

熱力学

エントロピーをつくる

佐々 真一

1. パズル

断熱壁で囲まれた箱が二つある。それぞれの箱には異なる温度の理想気体が封入されている。例えば、20度と40度としよう。二つの箱をくっつけて、接触している壁の近くに透熱壁（熱を透過する壁）を仕事をしないように挿入し、接触している壁を仕事をせずに取り払う。すると、二つの箱の中にある気体の温度は変化し、最終的にはどちらも30度になる。ここで、この逆操作を行う。仕切りとして入れられた透熱壁の近くに二つの断熱壁を仕事をしないように挿入し、仕切り壁を仕事なしで抜く。そして、二つの箱を切り離す。このとき、当然ながら温度は変化しないので、どちらの気体の温度も30度のままである。つまり、元に戻っていない。

ここで、壁の出し入れの他に、壁をピストンで動かす操作も許すとする。このとき、二つの箱の体積が最初と同じで温度がともに θ になる変化を与える操作で、その逆操作を行うことで元の状態に戻せることは場合はあるだろうか？ 答えが与えられれば検証するのは簡単にできるが、答えを見出すのは簡単ではない。熱力学の知識があれば、「約 $\theta = 29.835$ 度の場合のみ可能である。」と答えられるが、その場合でもこの操作を具体的に見出すには時間がかかるだろう。

このパズルの解答は、以下で説明する。野心的な読者は、まず1時間くらいこのパズルに取り組

まれたい。集中講義等で話題にした経験からすると、数理的な知識や経験と関係なく、物理的イメージをしっかり持てて柔軟な発想ができる人は解けるようである。ただし、最終節で述べるように、頭の固い筆者は何日かかっても綺麗に解けなかった。この記事の目的は、このパズルを通じて、エントロピーに対する新鮮な視点を与えることである。

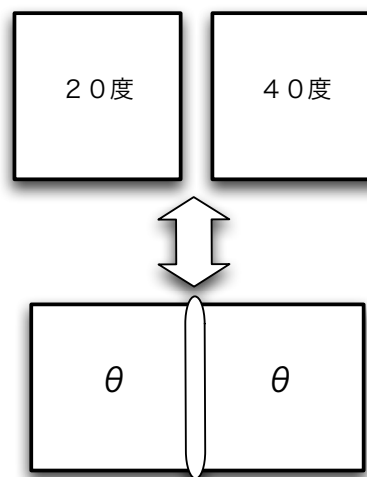


図1 20度と40度の理想気体を同じ体積の箱に同じ量だけ入れる。壁の出し入れとピストンによる体積制御だけで同じ温度にする。このとき、逆操作で元に戻る場合はあるだろうか。

2. エントロピーが腑に落ちない理由

熱力学の主役がエントロピーであることに異論を挟む人はいないだろう。エントロピーの導入によって熱的性質と力学的性質が統合され、不可逆性の程度も定量化される¹⁾。しかしながら、エントロピーを腑に落ちて理解するのは簡単ではない。標準的な教科書²⁾では、第2種永久機関がないことを前提にして、温度と体積を変える操作における不等式（クラウジウス不等式）を導びき、その等式成立の条件から状態変数であるエントロピーを定義する。これは、概ね、クラウジウスの原論文に沿った論法である。研究としてはその独創性に驚嘆するが、大学1、2年生が初めて勉強するとき、その独創性を味わう余裕はなく、消化不良感が残る^{*1)}だろう。

