

# エントロピーとは何か？

## 宇宙のエントロピーは増大する

### 1 小さい宇宙の実験

手のひらに乗る小さな宇宙の実験を想像してみよう。図1のように管でつながった直径1 cm 位の中空の球を準備する。管の途中にはコックがあって、両側の球は仕切られている。この閉じられた小さな空間が1つの宇宙である。左の球には空気が入っており、右の球は真空である。さて、この状態からコックを開けたときに起こることは、誰もが経験的に知っている。コックを開けると、瞬く間に左の空気が右に流れ込んで、左右に等しく空気は分散する。そして、何時間待っていても元の状態に戻ることはない。

では、この当たり前すぎる現象はどうして起こるのであろうか。空気は窒素や酸素からなるたくさんの気体分子で構成されていることを私たちは知っている。直径1 cm くらいの空間なら  $10^{20}$  個くらいの分子が存在する。このうちの1分子を考えてみよう。この分子はコックを開ける前は、左の球に留まってい

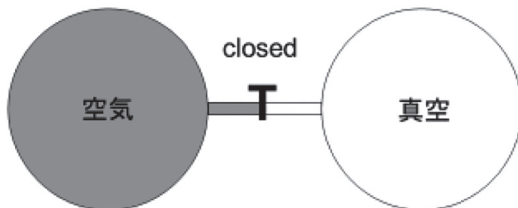


図1 空気の自由拡散実験

たが、コックを開けると左右の球は同じ大きさなので、自由に動き回ることでできる分子は、どちらの球にも等しく存在してよいことになる。つまり等価な状態の数は2倍になる。 $10^{20}$  個の分子すべてについて同じことが言えるので、左の球にすべての空気が留まる確率は、限りなくゼロに近い  $1/2$  の  $10^{20}$  乗となり、コックを開けても空気が移動しないことはありえないことが理解される。すなわち、観察される現象は純粹に確率のみによって説明されるのである。

### 2 1杯のお茶の実験

もう1つ別の簡単な実験を考えてみよう。暖かいお茶を湯呑に入れる。忙しいので、うっかり飲むのを忘れていた。数時間後に気が付いて、それを飲もうとする。この時、あなたが入れたお茶はどうなっているか。①入れた時より熱くなっている、②入れたときと同じ暖かさである、③冷めてしまっている。これもよほど捻くれた想像をしない限り、答えを間違える人はいないだろう。湯呑は冷めて室温と同じ温度になる。

では、なぜお茶は冷めてしまうのか。これも小さい宇宙の実験と同じであることに気づく。つまり、はじめ湯呑にとどまっていた熱が、やがて湯呑から放出され、周りの空気を等しく暖める。この熱によって、部屋の温度

はほんのわずか高くなるであろう。最終的に、湯呑の温度は部屋の温度と完全に一致し、再び湯呑のお茶が熱くなることは永遠に起こらない。ここで、湯呑の温度と部屋の温度が等しくなった状態を熱平衡にあると言う。逆に熱平衡にあることを示すのは、温度の一致なのであるが、この事と温度とは何かについては、後のコラムで解説される。

19世紀の半ばまで、高名な科学者を含めて、ヨーロッパの教養ある人々は、熱は熱素という小さい原子が担っていると信じて疑わなかった。A. L. ラボアジエの名著『化学原論』(1789年)の元素表には、熱素(calorique)が記載されている。この熱素概念を使えば、小さい宇宙の実験と全く同じであることが理解される。実際には熱は粒子ではなく、エネルギーの1形態なのであるが、確率による議論が有効であることが分かる。

### 3 エントロピーの導入

物質のあるべき状態を考えると、構成原子の考えうるすべての配置の中で、最も確率の高い状態が実現されると考えるのが自然であろう。このとき、ある状態にある分子の配置の数を「状態の数」と呼び  $W$  で表される。例えば1の実験で、左の球に3個、右の球に2個分子が入っている状態の数は  $W = 5!/3!2! = 10$  となる。原理的には、このまま  $W$  を使って議論すればよいのであるが、たくさんの分子から成る系では、とてつもなく大きな数になってしまうので、これを対数にして扱うことにする。対数を使うと掛け算を足し算にすることができて、数学的な扱いがずっと簡単になるというご利益もある。かくして、状態の数に対応する量として、次の式によって何の曖昧さもなくエントロピー (entropy)  $S$

が導入される。

$$S = k_B \ln W$$

これをボルツマン (Boltzmann) の式と言う。2つの独立な要素 A, B から構成される系の状態の数  $W$  は  $W_A \times W_B$  であるが、エントロピー  $S$  なら、エネルギーや物質量と同じく  $S_A$  と  $S_B$  の和で表すことができる。  $k_B$  はボルツマン定数という比例定数で、  $1.380649 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  である。原理的には比例定数は任意であり、  $k_B = 1$  と置いた方が表記はすっきりするのであるが、空気を排除して水、液体の水、水蒸気を共存させることによって達成できる温度定点(水の三重点)を  $273.16 \text{ K}$  とする経験的な温度目盛りを使い続けたいという理由によって、この値が与えられている。これにより、水の1気圧下の融点は  $273.15 \text{ K}$  ( $0^\circ \text{C}$ ) となる。

$\ln X$  は  $X$  の自然対数を与え、  $\log_e X$  とも表記される。底  $e$  は無理数で、  $e = 2.718281828 \dots$  である。例えば、  $\ln 2 = 0.693147$  で、  $\ln 2^3 = 3 \ln 2 = 3 \times 0.693147$  となる。(我々は10進法を使って生活しているので、底を10とする常用対数  $\log_{10} X$  を使うと、例えば  $\log_{10} 100 = 2$ 、  $\log_{10} 1000 = 3$  となり分かりやすいのであるが、自然科学では微分すると  $1/X$  となる簡便さから、もっぱら  $\ln X$  を使う。  $\ln X = 2.303 \log_{10} X$  である。)

いずれにしても、エントロピー  $S$  と状態の数  $W$  は1対1に対応する。よく知られた熱力学の第2法則「宇宙のエントロピーは増大する」は、閉じられた系は放っておくと、やがて不可逆的に最大の確率を与える熱平衡状態に達することを意味し、このコラムで取り上げた簡単なモデルによって容易に理解される。

(長野八久：大阪大学，生物熱力学)