

19. 不可逆過程とエントロピー増大の原理



ここまで主に扱ってきた変化は、**準静的変化** (quasi-static change) であり、これは、急激な変化ではなく、その瞬間瞬間で熱平衡の状態を実現しながら“ゆっ〜ゆ〜くり”と変化させる場合で、その逆の変化もたどれる**可逆変化** (reversible change) [その変化の過程を**可逆過程** (reversible process) という] である。

しかし、多くの身近な熱現象は、そのほとんどが**可逆過程**ではない。そこで、最終章であるこの19章では、身近な熱現象に多い**不可逆変化** (irreversible change) [その変化の過程を**不可逆過程** (irreversible process) という] を扱うことにしよう。

不可逆過程

まずは、どのような変化の過程を“**不可逆過程**”とよぶのか、それをはっきりさせることにしよう。もちろん、可逆でない変化をする過程ではあるのだが、次のような表現のほうがわかりやすいだろう。

不可逆過程 (irreversible process)

どのような方法をもってしても、考えている系 (system) と、それに関わりのある外界の状態を元に戻すことができない過程のこと。

たとえば、図 19-1 のような例を考えればすぐわかる。これは、熱の仕事当量

を測定した“ジュールの実験”（→6章参照）をコップの中の水とかき混ぜる棒でおこなった実験だと考えて欲しい。

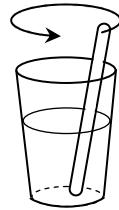


図 19-1

図 19-1 のように、水の入った断熱材のできたコップとかき混ぜる棒を用意する。“ジュールの実験”よろしく、棒でコップの中の水をひたすらかき混ぜよう。もし、外に熱がまったくもれないように実験をおこなった場合（→断熱変化）、かなり疲れるとは思うのだが、手で一生懸命水をかき混ぜた分の仕事量だけ、コップの中の水の温度が上昇するはずである。なぜなら、**仕事から熱への変換は 100%可能であるからだ**（→10章参照）。ジュールもその結果から仕事当量を測定している。

では、この逆反応を考えてみよう。コップの中の温度が下がって、その分のエネルギーが仕事となって棒を動かすわけだ。つまり、何もしていないのに、勝手に棒が動き出すということになる。そうなる可能性を考えてみてほしい。・・・まず、ありえないだろう。たとえば、“**水分子園児たち**”（←聖史造語：1章参照）が、同じ方向にいつせいに熱運動をして移動したとすれば、棒が動かなくも無いだろうが、いつせいにそろった方向に熱運動をする確率はきわめて低い。完全に 0%とは言えないが、きわめて 0%に近い。

この例は、仕事から熱へは変換が 100%可能だが、熱から仕事への変換は制限があるという“**カルノーの定理**（→12章参照）”であり、不可逆過程のわかりやすい例である。

孤立系の熱平衡条件

すでにエントロピーの説明（→17章）のときに述べているからわかると思うのだが、不可逆過程で変化すると、変化前と変化後ではそのエントロピー S の大きさが変化する。必ず、**変化前のエントロピーの大きさよりも、変化後のエントロピーの大きさの方が大きくなる**ので、これを“**エントロピー増大の原理**（principle of increase of entropy）”といった。

では、変化させ続けていくとどうなるのだろうか？ **熱伝導現象**という不可逆

変化で考えることにしよう。

その前に、熱伝導現象が不可逆変化であることから確認したい。熱伝導現象というのは、“高温物体と低温物体を接触させると、高温物体から低温物体へ熱が移動する現象”だ。このとき、“2 物体間の熱の移動のほかには、外界に何も変化をもたらししていない”点に注意したい。では、この逆過程を考えてみよう。つまり、“外界には何の変化をもたらすことなく、低温物体から高温物体へ熱が移動する”ということになる。暑い夏などに、そんなことが可能ならば、とてもありがたいのだが……。当然のことながらそのような逆過程は起こらない。実はすでに 12 章の熱力学第 2 法則の“クラウジウスの原理”で、この点は説明済みなのだ。つまり、熱伝導現象は不可逆変化であるということだ。

さて、この熱伝導現象。2 物体を接触させる前と接触させた後では、当然、接触させた後のほうが系（ここでは 2 物体全体）のエントロピーが大きくなる。1 章で述べたように、時間がたつと最終的には両者が等しい温度となる（熱力学第 0 法則）。系のエントロピーはその両者が等しい温度になるまでドンドン大きくなり続けるわけだ。そして、最終的には熱平衡状態となり、このときのエントロピーの大きさが最大となることはお分かりだろう。

つまり、この熱伝導現象という不可逆変化を持ち出して、理解していただいたかったのは、系のとりうるエントロピーが最大のとき熱平衡状態になっているということなのだ。これを、熱平衡条件という。また、今ここで考えた 2 物体全体という系のように、外界とは断熱して考える必要があるので、正しくは“孤立系の熱平衡条件”という。