数学的には、クラウジウス不等式の等式成立条件が積分可能条件に対応し、積分経路に依存しない積分結果として状態変数の存在が主張される。そのとき、その積分可能条件に着目する理由が、結果論でしか分からない。物理的には、どのような性質を特徴づけるためにその量を導入したいのかが分からない。しいて言えば、「熱に関係した状態変数を考えたい」という動機にもとづくが、「関係した」という言葉は曖昧である。従って、筆者が気持ちよくエントロピーを受け入れるためには、積分可能条件による変数の定義を直接には使わず、何か特徴づけたい性質を明確に表現する形で新しい状態変数を導入したい。この記事では、その動機を踏まえて、エントロピーの宣言から入る。そして、その宣言にしたがって実際にエントロピーの具体的な形を決める。得られた結果がクラウジウスによるエントロピーの定義であり、そのエントロピーをつくる過程で重要になるのが前節の例

*1) この消化不良感をなくすために、「まずエントロピーありき」で出発する方法^{3,4)}もある。熱力学を体系的に理解することはできるが、逆にそのために「エントロピーとは何か」を考える機会を逸してしまうことになりかねない。エントロピーが好きな筆者としては、熱からエントロピーに至る「もやもやした感じ」を味わった後で、スッキリした体系に接して欲しいと思う。

題である。

3. 熱力学の設定とエントロピーの宣言

単一の箱に封入された物質を単純系とよぶ。この記事では物質はすべて単純物質（内部エネルギー U 、体積 V 、物質量 N の組 $\Gamma = (U, V, N)$ によって単純系の平衡状態^{*2)}が一意に指定される物質）であるとする。内部に仕切り壁がある箱に物質が封入された系（複合系）の平衡状態は、壁に囲まれた単純系の平衡状態 $\Gamma_i = (U_i, V_i, N_i)$ の組として、 $(\Gamma_1; \Gamma_2; \dots)$ のように指定される。孤立した複合系を構成する単純系をいくつか集めてひとつの複合系と考えたものを部分系とよぶ。全体が平衡状態にあるとき、部分系の状態も平衡状態にある。部分系の平衡状態を単純系の平衡状態の組として Σ とあらわす。以下では部分系のことを単に系ともよぶ。

単純系の平衡状態 Γ の関数 $A(\Gamma)$ は状態量あるいは状態変数とよばれる。 λ を任意の正実数とし、 $\lambda\Gamma = (\lambda U, \lambda V, \lambda N)$ と記す。 $A(\lambda\Gamma) = A(\Gamma)$ （示強性）を満たす A が示強変数、 $A(\lambda\Gamma) = \lambda A(\Gamma)$ （示量性）を満たす A が示量変数であり、示量変数は $A(\Gamma_1; \Gamma_2; \dots) = \sum_i A(\Gamma_i)$ （相加性）により複合系の平衡状態の関数に拡張される。任意の状態変数は示量変数か示強変数のいずれかである。

平衡状態 Σ_0 にある系に対して、可動壁をピストンで移動させたり仕切り壁の出し入れを行った後、十分長い時間放置すると、別の平衡状態 Σ_1 に変化する。このような平衡状態間遷移を過程とよぶ。 Σ_0 から Σ_1 への任意の過程において、外部から系にした仕事の総和が、状態 Σ_0 、 Σ_1 のみによって決まるように、系を壁で囲むことができる。このような壁を断熱壁、それ以外の壁を透熱壁とよぶ。断熱壁で囲まれた系の過程が断熱過程であり、 $\Sigma_0 \rightarrow \Sigma_1$ と記す。そのとき系がされる仕事（断熱仕事）と内部エネルギー変化が等しい。透熱壁で囲まれた系における過程では、系の内部エ

*2) 外部から遮断された巨視的な物質を十分長い時間放置して実現する状態。

エネルギー変化 ΔU とその系がされる仕事 W は一般に一致しない。 $Q = \Delta U - W$ を系が熱の形でうけとったエネルギーであるとみなす。

ある断熱過程 $\Sigma_0 \rightarrow \Sigma_1$ に対して、逆向きの断熱過程 $\Sigma_1 \rightarrow \Sigma_0$ が何らかの操作で実現できるとき、その断熱過程を可逆過程*3)という。可逆過程でない断熱過程が不可逆過程である。壁をゆっくり移動させるときのように、平衡状態が持続するとみなせてそのまま逆操作で逆に辿ることができる断熱過程は可逆過程の例である。

