戸田昭彦（広島大学）

（発展2）不可逆性指標としてのエントロピー

熱力学第2法則が課す不可逆性条件を明示することから始めて，必然的な帰結として不可逆性指標としてのエントロピーが導入されることを示す試みである。

注意）本文中でも採用した標準的な「熱力学」の構成と論理的に等価ではあるが異なる表現の前提と筋道を辿る。本文第4，5章，（参考9G），（参考11）の一部を再構成した発展的な内容である。

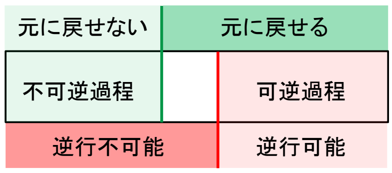
（参考）J.G. Kirkwood, I. Oppenheim, “Chemical Thermodynamics”, McGraw-Hill, 1961, Ch. 4
H.A. Buchdahl, “The Concepts of Classical Thermodynamics” Cambridge Univ. Press, 1966, Ch. 4
C.J. Adkins, “Equilibrium Thermodynamics”, Cambridge Univ. Press, 1983, Ch. 6
J. De Heer "Phenomenological Thermodynamics", Prentice Hall, 1986, Ch. 5

A. 熱力学第2法則：「ある種の巨視的な過程は不可逆である。」

不可逆過程とは，関与する系全体の状態について，順行は可能であるが，如何なる経路を辿っても完全には元に戻せない過程を指す。第0，第1法則の下で行われる以下の過程は不可逆である。

温度差下の伝熱：**クラウジウスの原理**

仕事から熱への変換を行うサイクル：**トムソンの原理**



このようにして定義された全系の2状態間を結ぶ過程の不可逆性は変化経路に依らない。即ち，右図の空白部に相当するような，逆行は不可能ではあるが他の経路では元に戻せる操作（2状態間変化）は存在しない。そこで右図で示されているように，

・逆行できない不可逆変化は，如何なる経路でも完全には元に戻せず何らかの変化が系内の何処かに残る過程となる。

・何らかの操作により完全に元に戻すことができる変化は，逆行もできる可逆過程となる。

日常経験に直接基づくわけではないが，「全系に生じる変化の不可逆性は経路に依らない」ことを共通の性質として認めることが，このように定義された際の第2法則の前提となる。

ここで，「仕事→熱」サイクルについては，摩擦力による圧力差が生じている中で，熱源と接触しながら等温下で圧縮と膨張を行う不可逆サイクルを想定すればよい。ただし熱源は，温度不変のまま，状態変化を起こすエネルギー移動様式として伝熱のみを行う（熱容量無限大の）装置である。また，可能な伝熱の向きを「高温物体から低温物体へ」とすることで，第0法則により存在が示された温度の高低を定義しておく。

なお，関与する系全体の一部に生じる変化の可逆・不可逆性が経路によることと混同すべきではない。例えば，物体表面の摩擦で生じる昇温は不可逆であるが，同一の変化を熱源による温度差なしの可逆な等温加熱膨張＋可逆な断熱圧縮で起こすこともできる。（作業物体＋熱源＋力学装置）を全系とすれば，これら2つの変化で全系に生じる変化は明らかに異なる。

B. 不可逆過程，可逆過程の再定義

「温度差下の伝熱」に加え，「仕事→熱」サイクルも摩擦力により圧力差が生じたときの力学操作と捉えると，これらの不可逆過程を，熱平衡や力学平衡などの熱力学的な平衡にはない，非平衡状態から平衡状態へと至る変化として捉え直すことができる。そこで，最終的な安定状態である平衡状態へと向かう変化として，後戻りせず完全には元にも戻せない不可逆過程を再定義することもできる。一方で，このように定義された平衡へと向かう不可逆過程を含まなければ可逆操作となる。すなわち可逆操作は，系全体についての熱力学的な平衡下における変化として規定される。熱力学的な可逆操作は準静的過程（準平衡過程）とも呼ばれる。

C. 可逆熱機関（カルノーサイクル）

不可逆変化を含まない準静的過程として，高・低温の熱源と温度差なしでの伝熱（クラウジウスの原理）を行い，高温⇔低温間は断熱下で温度変化し，これらの変化の際に圧力差なしでの仕事（トムソンの原理：摩擦熱の発生なし）を行う熱機関として，右図1のような可逆（カルノー）サイクルを構成することができる。