孤立系の熱平衡条件

孤立し断熱された系では、不可逆変化が起こると系のエントロピーは増大（ $dS > 0$ ）するので、もし、系のとりうるエントロピーが最大値となれば、それ以上変化がおこらない熱平衡状態であるといえる。

孤立系の熱平衡条件 = 系のとりうるエントロピーが最大値となる
↳ S が極大値となるときなので $dS = 0$ のとき

孤立系の熱平衡条件のさまざまな表現

エントロピー S 以外の物理量では、この孤立系の熱平衡条件はどのように表現できるのかを順番に見ていくことにしよう。

身近な変化のほとんどが、**孤立した断熱変化での不可逆変化（不可逆過程）**であるから、すでに述べたように、エントロピー S が変化後には変化前よりも増加する（**エントロピー増大の原理**）。これを式でかけば、

$$dS \geq 0 \quad \cdots \cdots \textcircled{1}$$

となる。ここの等号は孤立系の熱平衡条件を示している（もちろん、準静的に変化させる可逆過程は、瞬間瞬間で熱平衡を維持しているから、 $\textcircled{1}$ 式の等号に含まれる）。大雑把な、系のエントロピー S の時間変化は、図 19-2 のようになる。十分時間がたったところが**熱平衡状態**である。

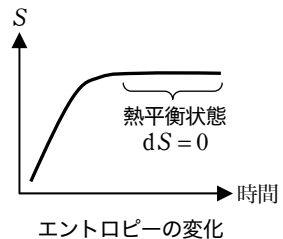


図 19-2

準静的可逆変化の場合は、吸収熱量 δQ が、 $\delta Q = T dS$ とかけたが、これが、不可逆過程だと、

$$\delta Q \leq T dS \quad \cdots \cdots \textcircled{2}$$

となる。なぜなら、断熱変化は $\delta Q = 0$ であるが、そのときに不可逆過程では必ず $\textcircled{1}$ 式が成り立つわけだから、吸収熱量 δQ と $T dS$ の関係は、 $\textcircled{2}$ 式のようにならないと矛盾するからだ。ここでの等号も熱平衡条件を意味する（準静的可逆変化の場合でもある）。

そうすると、不可逆過程の場合、**熱力学第 1 法則**（ $\delta Q = dU + p dV$ ）に $\textcircled{2}$ 式を代入すると、

$$T dS \geq dU + p dV \quad \cdots \cdots \textcircled{3}$$

となる。

ヘルムホルツ自由エネルギー（ $F \equiv U - TS$ ）を全微分した dF は、18 章で求めたように、 $dF = dU - S dT - T dS$ となるので、ここに $\textcircled{2}$ 式を代入すると、

$$dF \leq -p dV - S dT \quad \cdots \cdots \textcircled{4}$$

となる。不可逆変化では、ヘルムホルツ自由エネルギー F は、変化前より変化後のほうが小さくなるということがわかる。また、その不可逆変化が等温・定積変化の場合は、 $dT=0$ および $dV=0$ となるから、④式は、

$$dF \leq 0$$

となる。ここからわかることは、ヘルムホルツ自由エネルギーが最小になったとき ($dF=0$) が孤立系の熱平衡条件となるということだ。大雑把な系のヘルムホルツ自由エネルギー F の時間変化は、図 19-3 の左図のようになる。十分時間がたったところが熱平衡状態である。

ギブズ自由エネルギー ($G \equiv U - TS + pV$) を全微分した dG は、18 章で求めたように、 $dG = dU - SdT - TdS + Vdp + pdV$ となるので、ここに②式を代入すると、

$$dG \leq Vdp - SdT \quad \cdots \cdots \textcircled{5}$$

となる。つまり、不可逆変化では、ギブズ自由エネルギー G も、変化前より変化後のほうが小さくなるのだ。また、その不可逆変化が等温・定圧変化の場合は、 $dT=0$ および $dp=0$ となるから、⑤式は、

$$dG \leq 0$$

となる。これは、ギブズ自由エネルギーが最小になったとき ($dG=0$) が孤立系の熱平衡条件となるということを示している。大雑把な系のギブズ自由エネルギー G の時間変化は、図 19-3 の右図のようになる。十分時間がたったところが熱平衡状態である。