二つの単純系を熱接触（固定した透熱壁を介した接触）させたときにそれぞれの状態が変化しないなら、熱平衡が実現しているとよばれる。 Γ と Γ' で熱平衡が実現し、 Γ' と Γ'' で熱平衡が実現するならば、 Γ と Γ'' で熱平衡が実現する。このことから、「任意の二つの平衡状態 Γ 、 Γ' が熱平衡にあること」と $\theta(\Gamma) = \theta(\Gamma')$ が等価になる経験温度 θ を決めることができる。

以上の設定のもとで、エントロピーを次のように宣言する。

宣言：任意の可逆過程 $\Sigma_0 \rightarrow \Sigma_1$ に対して、 $S(\Sigma_0) = S(\Sigma_1)$ となる示量変数 S をエントロピーとよぶ。

つまり、可逆性を特徴づける示量的量としてエントロピーを宣言する。こういう宣言から入ると筆者には気持ちが良い。ただし、論理的には、そのような変数が存在するかどうかは自明ではないので、「任意の可逆過程 $\Sigma_0 \rightarrow \Sigma_1$ に対して、 $S(\Sigma_0) = S(\Sigma_1)$ となる示量変数 S が存在すること」を示さないと、この宣言が定義を与えない。また、存在したとしても、そのような変数が一意的に定まらなると定義に曖昧さが残る。隙のない完全な論旨を展開するなら、これらを一般論として抑える必要がある。ここでは、一般論を緻密に構

*3) この記事では、可逆とか不可逆の修飾語を断熱環境下の力学操作によって実現される過程に対してのみ適用する。ただし、熱浴（熱源）との相互作用がある系に対する場合でも、それらを含めた全体系に対する過程を考えるなら可逆とか不可逆という言葉は有効である。

成するのでなく、この宣言が意味している内容を具体的にみて、実際にエントロピーをつくる。結果として、この宣言がエントロピーの定義を与えることを確認する。

4. 理想気体のエントロピーをつくる

話を簡単にするために対象を単原子理想気体*4)に限定する。理想気体を単一の箱に入れる。そのときの平衡状態が $\Sigma_0 = (U_0, V_0, N)$ とする。断熱条件下においてピストンでゆっくりと体積を V_1 まで変化させると、平衡状態が $\Sigma_1 = (U_1, V_1, N)$ になった。断熱過程における仕事と内部エネルギー変化の等価性より、 $U_1^{3/2}V_1 = U_0^{3/2}V_0$ を得る*5)。つまり、 (U, V) 平面において、曲線 $U^{3/2}V = U_0^{3/2}V_0$ 上の状態へは Σ_0 から可逆過程で到達できる。前節の宣言にしたがって、 $S(U, V, N)$ はこの曲線上で一定の値 $S(U_0, V_0, N)$ をとる。最初の状態を任意に選ぶことにより、一般に、 $U^{3/2}V = \text{const.}$ となる曲線（断熱曲線とよばれる）毎に $S(U, V, N)$ は一定の値をとる。また、 S は示量変数だから、 $S(U, V, N) = NS(U/N, V/N, 1)$ を満たすことに注意する。以上により、ある1変数関数 $f(x)$ を使って、理想気体のエントロピーが

$$S(U, V, N) = Nf\left(\frac{U^{3/2}V}{N^{5/2}}\right) \quad (1)$$

と書ける。この段階で1変数関数 $f(x)$ は任意なので、エントロピーは一意的に定まっていない。しかし、これまでの議論では単一の箱に入った場合についてのみ考えており、内部に仕切りがある箱における可逆過程についてはまだ議論していない。

