

17. エントロピー

どこかで耳にしたことがある人がいるかもしれない・・・。

はじめてここで耳にした人もいるだろう・・・。

“エントロピー (entropy)”。

この、呪文のようなモノはいったいなんなのであろうか？ 物理学とは異なる、情報の理論にまでも、この“エントロピー”という言葉が登場する（←1948年に情報理論の父と呼ばれているシャノン [Claude Elwood Shannon] により導入された）。もちろん、元をたどれば、熱力学であるわけだが、うまい日本語が当てられなかったのか、“エントロピー”はそのままの言葉で使用される。

うまい日本語が当てられないということは、それを意味するものが日本語には見つからなかったということなので、非常に理解しにくい物理量であるわけだ。この章では、理解しにくいとされる“エントロピー”について、具体例を挙げながら、詳しく説明していこう。

クラウジウスの不等式

図 17-1 のような、2 つの熱源の間で動作させる任意の熱機関（サイクル）については、1824 年にカルノーが著した論文の中にある“カルノーの定理 (Carnot's theorem)”（→12 章参照）により、その熱効率 η は、使用する熱機関が可逆サイクルの場合の熱効率 η_c より常に小さくなるから、

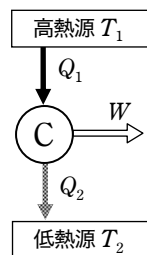


図 17-1

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq \eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \dots\dots\dots ①$$

の関係式が成立する。ここで、熱量 Q_1 、 Q_2 の符号を、次のように定めて①式をかきなおすことにする。

熱量 Q の符号は、熱源から熱機関へ流れ込む向きを正と定義する

すると、放出熱量である Q_2 の符号が $-Q_2$ となるから、①式は、

$$1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} + \frac{T_2}{T_1} \leq 1 - 1 = 0$$

ここで、両辺 $\times Q_1 T_1$ をして整理すると、

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad \dots\dots\dots ②$$

となる。

②式を元に、熱源が n 個あるような場合において、拡張すれば、

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots + \frac{Q_n}{T_n} \leq 0 \quad \dots\dots\dots ③$$

という関係式が成り立つことになる。

③式では、熱源が n 個あるとして拡張したのだが、温度が連続的に変化するような熱源を用いてサイクルを動かす場合においては、熱源の温度が微小量ずつ変化し、そのたびに微小量の熱量 δQ が熱機関に吸収されたり放出されたりすると考えればよいから、 $n \rightarrow \infty$ として、

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \dots\dots\dots ④$$

と、**1 サイクルの周回積分で表現できること**となる。この②式、③式、④式の関係式を、**クラウジウスの不等式** (Clausius' inequality) という。

④式をもう少し丁寧に説明しておこう。左辺は、連続的に変化する熱源の温度がちょうど T のときに熱機関へ微小量の熱量 δQ が流れ込む、という無限小過程を、1 サイクル分だけ次々に加えた場合である。ここで、微小量の熱量が“ δQ ”で表されているからわかるように、数学的には全微分ではないのだ。

エントロピー

ドイツの理論物理学者のクラウジウス（Rudolf Julius Emmanuel Clausius）は、カルノーの定理から導かれた不等式である④式のクラウジウスの不等式の意味していることを次のように考えた。

可逆サイクルを用いた場合でのエントロピー

わかりやすくするために、まずは、可逆サイクルを用いた場合で考えよう。可逆サイクルを用いると、④式は等号が成立するので、

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \dots\dots\dots ⑤$$

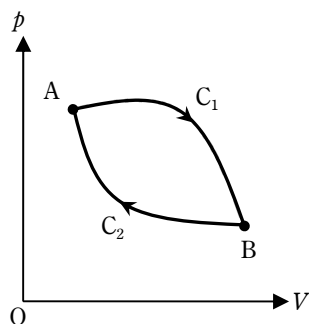
となる。⑤式は、“可逆サイクルなら1サイクルにわたって、その間に、吸収した熱量を温度で割ったモノと、放出した熱量を温度で割ったモノとの和をとると、その総和は0となる”ということである。もう少しまいこと表現すると、“可逆サイクルにおいて、熱量変化を温度で割ったモノを1サイクル分加えると、その和が0となる”ということで、言い換えれば、“可逆サイクルならば、1サイクルの経路をたどって変化させた後に元の状態に戻ったときに、熱量を温度で割ったモノは保存される”ということだ。

