多様な熱力学

エントロピーの３つの顔

佐々　真一

1. 多様な熱力学

書店や図書館で熱力学の教科書をいくつか手にとってみよう。個々の説明だけでなく、章立てなど本の構成にもかなりのバラエティーがあることに気づくだろう。数多くの熱力学の教科書の中で、まずここで紹介したいのは、田崎晴明さんの本[1)]と清水明さんの本[2)]である。ともに完成度が大変高く、著者の長期にわたる熱意が結実した作品である。私たちが本を執筆するときに見本とすべきであろう。

ところで、この二つの教科書を比べると、同じ学問を議論しているとは思えないくらいに構成が異なる。田崎本では、温度計の目盛として温度をさっと認め、温度一定の環境下における力学的操作限界などの知見を積み重ねる。清水本では、熱力学の主役であるエントロピーを早々に登場させる。最終的に構成される体系は同じだが、温度とエントロピーの導入の仕方が全く異なる。

さらにいえば、この二つの教科書とも、他の多くの教科書と区別される特徴を持っている。それは、「熱を避ける雰囲気」である。伝統的な熱力学の教科書に従った構成[3)]では、熱とは熱接触による温度変化で定量化される量である。測定を通じて定義するので、様々な状況毎に考えざるを得ない。こういう一般性のなさは確かに気持ち悪い。おそらくそのことと関係して、「正体がはっきりしないもやもや感」も覚える。この感覚を避けるために、田崎本でも清水本でも熱に正面から向かっていないのだと想像する。それにしても、熱力学の本で熱を遠回しにできるのは不思議な気がするかもしれない。むしろ、熱を前面に出さなくても熱力学を理解することができることに熱力学という学問の特徴があらわれている。

科学は、いくつかの事実と原理を前提にして知識を論理的に積み上げることにより、多くの事実を体系的に説明する営みである。この際、最初に前提にする事実や原理の選択には自由度がある。前提にするのは少ないほどよいだろうし、その一方、様々な問題に素早く適用したい。しばしばこの二つは同じ方向を示すわけではないし、科学のどの部分を理解したいのかにも依存する。熱力学の教科書のバラエティーは、熱力学の理解の仕方のバラエティーを意味する。そしてこのバラエティーが熱力学の理解を難しくする要因の一つかもしれない。

本記事では、このような熱力学の理解の仕方の多様性そのものに焦点をあてる[*1)]。以下では、「理解の仕方の」という言葉を省略し、熱力学やエントロピーの多様性、熱力学やエントロピーの分類という言葉を使う。図１で示しているように、熱力学を３つのタイプに分類し、それぞれに対応し

*1)　熱力学に対する筆者の考え方の簡潔なまとめを数理科学の記事[4)]に見ることができる。また、少し変わっている（が本質的な）エントロピー導入の方法については数理科学の記事[5)]が面白いと思う。本記事は、それらに続く「エントロピー第３弾」という位置づけにもなっている。

たエントロピーの表現を紹介する。熱力学やエントロピーそのものは本来一義的だが、理解の仕方の多様性を踏まえて、熱力学やエントロピーの概念も拡張されつつある。そのような変形のダイナミクスも議論したい。

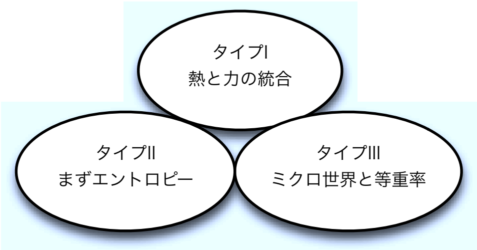

図１　多様な熱力学の概念図

2. タイプＩ ー　熱と力学の統合

伝統的な熱力学から論じよう。それは、熱学と力学を統合的に論じる学問としての熱力学である。つまり、熱、熱容量、温度によって特徴づけられる体系である熱学と力、仕事、エネルギーによって特徴づけられる体系である力学を同じ土俵で捉えようとする。その場合の出発点の概念は、測定方法の指定と組みになっている。例えば、温度は「温度計の目盛」で尽きており、「温度とはそもそも何か」という問いを出さない。熱は熱接触と温度変化で定量化される量であり、「熱とはそもそも何か」という問いも出さない。

