは簡単な作業に思え、4日かけて合計で10時間くらい取り組みましたが、尾立には解決できませんでした。そこで「エレガントな証明は数学者にお任せ」と、共著者に協力を求めました。

5. エレガントな数学的証明を求めて Mathematical extension and proof

ここで Fig.5.1 に基づいて記号を変更すると

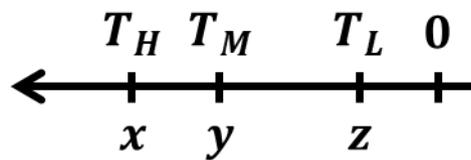


Fig.5.1 Symbols substitution

次の不等式を証明せよという数学の問題に置き換えることができます。

$$x > y > z > 0$$

$$x^z y^x z^y > x^y y^z z^x$$

Fig.5.2 Inequality problem

では、共著者による不等式の証明や不等式の一般化等を紹介します。欧州滞在中に救援要請を受けて問題を解き、写メールで送った者もいれば、通勤電車の中で解いた者もいます。編集にあたり、個性や試行錯誤、証明の発展過程を残すように努めました。数学的表現は、最初に解いた後も、簡潔に錬磨されたものに改良されていきましたが、ここでは初期のものを掲載します。

■ 大関清太による証明

$x > y > z > 0, y = ax + (1 - a)z$, ただし $0 < a < 1$ のとき

$$x^z y^x z^y > x^y y^z z^x$$

を証明せよ.

証明::

$$\frac{x^z y^x z^y}{x^y y^z z^x} > 1$$

を示す. 両辺の対数をとる.

$$z \log x + x \log y + y \log z - y \log x - z \log y - x \log z > 0$$

左辺

$$\begin{aligned} &= (z - y) \log x + (x - z) \log y + (y - x) \log z \\ &= a(z - x) \log x - (z - x) \log y + (1 - a)(z - x) \log z \\ &= (z - x) \{ a \log x - \log y + (1 - a) \log z \} \end{aligned}$$

$z - x < 0$ だから

$$a \log x - \log y + (1 - a) \log z < 0$$

が示したい.

$$\log x^a - \log y + \log z^{1-a} < 0 \Leftrightarrow \log x^a \cdot z^{1-a} < \log y$$

$$y > x^a \cdot z^{1-a} \Leftrightarrow \frac{y}{z} > \left(\frac{x}{z}\right)^a$$

左辺 = $\frac{ax+(1-a)z}{z} = a\left(\frac{x}{z}\right) + (1-a)$. ここで $\frac{x}{z} = t$ と置く, $t > 1$ 求める式は

$$at + (1-a) > t^a$$

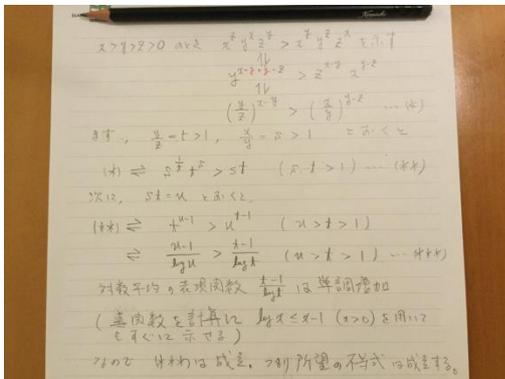
$$s = t^a - at + (a-1)$$

を $t > 1, 0 < a < 1$ で考える.

$$s' = at^{a-1} - a = a(t^{a-1} - 1)$$

$t > 1$ で $s' < 0$ で $s_{t=1} = 0$ だから $s < 0$.

■ 古市茂による証明



$x > y > z > 0$ のとき $x^z y^x z^y > x^y y^z z^x$ を示す

1↓

$$y^{x-y+y-z} > x^{y-z} z^{x-y}$$

1↓

$$\left(\frac{y}{z}\right)^{x-y} > \left(\frac{x}{y}\right)^{y-z} \dots \dots \dots (*)$$

まず, $\frac{y}{z} = t > 1, \frac{x}{y} = s > 1$ とおくと

$$(*) \Leftrightarrow \frac{1}{s^t} t^s > st \quad (s, t > 1) \dots \dots \dots (**)$$

次に, $st = u$ とおくと,

$$(**) \Leftrightarrow t^{u-1} > u^{t-1} \quad (u > t > 1)$$

$$\Leftrightarrow \frac{u-1}{\log u} > \frac{t-1}{\log t} \quad (u > t > 1) \dots \dots \dots (***)$$

対数平均の表現関数 $\frac{t-1}{\log t}$ は単調増加 (導関数を計算して $\log x \leq x - 1$ ($x > 0$) を用いてもすぐに示せる) なので (***) は成立. つまり所望の不等式は成立する.

