

エントロピーの話

三好 明

熱力学の小悪魔「エントロピー」の話をしようと思う。理系の人が初めて出会うのは熱力学の講義のときだろう。幸運にして最初の難関を乗り越えたとしても、何度も違う顔を見せてはわれわれを困惑させる。分野の違う研究者とこの顔の広い知人を話題にすると、互いにまるで違う側面を見せられていたことに気づくことがある。本当の姿は、かなりたくさんの顔を見なければわからないようである。こういう機会に話しておきたいことはたくさんあるのだが、皆さんを混乱させないように、今回はできる限り二つの定義に沿って話をしようと思う。

自発的に起こる変化

まず、エントロピーが表そうとしているものは何なのかを明確にしておこう。エントロピー S は「自発変化で宇宙のエントロピーは増大する」ように定義されている。大げさな言葉だが「宇宙」には注目している物「系」だけでなくその外側「外界」も忘れてはいけない、という意味が込められている。少し平たく言うなら系と外界の「合計」である。このことを次式のように表現する。 Δ (デルタ) は変化を表している。

$$\Delta S_{\text{total}} \geq 0 \quad (1)$$

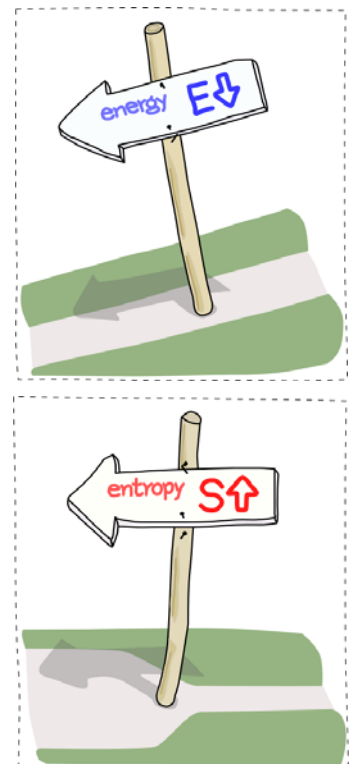
自発的な変化ではエネルギーや物質は散逸する。やかんに沸かしたお湯は、放置しておけば熱エネルギーを周囲に放散して水になる。やかんの水が知らぬ間にエネルギーを集めてお湯になっていたりすることはない。コップの水に赤インクを一滴たらすと、やがてコップの水全体に分散して赤い色水になる。しかし、この色水を放っておいても色が自然に一カ所に集まってきたりしない。このような「当たりまえ」の変化の方向を矛盾なく的確に示すようにつくられた尺度がエントロピーである。

エントロピーは「乱雑さ」に例えることができる。赤インクは水の中の特定の場所にとどまるよりも乱雑に混じりあった状態をとりやすい。お湯の熱はやかんの中に閉じ込められているより、辺り一面に乱雑に散らばっている状態になりやすい。しかし「乱雑さ」だけで、すべてを説明しようとしても無理である。赤インクがよく混じった色水は、少なくとも混合の過程より整然としていて乱雑ではないともいえる。こういう例えは便利だが曖昧すぎるのである。しかし、曖昧でない定義の話をする前に、もう一つの例えを見ておこう。

エネルギーとエントロピー

一般に発熱過程は起こりやすい。これは化学の暗黙の常識である。エネルギーの高い不安定な状態は、エネルギーの低い安定な状態になるだろうとする。しかし化学の教科書ではこのような表現は避けられることが多い。塩を水に溶かすと温度が下がる、すなわち吸熱するが、溶解は自発的に起こる。このように自発的にエネルギーが高い状態になるだろうとする例が存在するからである。エネルギーだけでは自発的な変化の方向を矛盾なく示すことができない。エントロピーはこの問題を解決してくれる。

図1を見てほしい。地形に例えるなら、エネルギーの低下 ($E\downarrow$) は下り坂を示している。エントロピーの増加 ($S\uparrow$) は、道が広がって通りやすくなることを示している。道の「広さ」は分子やそれを構成する原子の「動きやすさ」を表している。熱力学の教科書で扱う代表的な例題の



