



国語辞典の “エントロピー”を解剖する



Tamagaki Seizo
玉垣 誠三

大阪市立大学大学院工学研究科
化学生物系専攻

外来語である「エントロピー」には、物質やエネルギーの「散逸」、「無秩序さ」、「乱雑さ」、「混沌さ」、「一様化」、「不規則さ」、「無変化」、「質の低下」、「崩壊」などなど、多くの訳語が当てられている。にもかかわらず、エントロピーほどつかみ切れない概念はないと多くの人からの声を耳にする。

「人は怪しいことに取巻かれていると怪しむことを忘れる。GNPやエントロピーのことがその最たるものだとは以前言った。(中略)エントロピーにいたっては見当もつかない」とは、コラムニスト山本夏彦(『良心的』、新潮文庫)の言葉である。言葉が多くても通じない代表がどうもエントロピーらしい。しかし、エントロピーは怪しいものでも、あやふやなものでもない。本当は、科学用語として立派に定義されているものである。言葉は何かを表現し、伝えるためにある。ま

た言葉は考え方にも影響を及ぼす。たとえば、「一様さ」と教えられた学生が、結晶をイメージしないとは限らないだろう。その学生には気の毒なことである。

山本夏彦と違って、とくに理系の学生にはエントロピーの定義とエントロピーを定量的に扱う方法を習得することは必須である。エントロピーはエントロピー、それ以外の言葉は不要だ。そのためにはしっかりとエントロピーの定義を学習することが肝心と思う。さすがに、国語辞典『大辞林』(三省堂)の編者はその点をわきまえており、不毛な言葉の羅列より専門的な定義を優先している。それでは、『大辞林』の定義とは一体どれほどのものか。ここでは、そこに書かれている情報に沿ってエントロピーを考えてみる。

まず、どのような場合にエントロピーが増大するのか、理想気体を単純化した系で検討するとともに、気体分子の運動を見直してみよう。

エントロピーと統計力学

エントロピー(『大辞林』より抜粋、下線筆者)

エネルギーその他の巨視的条件の決まっている状態のエントロピーは、その状態のもとで存在し得る微視的状態の数の対数に比例する。系の乱雑さ、無秩序さ、不規則さの度合いを表す量で、物質や熱の出入りのない系では決して減少せず、不可逆変化をするときには、常に増大する(統計力学)。ある系が熱平衡状態を保ちながらゆっくり変化するとき、エントロピーの増加量は系が吸収した熱量を温度で割った値に等しい(熱力学)。

『大辞林』の統計力学的なほうの定義を見てほしい。キーワードは、巨視的状態、微視的状態の数 W 、不可逆変化、物質や熱の出入りのない系である。はじめの二つから統計力学的にエントロピー S が計算できるというわけだ。ところで巨視的状態とは、ある外部条件下(温度や圧力、体積のいくつかが決まっている)にある、五感で実感できるスケールの物体(系)の状態である。ある期間じっとしているものと考え、いわゆる平衡状態にあるものである。

ここで2点、注意しておく。1) エネルギーといつてもいろいろあって、系が熱力学的に平衡かどうかを論じるときには、設定外部条件に応じて決められたエネルギーを使わなければならぬ。たとえば、定温・定压条件下で生命活動する生き物には Gibbs の自由エネルギーを使い、外部からの物質やエネルギーの流入出が禁止された孤立系では内部エネルギーあるいはエントロピーを使う。だから、この節の膨張や拡散の話では、孤立系で内部エネルギーが一定だから、エントロピーで平衡を論じるわけである。2) エントロピーは、「状態量あるいは状態関数」の一つであって、系の状態が決まるとその数値も一義的に決まることを知っておかねばならない。内部エネルギーや自由エネルギー、そして体積、圧力、温度も状態量である。

ある巨視的状態のエントロピー S は、その状態のもとで存在しうる仮想的な「微視的状態の数 W 」の対数に比例するというのだから、

$$S = k \ln W \quad (n\text{分子のとき})$$

$$S = R \ln W \quad (n\text{モルのとき})$$

n : 分子数またはモル数 k, R : 比例定数

\ln : 自然対数(\log_e)