このような「そもそも」と聞きたくなるのは、先に習得した力学を踏まえないと気持ち悪いと感じるからであろう。物理学における力学的世界観至上主義とでもいうべきであろうか。身の周りにはリンゴが落ちるだけでなく湯が水になる現象もあるのだから、測定可能量である温度をそのまま受け入れてもいいと思うが、その開き直りは拒否したいのだろう。若いときの筆者もそうだったので、その気持ちはよく分かる。

伝統的な熱力学では、異なる測定手段によって得られる熱と仕事が同じ次元のエネルギー移動として実験的に捉えられること認め、その一方で、熱と仕事の本質的差異を原理として掲げる。前者の熱と仕事の等価性がジュールの実験によって突破された非自明な発見である。そして、その結果として定義される量が内部エネルギーである。後者の熱と仕事の本質的差異を表現したのが「第２種永久機関が存在しない」というケルビンの原理である。それを踏まえて、カルノーの天才的な考察を呼び戻して、クラウジウスは平衡状態 Σ におけるエントロピーを

$$S(\Sigma) - S(\Sigma_0) = \int \frac{d'Q}{T} \tag{1}$$

によって与えた。ここで、T は温度であり、積分は平衡状態を点とする状態空間において基準状態 Σ_0 から考えている状態 Σ に至る任意の経路に沿って行う。$d'Q$ は微小な準静的過程で環境から受け取る熱である。

素朴な測定量から抽象的な量である内部エネルギーやエントロピーが定義されていく様を見るのは壮観である。そしてそのように構成された世界がすごい。例えば、単成分気体に対してエントロピー S を内部エネルギー E と体積 V の関数として与えると、そのたったひとつの関数で熱容量と状態方程式の両方の性質を表現できる*2)。これが熱学と力学の統合に他ならない。具体的な統合のされ方は、熱力学の基本関係式

$$dE = TdS - pdV \tag{2}$$

により理解される。p は圧力であり、$-pdV$ が僅かにゆっくりと体積変化させるときに物質にする仕事である。例えば、(2) 式より、「熱容量の体積依存性が状態方程式から決まる」という驚きの事実が導かれる*3) が、この事実がまさに「熱学と力

*2)　内部エネルギーを温度と体積の関数とした $E(T,V)$ を考える。その温度依存性は定積熱容量から、体積依存性は状態方程式から決まる。しかし、$E(T,V)$ から状態方程式を一意に定めることはできない。それに対し、$S(E,V)$ は、熱容量と状態方程式から決まるし、かつ両方を決めることができる。このような熱力学関数は特別な役割を担う。

*3)　定積熱容量を C, 自由エネルギーを F とかく。

$$\frac{\partial C(T,V)}{\partial V} = T\frac{\partial^2 S(T,V)}{\partial V \partial T} = -T\frac{\partial^3 F(T,V)}{\partial V \partial^2 T} = T\frac{\partial^2 p(T,V)}{\partial^2 T}$$

学の統合」という熱力学の本質的側面を例示している。

さらに驚くべきことに、このエントロピーは、私たちが自然現象に対してできることの限界を定式化する。一言でいって、「孤立した系に対しては、どのような力学操作をしてもエントロピーを減らすことができない」という法則である。通常、「エントロピー増大の法則」と呼ばれるが、「エントロピー減少不可能性の法則」の方がより適切な名前かもしれない。