ここで冒頭のパズルを思い出そう。断熱壁で囲まれた二つの箱の中に理想気体を封入し、それぞれ $\Gamma_L = (U_L, V, N)$ 、 $\Gamma_R = (U_R, V, N)$ という平衡状態にあるとする。箱全体の平衡状態を $\Sigma_0 = (\Gamma_L; \Gamma_R)$ と記す。この状態から $\Sigma_1 = (2U_{\frac{L}{2}}, 2V, 2N)$ への可逆過程を具体的に構成する。

*4) 単原子理想気体の圧力 p が (U, V) の関数として $p = 2U/3V$ と書けることを前提にする。

*5) $dU = -pdV = -2UdV/3V$ を積分する。

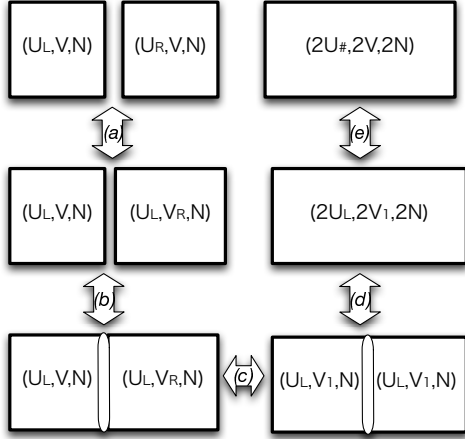


図2 $(U_L, V, N); (U_R, V, N)$ から $(2U_#, 2V, 2N)$ に可逆的に操作する。本文の説明を参照。

まず、二つの箱の経験温度を等しくしたい。理想気体の場合、 U/N が等しいと経験温度が等しいので、(a) $\Gamma_R = (U_R, V, N)$ からゆっくり体積を変化させエネルギーを U_L にする。このときの体積 V_R は

$$U_L^{3/2} V_R = U_R^{3/2} V \quad (2)$$

により決まる。(b) 二つの箱を透熱壁で接触させ、内部の断熱壁を取り払う。次に、経験温度を一定に保ったまま、二つの箱の圧力を等しくしたい。そのために、(c) 左箱の体積を V から V_1 に、右側の体積を V_R から V_1 にゆっくりと変化させる。ここで、この過程における全仕事がゼロになるように V_1 を選ぶと、内部エネルギーが変化しないので経験温度は変わらない。それぞれの内部エネルギーが一定に保たれていることに注意して $p = 2U/(3V)$ を積分すると、 V_1 は

$$\log \frac{V_1}{V} + \log \frac{V_1}{V_R} = 0 \quad (3)$$

によって決まる。(d) 二つの箱の圧力と経験温度は等しいので、仕切り壁を取りはらっても状態は変化せず、箱の状態を $(2U_L, 2V_1, 2N)$ と書くことができる。(e) 最後に、体積 $2V$ までゆっくり体積変化させる。最終状態の内部エネルギー $2U_#$ は

$$(2U_#)^{3/2} (2V) = (2U_L)^{3/2} (2V_1) \quad (4)$$

を満たす。(2), (3), (4) より

$$U_# = (U_L U_R)^{1/2} \quad (5)$$

と求まる。以上の過程では平衡状態がずっと持続しているとみなせるので、そのまま逆操作を行うことで、逆にたどって最初の状態に戻る。これが冒頭のパズルの解答である。

さて、このとき、 $S(\Sigma_1) = S(\Sigma_0)$ より (1) における関数 f が絞られる。実際、

$$x = \frac{U_L^{3/2} V}{N^{5/2}}, \quad y = \frac{U_R^{3/2} V}{N^{5/2}} \quad (6)$$