もう少し⑤式を、具体的に考えてみよう。図17-2のような準静的可逆サイクルを考えよう。今、状態Aから経路 C_1 をたどって状態Bに変化し、その後、経路 C_2 をたどって状態Aにもどる1サイクルを考える。すると、⑤式は、

$$\int_{B \leftarrow C_1 \leftarrow A} \frac{\delta Q}{T} + \int_{A \leftarrow C_2 \leftarrow B} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \dots\dots\dots ⑥$$

とかけることになる。ところで、この図17-2で考えているサイクルは準静的可逆サイクルだから

ら、 $B \rightarrow C_2 \rightarrow A$ を逆に変化させられるので、 $\int_{B \leftarrow C_2 \leftarrow A} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{A \leftarrow C_2 \leftarrow B} \frac{\delta Q}{T}$ とする



準静的可逆サイクル
図17-2

ことができる。よって⑥式は、

$$\int_{B \leftarrow C_1 \leftarrow A} \frac{\delta Q}{T} - \int_{B \leftarrow C_2 \leftarrow A} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\therefore \int_{B \leftarrow C_1 \leftarrow A} \frac{\delta Q}{T} = \int_{B \leftarrow C_2 \leftarrow A} \frac{\delta Q}{T}$$

となる。この結果が意味するのは、 $\int \frac{\delta Q}{T}$ という積分は、可逆過程であるならば、

状態 A から状態 B への変化の経路によらないということだ。

これらの結果を受けて、クラウジウスは“熱量を温度で割ったモノ”に着目し、それが熱力学における可逆サイクルを説明する場合に保存される物理量であり、さらにその積分は経路によらないことから、1865年に、“エントロピー (entropy)”と名付けて、熱力学に欠かせない物理量 (状態量) として定義した。エントロピーは通常 S の文字であらわす。単位は、熱量を温度で割ったモノであるから $[\text{J/K}]$ であり、その名称は、ギリシア語で“変化”を表す“tropê: トロペ”より来ている。ちなみに、なぜ S の文字で表されるのか、調べてみたがわからなかった。

いきなり無限小過程を考えると頭が混乱するかもしれないので、よくわかるような大きさの熱量変化 ΔQ をさせてこの“エントロピー”とはいったいどんなものなのかを理解していくことにしよう。図 17-3 を見ながら、読み進めていただきたい。

まずは、図 17-3 の上図を見てほしい。これは、ある気体の状態をエネルギーで見た場合の変化を表した図だ。もともとその気体が U [J] の内部エネルギーをもっているところに、 ΔQ [J] だけ、外から熱量を吸収した場合、仕事をしていないので、内部エネルギーは、 $U + \Delta Q$ [J] となる (熱力学第 1 法則)。

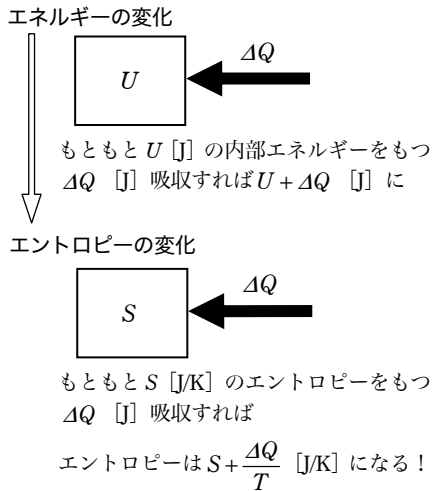


図 17-3

これを，“エントロピー”という新しく定義した物理量（状態量）で表現すると，図 17-3 の下図のようになるというわけだ。もともとその気体がもっていたエントロピーを S [J/K] とし， ΔQ [J] だけ，外から熱量を吸収した場合，仕事をしていないので，気体のエントロピーが $S + \frac{\Delta Q}{T}$ [J/K] となるというわけだ。つまり， ΔQ だけ外から熱量を吸収すれば，エントロピーの変化分 ΔS は，熱量を絶対温度で割った $\frac{\Delta Q}{T}$ 分だけ増加することになる。よって，

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad \dots\dots ⑦$$

として，エントロピー増加分 ΔS を表現できるのである。

くどいようだが，図 17-3 の上図と下図は，まったく同じ，外から熱量を ΔQ だけ吸収した場合だということ，それを表現する方法として，新しく，“エントロピー”という物理量を定義したに過ぎないということをぜひ理解してほしい。