と明快である。ただし、この定義はわかりやすいが実用的ではない。なぜなら、多分子系になるとその W を数えるのがたいへんになるからだ。だからここでは、 W を求めやすい簡単な n 分子系に留めてある。数えることより、考え方方に力点を置くためである。 k を R で置き換えると n モル系になる。それでは、理想気体分子が拡散したり混合したりするときのエントロピー変化量を求めてみよう。ここでは絶対温度 T は一定で 298K とする。

1. 理想気体 n 分子の膨張と拡散

今、白丸分子(○)一つが 1 体積の小部屋にある。これが変化前の巨視的状態 A である。仕切り板をとって 2 体積の大部屋にする。時間が経つと熱運動する分子は自然に大部屋に一様に分布する(1 分子でもそう考える)。これが変化後の巨視的状態 B である。定義にしたがって、この孤立系のエントロピー変化を計算してみよう。

1 体積中に 1 分子が分布している巨視的状態 A の微視的状態の数 W を一つと数えると、巨視的状態 B の分子は 2 体積の空間を占拠するから、その W は 2 である(図 1)。1 枚のコインを投げたときの裏表の出方の数に対応する。 S_A, S_B をそれぞれ巨視的状態 A, B のエントロピーとすると、 $S_A = k \ln 1$

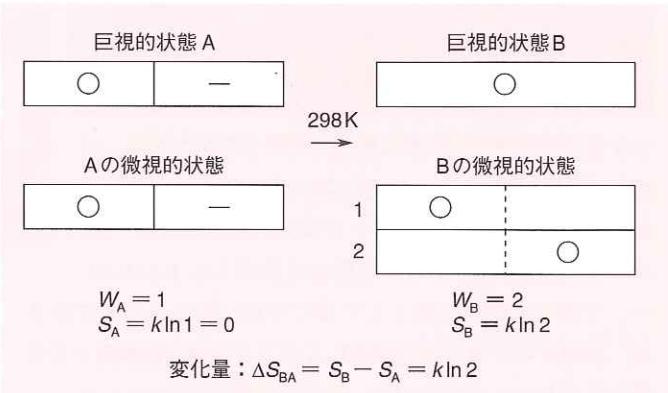


図 1 1 分子系の膨張(拡散)

$= 0, S_B = k \ln 2$ である。

はじめと終わりの巨視的状態 A, B はそれぞれ決まっているので、エントロピーは状態量だから、その間のエントロピー差が計算できる。このことは先ほど述べた。したがって、2倍に膨張したときのエントロピー差は、 $\Delta S_{BA} = S_B - S_A = k \ln 2 - 0 = k \ln 2$ である。3倍の膨張なら W が 3 になるから $\Delta S_{BA} = k \ln 3$ 。N倍なら、 $\Delta S = k \ln N - 0 = k \ln N$ である。これらの変化量は、すべて正である。孤立系はそのエントロピーが増加する方向に自発的に変化する($\Delta S > 0$)。これが不可逆変化の代表例である。

この膨張は外部に仕事をしないので、分子は空いた小部屋へ拡散しただけである。だから、この項の見出しが膨張と拡散となっている。

なお、一種 2 分子の系が 2 倍に膨張する場合、理想気体分子どうしは互いに独立で無関係の存在だから、2 分子の分布の仕方 W は、互いに等価な四種類で、2 枚のコインの裏表の出方に等しい。 $S_B = k \ln 4 = 2 k \ln 2$ 。したがってエントロピー差は、 $\Delta S_{BA} = 2 k \ln 2$ 。一般に一種 n 分子系の 2 倍の膨張では、 $\Delta S_{BA} = n k \ln 2$ となる。これらの変化もすべて不可逆である。エントロピーは加算量(熱力学では示量因子という)だから、おのおの独立に運動している n 分子が 1 分子の n 倍の寄与をするのは当然だろう。

ここでは、上の知見を次のような拡散の法則としてまとめておく。

法則 1) 外部に仕事をしない膨張は、拡散である。だから、1 分子が N 倍の空間に拡散すると、 $\Delta S_{BA} = k \ln N$ だけ寄与する(外部に仕事をする膨張は次節で考察する)。