地形に例えるなら、エネルギーの低下 ($E\downarrow$) は下り坂を表す。エントロピーの増加 ($S\uparrow$) は道が広がって通りやすくなること（幅員増加）を示している。

図1 熱力学の道路標識

一つであるが、2種類の理想気体を混合するとエントロピーは増大する。これは別々の部屋に閉じ込められていたそれぞれの気体が、より「広い」空間を動けるようになるためである。この例を「気体が混じりあうことで乱雑さが増大するから」と解釈することは正確ではない。しかし「乱雑さ」であれ「広さ」であれ、このような比喩には必ず限界がある。以下では定義に沿ってエントロピーを考えてみよう。

熱力学エントロピー

熱力学ではエントロピー S は次式で定義される。

$$\delta S = \frac{\delta q}{T} \quad \text{熱力学エントロピー} \quad (2)$$

多くの教科書で最初に表れる定義である。小文字の δ (デルタ) は微小な変化を表す。この定義では、熱の移動量 δq を温度 T で割ったものがエントロピーの変化 δS である。高温の物体 A と低温の物体 B を、図 2 のように接触させたときに起こる変化について考えてみよう。当たりまえのことだが、A の温度は低下し B の温度は上昇する。A の温度がさらに上昇するなどということは、決して起こらない。エントロピーは、この「当たりまえ」の変化の方向を示すことができる。熱力学的定義では、A から B に熱量 δq が移動したときの、A のエントロピー変化は $\delta S_A = -\delta q / T_A$ 、B のエントロピー変化は $\delta S_B = \delta q / T_B$ である。 $T_A > T_B$ であるから A が失ったエントロピーよりも B が得たエントロピーの方が大きい。結果として合計のエントロピー S_{total} は増大する。すなわち、

$$\delta S_{\text{total}} = \delta S_A + \delta S_B = \delta q \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) > 0 \quad (3)$$

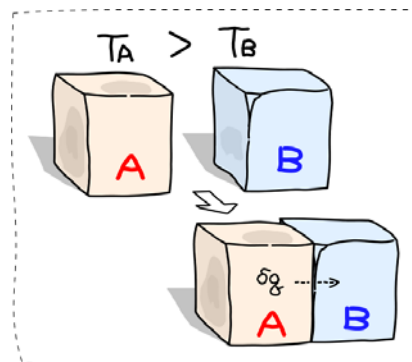
この自発過程では確かに、エントロピーが増大している。A の温度がさらに上昇して B の温度がさらに低下するという、逆の過程は、合計のエントロピーを減少させるので自発的には起こらない。自発過程を判別するためのエントロピーがうまく定義できているようだ。先に議論した「発熱過程が起こりやすい」ことは、発熱過程は熱を放出して外界のエントロピーを増大させ宇宙のエントロピーを増大させるからである、と説明できる。さらに、系のエントロピーの増大量が外界のエントロピーの減少量を上回れば、吸熱過程でも自発的に起こることを説明できる。塩の水への溶解がこれに該当する。

統計力学エントロピー

ボルツマンの統計力学的定義はエントロピーの分子運動論的な裏付けである。統計力学エントロピーは、その状態に許される分子やエネルギーの配置の、場合の数 W の対数に比例する。比例定数 k はボルツマン定数とよばれる。

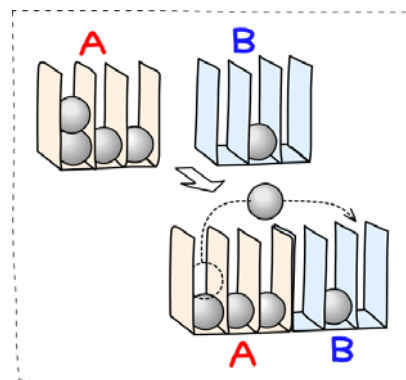
$$S = k \log_e W \quad \text{統計力学エントロピー} \quad (4)$$

この W が何であるのかを理解することが、この定義を理解するポイントである。ここでは図 2 の現象のエントロピー変化を、簡単なモデルを使って考えてみよう。このモデルは単純化しているが比喩ではない。分子を「箱」に、熱を「ボール」に例えたとき、 W は複数のボールを複数の箱に配置する場合の数に相当する。図 3 のように物体 A と B はそれぞれ 3 個の箱からできているとする。B は低温