田崎本に対する注釈: タイプＩ熱力学の中でも、論旨の組み立てや説明の仕方には色々な流儀がある。先に紹介した田崎本は、タイプＩ熱力学の中にいて、もっとも大胆に構成を組みなおしたものである。温度は測定量としてすぐに認めるが、熱はできるだけ後回しにし、仕事を中心にした構成である。これは、熱力学を操作的に構成する立場にたったとき、操作の基本はきちんと定義されたマクロ力学にあるという考え[*4] からきているのだと想像する。

3. タイプ II ー　エントロピーありき

エントロピーは、熱と力学を統合するだけでなく、自然に対する操作限界も定式化する。このように全く異なる側面を持つことから、かなり様相の異なる熱力学がある。もっとも不思議で強力なエントロピーをとにもかくにも認めてしまうのである。ただし、エネルギーや仕事の力学的概念は既知とし、その上にエントロピー概念を追加する[2, 6]。例えば、清水本では、平衡状態をその変分原理によって特徴づけるエントロピーの存在を認め、その性質について要請することから始める。解析力学でラグラジアンをともかく認めて、そこから力学世界を構成するのと同じのりだと思えばよいだろうか。全ての量が自然に順番に定義されていくので、迷いがない。その熱力学では、熱容量や状態方程式はエントロピー関数から決まる。

ただ、このすっきりした熱力学では、エントロピーの存在やその要請がどこからきたのかを問うことができない。初めにあるのだから、そこは認めないといけない。繰り返しになるが、何かは前提にしないといけない。伝統的な熱力学では、温度や熱を測定を通じてまず認め、第２種永久機関が存在しないことを要請した。それらの代わりに、いくつかの要請を満たすエントロピーを認めるのである。では、目前にある物質に対して、「じゃぁ、この物質のエントロピー関数はどうなっているの？」と聞かれたなら、熱容量や状態方程式などの測定可能量まで降りてきて、そこで逆解きをしてエントロピー関数を決めることになる。論理的には何も問題はない。

実は、筆者には、解析力学と同じように見えない。初めにあるべきラグラジアンについてあれこれ考察するのは、様々な問題において見通しがよい。例えば、一般相対論で物理の要請と幾何学の概念を準備したあとでラグラジアンをさっと書いて重力方程式を得るのは明晰である。それに対し、エントロピー関数をあれこれいじって物質の何かを議論することはない[*5]。

そこで、いくつかの要請を満たすエントロピーの存在を前提にする代わりに、エントロピー関数が別の原理から導かれるようにしたくなる。ただし、その原理はあくまで力学世界にとどまっていて欲しい。つまり、伝統的な熱力学のように熱の世界を前提にするのでなく、エネルギーと仕事にもとづく力学世界からエントロピーに到達したい。その流儀はカラオドリによって始められた。エネルギーと仕事を力学によって定義し、孤立した系に対する操作で遷移できない状態があることを仮定する。そこからエントロピーを定義することができる。

がその事実の導出である。導出そのものは簡単な演習問題であるが、その主張の非自明さを味わいたい。

*4）「熱はマクロ的に操作しきれないエネルギー移動」という表現はおそらく真実の一端を捉えている。しかし、それを「マクロな仕事によるエネルギー移動でない部分を熱とする」以上に理解するのは困難である。そうならば、まず仕事だけに着目するのが一つの見識である。

*5）しかし、皆が「エントロピーありき」に慣れていないだけではないか、という指摘があることに注意したい。

もっと抽象的に、「状態遷移が実現可能であること」を平衡状態間の「関係」として公理的に導入する熱力学もある[7)]。具体的に、孤立した系に対する力学操作によって実現する平衡状態 Σ から平衡状態 Σ' への遷移を断熱過程とよび、$\Sigma \to \Sigma'$ とあらわす。このとき、$\to$ に対する公理を導入する。状態と遷移だけを出発にするのでそもそも力学の構造すら入っていないが、この断熱過程の公理は素晴らしくよくできており、現実の断熱過程を特徴づけるのに必要にして十分なように見える。断熱過程の世界を定式化したあとで、断熱過程 $\Sigma_0 \to \Sigma_1$ は実現できるが、最初と最後を逆にした断熱過程 $\Sigma_1 \to \Sigma_0$ は実現できない二つの状態 Σ_0, Σ_1 が存在することを仮定し、エントロピーの基準状態とする。$S(\Sigma_0) = S_0$, $S(\Sigma_1) = S_1$ とおく。S_0, S_1 は $S_1 > S_0$ を満たす任意の数である。このとき、Lieb と Yngvason は断熱過程の公理にもとづいて、次のエントロピー原理を示した。