法則 2) 気体分子は互いに独立に運動している。だか

化学教育を考える

ら、一種 n 分子のエントロピー変化は 1 分子の n 倍になり、 $\Delta S_{BA} = nk \ln N$ である。

n 分子が N 倍の空間に拡散（膨張）すると $\Delta S_{BA} = nk \ln N$ になるという、たったこれだけのことで、拡散したり、混合するときのエントロピー変化量が簡単に求められる。以下でその有難さを確認してもらいたい。下線の命題は言葉として誰でも知っていることであるが、重要なので繰り返し強調しておく。以後、仕事をする膨張と区別して、仕事をしない膨張を拡散という。

2. 異種気体分子の混合

われわれは二つのまったく異なる事象に同じ“混合”という言葉を当てている。一つは分子レベルでの混合で、熱運動する分子が境界を越えてじわじわと相手側へ浸透すること。この本質は拡散である。他方はマクロな物体の混合で、かきまぜたり、振ったり、こねたりして、境界面を分断すること。ここでは、前者が対象である。

まず簡単な例からはじめる。白丸分子一つが左の小部屋に、黒丸分子一つが右の小部屋にある（状態 A）。仕切り板を取り去ると均一な混合状態になる（状態 B）。

エントロピー変化を求めよう。まず統計的取り扱いで考える。巨視的状態 B の W は 4 で、裏表のある 2 枚のコイン投げの裏表の出方の数に等しい（図 2）。ゆえに $\Delta S_{BA} = 2k \ln 2$ である。異種分子系の混合の微視的状態数 W の計算は、系内すべての分子を同時に考えなければならないので、分子数が多くなるにつれ指数関数的に困難になる。だからこれ以降、微

A	B
n_1 ○ V_1, P	n_2 ● V_2, P
298K → P 気圧	
	$n_1 + n_2 = n$ $V_1 + V_2 = V$ ● $P_1 + P_2 = P$

図 3 異種 n_1, n_2 気体分子の定圧下での混合

視的状態数 W を求めることはしない。

一方、拡散の法則で考えると、計算で困ることはほとんどない。次から、混合の問題に拡散の法則を適用する。

大切なから何度も繰り返す。分子どうしは干渉し合わない。上の問題にもどると、白丸 1 分子が 2 倍の空間に拡散すると $\Delta S_{BA} = k \ln 2$ 、黒丸 1 分子も独立に 2 倍に拡散するから、合計 $\Delta S_{BA} = 2k \ln 2$ 。簡単明瞭である。

念のために 1 例追加する。各 1 体積の白丸 2 分子と黒丸 2 分子が 2 体積の混合物になった。白丸 2 分子が 2 倍に拡散したので $\Delta S = 2k \ln 2$ 、黒丸 2 分子も 2 倍に拡散したので $\Delta S = 2k \ln 2$ 、合計 $\Delta S_{BA} = 4k \ln 2$ 。これを一般化しよう。

定温 T 、定圧 P 条件下でそれぞれ体積とモル数が V_1, n_1 と V_2, n_2 の二種の気体分子を、全体の体積 V を変えずに混合するときの ΔS を求める（図 3）。某有名教科書の問題であり、化学ポテンシャルを使ってエントロピー変化量が求められている。

$$\Delta S_{BA} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) = -nR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

$(x_i:$ 分子 i のモル分率)

である。この式は一見複雑そうだが、法則を使えば簡単に誘導できる。

n_1 モルが V_1 から $V_1 + V_2 = V$ の空間へ拡散したから、

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln V/V_1$$

一方、 n_2 モルも V_2 から $V_1 + V_2 = V$ に拡散したから、

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln V/V_2$$

合計は、

$$\Delta S_{BA} = n_1 R \ln V/V_1 + n_2 R \ln V/V_2$$

である。体積とモル数をモル分率と全分子数に置換すると、前掲教科書の式と同じになることが確かめられる。ただし、この式は同種分子どうしの混合には適用できないから注意が必要である（その理由は次項で述べる）。適用範囲をさらに広