とおくと、

$$f(x) + f(y) = 2f((xy)^{1/2}) \quad (7)$$

が成り立つ。 x, y は任意の正実数でよいので、この解は*6)

$$f(x) = c_0 + c_1 \log x \quad (8)$$

である。 c_0, c_1 は定数である。つまり、理想気体のエントロピーは

$$S(U, V, N) = c_0 N + c_1 N \log \frac{U^{3/2} V}{N^{5/2}} \quad (9)$$

となる。最後に仕切り壁がいくつあっても可逆過程で到達できる状態はこのエントロピーの和が一定となることを確認することで、前節の宣言にしたがったエントロピーの表現が求まったことになる。これは現在知られている理想気体に対するエントロピーの式と一致している。

5. 一般化そして抽象化

前節の例題を踏まえて、一般的な単純物質のエントロピー関数をつくる*7) ことを考えよう。エン

*6) $f(x)$ が微分可能だとする。 y を固定して x で微分して $x = 1$ とおくと微分方程式 $zdf(z)/dz = c_1$ を得る。ここで、 $z = \sqrt{y}$ で c_1 は定数。この微分方程式を解く。

*7) 正確には、断熱過程についてのいくつかの条件を前提にする。圧力 p が $p = p(U, V)$ として与えられていて、微分方程式 $dU + p(U, V)dV = 0$ の解によって単純系の断熱曲線族が決まる。そのとき、ひとつの断熱曲線上には任意の経験温度がありえる。最後に、 $U' > U$ に対して、断熱過程 $(U, V, N) \rightarrow (U', V, N)$ は実現できるが、 (U', V, N) から (U, V, N) へは断熱過程で変化できない。

トロピーを定める基準状態を二つ選び、 Γ_0, Γ_1 とする。ただし、 $\Gamma_0 \rightarrow \Gamma_1$ は不可逆過程として実現されるとする。この基準状態でのエントロピーの値を $S(\Gamma_0) = s_0 N, S(\Gamma_1) = s_1 N$ とおく。単純系の勝手な状態 Γ に対するエントロピーの値を決めたい。

Γ_0 を通る断熱曲線上において、 Γ と経験温度が等しい Γ'_0 をとる。以下ではこの経験温度の値を θ とする。同じように、 Γ_1 を通る断熱曲線上において、経験温度が θ となる状態を Γ'_1 とする。このとき、 $\Gamma'_0, \Gamma'_1, \Gamma$ は経験温度が一定値 θ をとる等温曲線上にある。(図3参照。)

簡単のため Γ が二つの断熱曲線の挟まれた領域内にある場合を考える。そのとき、ある $0 < \lambda_* < 1$ をうまく選んで、仕切り壁を含む箱の状態 $((1 - \lambda_*)\Gamma'_0; \lambda_*\Gamma'_1)$ から等温曲線(図3の点線)に沿って $((1 - \lambda_*)\Gamma; \lambda_*\Gamma) = \Gamma$ に到達するようにピストンで体積変化させたい。勿論、ピストンで断熱操作する場合、経験温度は一般に変化するので、これはいつもできるわけではない。そこで次のように考える。まず、温度一定の熱源と接触させるなどして、経験温度を一定に保ったままゆっくりと体積を変化させると、 Γ_0 から Γ に状態変化する。この過程を $\Gamma_0 \xrightarrow{i} \Gamma$ と記す。この過程で系

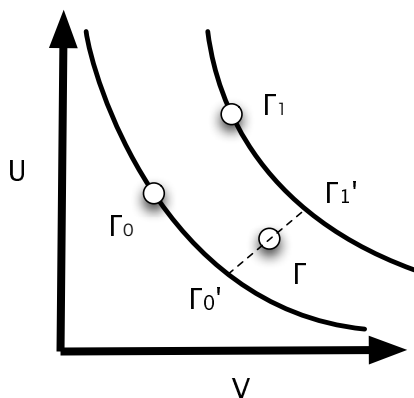


図3 基準状態 Γ_0, Γ_1 を選び、それぞれの状態を通る断熱曲線を書く。状態 Γ に対するエントロピーの値を決める。点線は経験温度が一定値 θ をとる等温曲線をあらわす。

