

# エントロピーがもたらす圧力

## 1 ボイルの法則

気体の持つ圧力に注目したのは、R. ボイル (1627-1691) である。彼は空気の圧力  $p$  と体積  $V$  の間に反比例の関係があることを注意深い実験によって示した。I. ニュートンがプリンキピア、『自然哲学の数学的諸原理』(1687) を発表する以前のことである。

しかし、当時のアリストテレス以来の宇宙観では、空間は隙間なく微粒子で埋め尽くされており、空気も気体原子が自由空間を運動しているという現在の描像ではなかった。そのため、ボイル自身も空気の圧縮膨張を説明するために、外力で伸び縮みするゼンマイのような原子によって空間が満たされていると考えた。

## 2 ボイル・シャルルの法則

時代は 100 年下り、既に空気は化学的性質の異なる様々な気体原子の混合物であることが認められていた。J. シャルルは、単離された種々の気体が、その種類に寄らず同一の温度膨張を示すことを発見し (1787)、J.L. ゲイリュサックによって再発見される (1802)。

形相学から脱したヨーロッパ科学では 18 世紀を通じて、物質のあらゆる性質を、それを構成する原子の固有の性質に還元することが流行していた。それ故に、逆に気体の熱膨張があらゆる気体について共通する性質であることの発見は重要であった。

現代の高等学校の教科書では、これらの歴史的発見に基づくボイル・シャルルの法則 ( $pV/T = \text{一定}$ ) が示され、経験則としての気体の状態方程式  $pV_m = RT$  が導入される。そこでは、気体分子運動論によるイメージが与えられているけれども、感の良い学

生は、それだけでは同じ温度  $T$ 、同じモル体積  $V_m$  にある異なる気体が、全く同じ圧力  $p$  を示さねばならない理由を説明できないことに気づく。後のコラムで示されるように、実は温度はエネルギーの尺度ではない。

## 3 気体の圧力とエントロピーの関係

前のコラムでは、気体の自由膨張はエントロピーの増大によっていることが示された。さすれば、気体の膨張しようとする圧力もエントロピーと関係づけられるはずである。

アボガドロ数  $N_A$  個の原子から成る 1 モルの気体の体積  $V_m$  が、等温条件下で少しだけ膨張することを考えよう。気体のエントロピーはボルツマンの式  $S = k_B \ln W^{N_A}$  で与えられる。 $k_B N_A$  は気体定数  $R$  に他ならないので、 $S = R \ln W$  である。前のコラムの議論より、 $W$  は  $V_m$  に比例し、微小変化  $d(\ln V_m)$  は  $(1/V_m) dV_m$  なので、 $dS/dV_m = R/V_m$  となる。これと  $pV_m = RT$  を比較すると、 $p = T (dS/dV_m)$  が導かれる。つまり、気体の圧力はまぎれもなく、その体積膨張によるエントロピー増加によってもたらされていたことが確認される。このような圧力をエントロピー弾性と言う。

熱力学の最大の特長は、その法則が作業物質によらないことである。温度  $T$ 、エントロピー  $S$ 、体積  $V_m$  が与えられれば、気体でなくても圧力  $p$  がもたらされる。この後の論考で、ゴム弾性も同じエントロピー弾性であることが示される。さらに、熱力学的な諸性質は、物質世界に止まらない。エントロピーが規定されるならば、社会システムにおいてさえ、現れるであろうことも想起される。

(長野八久：大阪大学、生物熱力学)