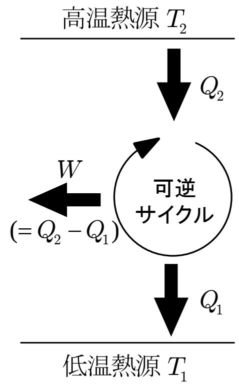


図1. 可逆熱機関

D. クラウジウスの原理 ＝ トムソンの原理

下図2の等号左辺の操作の結果として残る変化は，右辺の「仕事→熱」サイクルと同一の変化をもたらしている。そこで，不可逆性が経路に依らないことを認めるのであれば，左辺内右側の操作は可逆なので，左側の「温度差下の伝熱」と右辺の「仕事→熱」サイクルについて，どちらかが不可逆であれば，もう一方も不可逆となること，すなわちクラウジウスの原理とトムソンの原理が等価となることが，この図で示されている。なお，可逆熱機関の加熱側が温度差伝熱時と同じ（高温）側となることも，図1では前提としたが，図2により確認できる。

（補） 本文中の対偶による両方向の証明では，左辺内右側の操作の可逆性は前提とされていない。

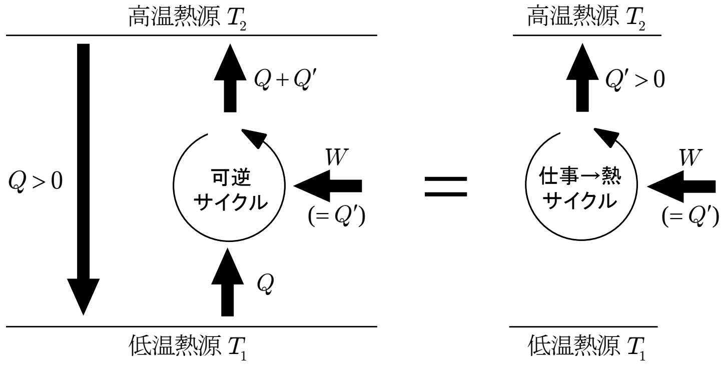
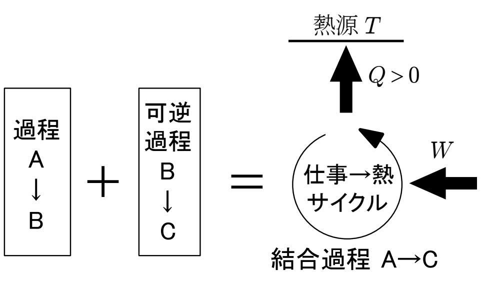


図2.「温度差下の伝熱」は不可逆 ＝「仕事→熱」サイクルは不可逆

E. トムソンの原理と等価な表現

全系の状態変化の不可逆性が経路に依らないことを前提とする同様の論法により，例えば下図3のように，ある過程（A→B）と可逆過程（B→C）とを結合して「仕事→熱」サイクル（A→C）と同一の変化とすることができる場合，過程（A→B）の不可逆性は「仕事→熱」サイクルの不可逆性（トムソンの原理）と等価となり，第2法則の等価な表現は無数に存在する。そのような例が図2の熱源間の「温度差伝熱」であり，加えて以下のように，断熱自由膨張を含む想定しうる全ての過程の不可逆性も「仕事→熱」サイクルの不可逆性と等価となることが確認できる。換言すると，「仕事→熱」サイクルは，仕事による摩擦熱発生のみを意味しているわけでは決してない。



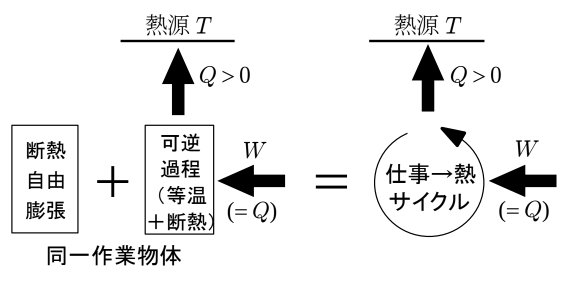


図3.「仕事→熱」サイクルと等価な過程A→B　　図4. 断熱自由膨張

E1. 断熱自由膨張

膨張の際に内部エネルギーが変化しない断熱自由膨張については，可逆な等温・断熱操作により元の状態に戻す際，圧縮時の外部仕事Wによる$\Delta U = W > 0$は，等量の排熱$Q = \Delta U (= W)$により相

殺される。そこで，この結合操作は$W = Q > 0$となるサイクルとなり，図4のように「仕事→熱」サイクルと等価な不可逆過程となる（具体的操作は発展3 参照）。つまり，断熱自由膨張が不可逆となる。

真空容器中への「気体の断熱自由膨張」のように容器への粒子の出入りを伴う過程の平衡は，化学平衡と呼ばれる。可逆操作は，熱平衡と力学平衡に加えて化学平衡が保たれた操作となる。力学平衡，熱平衡，化学平衡が破られた「熱散逸や物質拡散」の不可逆過程の特徴を表す操作は，「仕事→熱」サイクル，「温度差下の伝熱」，「気体の断熱自由膨張」の3つである。