が受け取る熱を $Q_\theta[\Gamma_0 \xrightarrow{i} \Gamma]$ と書く。(理想気体だと吸熱なので正の値をとる。) 同様に $Q_\theta[\Gamma_1 \xrightarrow{i} \Gamma]$ も分かる。(理想気体の場合は発熱するので符号はマイナスである。) これらの吸熱と発熱を打ち消すように λ_* を選ぶと断熱したまま温度一定の線に沿って変化できる*8)。つまり、

$$(1 - \lambda_*)Q_\theta[\Gamma'_0 \xrightarrow{i} \Gamma] + \lambda_*Q_\theta[\Gamma'_1 \xrightarrow{i} \Gamma] = 0 \quad (10)$$

を満たすように選ぶ。ゆっくりと体積変化する過程では平衡状態が持続しているとみなせるので、 $Q_\theta[\Gamma'_1 \xrightarrow{i} \Gamma] = -Q_\theta[\Gamma \xrightarrow{i} \Gamma'_1]$ が成り立つ。従って、(10)より

$$\lambda_* = \frac{Q_\theta[\Gamma'_0 \xrightarrow{i} \Gamma]}{Q_\theta[\Gamma'_0 \xrightarrow{i} \Gamma'_1]} \quad (11)$$

を得る。この λ_* に対して、 $((1 - \lambda_*)\Gamma'_0; \lambda_*\Gamma'_1)$ から Γ へ可逆過程で変化できるので、エントロピーの宣言により、

$$S(\Gamma) = (1 - \lambda_*)S(\Gamma'_0) + \lambda_*S(\Gamma'_1) \quad (12)$$

が成り立つ。 $S(\Gamma'_0) = S(\Gamma_0), S(\Gamma'_1) = S(\Gamma_1)$ なので、(12)は

$$S(\Gamma) = s_0 N + (s_1 - s_0) N \frac{Q_\theta[\Gamma'_0 \xrightarrow{i} \Gamma]}{Q_\theta[\Gamma'_0 \xrightarrow{i} \Gamma'_1]} \quad (13)$$

となる。これが一般の単純物質に対してエントロピーを熱測定で決める式*9)である。

ところで、 $\lambda < \lambda_*$ となる λ を選ぶと、図3の点線上で Γ より Γ'_0 に近いところにそれぞれの箱の状態を可逆過程で変化できる。このとき断熱曲線

8) Γ が二つの断熱曲線より下側にある場合には、 $\lambda_ < 0$ にする。このとき、 $((1 - \lambda_*)\Gamma'_0; \lambda_*\Gamma'_1) \rightarrow \Gamma$ は、 $(1 - \lambda_*)\Gamma'_0 \rightarrow (\Gamma; -\lambda_*\Gamma'_1)$ と読み替える。実際、そのような操作を構成できる。 Γ が二つの断熱曲線より上側にある場合には、 $\lambda_* > 1$ として同様な読み替えを行う。

*9) クラウジウスの式に対応する。実際、 θ と異なる経験温度 $\bar{\theta}$ をとり、二つの断熱曲線上でその経験温度に対応する状態を $\bar{\Gamma}_0, \bar{\Gamma}_1$ とすると、 $Q_\theta[\Gamma'_0 \xrightarrow{i} \Gamma'_1]$ と $Q_{\bar{\theta}}[\bar{\Gamma}_0 \xrightarrow{i} \bar{\Gamma}_1]$ の比が物質の種類に依らず、 θ と $\bar{\theta}$ だけで決まる(カルノーの定理)。従って、絶対的な温度目盛りとして、 $Q_\theta[\Gamma'_0 \xrightarrow{i} \Gamma'_1]$ に比例する量を採用することができる。この絶対温度 T を使うと、(13)より、微小な状態変化に対して $\Delta S = \Delta Q/T$ を得る。ここで、 ΔQ は微小変化で得た熱であり、 ΔS はそのときのエントロピー変化である。