温度の高い物体 A と温度の低い物体 B が接触すると、熱が A から B に移動して、A の温度は下がり B の温度は上がる。逆は起こらない。エントロピーが表そうとしているものは、この「当たりまえ」の変化の方向である。

図 2 熱の移動とエントロピー



エントロピーはボールを複数の箱に配置する場合の数と関係している。

図 3 分子を箱、熱をボールで表したモデル。

なので熱は一つしかないでしょう。箱は三つあるので一つのボールを配置する場合の数 W_1 は3である。熱のボールが1, 2, 3, 4個と増えていったときの配置をすべて列挙してみると図4のようになる。 $W_1 \sim W_4$ は順に3, 6, 10, 15と増加する。図3のAのように4個のボールが入っている配置の場合の数は $W_4 = 15$ になる。

AとBが接触して熱が一つAからBに移動したとしよう(図3)。Aの熱の配置の場合の数は $W_4 = 15$ から $W_3 = 10$ に減少するが、Bの熱の配置の場合の数は $W_1 = 3$ から $W_2 = 6$ に増加する。AとB全体の場合の数は、移動前 $W_4 \times W_1 = 15 \times 3 = 45$ から、移動後 $W_3 \times W_2 = 10 \times 6 = 60$ に増えている。移動前よりも移動後の方が全体の場合の数は大きい、つまり移動後の状態の方が確率的に起こりやすい。このときのエントロピー変化は、ボルツマンの定義に従えば次のように計算できる。

$$\Delta S_A = k \log_e \frac{W_3}{W_4} = k \log_e \frac{10}{15} = -0.405 k$$

$$\Delta S_B = k \log_e \frac{W_2}{W_1} = k \log_e \frac{6}{3} = +0.693 k$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_A + \Delta S_B = +0.288 k$$

Aのエントロピーは $0.405 k$ 減少するがBでは $0.693 k$ 増加するので、全体では $0.288 k$ だけ増加している。この結果は定性的に熱力学エントロピーと一致している。多少の数学は必要であるが、ボールと分子の数を統計的に意味のある大きさに拡張することで、ボルツマンの定義が熱力学的定義と定量的に一致を示すことができる。

エントロピーと「広さ」

これまでエネルギーの移動を通してエントロピーを議論してきた。しかし、インクが水に拡散するときや2種類の気体が混合する場合に、エネルギーは関係するだろうか。前述のように、気体混合によるエントロピー増加はそれぞれの気体が動ける広さの増加に起因する。ここでは分子が動ける広さとエントロピーの関係を見ておこう。以下の議論は熱力学や量子力学の概要の理解を前提にしているので、初学者の方は読み飛ばしてもらっても構わない。

理想気体が温度一定で体積 V_1 から $V_2 (> V_1)$ に膨張するときのエントロピー変化を考えよう。可逆等温膨張では気体は外界にする仕事と等価な熱を外部から得る。熱力学では、この熱とエントロピーの定義から、エントロピー変化を次式のように導出する。

$$\Delta S = nR \log_e \frac{V_2}{V_1} \quad (5)$$

n は物質量、 R は気体定数である。この式では確かに体積増加によりエントロピーが増大する。熱力学ではこういう「だまされたような」数学的導出がよく使われるが、直観はなかなかついていかない。ここでは分子運動の理解から同じことが言えるかどうかを考えてみよう。分子の並進(飛行)運動の量子力学からは以下のように説明される。