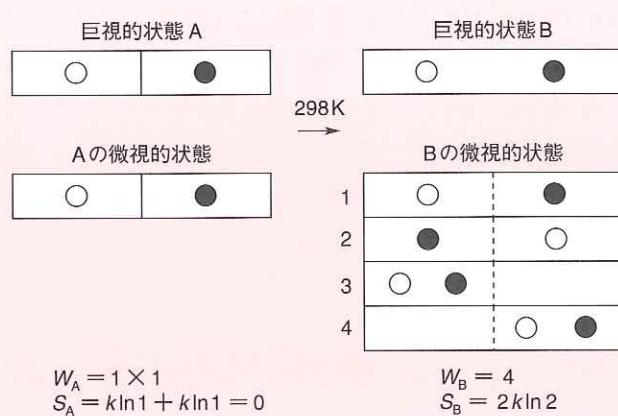


図 2 二種 2 分子の混合の微視的状態数

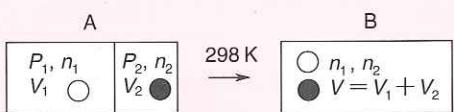


図4 異種 n_1, n_2 気体分子の混合(一般化)

げよう。圧力と体積がそれぞれ P_1, V_1 と P_2, V_2 の異なる気体分子 n_1, n_2 モルを全体積 V を変えないように混合すると ΔS_{BA} はいくらか(図4)。考えすぎないように。

n_1, n_2 モルがそれぞれ V_1, V_2 から V に拡散したから、エントロピー変化量は、それぞれ $\Delta S_1 = n_1 R \ln V/V_1$ と $\Delta S_2 = n_2 R \ln V/V_2$ である。合計で

$$\Delta S_{BA} = n_1 R \ln V/V_1 + n_2 R \ln V/V_2$$

である。上の式とまったく同じである。同体積の気体を混合する場合には、

$$\Delta S_{BA} = n_1 R \ln 2 + n_2 R \ln 2 = (n_1 + n_2) R \ln 2 = n R \ln 2$$

と驚くほど簡単になる。

簡単なことより、圧力が式に入らうことのほうに注目すべきある。それが簡単になった理由である。なぜ圧力が関係しないのか。1気圧中の一つの分子と100気圧中の一つの分子とは、互いに分子レベルでは区別できない。これが理由である。分子がどういう存在か、分子の本質を知れば自明の理ではないか。だから気圧の高い低いは、その体積中の分子の個数の多い少ないをいっているにすぎない。それなら、個数 n が式に入っていることで終わっている。孤立系中で運動している分子にとって、圧力は体積や温度と異なり、何の役割もしない。圧力が意味をもつのは、系外の圧力に対して膨張するときである。これは、次節で扱う課題である。

拡散の法則は、工夫次第で複雑な問題も簡単化できること

を示す事例ではないだろうか。とくに分子間力が同じで、どんな割合で混合しても熱の出入りがなく、混合の駆動力がエントロピー変化だけで決まってしまうような液体や固体の混合にも、上の式が適用できる。ベンゼンとトルエンの組合せはそのようなほぼ理想的な溶液系である(図5a)。また、希薄溶液もその溶媒によって薄められる過程で熱の出入りを考えなくてもかまわないので、物理化学方面でよく採用されている混合系である(図5b)。

3. 同種気体分子どうしの混合

上記の法則を正しく使うには、同種気体分子どうしの混合について正しく理解しておくことが必要である。たとえば、別々の小部屋(体積は違ってもよい)に入っている同温・同压の同種分子は、仕切りを取り去ると大部屋で均一に入り交じる。だが、混合前後で熱力学的な違いはない。混合前後または分割前後の系は互いに等価である。いい換えると、同温・同压下にある同種分子系あるいは一様な混合物系は、自由に分割できるし、逆に、分割したのを加え合わせて可逆的にもともどせる。系全体のエントロピーも変化しない。同温・同压条件さえ忘れなければ、液体や固体でも同じである。

この応用例をあげよう。図6の同種気体2分子の混合では、左右の部屋で圧力(濃度といつてもよい)差があり、仕切りを取ると分子は左から右へ移動する。物質が濃度差に沿って一つの方向に移動するときには、エントロピー変化がある。

