

熱力学の基礎概念

エントロピーをめぐって

佐々 真一

1. はじめに

「エントロピー」という言葉を初めて耳にしたのは大学に入学してすぐだった。おませな友人たちがこの言葉を使って不可逆性について論じているのを呆然と見ていた。力学の可逆性と自然現象の不可逆性の関係に興味はあったものの、すぐには手に負えない感じがした。

19歳になって熱力学の勉強を始めた。たくさん本を積み上げて格闘したが、分かった気にならなかった。微分形式やルジャンドル変換などの数学的技法は、時間をかけて勉強しているうちにそれなりにこなせるようになってきたが、皮膚に焼きつく感じが全くしなかった。統計力学を習得すれば熱力学が分かるようになると考え、熱力学をあきらめて統計力学を勉強した。

統計力学では、「ミクロレベルのハミルトニアンが与えられたときにマクロな熱力学的性質を求め」と問題が明快に与えられており、その枠内で理解を積み上げていくのは一本道に見えた。そして、統計力学に馴染んだ頃には、熱力学のことをすっかり忘れていた。熱力学を深く理解しなくても統計力学を理解できたし、それで十分に足りるように思えた。例えば、「エントロピーとは何か?」と聞かれれば、ボルツマンの公式で答えるのが簡単だ。

このような個人的経験を共有している人は少なからずいるようだ。大学で学ぶ物理学の他の基礎

科目が圧倒的な迫力で記憶に残るのに対し、熱力学は分かったような分からないようなモヤモヤしたまま忘れ去られているのではないだろうか。この解説では、同じような感覚を持ったまま大学を卒業した人やこれから悩もうとする大学生を读者に想定し、モヤモヤを解消するきっかけを与えることを目指したい。

2. 統一理論としての熱力学

電磁気学が電氣的現象と磁氣的現象をまとめて記述するのと同じように、熱力学は熱的現象と力学的現象を統一的に記述する。熱と力の統一理論といえば現代的だろうか。そして統一理論の核心は、それまで独立に見えた現象の関係を描くことにある。例えば、電流を流せば磁場ができるからこそ、電気と磁気は独立ではなく、それゆえに電磁気学が必要になる。同様に、熱学と力学が相互乗り入れしている現象があるからこそ熱力学がある。(図1参照。)

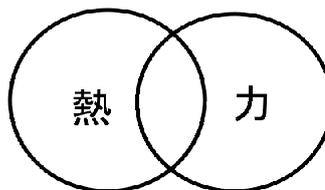


図1 熱力学のイメージ図

つまり、「熱力学とは、巨視的な物質の熱的・力学的な性質を統一的に記述する体系である。」とまとめることができる。そして、この統一的記述によって、ある性質から全く別の性質を理解することができる。例えば、熱容量と圧縮率は独立ではなく、様々な条件下での熱容量の実験値から圧縮率の値が分かる。ここは、声をあげて驚くべき箇所だ。熱容量は温度を変化するのに必要な熱であり、純然たる熱測定で決めることができる。圧縮率とは物質に余分の力を加えたときの体積変化の割合であり、力学的に測定される。全く異なるタイプの測定によって得られるデータの定量的関係は非常に非自明だ。しかも、その関係は物質の特殊さの結果ではなく、どんな種類の物質に対しても成り立つ。このような関係は「普遍的関係」と呼ばれる。熱容量の温度依存性は物質の種類に依存するので、普遍的関係ではない。実験で測定される様々な関係の中から普遍的関係を抽出するのが熱力学の基本的な考え*1)だ。

では、どのように統一的記述を行うのだろうか。熱的量と力学的量の相互乗り入れ関係を網羅するのでは大変だ。巨視的物質の性質は色々だし、それらにまたがる関係を逐一並べていたのではきりが無い。この統一的記述の仕方が格好いい。**たったひとつの関数によってその物質の全ての熱力学的性質を表現することができる！**こんな素晴らしいことを成し遂げる関数が素朴な測定量であるはずがない。もしそうなら力学と熱学が別々に生まれたりはしないからだ。もっとも簡単な単成分の気体や液体の場合、例えば、内部エネルギー U 、体積 V に対してエントロピー S を与える関数がその素晴らしい役割を果たす。これを

$$S(U, V) \quad (1)$$

と記す*2)。エントロピー S や内部エネルギー U

*1) 従って、「熱力学とは理想気体の状態方程式とエネルギー保存側だ。」という大学受験に必要なおまじないは完全に筋違いな理解なので、即刻忘れたい。

*2) 関数形そのものは物質の種類に依存することに注意したい。物質の性質をまとめて書くことができる関数が存在することまでが熱力学の主張だ。物質を構成するミクロな粒子の

$$dU = TdS - pdV$$

図2 ギブスの基本関係式。 T は絶対温度、 p は圧力をあらわす。

がどのように定義され、どのような測定によってその値が決まるのか全く自明でないのだから、関数(1)の意味はすぐには理解できない。むしろ、これを理解するのが熱力学を学ぶ目標になる。