そして，⑦式を無限小表現に修正したものが，

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \dots\dots ⑧$$

であり，この⑧式が，エントロピーの無限小増加分 dS を表す式となり，数学的には全微分となる。

エントロピー（entropy）

1865 年にクラウジウスが，“可逆サイクルにおいて 1 サイクルの経路をたどって変化させた後に元の状態に戻ったときに保存される量”として定義した，熱量を絶対温度で割った物理量（状態量）のこと。また，可逆サイクルならば，その積分は変化の経路によらないで一定となる。

エントロピーの無限小増加分 dS [J/K] は，

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \dots\dots ⑧ \text{（再掲）}$$

とあらわされる。左辺の“ dS ”は全微分であるが，右辺の“ δQ ”は全微分ではない点に注意。

エントロピーに慣れるために、**温度が一定で変化しない場合**のエントロピーを求めてみよう。

問題

次の場合のエントロピー増加分 ΔS [J/K] を求めよ。

- (1) 1.013×10^5 [Pa] の下で、 0 [°C] の氷 100 [g] が完全に融解する場合。ただし、その気圧の下での氷の融解熱は、 335 [J/g] である。
- (2) 1.013×10^5 [Pa] の下で、 100 [°C] の水 100 [g] が完全に蒸発する場合。ただし、その気圧の下での水の蒸発熱は、 2.26×10^3 [J/g] である。

⑥式に代入すれば求まる。自分で挑戦してほしい。注意しなければならない点は、**温度は絶対温度で代入する**という点だ。

(1) 0 [°C] は、絶対温度では、 $T_m = 0 + 273.15 = 273.15$ [K] (融解: melting)。氷 100 [g] が完全に融解するのに吸収する総熱量は、 $\Delta Q_m = 335 \times 100 = 3.35 \times 10^4$ [J] となるから、求めるエントロピーの増加分 ΔS_m は、

$$\Delta S_m = \frac{\Delta Q_m}{T_m} = \frac{3.35 \times 10^4}{273.15} = 0.012264 \dots \times 10^4 \cong \underline{1.23 \times 10^2 \text{ [J/K]}}$$

となる。

(2) 100 [°C] は、絶対温度では、 $T_b = 100 + 273.15 = 373.15$ [K] (沸騰: boiling)。水 100 [g] が完全に蒸発するのに必要な総熱量は、 $\Delta Q_b = 2.26 \times 10^3 \times 100 = 2.26 \times 10^5$ [J] となるから、求めるエントロピーの増加分 ΔS_b は、

$$\Delta S_b = \frac{\Delta Q_b}{T_b} = \frac{2.26 \times 10^5}{373.15} = 0.006056 \dots \times 10^5 \cong \underline{6.06 \times 10^2 \text{ [J/K]}}$$

となる。

結果を分析してみよう。

(1) からは、同じ 0 [°C] であっても、氷よりも水のほうがエントロピーは大きいことがわかる。(2) からは、同じ 100 [°C] であっても、水よりも水蒸気

のほうがエントロピーは大きいことがわかる。よって、状態変化のための潜熱（融解熱や蒸発熱）は、エントロピーの増加分に用いられているという見方もできることになる。

一般のサイクルでのエントロピーの変化

次は、カルノー・サイクルのような可逆サイクルではない場合の熱機関において、1サイクルでエントロピーがどのように変化するかを簡単に述べておこう。

クラウジウスの不等式である④式において、等号が成立しないわけだから、

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad \dots\dots ⑨$$

となる。

図17-4のような $A \rightarrow C_1 \rightarrow B$ が不可逆のサイクルを考えて、エントロピーの変化を考えよう。今、状態Aから経路 C_1 をたどって状態Bに変化（←不可逆過程）し、その後、経路 C_2 をたどって状態Aにもどる（←準静的可逆過程）、1サイクルを考える。すると、⑨式は、

$$\int_{B \leftarrow C_1 \leftarrow A} \frac{\delta Q}{T} + \int_{A \leftarrow C_2 \leftarrow B} \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad \dots\dots ⑩$$

とかけることになる。 $B \rightarrow C_2 \rightarrow A$ は準静的可逆サ

イクルだから、 $dS = S_B - S_A = \int_{B \leftarrow C_2 \leftarrow A} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{A \leftarrow C_2 \leftarrow B} \frac{\delta Q}{T}$ とすることができる。