まず、Aの左右の部屋の分子それぞれに法則を適用して、直接状態Bまでのエントロピー変化の合計を求めると、 $\Delta S_{BA} = k \ln 4 + k \ln 4/3 = 4k \ln 2 - k \ln 3$ である。実はこれは正しくない。正しい方法でこのエントロピー変化をだそう。それにはまず両側の圧力が同一になるまで、仕切りを右にずらす(ΔS_{CA})。次に、仕切りをはずす(ΔS_{BC})。計算結果は、 $\Delta S_{BA} = \Delta S_{CA} + \Delta S_{BC} = (k \ln 2 + k \ln 2/3) + 0 = 2k \ln 2 - k \ln 3$ となり、

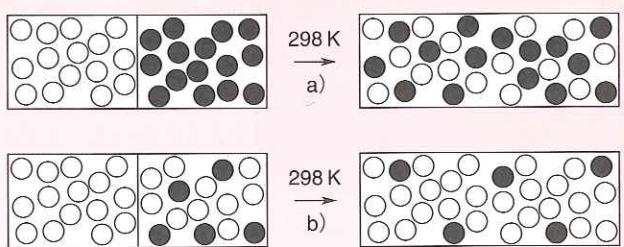


図5 理想溶液や希薄溶液の混合

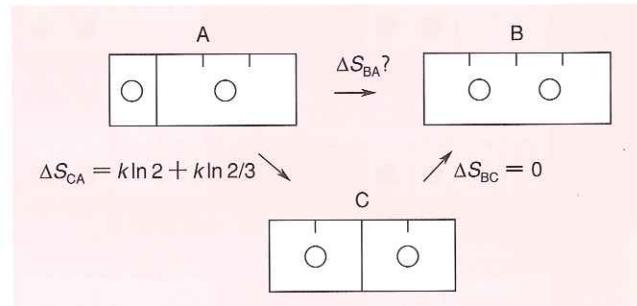


図6 圧力差のある同種分子の混合

化学教育を考える

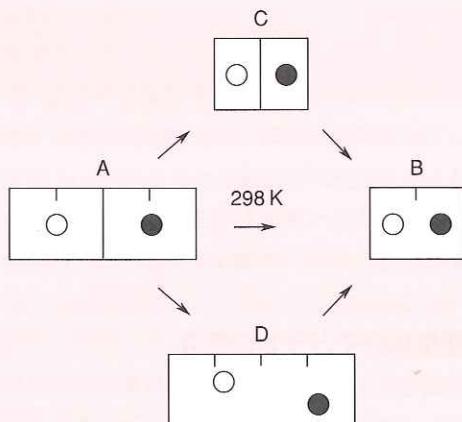


図7 圧縮を伴う異種分子の混合

上の値より $2k\ln 2$ だけ小さくなる。つまり同種分子は、同種分子が存在しているところへは拡散しにくい、否、拡散してもエントロピーが増えないことを意味している。異種分子が共存していても、結果は変わらない。異種分子の存在は、同種分子の混合エントロピーに影響しないからである。異種分子のエントロピー変化は、それはそれで別に計算すればすむ。

4. さまざまな混合

この節のまとめの代わりに、応用問題をだしておこう。同体積の二つの小部屋に異なる分子が一つずつ入っている。これらを一つの小部屋のなかに詰め込んだらエントロピーはどうなるだろうか(図7)。

さまざまなアプローチの仕方があるだろう。状態量であることを考慮すれば、アプローチの自由度が広がる。

1) 白丸分子だけに着目すると、その状態は状態Aと状態B

とで変わっていない。黒丸分子についても同じ。ゆえに、 $\Delta S_{BA} = 0$ 。

2) いったんA全体を圧縮して体積半分の状態Cにすると、圧縮は膨張の逆だから、2分子で $\Delta S_{CA} = -2k\ln 2$ 。仕切りをはずして状態Bにする混合段階では、 $\Delta S_{BC} = 2k\ln 2$ 。ゆえに、 $\Delta S_{BA} = 0$ 。

3) 仕切りをとて状態AからDにする混合段階で $\Delta S_{DA} = 2k\ln 2$ 、状態DからBにする圧縮段階で $\Delta S_{BD} = -2k\ln 2$ 。ゆえに、 $\Delta S_{BA} = 0$ 。