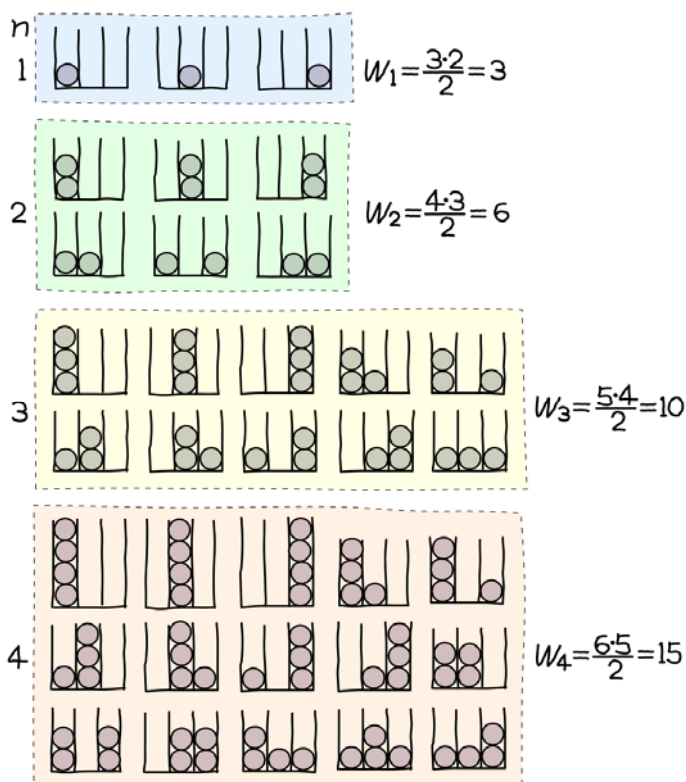


図4 熱(ボール) n 個を物質中の3つの分子(箱)に配置する場合の数

量子力学では、一辺 L の立方体中を飛行する質量 m の粒子に許されるエネルギーは次式で与えられる。 h はプランク定数である。

$$E = \frac{h^2}{8m} \frac{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}{L^2} \quad (6)$$

量子数 n_x, n_y, n_z は正の整数なので、エネルギーは次の最小単位より小さく分割できない。

$$\delta E = \frac{h^2}{8mL^2} \quad (7)$$

この最小単位は図 4 のボール 1 個のエネルギーに相当するが、 L が大きくなると小さくなることがわかる。同じ大きさの熱をより細かい単位に分割して分子に配置することができれば、場合の数 W は大きくなるのでエントロピーは増大する。これが体積の増加によってエントロピーが増加することの分子運動論的な解釈である。

エネルギーの最小単位の式からは、分子の質量が大きいほどエントロピーが大きくなると予想される。貴ガスの例を見てみると、常温常圧の 1 モルあたりのエントロピー（単位: $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ）はアルゴンで 154.84、ヘリウムで 126.15 であって確かに質量の大きいアルゴンの方が大きい。統計熱力学はこの差を質量の比から正確に示すことができる。

おわりに

今回の解説は編集室からの依頼により記したものである。分子統計熱力学を教えているとはいえ熱力学の専門家というわけではない。依頼の経緯は定かではないが、どなたかが、私に書かせたらどんなものになるのか見てみたい、とお願いいただいたのだとすれば感謝したい。

熱力学のなかでも、第二法則やエントロピーは、わかったと思えるようになるまで時間がかかる部分である。仏教の「対機説法（機をみて法を説く）」という言葉をご存知だろうか。「機」は人あるいは人の仏教を受容する過程の習熟度や状態を意味している。同じことを教えるのにも受け手の経験や理解度に応じて最適な方法が異なるという意味である。「機が熟す」という言葉の「機」も本来は同じものさしている。熟した機に効果的な教え方も、理解の浅い人には通用しない。エントロピーのような概念の習得には、同じような側面がある。あるとき突然、何の関連もないと思っていたものが深く関係していることに気づいて驚くことがある。それは、同じ講義を聞いていれば誰にでも起こることではない。

十数年前、はじめて熱力学の講義を担当したときに買い集めた本のなかで印象に残っていたものを参考図書としてあげておいた。ほかにもさまざまな観点から書かれた参考書が多数出版されている。皆さんの「機」に合った本に出会うことができれば、それが最良の参考書だろう。

参考図書

- 装丁や図版は一見の価値がある。
 1. P. W. Atkins, "The Second Law" (paperback edition), W. H. Freeman and Company, New York (1994).
- 1 のハードカバー版 (1984 年刊) の邦訳。
 2. ピーター・W・アトキンス著、米沢富美子、森 弘之訳、「エントロピーと秩序 — 熱力学第二法則への招待」、日経サイエンス (1992).