E2. 複数物体の複合系における一般の過程

複数物体からなる複合系における個々の物体の状態変化や物体相互間の伝熱を含む一般の過程であっても，その不可逆性は1つの熱源のみに変化が残る「仕事→熱」サイクルの不可逆性（トムソンの原理）と等価となることが，以下のように示される。

不可逆性の判別対象は関与する全系，すなわち外部から閉ざされた孤立系である。ただし，仕事に関与する力学装置を含まない（作業物体＋熱源）だけの断熱系として系内が完全に元の状態に戻せれば，力学装置は可逆との前提の下で第1法則（エネルギー保存則）により同様に元の状態に戻せる。つまり，完全に元に戻せるかどうかという不可逆性の判別は断熱系について行えばよい。温度差下の伝熱や断熱自由膨張の全系は孤立系，「仕事→熱」サイクルの（作業物体＋熱源）は断熱系となる。

一方で，作業物体における全ての2状態変化は可逆な等温伝熱と断熱操作の組み合わせ（参考9 H，下記G1-2と3の操作の組み合わせ）で辿ることができる。そこで，一般の過程を全系の断熱過程として行った後に可逆操作を続けることで，始状態へと戻るサイクルとすることが可能となる。なお，複数物体からなる複合系では，本文中のクラウジウスの定理で用いられた操作と同様に，図5のような温度T_i $(i = 1, 2, \cdots, N)$の外部熱源を用いた可逆な等温伝熱と断熱操作の組み合わせで各物体を始状態に戻した後，外部可逆サイクルR_iにより温度T_iの各熱源から温度Tの共通熱源へと伝熱しておく。

このとき，一般の断熱過程について，図6のような「仕事→熱」可逆過程（$Q > 0$）との結合で「仕事→熱」サイクルと等価となる場合は逆行不可，$Q = 0$のとき始状態に戻す可逆操作も断熱となり可逆，$Q < 0$のとき順行不可，と分類される。以上により，具体的操作の可逆・不可逆性は個別に確認する必要があるが，想定しうる全ての断熱過程について，（順行可能であるときの）不可逆性は一つの熱源のみに変化が残る「仕事→熱」サイクルの不可逆性と等価となることが分かる。

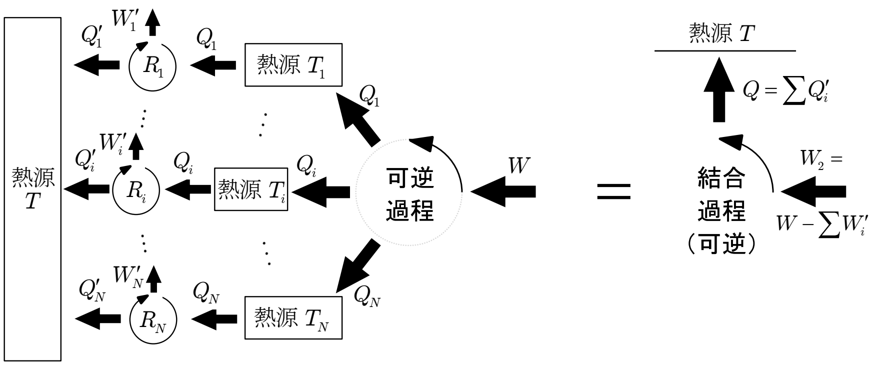


図5. 複数の熱源との等温伝熱と断熱操作を行う可逆過程

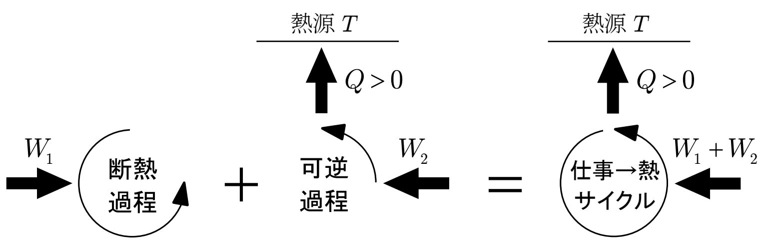
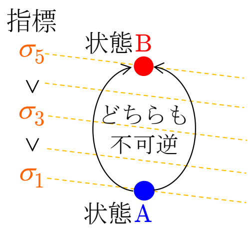


図6. 一般の断熱不可逆過程＋可逆な「仕事→熱」過程（$Q > 0$） ＝ 「仕事→熱」サイクル

F. トムソンの原理に基づく不可逆性指標

第2法則に基づけば，変化に関与する全系の2状態間を結ぶ変化の不可逆性は経路に依らない。そこで，第2法則を認めることの必然の帰結として，不可逆変化の向きを定める指標を全系の各状態に付す全順序付けができそうに思える。



実際，上記E2で示されたように，想定しうる一般の過程の断熱系としての不可逆性は1つの熱源に変化が残る「仕事→熱」サイクルの不可逆性（トムソンの原理）と等価となる。これは以下のように，熱源に関する不可逆性指標の存在が示されれば，一般の過程の断熱系としての不可逆性も，この指標により順序付けられることを意味する。