■ 岡本清美による証明

◎ 第1不等式 (注: 第2不等式: $x > y > z > u > 0$, $x^u y^x z^y u^z > x^y y^z z^u u^x$)
証明すべきことは

$x > y > z > 0$ であるとき

$$x^z y^x z^y > x^y y^z z^x \quad (1)$$

両辺の対数を取って移項した

$$f \equiv z \log x + x \log y + y \log z - y \log x - z \log y - x \log z \quad (2)$$

で $f > 0$ を示せばよい.

(2) 式を y で規格化して

$$\tilde{f} \equiv f/y \quad (3)$$

$$\tilde{x} \equiv x/y, \tilde{x} > 1 \quad (4)$$

$$\tilde{z} \equiv z/y, 0 < \tilde{z} < 1 \quad (5)$$

と書くことにして

$$\begin{aligned} \tilde{f} &= \tilde{z} \log(y\tilde{x}) + \tilde{x} \log y + \log(y\tilde{z}) - \log(y\tilde{x}) - \tilde{z} \log y - \tilde{x} \log(y\tilde{z}) \\ &= (\tilde{z} - 1) \log \tilde{x} + (1 - \tilde{x}) \log \tilde{z} \end{aligned} \quad (6)$$

である.

$$\tilde{x} = 1 + \alpha, \alpha > 0 \quad (7)$$

$$\tilde{z} = 1 - \beta, 0 < \beta < 1 \quad (8)$$

として

$$\tilde{f} = -\beta \log(1 + \alpha) - \alpha \log(1 - \beta) \quad (9)$$

第1項が負, 第2項が正である (いずれも負号含む). 両辺を $\alpha\beta > 0$ で割って

$$\frac{\tilde{f}}{\alpha\beta} = -\frac{\log(1+\alpha)}{\alpha} - \frac{\log(1-\beta)}{\beta} \quad (10)$$

(10) 式の第1項 (負号含む) の意味は, 図1の赤破線の傾きの符号を変えたものである. 同様に, 第2項 (負号含む) の意味は, 図1の青破線の傾き (符号そのまま) である. \log のグラフの単調増加と上に凸の性質から,

$$0 < \frac{\log(1+\alpha)}{\alpha} < -\frac{\log(1-\beta)}{\beta} \quad (11)$$

であるので (つまり, [赤破線の傾き] < [青破線の傾き]): これは図より明らかであるが, Lagrangeの平均値の定理を使って示してもよい, (10) 式の $\tilde{f}/\alpha\beta$ は

$$\frac{\tilde{f}}{\alpha\beta} > 0 \quad (12)$$

である. したがって $\tilde{f} > 0$ であり, $f > 0$ が示された.

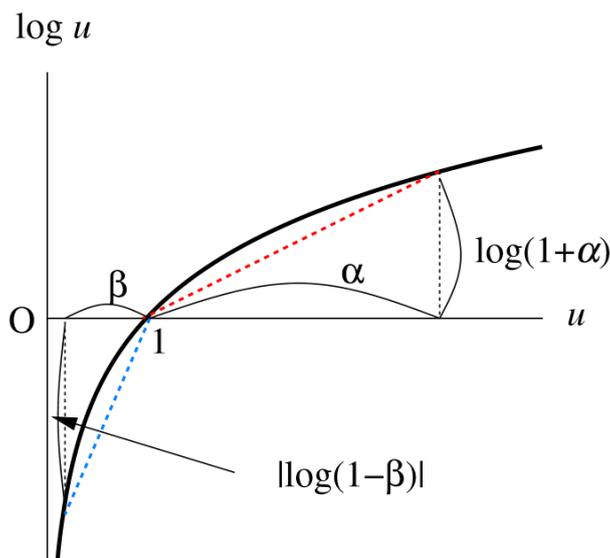


図 1 :