どの経路を通っても結果は同じ。エントロピーは状態量だから当然である。

この節のまとめの代わりに、二種4分子系のさまざまな状態間のエントロピー変化を計算しておく(図8)。なぜそうなるのか各自確かめて欲しい。点線は○分子のみが自由に行き来できることを示す。

エントロピーと熱力学

熱力学は孤立した系以外に、外界と相互作用してエネルギーのやりとりをしている系を扱う学問である。すなわち、『大辞林』のもう一つの定義がそれである。繰り返そう。ある系が熱平衡状態を保ちながらゆっくりと変化するとき、エントロピーの増加量は系が吸収した熱量 Q を温度 T で割った値に等しい。 $\Delta S = Q/T$ (式1)というわけだ。下線がこの節のキーワードである。ちなみに、『広辞苑』(岩波書店、1993)には、熱力学第2法則のこの定義しかない。前節の主題は不可逆であった。系は外界から熱を吸収することなく、そのエントロピーが増加し、自然に変化した($\Delta S > 0$)。本節で扱う『大辞林』の定義は、変化は熱平衡状態を保ちながらゆっくりとであるから、主題は可逆である。二つの主題はどう関係するのだろう。エントロピーを完全に理解するにはこの関係の理解も欠かせないと思う。

ここでは、まず最も簡単な例として、理想気体1モル(系)が2倍に膨張する過程を考え、 $\Delta S = R\ln 2$ を求めてみよう。それには式(1)が使えるための条件を決めておかねばならない。条件の一つは変化のあいだ $T = 298\text{ K}$ とする。ただし、外界からシリンダーの底部を通して熱の出入りが自由

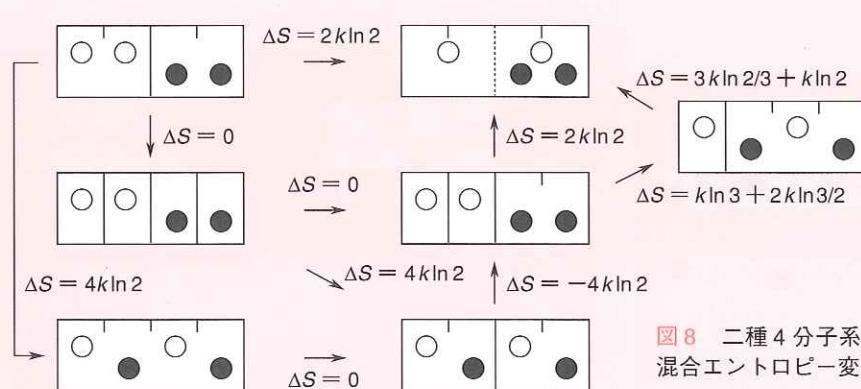
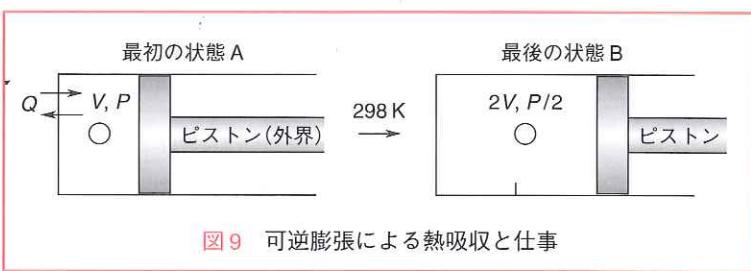