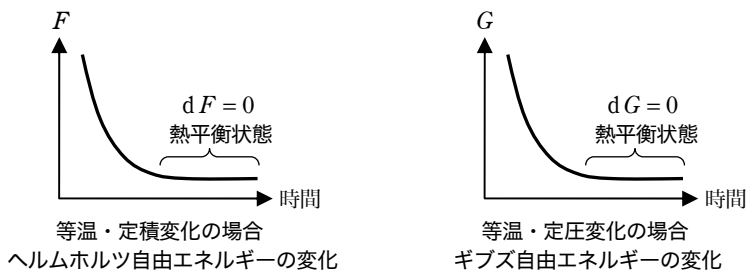


図 19-3

このように、不可逆過程の熱平衡条件は、ヘルムホルツ自由エネルギーを用いても表現できるし、ギブズ自由エネルギーを用いても表現できる。

問題

図 19-4 のように、部屋を仕切る熱伝導できるピストンが自由に移動できる、体積一定の断熱容器がある。はじめ、図にあるように、それぞれの部屋 A と B に温度と圧力の異なる気体を入れると、ピストンがゆっくりと動き出した。十分時間がたつとピストンは動かなくなり、系が熱平衡状態となった。この最終的な系の熱平衡状態はどのような状態であるかを説明せよ。

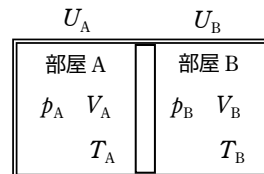


図 19-4

熱平衡状態では、熱平衡条件により系全体のエントロピーが最大となっているはずであるから、その最大エントロピー S からの無限小変化 dS を求めることで、系の熱平衡状態を説明しよう。いつものように、まずは自分で絵をかくことから始めよう。

まずは、熱平衡状態でのそれぞれの部屋の気体状態を知るために、“ひと目でわかる気体状態ボックス”（←聖史式：4 章参照）を、図の中にかいてみることから始めよう。熱平衡状態でのそれぞれの部屋での圧力、体積、絶対温度は、右下に添え字で部屋のアルファベットをかくことで区別する。すると、図 19-5 のようになるはずだ。

次に、熱平衡条件としてエントロピーが最大値となること（ $dS=0$ ）を用いたいで、系のエントロピー S を考える。エントロピー S を、内部エネルギー U と体積 V の関数と考えて（ $\rightarrow S=S(U, V)$ ），その微小変化 dS を求めると、準静的に微小変化させれば（ $\rightarrow \delta Q = T dS$ ），熱力学第 1 法則（ $\delta Q = dU + p dV$ ）より、



最終的な熱平衡状態

図 19-5

$$T dS = dU + p dV$$

となるので、両辺を T で割って、

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \quad \dots\dots\dots ⑥$$

という全微分の式となる。この⑥式を用いよう。

今、図 19-5 の最終的な熱平衡の状態から、微小体積だけ変化させたとする。つまり、部屋 A では $V_A \rightarrow V_A + dV_A$ に、部屋 B では $V_B \rightarrow V_B + dV_B$ というように。すると、それぞれの部屋の内部エネルギーも微小量変化する。こちらも、部屋 A では $U_A \rightarrow U_A + dU_A$ に、部屋 B では $U_B \rightarrow U_B + dU_B$ というように変化したとする。このように変化した場合、各部屋でのエントロピーの微小変化量 dS_A および dS_B は、⑥式より、

$$dS_A = \frac{1}{T_A} dU_A + \frac{p_A}{T_A} dV_A$$

$$dS_B = \frac{1}{T_B} dU_B + \frac{p_B}{T_B} dV_B$$

となる。よって、系全体のエントロピーの微小変化量 dS は、

$$dS = dS_A + dS_B = \left(\frac{1}{T_A} dU_A + \frac{p_A}{T_A} dV_A \right) + \left(\frac{1}{T_B} dU_B + \frac{p_B}{T_B} dV_B \right) \quad \dots\dots\dots ⑦$$

となる。ここで、用いた容器の体積が一定であることから、

$$dV_A + dV_B = 0$$

であり、さらに、系全体が断熱されているので、全体の内部エネルギーは一定となるから、

$$dU_A + dU_B = 0$$

である。これら 2 つの式を⑦式に代入すると、系全体のエントロピーの微小変化量 dS は、

$$dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A + \left(\frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} \right) dV_A \quad \dots\dots\dots ⑧$$

となる。

熱平衡条件は $dS = 0$ のときなので、これが成り立つには、⑧式で、

$$\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} = 0 \quad \text{かつ} \quad \frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} = 0$$

が成り立つ場合のみである。すなわち、

$$\begin{cases} T_A = T_B \\ p_A = p_B \end{cases} \quad \dots\dots \text{(問題の答)}$$

を同時に満たす場合が、熱平衡状態であるとわかる。

結果を見ると、“熱平衡状態”を求めるのだから、2つの部屋の絶対温度が等しくなる場合であるというのは納得できると思うのだが、**そのときの気体の圧力が、どちらの部屋も同じになっている**というのは興味深いではなからうか？