よって⑩式は、

$$\begin{aligned} \int_{B \leftarrow C_1 \leftarrow A} \frac{\delta Q}{T} - \int_{B \leftarrow C_2 \leftarrow A} \frac{\delta Q}{T} &< 0 \\ \int_{B \leftarrow C_1 \leftarrow A} \frac{\delta Q}{T} - (S_B - S_A) &< 0 \\ \therefore S_A + \int_{B \leftarrow C_1 \leftarrow A} \frac{\delta Q}{T} &< S_B \end{aligned}$$

となる。すなわち、

$$S_A < S_B \quad \dots\dots ⑪$$

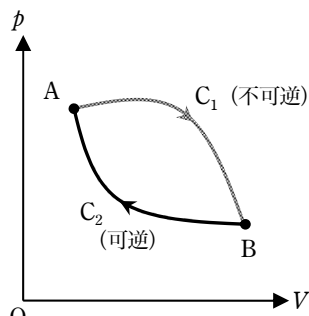


図17-4
A→C₁→Bが不可逆のサイクル

であり、⑪式が意味するのは、不可逆過程では、そのエントロピーは、変化前 S_A よりも変化後 S_B のほうが大きくなるということだ！

⑪式より、不可逆の変化では、必ず変化前のエントロピーよりも変化後のエントロピーが増加することがわかるので、これを“エントロピー増大の原理 (principle of increase of entropy)” とか “エントロピー増大則 (law of increasing entropy)” といい、13 章で紹介した熱力学第 2 法則の別の表現ともいえる。

不可逆過程とエントロピー増大の原理については、19 章で再度詳しく扱うことにするので、一般のサイクルの話はここで打ち切っておく。

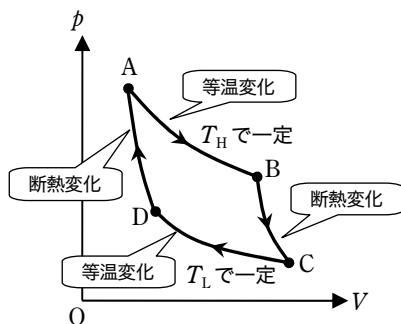
カルノー・サイクルをエントロピーで考えてみると・・・

(12 章および 16 章参照)

話を可逆サイクルに戻そう。ここまで、何度も登場している、カルノーの考案した、熱効率が最大となる準静的可逆サイクルである、カルノー・サイクル (Carnot's cycle) を、今度は、新しくこの章で登場した物理量 (状態量) であるエントロピーを用いて考察することにしよう。図 17-5 (図 16-2 および図 12-1 の再掲) が、何度も登場している、カルノー・サイクルである。等温変化と断熱変化を交互におこなうようなサイクルのことであった。

問題

縦軸にエントロピー S を、横軸に絶対温度 T をとった、 S - T 図上に、図 17-5 で示されたカルノー・サイクルをかいてみよう。



カルノー・サイクル

図 17-5

(図 16-2 & 図 12-1 の再掲)

エントロピーの変化を、状態 A から順番に考えながら、 S - T 図上ではどのように変化していくのか、まずは自分でグラフをかいてみてほしい。

A→B の等温変化

高熱源の温度 T_H を一定のままで、外から熱量 Q_1 を吸収。よって、状態 A (エントロピーは S_A) から状態 B (エントロピーは S_B) での変化では**エントロピーが増加する**。以上より、 S - T 図上では、エントロピーの S 軸 (縦軸) と平行に、下から上へと変化する。

B→C の断熱変化

断熱変化なので、エントロピーの変化はない ($S_B=S_C$)。状態 B から状態 C への変化では、温度のみが変化する。よって、 S - T 図上では、絶対温度の T 軸 (横軸) と平行に、右から左へと変化する。

C→D の等温変化

低熱源の温度 T_L を一定のままで、外へ熱量 Q_2 を放出。よって、状態 C (エントロピーは S_B) から状態 D (エントロピーは S_A) での変化では**エントロピーが減少する**。以上より、 S - T 図上では、エントロピーの S 軸 (縦軸) と平行に、上から下へと変化する。