内部エネルギーとエントロピーは、温度計、熱量計、力学的測定装置などの目盛からすぐに決まる量ではない。高度に抽象的な量といってもよい。しかし、素朴でないだけで、実際に測定によって値を決めることができることを忘れてはならない。実は、これらの抽象的な量を測定によって決めることができることを保証するのが、熱力学第1法則と第2法則だ。そして、苦勞して測定することができる抽象的な量が(1)を介して絶大な威力を発揮するからこそ、これらは大事な量といえる。具体的には、図2で示されているギブスの基本関係式を介して、関数(1)と素朴測定量は結ばれている。

内部エネルギーは深く考えなければそれほど難しい量でない。文字どおり物質の内部に蓄えられるエネルギーと解釈すれば、内部エネルギーの定義を与える熱力学第1法則は自然に理解できる。また、ミクロな視点から統計力学を構築する際には、この解釈にもとづいて内部エネルギーとミクロな量の関係を仮定することで、様々な実験結果と整合することが分かっている。それに対して、エントロピーは難解である。以下でゆっくり見ていこう。

3. 熱で定義するエントロピー

歴史的には、エントロピーを定義したのはクラウジウスだ。ドロドロした具体例の考察を何年にも渡って続け、ついに、熱と仕事を区別した上で熱に関係した状態変数を定義することに成功した。

相互作用に基づいてこの関数を計算する枠組みは、統計力学によって与えられる。

$$S(T,V) - S_* = \int \frac{d'Q}{T}$$

図3 クラウジウスによるエントロピーの定義。右辺の積分は、状態空間において基準状態から状態 (T, V) をつなぐ経路に沿って行う。その積分値が積分経路の選択に依存しないことがこの式の核心だ。

そこには豊かな物理的直観に支えられた感じはない。問題を素早く解く秀才的な鮮やかさもない。むしろ、何かがあるはずだという強い信念（執念）の結実のように感じる。図3にクラウジウスによるエントロピーの定義を記した。この式の解説をするのでなく、そこに至る背景を紹介しよう。

まず、熱と仕事を区別する必要がある。熱力学第1法則によって熱と仕事はともにエネルギー移動の形態として把握される。その一方、熱と仕事には明確な違いがあるようだ。その端的な表現が、「第2種永久機関*3)が存在しない」という命題だ。現在までにこの命題の反例は見つかっていないので、これを認めることにより熱と仕事を区別できる。しかしながら、「○○が存在しない」という否定的な命題から何かを定義するのは想像しがたい。

数学としてのからくりは以下のようになっている。まず、「第2種永久機関が存在しない」という命題を熱や仕事についての不等式の形で表す。不等式のままで何かの定義に使えるものもないのだが、その等号成立条件に着目する。第2種永久機関はできないけれど、熱から仕事にできる限り変換するぎりぎりの状態変化を考える。そこで得られるのは何かしらの等式だから、それによって状態変数を定義する可能性が生まれる。

物理的には、このぎりぎりの状態変化は、力学装置をゆっくり作用させたり熱源の温度をゆっくり変えることによって実現される。「ゆっくり」というのは曲者で、何に比べてゆっくりなのかを指定しないと意味がない。イメージとしては、平衡状態がずっと続いているかのようでありながら、気が

ついたら状態変化してしまっているくらいの「ゆっくりさ」だ。このような変化は準静的過程*4)と呼ばれる。平衡状態が続いているかのような過程なので、準静的過程は状態空間の経路として表現できる。

驚くことに、熱から仕事へのできる限りの変換という着想は、熱力学第2法則ができるよりずっと前、まだ第1法則すら確立していなかったときに、カルノーによって得られていた。カルノーは、温度が異なる二つの熱源を使ったサイクル過程で取り出せる仕事と高温熱浴から流れ出る熱の比の最大値が物質の種類に依存せず熱源の温度だけで決まることを見出した。その最大値を実現するサイクルがぎりぎりの状態変化に対応している。カルノー以降の発展を教科書的にあつさりまとめると、「カルノーによって見出された物質の種類に依存しない関係式にもとづいて、最大限普遍化した温度としての絶対温度がケルビンによって定式化され、新しい状態変数であるエントロピーが図3の表現としてクラウジウスによって得られた。」となる。