F1. まず，熱源についての指標付けが実際に可能となることを示す。

1）熱源の状態変数としては温度tと内部エネルギーUがある。熱源ではtの値は固定されており，U自体は不可逆変化の向きを表さない（第1法則）。また，熱源におけるエネルギー移動様式は伝熱$Q = \Delta U$のみとなる。

2）熱源において，断熱下で$\Delta U > 0$となる状態変化は，「仕事→熱」サイクルによる外部からの仕事に伴う摩擦熱Qの発生により，一方向のみの不可逆変化として必ず起こすことができる。すなわち，断熱変化で到達可能な向きを表す指標（エントロピーSと記す）を，Uの値（実数軸）に依存し単調に変化する状態変数として熱源の各状態に付すことが可能となる。

3）このとき，「仕事→熱」サイクルによる微小変化$\mathrm{d}S$について，可逆$\mathrm{d}U = 0$で$\mathrm{d}S = 0$，さらには可能$\mathrm{d}U > 0$や不可能$\mathrm{d}U < 0$な場合に応じて$\mathrm{d}S$の符号が変わるように，$\mathrm{d}S \propto \mathrm{d}U = q$であればよい。また，下記F1-3）の等温伝熱時の関係から，$\mathrm{d}S$はUの値自身には依らない。最後に，$\mathrm{d}S$の表式には温度差下の伝熱を指標付けられるように温度tも含まれるべきである。以上より，温度tと共に単調に変化する関数$f(t)(> 0)$を$\mathrm{d}S \propto q$の係数として，$\mathrm{d}S = q/f(t)$と定義する。ただし，熱源が熱を受け取るときを$q > 0$とする。熱源では$q = \mathrm{d}U$なので，$\mathrm{d}S$は確かに状態量（示量変数）の変化量となる。

4）「仕事→熱」サイクルによる不可逆な排熱時の熱源のΔSは以下となる。

「仕事→熱」サイクル：$\Delta S = Q/f(t) > 0$

つまり，熱源における不可逆性の判定条件は$\Delta S > 0$となる。

5）熱源の状態A，B，Cについて，$S_\mathrm{A} < S_\mathrm{B} < S_\mathrm{C}$（即ち$0 < \Delta S_{\mathrm{A \to B}} < \Delta S_{\mathrm{A \to C}}$）であることと，A→B，B→C，A→Cが不可逆であることは等価である。容器表面での摩擦仕事により，連続的に単調増加する内部エネルギーを想定すればよい。そこで，不可逆変化の順序と向きは，熱源の各々の状態に付される状態量Sの値の大小により一意的に決まることが確認できる。

以上のようにして，熱源における状態量であるエントロピーにより，熱源における不可逆性指標が定義される。

F2. 前記のように，一般の過程の断熱系としての不可逆性は1つの共通熱源に変化が残る操作の不可逆性と等価となる。そこで以上のように，熱源に関する不可逆性指標の存在が示されたことで，一般の過程の断熱系としての不可逆変化についても，状態量として共通熱源で一意的に決められる指標Sにより，変化の順序と向きが決まる。言い換えると，図6の共通熱源は，その場測定ではないが，可逆操作により断熱系を元の状態に戻す際に，エントロピー変化量計の役割を果たす。

一様な温度下にある単一物体（単純系）の状態変化については，元の状態に戻す可逆等温操作時の物体温度は熱源温度に等しいので，物体の温度tとエントロピーSを用いた$q_\mathrm{r} = f(t)\mathrm{d}S$の関係が成り立つ。また，断熱下の可逆仕事のみによる連続的な変化で辿れる状態は，S一定のU軸を含まない曲面群をなし，不可逆断熱変化ではU軸正方向に曲面間を移る（下記G1 参照）。

F3．複数物体が各々の操作で変化する場合，指標の総変化量は上記E２における変化を残す共通熱源での変化量（＝等価な「仕事→熱」サイクルにおける変化量）となり，個別の操作に分解した際の指標変化量の総和，あるいは個々の物体における変化量の総和に相当する。

1）図1で示される二つの熱源を含む可逆サイクル全体について，E2の図5と6の操作による共通熱源での変化$\Delta S = Q/f(t)$を評価する。まず，図1の可逆サイクルの両熱源に残る変化を温度t_i ($i = 1,2$)の2つの外部熱源との可逆な等温伝熱により始状態に戻す。次に，これら2つの外部熱源に生じた変化$\Delta S_i = \pm Q_i/f(t_i)$を図5の操作で温度$t$の共通熱源に移す。この際，利用する可逆サイクル$R_i$で不可逆性指標の変化量$\Delta S_i$もそのままの値で2つの熱源間を移動すると考えるのが最も合理的であろう（下記 補 参照）。このとき，図1の可逆サイクルについて，可逆過程として共通熱源での指標値変化がゼロとなる条件式は以下となる。