エントロピー原理: 断熱過程 $\Sigma \to \Sigma'$ が実現可能であることの必要十分条件が $S(\Sigma) \leq S(\Sigma')$ としてかける示量変数 S が本質的に一意[*6)]に存在する。

そして、このエントロピーについて、

$$f(\lambda) = (1-\lambda)S_0 + \lambda S_1 \tag{3}$$

を使ったエントロピーの表現

$$S(\Sigma) = \sup_{\lambda}\{f(\lambda)|(1-\lambda)\Sigma_0, \lambda\Sigma_1) \to \Sigma\} \tag{4}$$

を導いた。エントロピー原理にもとづくエントロピーの特徴づけは非常にエレガントである。そして、その原理に直結するエントロピーの表現 (4) は単純かつ本質的に思える。

Lieb と Yngvason の論文[7)] では抽象的な議論を展開しているが、エントロピー原理とエントロピーの表現 (4) 式を具体的な議論で導くこともできる[5)]。あるいは、ケルビンの原理を前提にし、エントロピー原理を導くことによってエントロピーを定義する方法もある[3)]。その際、途中で (4) 式と本質的に同じ式を経由する。

4. タイプ III — ミクロ世界からの熱力学

熱力学の普遍的体系はそれ自体素敵なものだけど、どうやっても抽象的な概念の導入を避けえない。もっと具体的に手に取る感じで理解したいと思う。それをするには、むしろマクロ世界にとどまらず、ミクロな世界の記述にもとづいた方がよい。マクロな物質を構成する原子の世界を前提にし、その運動がハミルトン力学、あるいは、量子力学に従うとする。その力学法則はマクロな力学世界とは異なり、摩擦など個性の強い諸々はなく、綺麗な法則で表現される。端的にいって、古典力学であろうと量子力学であろうと、ハミルトニアンさえ与えれば、力学状態の時間変化は決まる。

「物体が平衡状態にある」ということをミクロな力学世界において表現したのが、等重率の原理である。マクロに区別可能な状態を特徴づける変数の値を指定して、対応するミクロな力学状態を区別することなくランダムに選べば、平衡状態にあると考えてよいという前提である。この原理に従って、熱力学を順次構成することができる。温度は、限りなく大きな系に接触した小さな巨視系の確率分布のパラメータとして定義され、確かに、それが熱力学の温度と一致することが分かる。また、エントロピーの表現として

$$S(\Sigma) = -k_{\mathrm{B}} \int d\Gamma p(\Gamma;\Sigma) \log p(\Gamma;\Sigma) \tag{5}$$

を選ぶことができる。k_{B} はボルツマン定数であり、$p(\Gamma;\Sigma)$ は平衡状態 Σ におけるミクロな自由度 Γ に対する分布関数である。$p(\Gamma;\Sigma)$ として等重率の原理に相当するミクロカノニカル分布を選ぶと、$S(\Sigma)$ は状態数の対数から決めるボルツマン公式になるし、他の平衡分布、例えば、カノニカル分布を選んでも自由エネルギーの定義と熱力学関係式よりエントロピーを与える。

非常に大自由度な力学世界の確率分布の扱いが

*6) 正確には、目盛り間隔の不定性と絶対値の基準点の不定性を除いて一意という意味である。

必要になるので、必要とされる数学の難度は高くなる。それでも具体例を通して順番に計算しながら確認することができる意義は大きい。熱力学で分からなかった概念が統計力学で分かったと感じる人が多いのも具体的な計算によっていると思われる。操作限界に関しても、操作する前の（熱力学の意味での）平衡状態に対していつも等重率の原理を仮定してよい*7) なら、熱力学第２法則を導出することができる[9]。