エントロピーの統計力学的意味づけ

最後に、エントロピー S という物理量の統計力学での意味づけについて少しだけ触れておこう。

これを成し遂げたのは、オーストリアの理論物理学者である**ボルツマン** (Ludwig Boltzmann) である。ボルツマンは、**気体分子運動論** (→その基礎は6章で説明済み) から出発して、**マクスウェルの速度分布則**のより厳密な証明 (→**マクスウェル-ボルツマン分布**) と、熱現象の不可逆変化の証明をしようと研究し、その成果を1872年 (ボルツマン28歳のとき) に、100ページもある論文で発表した。この論文のなかで、“気体分子の速度分布の自然対数をとったものの平均”に相当する“ **H 定数 (H -theorem)**”とよばれる熱力学量を導入 (エンタルピーと同じ文字 H であるがまったく別物である点に注意) し、分子が互いに衝突しあって速度を変えていく過程で、 H は減少することを示し、 H が最小値をとったときに系が熱平衡状態となり、そのときに実現される分子の速度分布が**マクスウェル-ボルツマン分布**であることを示した。つまり、この“ **H 定数**”が、不可逆変化では重要な物理量であることを、統計力学的に説明したのである。

すでに何度も出ているように、エントロピー S は、不可逆変化では、変化前より変化後のほうが大きくなるため、このボルツマンの導入した“ **H 定数**”にマイナスをつけたものに相当するといえ、納得していただろう。

ここからさらに発展させて、1877年、ボルツマンは、エントロピー S が**巨視的**

条件の下に可能な微視的状態数 W を用いて、

$$S = k_B \ln W \quad \dots\dots\dots \textcircled{9}$$

となることを導いた。これを**ボルツマンの原理** (Boltzmann's principle) という。

ここで、 k_B は**ボルツマン定数** (Boltzmann constant) である。

ただし、ボルツマンは自分の導入した“**H 定数**”でこの原理を示しており、⑨式のように表現を直したのは、ドイツの理論物理学者の**プランク** (Max Karl Ernst Ludwig Planck) である。巨視的条件の下に可能な微視的状態数 W というのは、古典的には意味が無かったが、プランクの量子仮説により、巨視的に与えられた条件のもとでその系がとりうる量子状態の数として W の意味が与えられた。

ところで、“**巨視的条件の下に可能な微視的状態数 W** ”というのは何のことだろうか。簡単に説明すると、次のような例がわかりやすい。簡単な棒磁石を考えよう。その磁石を巨視的 (マクロ) に見ると、上がN極、下がS極になっていたとする。さて、この磁石を微視的 (ミクロ) に見ると、3 つの微視的磁石がくっついていることがわかったものとする。微視的磁石は上向きと下向きの2種類しか取れないとすれば、**巨視的に上がN極、下がS極になるためには、図19-6にあるように、矢印の頭側をN極としてかくと、3通りあることがわかる。**このとき、巨視的条件が“上がN極、下がS極”であり、それが成り立つ微視的状態数 W が“3通り”ということになり、この場合のエントロピー S は、⑨式に $W=3$ を入れた、

$$S = k_B \ln 3$$

となるというわけだ。実際はそんなに単純ではもちろん無いのだが。

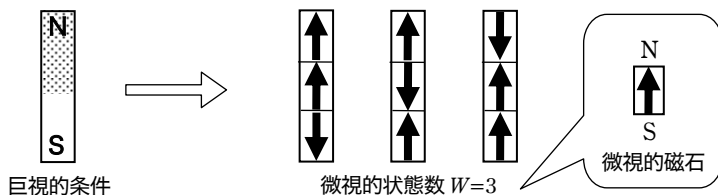


図 19-6

このように、巨視的条件に対して、微視的状态数が増えれば増えるほどエントロピーが大きくなるので、一般に言われるように、エントロピーが“乱雑さの程度”をあらわしているという解釈ができるのである。

統計力学的な解釈でエントロピーを用いるならば、こんな感じの会話も成り立つかも？

母「いいかげん、机の上の整理整頓をしろ！」

子「机の上が整理整頓されている状態は、エントロピーが小さい。机の上が散らかっている状態はエントロピーが大きい。“エントロピー増大の原理”があるから、エントロピーが大きいほうへと変化するんだ。仕方が無い。」

母「じゃあ、準静的可逆変化で、整理整頓された机の上を熱平衡状態としなさい。」

子「・・・負けた。」

う～ん、君の母親のほうが一枚上手だったねえ。

ちなみに、ウィーンにあるボルツマンの墓石には“ $S = k \log W$ ”と、エントロピー S の式が刻まれているというのは有名な話だ。教科書や参考書、インターネットなどでその写真を見る機会があれば、**ボルツマンの胸像の頭の上にしっかり刻まれているからぜひとも確認してみよう！**