熱力学を勉強して、以上を論理的に納得できたとしても、そこからエントロピーの描像を想起するのは困難だ。そもそも、熱と仕事の操作的区別を感覚的に納得するのが簡単ではない。そこで、クラウジウスによるエントロピーの定義から離れて、エントロピーの本質に迫っていこう。

4. 不可逆性で特徴づけるエントロピー

もっとも明晰な S の特徴づけを与えたい。例えば、直観的に分かりにくい熱と仕事の区別を経由せずにエントロピーを構成する手順はないのだろうか。もちろん、どのような道を辿ろうとも、「第2種永久機関が存在しない」という命題と本質的に同じ前提が必要だ。実は、ありふれたことにヒントがある。手のひらをあわせて激しくこすると、

*3) 単一の熱源から正の熱を受け取り、他には何の変化を生じることなく、そのまま仕事に変換するサイクル過程を実現する装置を第2種永久機関と呼ぶ。

*4) もちろん、イメージだけでは学問にならない。与えられた変化に対して準静的過程かどうかを実験で判断する操作的基準が必要だ。

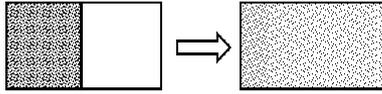


図4 断熱自由膨張

手のひらが熱くなる。しかし、こすり方をどんなに工夫しても手のひらを冷たくすることはできない。つまり、周囲と熱交換がない条件下で系に操作をするとき、好き勝手には状態変化を実現することができないようだ。この事実を踏まえて、「断熱過程として実現できない状態変化がある」という命題を前提にした形式化を考えることができる。これはプランクの学位論文で提案されたいらしい。

この前提は不可逆過程の存在を意味する。不可逆過程とは、手のひらをこすりあわせて温度をあげる過程のように、その逆ができない過程のことをいう。もっとも典型的な過程は、図4で示されている断熱自由膨張だ。最初、箱の左半分領域に気体が閉じ込められていて、右半分は真空になっているとしよう。真中には仕切り板がある。箱全体が断熱されていて、仕切り板を抜くと気体は自発的に（自由に）箱全体に広がる。この逆過程では、箱全体に広がった気体が自発的に収縮して左側の領域に閉じ込められることになるが、こんなことは決して起こらない。また、図4の右側の状態からピストンを使って仕切り板を真ん中まで押し込んだとしても、気体がされた仕事に対応して温度が上昇するので最初の状態には戻らない。一般にどのような手段を使っても図4の右側の状態から左側の状態に断熱過程で遷移できない。従って、断熱自由膨張は不可逆過程である。

話を少し抽象的に進めよう。平衡状態を A, B などのシンボルで書き、ふたつの状態 A, B に対して、 A から B へ断熱過程で実現できるとき $A \rightarrow B$ とあらわす。このとき、「 $A \rightarrow B, B \rightarrow C$ ならば $A \rightarrow C$ 」が成り立つのは自明である。この命題は関係 \rightarrow による平衡状態のランクづけを示唆している。実は、任意の状態 A, B に対して、

$$A \rightarrow B \Leftrightarrow S(A) \leq S(B) \quad (2)$$

となる関数 S が本質的に一意^{*5)}に存在することが分かっている。記号から推測されるように、この S がエントロピーに他ならない。これは美しい命題であり、 S の特徴づけとしてもっとも明快であろう。筆者はこの美しい命題を数理物理学者による論文¹⁾から学んだ^{*6)}。その論文では、 \rightarrow に関する公理にもとづいて、(2) を満たす S を構成している^{*7)}。その抽象的エントロピーに魂を入れて熱力学を構築するには、熱力学系についての知見が必要である。上述の論文では、その部分についても公理を加えていくが、抽象的エントロピーの構成方法だけを物理的な熱力学構築に輸入することもできる。例えば、「断熱過程として実現できない状態変化がある」という命題を前提にして (2) を満たす S を構成するのが理論的にはもっともすっきりしている^{*8)}。また、「第2種永久機関が存在しない」という命題を前提にして (2) を満たす S としてエントロピーを構成する路線は筆者の教科書²⁾で採用している。