可逆サイクル：$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q_1/f(t_1) - Q_2/f(t_2) = 0$

そこで，$Q_1/Q_2 = f(t_1)/f(t_2)$ (第1法則により<1)の条件式が満たされるように，可逆熱機関における伝熱量の比Q_1/Q_2から$f(t)$の関数形が決まる。この関係から，図1のように$t_1 < t_2$であれば$f(t_1) < f(t_2)$なので，$f(t)$は単調増加関数となる。あるいは，$T = f(t)$として熱力学温度Tを新たに定義することもできる。この温度Tは理想気体で決まる絶対温度（T/K）と定係数を除いて一致する。例えば，温度tがセルシウス温度，定係数が1のとき，$T/\mathrm{K} = f(t) = 273.15 + t/℃$ となる。

なお，作業物体は1サイクル後に元の状態に戻るので，可逆性が経路に依らないとの前提に立てば，上記の結論は作業物体の種類に依らず，本文中の「可逆過程に関するカルノーの定理」がそのまま成り立つ。

2）温度差下の伝熱も同様に考えると，不可逆過程として指標値変化が正である条件は以下となる。

温度差下の伝熱：$\Delta S = Q/f(t_1) - Q/f(t_2) > 0$

この関係は$f(t_1)/f(t_2) < 1$であれば満たされ，1）より「温度差下の伝熱」の向きは可逆サイクルにおける「加熱→排熱」の向き（高温→低温）と一致することが確認できる。$T = f(t)$のときにも，この向きは高温→低温（$T_2 > T_1$）となる。

3）等温伝熱は可逆性条件 $\Delta S = Q/f(t) - Q/f(t) = 0$ を満たす。$f(t)$が単調増加関数であれば（あるいは$T = f(t)$であれば），伝熱は等温時に限り可逆性条件を満たす。

なお，$\mathrm{d}S$がUの値自身の関数として$\mathrm{d}S = q/f(t,U)$と定義されたとしても，等温熱源間の伝熱時に成り立つ関係$q_1 + q_2 = 0$から，微小伝熱では$f(t,U_1)\mathrm{d}S_1 + f(t,U_2)\mathrm{d}S_2 = 0$となり，可逆性条件$\mathrm{d}S_1 + \mathrm{d}S_2 = 0$により，$f(t,U_1) = f(t,U_2)$となるので，やはり$\mathrm{d}S$は$U$の値自身には依らない。

以上のように，熱源のみに変化が残り，作業物体は元の状態に戻るサイクルを用いた熱機関により，断熱系における不可逆性の指標となる熱源エントロピー$\Delta S = Q/T$の定義および付随して熱力学温度Tを定義する構成が可能となる。

一般の断熱過程における不可逆性指標についても，上記E2（F1−5）の方法で決定できる。

このように，熱力学第2法則が想定する不可逆性は変化経路に依らないことを明示することから始めれば，断熱下の不可逆性指標となるエントロピーと熱力学温度の導入が第2法則の必然的な帰結となることが明瞭となる。その際，1つの熱源に関する不可逆性指標の存在が示されることで，一般の断熱過程の不可逆性の指標付けも可能となる。本文中の構成（カルノーの定理による熱力学温度の定義，クラウジウスの定理によるエントロピーの定義とエントロピー増大の原理の導入）においても，同様に熱源への伝熱が本質的な役割を果たしている。伝統的な進行に沿った本文の構成の方が簡潔で分かりやすいかもしれないが，クラウジウスとトムソンの両原理とエントロピー増大の原理との関係（不

可逆性指標が導入される必然性）があまり明瞭ではない印象があった。本稿では，熱源への伝熱を基にした伝統的な論法に則った上で，状態量となる不可逆性指標の存在を示し，この指標としてエントロピーを導入することで，これらの原理の関係をより直接的に示すことを目的とした。