に沿って Γ の体積まで膨張させると、内部エネルギーは Γ の内部エネルギーより小さくなる。そこでピストンを激しく振動させるなどして、内部エネルギーを上昇させ状態 Γ に到達することができる。その一方、最初と最後の体積が等しいまま内部エネルギーを下げるができないので、 $\lambda > \lambda_*$ となる λ に対しては、 Γ に断熱過程で到達することができない。つまり、 λ_* は $((1-\lambda)\Gamma'_0; \lambda\Gamma'_1)$ から Γ へと断熱過程で到達できる上限にある。これより、任意の λ に対して $s_\lambda \equiv \lambda(s_1 - s_0) + s_0$ と定義するとき、エントロピーを

$$S(\Gamma) = \sup_{\lambda} \{s_\lambda N | ((1-\lambda)\Gamma'_0; \lambda\Gamma'_1) \rightarrow \Gamma\} \quad (14)$$

と書くことができる。また、以上の議論をさらに一般化することで、断熱過程 $\Sigma_0 \rightarrow \Sigma_1$ が実現できる必要十分条件が $S(\Sigma_0) \leq S(\Sigma_1)$ であることも分かる。これはエントロピー原理とよばれる。

6. 1997年11月

1997年8月、あるプレプリント（出版前論文）⁵⁾ がアーカイブに公開された。そこでは、断熱過程に関する公理系が設定され、エントロピーが(14)として定義された。1997年11月、筆者は、出張の供としてたまたまその論文を鞆に入れた。読み始めると夢中になり、特に(14)の単純な表現に惹かれた。新しい視点でエントロピーを捉えることができるかもしれないと期待して、自分の言葉で理解しようとした。しばらくして、 $((1-\lambda)\Gamma'_0; \lambda\Gamma'_1)$ から可逆過程で状態 Γ に変化できるような λ を求める問題に帰着させた。そのもっとも簡単な場合として、理想気体を例題にして $\lambda = 1/2$ に対する Γ を決める問を最初に考えることにした。それが冒頭のパズルに他ならない。

友人たちにこの問題を説明し、筆者もかなりの時間を使って考えた。自分なりの最初の解答をノートにまとめたのは12月7日である。これは経験温度を明示的に使わないが、無限回の手続きを行う不思議な操作で、しかも本当に可逆になっているかどうか定かでなかった。それでも理想気体の

エントロピーの式を再現していたので、その次の展開を模索していた。そんなとき、友人の佐藤勝彦氏（当時、京大院生）が経験温度を用いた解答を見つけた。12月17日に送られてきたファックスの内容を理解したのは、1998年冒頭だった。それが図2で紹介した操作である。それにもとづいて書いたノートが、4節と5節の元になっている。また、そのアイデアは、熱力学の教科書^{6,7)}にも反映されている。自分の人生で(14)とつきあったのはこの2ヶ月だけである。それでも深いつきあいだったので、当時のことは今でも強く記憶に残っている。

最新のプレプリントに反応して自分なりの考えを展開するのは普段の研究の営みと似ている。それゆえに、この記事には専門論文の香りも漂っているかもしれない。しかし、基本的には熱力学を勉強したばかりの学生でも理解できる内容だと思う。もし、完全に理解するのが難しかったとしても、冒頭の例題の面白さとそこから論理と思考を深めていく様を感じとってもらえれば嬉しい。

参考文献

- 1) 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）
- 2) E. フェルミ、熱力学、(三省堂、1973).
- 3) H. B. キヤレン、熱力学および統計物理入門、(吉岡書店、1998).
- 4) 清水明、熱力学の基礎、(東京大学出版会、2007)
- 5) 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.
- 6) 佐々真一、熱力学入門、(共立出版、2000).
- 7) 田崎晴明、熱力学 —現代的な視点から— (培風館、2000).

(ささ・しんいち、東京大学大学院総合文化研究科)