ところで、断熱環境下の自発的な変化でエントロピーが増えることは「エントロピー増大の法則」と呼ばれている。自然現象には変化の向きがあることを物理の法則として明示的に主張しているのだ。もちろん、自然現象に変化の向きがあること自体は、周囲を見渡せば当たり前だ。私たちは年齢を重ねて老いていくが決して若返ることはない。しかし、物理学を学べば学ぶほど、この当たり前の事実から遠ざかっていくように感じる。力学、電磁気学、量子力学など物理学の基幹科目は美しく整備されているが、それらは身の回りの変化の

*5) 正確に述べると、「(2) を満たす示量変数 S が基準状態と目盛間隔の選択の任意性を除いて一意に決まる。」となる。

*6) 1997年の夏にプレプリントが公開された。その約2ヶ月後、出張中に読もうと手許に引き寄せた瞬間に夢中になった。

*7) 公理的熱力学とは、標準的には、カラテオドリにはじまる形式化をさす。そこでは、状態空間における経路（準静的過程）に対する熱を微分形式で書くことから始める。断熱過程で実現できない状態変化があることより、微分形式の理論を使って状態変数と絶対温度を同時に定義する。本文中の公理的熱力学とはほぼ無関係だと考えてよい。

*8) 筆者の知る限り、この方針によるエントロピー構成は公開されていない。楽しい練習問題なので、興味ある読者は考えられたい。

向きについて何も教えてくれない。そういう中で、変化の向きに関する法則を形式化する熱力学は物理学の異端的存在であり、かつ、それゆえに独特の価値があるといえよう。

5. ゴムで納得するエントロピー

物質の性質を統一的に記述するカギとしてエントロピーがあったことを2節で紹介した。そして、その本質が変化の向きの定量化にあることを前節で説明した。ところで、「物質の性質の統一的記述」と「変化の向き」はあまりにも違うように見える。エントロピーがこのように一見して異なる二つの側面を持つこともエントロピーの理解を難解にしている。この二つの側面の関わりを理解する最適の例題がゴムだ。

力学的対象としてのゴムは、ばねと全く同じだと考えてよい。自然な状態から引っ張ると元に戻ろうとする力（復元力）が働く。力は変位に比例し、比例係数はばね定数と呼ばれる。ゴムが普通のばねと違うのは、ばね定数の温度依存性だ。理想的なゴムでは、ばね定数が絶対温度に比例することが知られている。簡単のため熱容量を定数だとしよう。これらの条件から、ゴムを引っ張ったときの内部エネルギーを計算すると、引っ張る前の値から変化しないことが分かる。マクロなばねであるゴムがマイクロなばねから成り立っていると想像すると、引っ張ることによって内部のマイクロなばねにエネルギーが溜まるはずだから、この計算結果は大変不思議に思える。

実は、ゴムが元に戻ろうとする力の起源はエントロピーにある。その理由を説明しよう。まず、熱力学の計算によって、ゴムを引っ張るとエントロピーが小さくなることが分かる。次に、断熱環境下ではエントロピーが大きくなる方向に自発的な変化することを思いだそう。ゴムを引っ張って止めた後で断熱環境下に置いても同じ復元力が働くのだから、この復元力は、「エントロピーを増やす方向に変化したがる性質」から決まっていると考えられる。このように変化の向きをあらわす量が

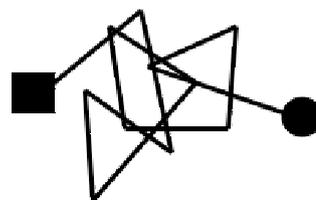


図5 ゴムの描像

マクロな力学に関わるのだ。

ミクロな立場からこの性質を想像することができる。図5のように、ゴムを硬いセグメントが連結された鎖だと考えよう。二つのセグメントの接合点では各々のセグメントが自由に回転できると仮定すると、セグメントの向きはバラバラになっているだろう。ここで、この鎖のひとつの端（図5の■）を固定した後、他方の端（図5の●）を掴んで右側に引っ張ってみる。このとき、エネルギーの変化はないが、バラバラの度合いが減少している。そして、図5の●を掴んでいた手を離すと、「セグメントたちがバラバラになりたがる」結果として、鎖はひっぱる前の状態に戻る。これがゴムに働く復元力の起源だ。

このバラバラの度合いがエントロピーに他ならない。実際、統計力学による定式化では、マクロな状態が与えられたときのミクロな状態数の対数にボルツマン定数を乗じた量が統計力学エントロピーであり、熱力学極限で熱力学におけるエントロピーに対応することが分かっている。