D→A の断熱変化

断熱変化なので、エントロピーの変化はない ($S_A=S_D$)。状態 D から状態 A への変化では、温度のみが変化するから、 S - T 図上では、絶対温度の T 軸 (横軸) と平行に、左から右へと変化する、状態 A へ戻る。

結果としてできるカルノー・サイクルの S - T 図は、図 17-6 のようになる。(問題の答→)

p - V 図 (図 17-5) だと、とてもきれいなグラフとは言えないカルノー・サイクルだが、 S - T 図 (図 17-6) では、とてもきれいな四角形を 1 サイクルでえがくのが驚きだろう。

このグラフをみると、クラウジウスがいたずらにエントロピーなる物理量 (状態量) を導入して、より熱力学をわかりにくくさせようとし

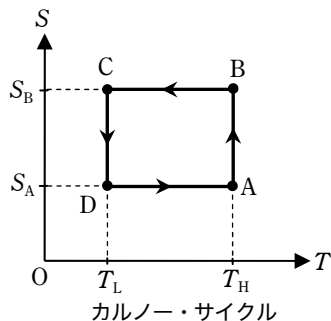


図 17-6

た嫌がらせに違いない、などといった誤った認識でクラウドジウスを攻めることはおそらく無いだろう。・・・多くの、エントロピーが何であるかが理解できなかった人たちはおそらくそう感じていたに違いない。かくいう僕自身もそんな時期があったからだ。

しかし、図 17-6 をみると、“なんと美しいグラフだろう”とは思えないか？ 等温変化と断熱変化を組み合わせると熱効率が最大になるという、複雑な変化をさせなくてはならないカルノー・サイクルが、こんなにもきれいな四角形のサイクルとして $S-T$ 図ではえがかれるのである！ エントロピーという量は、カルノー・サイクルを美しく表現するために作られたのではないかとさえ思えないか？

$S-T$ 図 と 1 サイクルでカルノー・サイクルがする仕事

次に、カルノー・サイクルが 1 サイクルで外にした仕事 W はどれだけであったのかを思い出してみよう (→12 章参照)。図 17-7 のように、カルノー・サイクルは、1 サイクルで、高熱源から Q_1 の熱量を吸収し、外に仕事を W だけして、低熱源に Q_2 の熱量を放出するのだから、

$$W = Q_1 - Q_2 \quad \cdots \cdots \textcircled{12}$$

が、1 サイクルで外にする仕事の量となる。

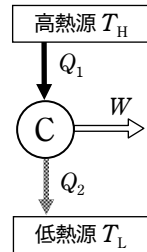


図 17-7

$A \rightarrow B$ の等温変化では、 T_H が一定のまま外から熱量 Q_1 を吸収するので、⑦式から、

$$S_B - S_A = \frac{Q_1}{T_H}$$

となり、吸収熱量 Q_1 の大きさは、

$$Q_1 = T_H (S_B - S_A) \quad \cdots \cdots \textcircled{13}$$

となる。

同様に、放出熱量 Q_2 は、 $C \rightarrow D$ の等温変化から求められて、

$$Q_2 = T_L (S_B - S_A) \quad \cdots \cdots \textcircled{14}$$

となる。

⑬式と⑭式を，⑫式に代入すると，カルノー・サイクルが，1 サイクルで外にした仕事 W の大きさをエントロピーを使って求めることができる。

$$W = Q_1 - Q_2 = T_H(S_B - S_A) - T_L(S_B - S_A) = (S_B - S_A)(T_H - T_L) \quad \cdots \cdots ⑮$$

ここで，図 17-6 の S - T 図を再度みてみよう。⑮式の結果は，いったい何を示しているのか？ そう，1 サイクルを示す閉曲線で囲まれた長方形の面積と同じになっているのだ！

ここは，図 17-6 をみながらしっかりと確認してほしい。長方形の縦の長さは $(S_B - S_A)$ であり，横の長さが $(T_H - T_L)$ なので，その面積は，

$$S\text{-}T\text{図上の長方形の面積} = \text{縦} \times \text{横} = (S_B - S_A)(T_H - T_L)$$