◎ 改良 1

(6)式の \tilde{f} を

$$\tilde{f} = (1 - \tilde{z})(\tilde{x} - 1) \left\{ \frac{\log \tilde{x}}{1 - \tilde{x}} - \frac{\log \tilde{z}}{1 - \tilde{z}} \right\} \quad (13)$$

と書き直して図 2 の $F(\mathbf{w})$ の性質を使えば直ちに証明できる。(7)~(12)式は試行錯誤の過程が残っていて、大分回り道をしている。ここら辺を改良して \mathbf{x} による規格化に変更してみる(改良 2)。

◎ 改良 2

(2) 式を \mathbf{x} で規格化して

$$\hat{f} \equiv f/x \quad (14)$$

$$\hat{y} \equiv y/x \quad (15)$$

$$\hat{z} \equiv z/x \quad (16)$$

$$0 < \hat{z} < \hat{y} < 1 \quad (17)$$

と書くことにして

$$\begin{aligned} \hat{f} &= \hat{z} \log x + \log(x\hat{y}) + \hat{y} \log(x\hat{z}) - \hat{y} \log x - \hat{z} \log(x\hat{y}) - \log(x\hat{z}) \\ &= (\hat{y} - 1) \log \hat{z} + (1 - \hat{z}) \log \hat{y} \\ &= (1 - \hat{y})(1 - \hat{z}) \left\{ \frac{\log \hat{y}}{1 - \hat{y}} - \frac{\log \hat{z}}{1 - \hat{z}} \right\} \end{aligned} \quad (18)$$

である。関数 $F(\mathbf{w}) \equiv \frac{\log(w)}{1-w}$ は単調増加だから上の式の $\{ \}$ は正である(図 2)。

したがって $\hat{f} > 0$ であり、 $f > 0$ が示せた。

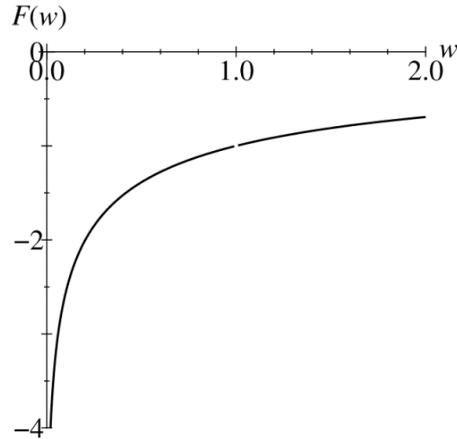


図 2 :

◎ 第 2 不等式問題 (3 元から 4 元への拡張)

$x > y > z > u > 0$ であるとき,

$$x^u y^x z^y u^z > x^y y^z z^u u^x \quad (19)$$

となるか調べよ.

両辺の対数を取って移項した

$$g = u \log x + x \log y + y \log z + z \log u - y \log x - z \log y - u \log z - x \log u \quad (20)$$

で $g > 0$ となるかどうか調べればよい.

(20) 式を x で規格化して

$$\hat{g} \equiv g/x \quad (21)$$

$$\hat{y} \equiv y/x \quad (22)$$

$$\hat{z} \equiv z/x \quad (23)$$

$$\hat{u} \equiv u/x \quad (24)$$

$$0 < \hat{u} < \hat{z} < \hat{y} < 1 \quad (25)$$

とすると

$$\begin{aligned} \hat{g} &= \hat{u} \log x + \log(x\hat{y}) + \hat{y} \log(x\hat{z}) + \hat{z} \log(x\hat{u}) - \hat{y} \log x - \hat{z} \log(x\hat{y}) - \hat{u} \log(x\hat{z}) - \log \hat{u} \\ &= \{(\hat{y} - 1) \log \hat{z} + (1 - \hat{z}) \log \hat{y}\} + \{(\hat{z} - 1) \log \hat{u} + (1 - \hat{u}) \log \hat{z}\} \\ &= (1 - \hat{y})(1 - \hat{z}) \left\{ \frac{\log \hat{y}}{1 - \hat{y}} - \frac{\log \hat{z}}{1 - \hat{z}} \right\} + (1 - \hat{z})(1 - \hat{u}) \left\{ \frac{\log \hat{z}}{1 - \hat{z}} - \frac{\log \hat{u}}{1 - \hat{u}} \right\} \\ &= (1 - \hat{y})(1 - \hat{z}) \{F(\hat{y}) - F(\hat{z})\} + (1 - \hat{z})(1 - \hat{u}) \{F(\hat{z}) - F(\hat{u})\} \end{aligned} \quad (26)$$