補）不可逆性指標値の変化量$\Delta S = Q/f(t)$は，各熱源において定義されている。2つの温度の異なる熱源を利用する可逆サイクルにおいて，不可逆性指標値の変化量が，そのままの値で熱源間を移動するのかどうかは自明ではない。そこで，温度$t_1 < t_2$の2つの熱源を利用する可逆サイクルにおける伝熱時に，不可逆性指標値の変化量ΔSが変化して移動したとする。ただしこのときにも，1つの共通熱源における指標値変化に基づくエントロピー増大則が，異なる温度にある複数物体の複合系として，この系についても成り立つので，何らかの変換則が存在する。このとき，伝熱量については$Q_2 \propto Q_1$（$\therefore \Delta S_2 \propto \Delta S_1$）なので，両熱源の温度に依存する変換係数$G$により，変換則が$\Delta S_1 \to \Delta S_2 = G(t_1, t_2)\Delta S_1$と表されることになる。さらにこのとき，3つの熱源（$t_1 < t_2 < t_3$）間の3つの可逆サイクルについては，$G(t_1, t_3) = G(t_1, t_2)G(t_2, t_3)$の関係が成り立つ。そこで，$G(t_1, t_2) = G(t_1, t_3)/G(t_2, t_3)$となり，本文のカルノーの定理におけるのと同じ論法に基づき，$G(t_1, t_2) = g(t_2)/g(t_1)$と表されることになる。このときの変換則，$\Delta S_2 = [g(t_2)/g(t_1)]\Delta S_1$から，$\Delta S_2/g(t_2) = \Delta S_1/g(t_1)$の関係が成り立つので，指標値の変化量を$\Delta S'_i = \Delta S_i/g(t_i) = Q_i/(g(t_i)f(t_i))$として新たに定義し直すことで，異なる温度の熱源を利用する可逆サイクルにおける伝熱で，変化量がそのままの値として熱源間を移動する不可逆性指標を前提にすることができる。これは可逆サイクルについて成り立つ関係として結論された$Q_1/f(t_1) - Q_2/f(t_2) = 0$を意味している。つまり先のF3-1）では，実際には，結論を前提に用いていたことになる。この関係は，この補）により妥当とされる。なお，指標値変化量を定義し直さなければ，$[g(t)/g(t_1)]\Delta S_1 + [g(t)/g(t_2)]\Delta S_2 = 0$，即ち $Q_1/f(t_1)g(t_1) = Q_2/f(t_2)g(t_2)$が可逆サイクルにおける条件式となる。ただし，この関係により熱力学温度を$T = f(t)g(t)$と定義するのであれば，$q_{\mathrm{r}} = f(t)\mathrm{d}S = T\mathrm{d}S/g(t) = T\mathrm{d}S'$のように，指標値変化量も$\mathrm{d}S$から$\mathrm{d}S'$へと再定義すべきとなる。

（参考）以下に本文と本稿でのエントロピー増大則までに至る筋道をまとめる。

本文（標準的な「熱力学」の構成）

1. 原理として等価な，クラウジウスの原理，トムソンの原理により，第2法則が表される。
2. 可逆サイクルに関するカルノーの定理により，熱力学温度目盛りが定義される。
3. 可逆サイクルに関するクラウジウスの等式により，状態量エントロピーが定義される。
4. 不可逆サイクルに関するクラウジウスの不等式に基づき，エントロピー増大則が示される。
5. エントロピー増大則に基づき，断熱自由膨張が不可逆過程となることが示される。

本稿

1. 第2法則として，不可逆性は経路に依らないことを認めることで，以下の過程が等価な不可逆性を有することが示される。「仕事→熱」サイクル，温度差下の伝熱，断熱自由膨張，断熱系としての一般の系の全ての不可逆過程。
2. 単一熱源における不可逆性指標となる状態量エントロピーSの存在と，任意の断熱系における全ての状態のSによる指標付けに基づき，断熱系のエントロピー増大則が示される。
3. 可逆サイクルにより，熱力学温度目盛りが定義される。

カラテオドリの原理（参考11）のように，任意の状態変化に関する「断熱的到達可能性」の一般条件を第2法則の原理として，不可逆性指標としての状態量エントロピーを熱力学温度と対にして導入する立場もある。

（文献）E.H. Lieb, J. Yngvason, *Phys. Rep.* **310** (1999) 1.

（G 参考）単純系における不可逆性指標

仕事と伝熱の両方が可能となる系における不可逆性指標については，単一物体の単純系に限定すれば，断熱下の不可逆性指標としてのエントロピーの存在と熱力学温度の導入を別途示すことができる。熱源の場合，伝熱のみが可能なので上記Fのように簡略化できたが，特殊な単純系として以下にも含められる。

G1．トムソンの原理に基づく不可逆性指標

一様な温度下にある単一物体（単純系）の状態変化を対象とし，第1法則が$\mathrm{d}U = q - p\mathrm{d}V + y\mathrm{d}Z$と表されて系の状態が3変数の組$(V, Z, U)$で指定されているとする。

0）不可逆性は経路に依らないので，可逆・不可逆過程により到達可能であることは，1つの経路についてのみ示せばよい。

1）トムソンの原理を認めることで，内部エネルギーU軸の正方向の変化$(V, Z, U_0) \to (V, Z, U_1)$（ただし$U_0 < U_1$，すなわち$\Delta U > 0$となる操作）については，物体自体の$V, Z$の変化を伴わない容器壁への摩擦に伴う摩擦熱発生により，不可逆操作を含む断熱過程として実行できる。