6. 外に展開するエントロピー

熱に関係した状態量としてクラウジウスによって見いだされたエントロピーは、統計力学の定式化を経て、熱力学の外へ発展していく。

まず、バラバラな度合いを違った観点から定式化することにより情報理論³⁾がつくられた。例えば、010001000...のような0と1からなるデータに対して、圧縮して保存するアルゴリズムを考えてみよう。手許のパソコンにも圧縮プログラムが装備されているかもしれない。ところで、どんなによ

いアルゴリズムを考えても、もとのデータ長に対する圧縮されたデータ長の割合（圧縮率）は一定以下にはできそうにない。極端な例として、0と1が確率1/2でランダムに生成されているデータなら圧縮する術がない。実は、圧縮率の限界値は01列の分布だけで決まっていて、統計力学エントロピーを自然に一般化した形で与えられる。これはシャノンエントロピーと呼ばれている。情報に関する制御限界の定量化として、熱力学から自然に発展したエントロピーが使われるのは19世紀には考えられなかっただろう。

宇宙論に目を向ければ、ブラックホールエントロピー⁴⁾がある。事象の地平線の面積をエントロピーとみなすと、熱力学の類推が成り立つのだ。また、超弦理論によれば、対応するミクロな状態数を計算することができるらしい。この問題の現状を筆者は正確に理解していないが、平衡・非平衡の概念や操作限界の形式化も含めたより深いレベルの関係はあるのだろうか。

自然現象の変化の向きについて、もっとも身近にありながらももっとも不思議なのは生死の境界だろう。不老不死や蘇生は原理的にありえないのだろうか。ありえないならその理由を知りたいし、ありえるなら見たい。生死の境界に関する理論は、熱力学と直接の関係はないにせよ、抽象的なレベルでエントロピーと類似の量があるかもしれない。

最後に、平衡状態から少しだけみだした非平衡条件下で熱力学の体系を拡張する枠組み「定常状態熱力学」⁵⁾の展開について簡単に紹介したい。最近、ミクロな力学記述から出発して、クラウジウス関係式の自然な拡張を得ることができた⁶⁾。それによって定義される状態変数はエントロピーに対応し、熱測定によって決めることができる。ただし、統計分布による表現は、シャノンエントロピーとは少し違った形になっている。さらに、環境に関する条件を指定することにより、ギブスの基本関係式も拡張された。これらは平衡熱力学の類推ではない。平衡極限では正しく熱力学に帰着されるので、それを含んだ体系になっている。100年の時を超えて、堅い堅い19世紀の古典的体系

が、21世紀の今まさに広がろうとしている。アカデミックな興味では単純に大変わくわくするが、その真の意味はこれから明きらかになってくるだろう。

7. メッセージ

熱力学の単位を落としたまま大学を卒業した筆者が、熱力学の基礎概念について解説記事を書くのは何とも不思議な気がする。定期試験のとき、ヒントで書いてくれてあったのだろうマクスエル関係式を眺めながらほとんど手が動かなかったのは今でもよく覚えている。自分でいうと説得力はないが、勉強はしていた。言い訳をすれば、クラウジウスの原典にあたろうとしたり、カラテオドリにはまったりしていると、試験に間に合わなかったのだ。単位がないだけで困ったことはないが、学生時代にもう少し熱力学の全体像を理解したかった。この解説は当時の自分に向けても書かれている。もちろん、より大切な読者は、今まさに熱力学を学ぼうとする学生の皆さんだ。この解説で熱力学の印象が少しでも良くなったならそれ以上に嬉しいことはない。是非、熱力学を楽しく勉強して下さい。

参考文献

- 1) 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.
- 2) 佐々真一、熱力学入門、(共立出版、2000).
- 3) T. A. Cover and J. A. Thomas, *Elements of Information Theory* (Wiley, 1991).
- 4) R. M. Wald, *The thermodynamics of black holes* Living Rev. Rel. **4**, 6, (2001);arXiv:gr-qc/9912119.
- 5) S. Sasa and H. Tasaki, *Steady state thermodynamics*, J. Stat. Phys. **125**, 125–224, (2006);arXiv:cond-mat/0411052.
- 6) T. S. Komatsu, N. Nakagawa, S. Sasa and H. Tasaki, *Steady state thermodynamics for heat conduction – microscopic derivation*, arXiv:0711.0246.

(ささ・しんいち、東京大学大学院総合文化研究科)