である. 関数 $F(w) \equiv (\log w)/(1-w)$ の単調増加性により (26) 式の 2 つの $\{ \}$ は共に正である. したがって $\hat{g} > 0$, すなわち $g > 0$ であり, この問題は肯定的に解決された.

((26)式 2 行目に移るとき, $\log \hat{z}$ を足して引いた. これによって (\hat{y}, \hat{z}) のペアと (\hat{z}, \hat{u}) のペアのそれぞれで $F(w)$ を用いた議論が使える形に持ち込んでいる.)

◎ n 元の場合への一般化

$x_1 > x_2 > \dots > x_n > 0$ のとき ($n \geq 3$)

$$\prod_{j=1}^n x_j^{x_{j-1}} > \prod_{j=1}^n x_j^{x_{j+1}} \quad (27)$$

ただし, $x_0 \equiv x_n, x_{n+1} \equiv x_1$ とする.

第 2 不等式問題 (3 元→4 元) の証明と全く平行にできる. 両辺の対数を取って移項した

$$h = \sum_{j=1}^n (x_{j-1} \log x_j - x_{j+1} \log x_j) \quad (28)$$

で $h > 0$ となるかどうか調べればよい.

x_1 で規格化して $\hat{x}_j \equiv x_j/x_1, \hat{h} \equiv h/x_1$ として

$$\begin{aligned} \hat{h} &= \sum_{j=1}^n (\hat{x}_{j-1} \log \hat{x}_j - \hat{x}_{j+1} \log \hat{x}_j) \\ &= \sum_{j=2}^{n-1} ((\hat{x}_j - 1) \log \hat{x}_j + (1 - \hat{x}_{j+1}) \log \hat{x}_j) \\ &= \sum_{j=2}^{n-1} (1 - \hat{x}_j)(1 - \hat{x}_{j+1}) \left\{ \frac{\log \hat{x}_j}{1 - \hat{x}_j} - \frac{\log \hat{x}_{j+1}}{1 - \hat{x}_{j+1}} \right\} \\ &= \sum_{j=2}^{n-1} (1 - \hat{x}_j)(1 - \hat{x}_{j+1}) \{F(\hat{x}_j) - F(\hat{x}_{j+1})\} \end{aligned} \quad (29)$$

関数 $F(w) \equiv (\log w)/(1-w)$ の単調増加性により (29) 式の $\{ \}$ は正である. したがって $\hat{h} > 0$, すなわち $h > 0$ である.

■ 大塚秀幸による拡張例のひとつ

$f(a, b, t) = (1-t)a + tb$ のとき

$$x^{f(z,y,t)} y^{f(x,z,t)} z^{f(y,x,t)} > x^{f(z,y,s)} y^{f(x,z,s)} z^{f(y,x,s)}$$

(for $0 \leq t < s \leq 1$)

上の不等式で $t = 0, s = 1$ の場合, $x^z y^x z^y > x^y y^z z^x$ となります.

◎ 3元から多元不等式への拡張の証明

$x_1 > x_2 > x_3 > \dots > x_n > 0$ ($n \geq 4$) に対して, 次の不等式が成り立つ.

$$\prod_{i=1}^n x_i^{x_{i-1}} > \prod_{i=1}^n x_i^{x_{i+1}}$$

ただし, $x_0 = x_n$, $x_{n+1} = x_1$ と約束する.