2）$(V, Z, U_0) \leftrightarrow (V, Z, U_1)$の操作は，変化前後の$V, Z$が等しい伝熱を含む可逆過程により実行できる。例えば，可逆等温膨張（圧縮）時の熱源との間の伝熱後に可逆断熱圧縮（膨張）を行えばよい。

3）ある1つの状態Aから別の状態B(V, Z, U_2)へと移る過程について，V, Zの変化は伝熱以外の外部からの可逆な物理的操作で制御できるので，U_2の値を問わなければ，可逆な物理的操作としての可逆断熱過程により実行できる。

以上の前提に基づく以下の論証により，断熱過程における到達可能性の順序と向きを表す（全順序付けのための条件となる完全律，反対称律，推移律を満足する）指標を，状態量として定義できる。

Ⅰ）任意の2状態について，少なくとも一方向には（可逆あるいは不可逆な）断熱過程で到達可能となる。そこで，断熱過程で到達可能な向きを表す指標を，これら2状態に付すことができる。すなわち，全ての2状態が，この指標により比較可能となる（完全律）。また，双方向に到達可能となる場合は可逆過程となる（反対称律）。

証明） 任意の2状態間の断熱変化（A→CあるいはC→A）について，上記3）のA↔B(V, Z, U_2)の可逆断熱操作が行われた後，V, Zを固定し内部エネルギーUのみを変化させることで到達可能であることを示す。ただし，C(V, Z, U_3)とする。

a）$U_3 > U_2$であれば上記1）よりB→Cが可能となり，A→B→Cが不可逆断熱過程として可能となる。

b）$U_3 = U_2$であれば，A→B＝Cの過程が可逆断熱過程として可能となる。

c）$U_3 < U_2$であれば上記1）よりC→Bが可能となり，C→B→Aが不可逆断熱過程として可能となる。

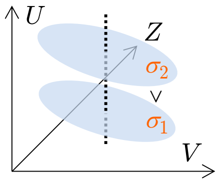
Ⅱ）不可逆性について，推移律（A→Bが不可逆，B→Cが不可逆のとき，A→Cも不可逆）が成り立つ。そこで，2状態間の断熱過程で到達可能な向きを表すように決められた指標の大小関係が，全ての状態間で矛盾せず整合的な関係にある。

推移律が成り立つことの証明） 上記Ⅰ）より任意の2状態間の断熱変化は少なくとも一方向には必ず実行可能である。そこで，A→Cが不可逆ではないとすると，C→Aが不可逆あるいは操作ACが可逆であることになり，C→AつまりB→C→Aの操作が可能となる。すなわち，A→Bが不可逆とはなり得ない。換言すると，不可逆性が経路に依らないとする前提と矛盾する。

Ⅲ）ある状態からの可逆断熱変化で到達できる状態(V, Z, U)のUは一意的に決まる。また，摩擦熱発生を伴う不可逆過程に対応して，上記Ⅰ），Ⅱ）により定められる指標値はU軸に沿った向きに単調に変化する。以上より，断熱変化で到達可能な向きを表す指標（不可逆性指標）を，Uの値（実数軸）に

依存し単調に変化する状態変数として各状態に付すことが可能となる。

一意的であることの証明）　上記3)より，ある状態Aから別の状態B(V,Z,U_2)へと移る過程はU_2の値を問わなければ，可逆断熱過程により必ず実行できる。ここで，ある可逆操作ABで達した U_2と，別の可逆操作AB′で達した$U_2{}'$が異なるとする。このとき上記2)より，BB′の操作は伝熱を含む可逆過程により実行可能なので，操作ABB′Aが（断熱下の仕事）＋（一方向の伝熱）を行う閉じた可逆サイクルとして実行可能となる。このうち，加熱により外へ当量の仕事を行う向きのサイクルはトムソンの原理に反することになるので，このような可逆サイクルは実際には実現不可能となる。すなわち $U_2=U_2{}'$であり，Uは一意的となる。



可逆断熱操作の経路を連続的に変形することで結ばれる共通のUをもつ状態は互いに交わることのない曲面群をつくる。これらの曲面群$\sigma(V,Z,U)=$（一定）を表す指標σが断熱変化時の不可逆性指標となる。