5. 発展する熱力学

図２　エントロピーの３つの顔

図２に示されているように、タイプ I, II, III の熱力学に対応して、エントロピーの３つの表現を見ることができる。具体的には、(i) 熱による表現 (1) 式、(ii) 非減少不可能則による表現 (4) 式、(iii) 統計力学による表現 (5) 式である。これらが同じエントロピーを与えているのは驚きである。そして、この３つの異なる表現が同じようにみえるとき、多様な熱力学を真に理解したことになる。

エントロピーの多様な表現の存在は、エントロピーが熱力学の枠に収まらない可能性を示唆している。例えば、エントロピーの熱による表現を気にせず、確率と操作限界に着目することが可能である。その路線で結実したのがシャノンの情報理論である。

具体的に議論しよう。現代では、多くの人がデータを圧縮して保存する。しかし、いくらでも圧縮可能なはずがないことは容易に想像できる。データを転送するときに、ノイズが加わってデータの一部が壊れることがある。従って、ノイズに耐えるためには工夫が必要であることも想像できる。圧縮効率の限界や最適な工夫などを定式化すると、エントロピーの統計力学表現が登場するのである。この類似性を生かして、情報科学の様々な問題に対して統計力学の手法を使うことができる。特に、レプリカ法などランダム系の統計力学で開発された計算方法は情報科学に対しても強力な武器になっている[8]。

ただし、同じ表現のエントロピーがあらわれても、「データのやりとり」と「ピストンの操作」は質の違うものだし、情報理論と熱力学は別の学問である。しかし、「データのやりとり」と「ピストンの操作」を組み合わせた議論が、熱力学できたてほやほやの１９世紀にマクスウエルによって提案されていた。マクスウエルは、「系のミクロ自由度を観察し、その結果を踏まえてピストン操作をすることを許せば、エントロピー増大の法則が破綻する」ことを示した。ここで重要なのは、ミクロな自由度に応じた操作に、ミクロな力学状態のデータを操作者に渡す通信が含まれていることである。ここに、熱力学と情報理論の接点がある。この接点については２０世紀に渡ってゆっくりと議論されてきたが、一般性の高い美しい形で統合されたのは２１世紀に入ってからである[10]。この表現の有用性や可能性は現在真摯に検討されている。

また、平衡状態で定義されるエントロピーを非平衡状態に拡張しようとする試みも２０世紀に渡ってゆっくりと議論されてきた。特に２１世紀に入ってしっかりした議論がされるようになってきたが、これは中々に手ごわい。特に、エントロピーの３つの表現に対応する拡張を全て満たそうとすると一般性が失われるし、二つだけ満たそうとしても制約が必要になる[11]。ひとつだけ満たす拡張というのはそれほど意味がない。例えば、(5) 式を非平衡系に拡張するのは自明にできるが、そのエン

*7)　ある時刻で平衡状態にあるとして等重率の原理を仮定したとしても、力学は決定論的に時間発展しているので、操作をした後の力学状態が等重率の原理に従う理由はない。ダイナミクスに関わる問題を統計力学を踏まえて議論する際には、等重率の原理は一度しか使えない。このことを踏まえて熱力学第２法則をミクロから理解するのはまだ十分ではない。

トロピーが熱と関係したり、操作限界と関係したりするかどうかが問題である。

熱力学と関係なさそうなところでエントロピーがあらわれる例として古くから知られているのが「ブラックホール熱力学」である[12)]。ブラックホールにおける質量変化の公式とブラックホールの表面積増大則がそれぞれ熱力学第一法則と第２法則とみなされた。さらに、曲がった空間の場の理論を考えるとブラックホールはある温度の黒体のように見える。この黒体の温度とエントロピーを求めると、熱力学と定量的に整合している。その意味でブラックホール熱力学は単なる形式以上のものがあると思われるが、その真の姿は現在も模索されている。情報と熱力学が美しく統合されたように、時空と熱力学が思いもよらない形で融合することはあるのだろうか。以上のように熱力学が発展する様子を示したのが図３である。