(証明) $y^{x-1} > x^{y-1}$ ($x > y > 1$) (☆) を利用する. (この不等式の証明は省略)

$x_i = a_i x_n$ ($1 \leq i \leq n$) とする. ここで, $a_1 > a_2 > a_3 > \dots > a_n = 1$ に注意する.

$$\begin{aligned} \prod_{i=1}^n x_i^{x_{i-1}-x_{i+1}} &= x_1^{x_0-x_2} x_n^{x_{n-1}-x_{n+1}} \prod_{i=2}^{n-1} x_i^{x_{i-1}-x_{i+1}} \\ &= x_1^{x_n-x_2} x_n^{x_{n-1}-x_1} \prod_{i=2}^{n-1} x_i^{x_{i-1}-x_{i+1}} \\ &= (a_1 x_n)^{x_n-a_2 x_n} x_n^{a_{n-1} x_n - a_1 x_n} \prod_{i=2}^{n-1} (a_i x_n)^{a_{i-1} x_n - a_{i+1} x_n} \\ &= \left(a_1^{1-a_2} \prod_{i=2}^{n-1} a_i^{a_{i-1}-a_{i+1}} \right)^{x_n} = \left(a_1^{1-a_2} \prod_{i=2}^{n-1} a_i^{a_{i-1}-1} a_i^{1-a_{i+1}} \right)^{x_n} \\ &= \left(\prod_{i=1}^{n-2} a_{i+1}^{a_i-1} a_i^{1-a_{i+1}} \right)^{x_n} = \left(\prod_{i=1}^{n-2} \frac{a_{i+1}^{a_i-1}}{a_i^{a_{i+1}-1}} \right)^{x_n} > 1 \end{aligned}$$

((☆) より)

よって, 目的の不等式は証明された. ■

■ 中川幸一による一般化された証明

定義 1 $q_1, q_2 > 0$, $q_1 + q_2 = 1$ に対して, 不等式

$$f(q_1 x_1 + q_2 x_2) \geq q_1 f(x_1) + q_2 f(x_2)$$

が成り立つとき, $f(x)$ を上に凸という.

定義 1 は、以下のように容易に一般化することができる

定義 2 $q_1, q_2, \dots, q_n > 0, q_1 + q_2 + \dots + q_n = 1$ に対して、不等式

$$f(q_1x_1 + q_2x_2 + \dots + q_nx_n) \geq q_1f(x_1) + q_2f(x_2) + \dots + q_nf(x_n)$$

が成り立つとき、 $f(x)$ を上に凸という。

これを变形すると

補題 2 $f(x)$ が上に凸 ($f''(x) \leq 0$) ならば $x_1 > x_2 > \dots > x_n > 0$ について

$$(x_2 - x_n)f(x_1) + (x_3 - x_1)f(x_2) + \dots + (x_n - x_{n-2})f(x_{n-1}) + (x_1 - x_{n-1})f(x_n) \leq 0$$

証明

$$\begin{aligned} & (x_3 - x_1)f(x_2) + (x_4 - x_2)f(x_3) + \dots + (x_{n-1} - x_{n-3})f(x_{n-2}) + (x_n - x_{n-2})f(x_{n-1}) \\ \leq & f((x_3 - x_1)x_2 + (x_4 - x_2)x_3 + \dots + (x_{n-1} - x_{n-3})x_{n-2} + (x_n - x_{n-2})x_{n-1}) \\ = & f(-x_1x_2 + x_nx_{n-1}) \\ = & f(x_nx_1 - x_2x_1 + x_{n-1}x_n - x_1x_n) \\ = & f((x_n - x_2)x_1 + (x_{n-1} - x_1)x_n) \\ \leq & (x_n - x_2)f(x_1) + (x_{n-1} - x_1)f(x_n) \\ \leq & -(x_2 - x_n)f(x_1) - (x_1 - x_{n-1})f(x_n) \end{aligned}$$

より題意を満たす。

$f(x) = \log x$ とおき 補題 1 を使うと

$$\begin{aligned} & (x_2 - x_n) \log x_1 + (x_3 - x_1) \log x_2 + \dots + (x_n - x_{n-2}) \log x_{n-1} + (x_1 - x_{n-1}) \log x_n \leq 0 \\ \Leftrightarrow & (x_n - x_2) \log x_1 + (x_1 - x_3) \log x_2 + \dots + (x_{n-2} - x_n) \log x_{n-1} + (x_{n-1} - x_1) \log x_n \geq 0 \\ \Leftrightarrow & x_1^{x_n - x_2} x_2^{x_1 - x_3} \dots x_{n-1}^{x_{n-2} - x_n} x_n^{x_{n-1} - x_1} \geq 1 \\ \Leftrightarrow & x_1^{x_n} x_2^{x_1} \dots x_{n-1}^{x_{n-2}} x_n^{x_{n-1}} \geq x_1^{x_2} x_2^{x_3} \dots x_{n-1}^{x_n} x_n^{x_1} \end{aligned}$$

- Arkady Alt (USA) による証明（共著者ではありませんが縁があって解答を送ってくれました）

One exponential inequality.