G2. 不可逆性指標σの存在を基点とする熱力学温度TとエントロピーSの導入

以下の導入方法は，カラテオドリの原理（参考11B）におけるものと共通である。

上記G1で考察した単純系を前提として，各状態に付すことのできる状態量としての断熱不可逆性指標をσとする。このとき，可逆断熱変化では$\mathrm{d}\sigma=(\partial\sigma/\partial V)\mathrm{d}V+(\partial\sigma/\partial Z)\mathrm{d}Z+(\partial\sigma/\partial U)\mathrm{d}U=0$が成り立つので，曲面$\sigma$上での可逆断熱変化の任意の向き$\boldsymbol{a}=(\mathrm{d}V,\mathrm{d}Z,\mathrm{d}U)$は$\boldsymbol{b}=((\partial\sigma/\partial V),(\partial\sigma/\partial Z),(\partial\sigma/\partial U))$と直交する。また，可逆断熱変化では $q=p\mathrm{d}V-y\mathrm{d}Z+\mathrm{d}U=0$なので，$\boldsymbol{a}$は$\boldsymbol{c}=(p,-y,1)$とも直交する。すなわち，$\boldsymbol{b}$と$\boldsymbol{c}$は同じ向きにある。そこで，$\lambda=1/(\partial\sigma/\partial U)$として新たな状態変数$\lambda$を定義すると，可逆断熱変化を表す2次元曲面$\sigma(V,Z,U)=C$（一定）上の各点で$\lambda=p/(\partial\sigma/\partial V)=-y/(\partial\sigma/\partial Z)$も同時に成り立ち，次式より，$q=\lambda\mathrm{d}\sigma$の関係にあることが分かる。

$$q-\lambda\mathrm{d}\sigma=[1-\lambda(\partial\sigma/\partial U)]\mathrm{d}U+[p-\lambda(\partial\sigma/\partial V)]\mathrm{d}V+[-y-\lambda(\partial\sigma/\partial Z)]\mathrm{d}Z=0$$

上式は$\sigma(V,Z,U)$一定の各曲面上で同様に成り立つので，$\lambda=1/(\partial\sigma/\partial U)$と定義することで，全ての状態で$q=\lambda\mathrm{d}\sigma$となる。ただし，$\mathrm{d}\sigma=0$であれば，$\sigma$の任意の関数$f(\sigma)$により$\mathrm{d}\Sigma=f(\sigma)\mathrm{d}\sigma=0$でもあるので，可逆断熱変化から決まる関係には$q=\lambda\mathrm{d}\sigma=[\lambda/f(\sigma)]\mathrm{d}\Sigma=0$の任意性がある。

2物体からなる系における状態変化として，熱平衡下にある2物体間の準静的で可逆な伝熱を考える。第0法則から両物体は共通温度tにある。このとき，各物体で成り立つ一般形$q=\lambda\mathrm{d}\sigma$について，両物体間の伝熱量の関係$q_1=-q_2$から$\lambda_1\mathrm{d}\sigma_1=-\lambda_2\mathrm{d}\sigma_2$の関係式が得られる。そこで，例えば変数の組$(t,\sigma_1,U_1)$，$(t,\sigma_2,U_2)$で状態が特定される各系について，改めて$\sigma_1$を変数$\sigma_2,t,U_1$の関数$\sigma_1(\sigma_2,t,U_1)$として見たときの全微分の一般形と並記すると以下のように表される。

$$\mathrm{d}\sigma_1=-\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\mathrm{d}\sigma_2=\frac{\partial\sigma_1}{\partial\sigma_2}\mathrm{d}\sigma_2+\frac{\partial\sigma_1}{\partial t}\mathrm{d}t+\frac{\partial\sigma_1}{\partial U_1}\mathrm{d}U_1$$

この関係は，例えば$\frac{\partial\sigma_1}{\partial t}=0$，即ち$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)=\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial\sigma_2}\right)=\frac{\partial}{\partial\sigma_2}\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial t}\right)=0$から，係数$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$が温度$t$や$U_1$に依らず，$\sigma_1$は$\sigma_2$のみの関数$\sigma_1(\sigma_2)$となることを意味する。ここで$\lambda_1$自体は$U_1$の関数であったとすると，$\lambda_2$は当然$U_1$には依らないはずなので，$\lambda_2/\lambda_1$が必ず$U_1$の関数となり上の結果と矛盾する。逆も同様であり，$\lambda_i$は$U_i$の関数にはなり得ない。一方，温度差下の伝熱を$\sigma$が指標づけられるよう，$\mathrm{d}\sigma=q/\lambda$における$\lambda$は温度$t$の関数であるべきであり，共通の指標$f(t)$によって$\lambda_i=f(t)g(\sigma_i)$（$i=1,2$）と表されることになる。すなわち，熱力学的な系であれば，必ず$q=\lambda\mathrm{d}\sigma=[\lambda/g(\sigma)]\mathrm{d}S=f(t)\mathrm{d}S$（ただし，$\mathrm{d}S=g(\sigma)\mathrm{d}\sigma$）のように表されることで，不可逆性指標としてのエントロピーSおよび熱平衡と自発的な伝熱の向きの判断基準となる熱力学温度$T=f(t)=(\partial U/\partial S)$が共に状態量としてセットで導入される。

なおここで，熱力学温度$T=f(t)$については，上記F3-1の論拠の下で，可逆サイクルの伝熱量の比により$Q_1/Q_2=T_1/T_2$として定義される。