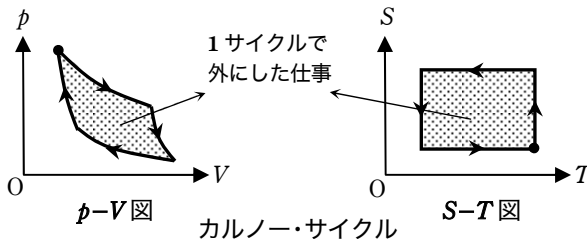
である。この大きさが，⑮式から外へした仕事 W の大きさと同じになる。

繰り返しておこう。カルノー・サイクルでは， S - T 図で 1 サイクルを示す閉曲線で囲まれた長方形の面積は，外へした仕事 W と同じ大きさになるのだ。それでは， p - V 図の場合とあわせてまとめておこう。

1 サイクルでカルノー・サイクルが外にする仕事 と グラフ の関係

カルノー・サイクルが 1 サイクルで実際に外にした仕事の大きさは，

1. p - V (圧力-体積) 図上では，1 サイクルの過程を示す閉曲線に囲まれた部分の面積に等しくなる。(→10 章参照)
2. S - T (エントロピー-絶対温度) 図上でも，1 サイクルの過程を示す閉曲線に囲まれた部分の面積に等しくなる。



S-T 図 と 熱量

最後に、準静的に変化させた場合の S - T 図と、その変化によって気体が吸収した熱量との関係を求めてみることにしよう。

問題

右の S - T グラフ (図 17-8) 上に表される熱機関の準静的変化 $A \rightarrow B$ を考えよう。この変化において、熱機関が吸収した熱量 Q の大きさは、 S - T グラフ上のどの部分の面積と等しくなるか。その根拠を述べ、図中に図示して示せ。

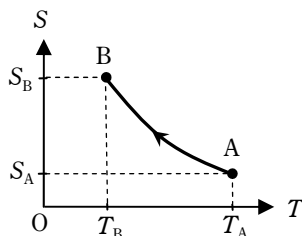


図 17-7

S - T グラフを用いて、吸収した熱量との関係を求めるのだから、エントロピーの無限小増加分 dS をあらわす⑧式から出発することにしよう。

⑧式 $\left(dS = \frac{\delta Q}{T} \right)$ は、この問題のように準静的変化 (可逆過程) では、等号が成立するから、両辺 $\times T$ とすると、

$$\delta Q = T dS \quad \cdots \cdots \text{⑩}$$

となる。この⑩式は、エントロピーの無限小増加分 dS を用いた、準静的変化 (可逆過程) での吸収熱量の微小変化 δQ の表現ともいえる大事な式である。

状態 $A \rightarrow B$ の変化で気体が吸収する熱量 Q は、⑩式を積分すればよいから、

$$Q = \int_{B \leftarrow A} \delta Q = \int_{B \leftarrow A} T dS = \int_{S_A}^{S_B} T dS$$

となり、これは、図 17-8 の網をかけた部分の面積と等しくなる。(問題の答→)

つまり、一般的に、準静的変化 (可逆過程) で熱機関が吸収する熱量の大きさは、 S - T グ

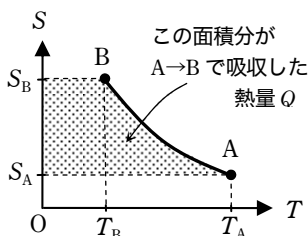


図 17-8

ラフ上では、変化を表す曲線と S 軸に囲まれた部分の面積の大きさと等しくなる！

そういう目で、先ほど述べたカルノー・サイクルの 1 サイクルで気体が外にした仕事の大きさが、 S - T グラフの閉曲線で表される四角形の面積に等しくなることを見なおしてみると、さらに、グラフと熱量との関係がよく理解できると思う。

このように、グラフの面積と物理量が対応するのは、**力学編**では、移動距離 x が v - t グラフの面積であった（→**力学編**の 2 章“等加速度直線運動の三公式”参照）し、力積のところでも F - t グラフの面積として登場している（→**力学編**の 11 章“力積と運動量”参照）。**熱力学編**では、気体が外にする仕事 W が p - V グラフの面積である（→8 章参照）など、ここまででも何度も登場しているので、特に違和感を覚えることはないかもしれない。

ただひとつだけ注意点がある。これまでのグラフと面積の関係は、いずれも横軸と囲まれた部分の面積であったのだが、今回登場した**準静的変化における吸収熱量 Q** は、 S - T グラフの縦軸の S 軸との面積である点のみ注意したい。

人によっては、 T 軸を縦軸にした T - S 図をかく場合もあるので、それに引っかからないようにしたい。