Prove that for any $x > y > z > 0$ holds inequality $x^z y^x z^y > x^y y^z z^x$.

Solution by Arkady Alt , San Jose , California, USA.

Note that $x^z y^x z^y > x^y y^z z^x \Leftrightarrow z \ln x + x \ln y + y \ln z > y \ln x + z \ln y + x \ln z$.

We have $z \ln x + x \ln y + y \ln z - (y \ln x + z \ln y + x \ln z) = x(\ln y - \ln z) - y(\ln x - \ln z) + z(\ln x - \ln y) = x(\ln y - \ln z) - y(\ln x - \ln y + \ln y - \ln z) + z(\ln x - \ln y) = x(\ln y - \ln z) - y(\ln x - \ln y) - y(\ln y - \ln z) + z(\ln x - \ln y) = (x - y)(\ln y - \ln z) - (y - z)(\ln x - \ln y) = (x - y)(y - z) \left(\frac{\ln y - \ln z}{y - z} - \frac{\ln x - \ln y}{x - y} \right)$.

Since by Mean Value Theorem there are $a \in (y, x)$ and $b \in (z, y)$ such that $\frac{\ln y - \ln z}{y - z} = \frac{1}{b}$ and $\frac{\ln x - \ln y}{x - y} = \frac{1}{a}$ then $\frac{\ln y - \ln z}{y - z} - \frac{\ln x - \ln y}{x - y} = \frac{1}{b} - \frac{1}{a} > 0$ (because $0 < b < a$).

- インターネット上に掲載された問題の紹介

この不等式は、熱力学の初歩的な思考実験で導出されるので、19世紀中旬（つまりクラウドジウスがエントロピーについての発表を行った以降）に、熱力学計算を行う物理学者か化学者により得られていた（が、数学的関心を示されなかったのではないかと推測されます。しかし、とてもシンプルな構造の不等式なので、それ以前に数学者（あるいは指数計算を教わったばかりの学生）が、純粋に数学的試行錯誤（遊び）でこの不等式を得ていた可能性もあります。

インターネット上では、証明問題としての投稿（2011年）が確認されています（2017年現在）。探せば、他の投稿も見つかるかもしれません。

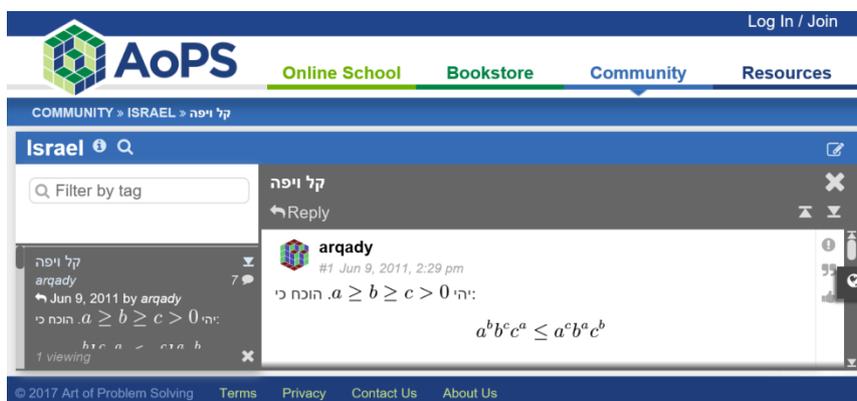


Fig.5.3 2011 <https://artofproblemsolving.com/community/c416h410723p2302066>

$$a^{b-c} b^{c-a} c^{a-b} = a^{b-c} b^{c-a} c^{a-b} \cdot 1^1 \leq \sum_{\text{巡回}} ((b-c)a) + 1 = \sum_{\text{巡回}} (ba-ca) + 1 = \sum_{\text{巡回}} (ba-ba) + 1 = 1$$