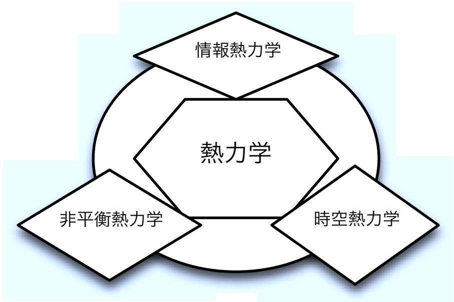

図 3　熱力学の展開を示す概念図

6. エピローグ

筆者が学生のとき、タイプ I 熱力学から入ったが、中々理解できずタイプ II 熱力学に方針変更した。タイプ II 熱力学はすっきりする反面気持ちよくならず、タイプ III 熱力学でとりあえず納得した。熱力学の講義をするようになって、タイプ I 熱力学の理解が少しづつすすみ、タイプ II 熱力学の操作限界に関する論文の影響でタイプ II 熱力学の理解が大幅に進展した。タイプ I 熱力学が腑におちるようになったのは４０歳を超えたあたりかもしれない。それを踏まえてタイプ III 熱力学に戻ることで、統計力学の凄さをやっと実感できたかもしれない。ちょうど、エントロピーの非平衡への拡張に関する研究没頭している頃だった。

ある科学の体系について、例えば、演習問題を解けるようにするなら「何でもひとつ」筋を通していればよいのかもしれない。しかし、学問の醍醐味のひとつは、色々なところから切ってみれることにある。熱力学は大学の早い段階で学ぶ科目だが、その醍醐味が強く表れた学問である。そのために、他の初等物理学科目よりずっと難しく感じるかもしれない。それでも３タイプの熱力学があることを意識した上で、それらを俯瞰的に捉えることが難しいと分かった上で、自分の目前にある教科書を読み進めると随分と風景が変わると思う。

参考文献

1) 田崎晴明、熱力学　－現代的な視点からー　(培風館, 2000).
2) 清水明、熱力学の基礎、(東京大学出版会、2007)
3) 佐々真一、熱力学入門、(共立出版, 2000).
4) 佐々真一、熱力学の基礎概念～エントロピーをめぐって～、数理科学特集/物理的思考法のすすめ　２００８年７月号　(サイエンス社)
5) 佐々真一、熱力学～エントロピーをつくる～、数理科学特集/面白い発想 [物理編]:論理を思考を深める最高の素材とは２０１２年６月号　(サイエンス社)
6) H. B. キャレン、熱力学および統計物理入門、(吉岡書店、1998).
7) E. H. Lieb and J. Yngvason, *The physics and mathematics of the second law of thermodynamics*, Phys. Rep. **310**, 1–96 (1999);arXiv:cond-mat/9708200.
8) M. Mezard and A. Montanari, *Information, Physics, and Computation*, (Oxford University press, 2009).
9) H. Tasaki *Statistical mechanical derivation of the second law of thermodynamics*, arXiv:cond-mat/0009206.
10) 沙川貴大、上田正仁、微小力学系における情報熱力学、日本物理学会誌　**68** 628 (2011); ci.nii.ac.jp/naid/110008762008.
11) S. Sasa, Possible extended forms of thermodynamic entropy (STATPHYS25 special issue への寄与として JSTAT から出版予定); arXiv:1309.7131.
12) 数理科学特集/時空と熱力学　～　ブラックホール熱力学の多彩な展開２０１１年１０月号 (サイエンス社)

(ささ・しんいち，京都大学大学院理学研究科)