図8 二種4分子系の混合エントロピー変化

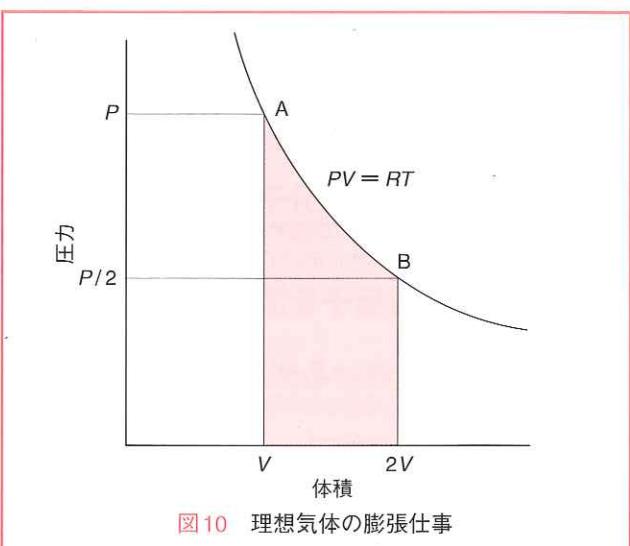


にできるものとする。これも大切な条件である。何をするのかを理解してもらうために図9を描いた。

はじめ、系の内圧 P と、ピストンが系に及ぼす外圧は釣り合っていたものとする(状態A)。定義どおり、ゆっくりと内圧と外圧を釣り合わせながらピストンを動かして、終わりまで変化させる。この特殊な変化のさせ方を準静的といい、可逆的でもある。この過程のどの位置でも系の平衡状態が保たれている。系は膨張するのでピストンに膨張仕事をする。そのためには系内の分子の運動エネルギーを使うが、系の温度は下がらない。なぜなら外部への膨張仕事エネルギーと外部から流入する熱エネルギーとがちょうど釣り合うからである。釣り合わせるためにピストンは無限にゆっくり動かさねばならない。この一連の変化を理想気体($PV = RT$)のP-V図(図10; 双曲線)で示した。色の部分は系が膨張によってした仕事である。当然、系が吸収した熱量 Q に等しい。

色の部分の面積は、積分で次のようにして簡単に求めることができる。

$$Q = \int_V^{2V} P dV = \int_V^{2V} RT dV/V = RT \int_V^{2V} dV/V \\ = RT [\ln V]_V^{2V} = RT \ln 2$$



これで、式(1)を用いる手続き完了。 $\Delta S_{BA} = Q/T = R \ln 2$ が得られる。統計力学的に求めた結果と一致する。ここで、 k や R の意味もはっきりした。 k はボルツマン定数 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ であり、 R はガス定数 $8.1314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。

上で述べた「無限にゆっくり」には、次のような膨張過程を想定すると深い意味のあることがわかる。

たとえば、ピストンを押さえている手を急に緩めて図9の初期状態Aから最終状態Bまで、仮に瞬間に不可逆膨張させたとしよう。ピストンつまり気体は $PV/2$ しか仕事をしない。熱の流入が追いつかないからである。熱伝導は遅い。鍋料理でよくかきまぜないと焦げつくのは、それが理由である。でも、そのうち吸熱して状態Bは可逆のときと同じになる。エントロピーは状態量だから、経路が可逆・不可逆にかかわらず、AとB両方の状態が決まれば、求める ΔS_{BA} も同じになって当然なわけだ。ここでは、系の状態についてしか考察していない。系と同じように外界がどうなったのかも公平に問うべきだが、紙幅が尽きた。読者に任せる。

まとめよう。可逆過程では、常に等式 $\Delta S = Q/T$ が成立し、系の吸熱量とエントロピー増加とは1:1で対応する。系の自発的な変化はない。一方、経路のどこかに不可逆性が含まれていると不等式 $\Delta S > Q/T$ となる。極端な場合、孤立系の膨張、拡散ではまったく吸熱($Q=0$)せずに系のエントロピーだけが増加して、自発的に変化する。だから、一般に系が自発的に変化する場合、系には不可逆性が内在するという。

『大辞林』の定義を検証したが、いかがだっただろうか。統計力学的定義はデジタル的、熱力学的定義はアナログ的といえる。互いに補完しあって熱力学を支えている。

本当に熱力学はうまくできていると思う。気体、液体、固体の温度や圧力をえたとき、また相平衡、化学反応、電極反応、あるいは平衡からそれほど離れていない系にも適用できる一大学問体系である。エントロピーはその体系の一翼を担っている。だから、エントロピーを理解せずしてそれらがわかったといえないだろう。このあたりまえが通らない。

ここでは考えやすくするために簡単で仮想的な系でエントロピーを考えたにすぎない。本稿をきっかけにさらに熱力学に親しみをもっていただき、熱力学の考えを日常に取り入れて欲しいと思う。