

孤立系に於ける

エントロピー増大の法則の新簡易証明

武 田 泰 宏

(1) エネルギー保存則

我々の世界は物質とエネルギーより形成されている。物質は気体物質を除き、眼に見え、形のある実体である^{*1)}。それに対してエネルギーの概念は抽象的であるが、物質と表裏一体の関係にあり、物質が仕事を行う能力のことをいう。エネルギーには熱エネルギー、力学的エネルギー、電(磁)気エネルギー、光(電磁波)エネルギー、化学エネルギーなどの形態がある⁽⁶⁾。

^{*2)} これらのエネルギー形態は相互に変換しうが、自然界のエネルギーの総量は決して増減することなく、ただ、ある形態から別の形態へと変化していきただけである(エネルギー保存則)。

物質系のもつエネルギーには、一般に (i) 力学的エネルギー系全体としての運動エネルギー及び系全体としての位置エネルギー(重力・磁場などの外力との相互作用)、(ii) 化学エネルギー物質系の原子間、分子間力を含む化学結合エネルギー(位置エネルギー)と熱エネルギー原子、分子の運動エネルギー(振動・回転・並進など)がある。(ii) は、物質に固有のエネルギーであり、物質系の種類、温度、圧力、濃度などの状態を定めれば、常に一義的に定まる値をもつので、内部エネルギーと呼ばれる状態量である。そこで、ある閉鎖系外界とエネルギーの交換はするが、物質の出入りのない系が状態 A から状態 B に変化したときの内部エネルギー変化 ΔE は系が吸収した熱量を Q とすれば

$$\Delta E = E_B - E_A = Q \quad \dots\dots\dots(1)$$

となり、途中の往路には無関係である(熱化学方程式に於ける Hess の法則)。気体反応のような化学反応の場合、体積変化を伴うことがあり、この場合には外部に対して仕事をするか(膨張)、又は外部より仕事をなされる(圧縮)。そこで系が仕事 W をなされる場合を正とする^{*3)}

$$\Delta E = E_B - E_A = Q + W \quad \dots\dots\dots(2)$$

これはエネルギー保存則の1つの表われであるが、エネルギーの供給なしに仕事をつくり出すこと(第1種永久機関)が不可能であるという経験則に基づいている(熱力学第1法則)。

また、食塩、酒石酸、パブリン等の結晶に於けるように、 Na^+ と Cl^- 、酒石酸分子、蛋白質分子の規則正しい3次元的週期配列は、その物質系のエネルギーを最小にする傾向にもとづくものである。エネルギーだけを考えると物質系はより低いエネルギー状態へ(即ち発熱の方向へ)変化する傾向があると考えられる^{*4)}。

(2) 自然変化の不可逆性

ところが、自然界に起こるエネルギーに関する自発的現象には方向性をもったものが多く見られる。例えば、熱の高温物体から低温物体への移動（熱伝導）、摩擦熱の不可逆性（力学的エネルギーの熱エネルギーへの不可逆的变化）、電流の熱への変化（ジュール熱）、物質による光の吸収などである。このような自然界の巨視的現象が一般に不可逆現象であることを主張するのが熱力学第2法則である。その表現には互いに同等ないくつかの表現がある。R. Clausius (1850) は「高熱源から低熱源へ熱の移動を伴わずに循環過程 ($\Delta E=0$) より仕事をとり出すことは不可能である」と述べ、また W. Thomson (1853) は「熱を除く他のエネルギーはすべて完全に熱に変化することができるが、熱を完全に力学的エネルギーに変えることはできない」と述べている。これらは、いずれも熱エネルギーを仕事に変えるとき、必ずその一部は熱となって失われ、その熱は宇宙に拡散して消失しないが取り戻すことのできないものになることをいっている。それは、海上を航行する船が海水の熱エネルギーを仕事に変え、推進機を回して無限に航行すること（第2種永久機関）は不可能であるという経験に基づくものである⁽¹⁾。

この点については、化学変化も同じことで、吸熱変化である水の蒸発、2種の気体の拡散混合及び溶質分子の高濃度溶液から低濃度溶液への拡散など自然に起る変化はより乱雑な状態になっていく傾向があることを示唆すると考えられる⁽⁴⁾。これは、統計的な表現をすれば、ある一つの巨視的状态に対応する微視的状态（量子状態）の数 W が極大である状態へ向って変化するといえる。このような化学変化の方向性を決めるもう1つの因子をエントロピー（Entropy）という。これらの方向の相反する2つの原理—エネルギー原理と無秩序性—の均衡により物質系の状態は決まる。

(3) 可逆過程

自然に起きる変化の過程は、すべて不可逆過程、即ち、いかなる方法によっても外界に何らの変化も残さずに元の状態に戻すことができない場合であるが、その理想的極限として可逆過程を考えることができる。つまり、ある系が A という状態から B という状態に変化したとき、何らかの方法により系を元の A という状態に戻し、かつ外界に何らの変化も残さないような過程で、温度 T 、圧力 P などにつき平衡条件を維持しながら無限にゆっくり変化させる過程（準静的過程）で、これは決して実現しえない仮想的なものである。

例えば、次のような気体の定温膨張を考えてみる。摩擦のないピストン・シリンダーに入った理想気体が温度 T の恒温槽に浸されていたとする（図1）。気体が定温膨張すると気体の圧力は膨張と共に減少するが、気体を可逆的に膨張させるには気体の圧力 P よりも外圧を無限小だけ小さくし、各瞬間に於て平衡の状態を維持しながら変化させる。これは、図2に於て、曲線 AB の下側の階段上ステップに沿った A から B に至る変化（不可逆変化）を無限にきめ細かく行い、理想気体に対する P - V 曲線に近づけることに相当する（可逆変化）。この場合、外へなす仕事に相当する熱は恒温槽（外界）から吸収され、系の温度は一定に保たれる。しかし、急に膨張させたり圧縮したりすると温度が変化し、平衡は攪乱される。

n モルの気体が体積 V_1 から V_2 まで可逆的膨張を行うときの任意の段階に於ける気体の圧

力を P とすると、外圧が $P-dp$ ならば外界に対して気体がなす仕事は

$$-dW_r = (P-dp) \cdot dv = P \cdot dv - dp \cdot dv \quad \dots\dots\dots(3)$$

ここで膨張による体積の微小変化 dv 及び圧力変化 dp を無限に小さくなるようにすれば、第2項は無視しうるので*)

$$\begin{aligned} -W_r &= \int_{v_1}^{v_2} P \cdot dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{nRT}{V} dv = nRT \cdot \ln V_2/V_1 \\ &= nRT \cdot \ln P_1/P_2 \quad \dots\dots\dots(4) \end{aligned}$$

定温可逆膨張では

$$\Delta E = Q_r + W_r = 0, \quad -W_r = Q_r \quad \dots\dots\dots(5)$$

即ち、外になす仕事 $-W_r$ に相当する熱 Q_r は、すべて恒温槽より吸収される。逆に、外圧 $P+dp$ が気体の圧力 P より無限小だけ大きくなるように調節すれば気体の可逆的圧縮が行われる。即ち、図2に於て B から A に至る階段上ステップ（曲線 BA の上側）に沿った変化を無限にきめ細かく行い、曲線 BA に近づけた場合の変化である。この時、気体がなされる仕事 W_r に相当する熱 Q_r はすべて恒温槽に放出され、結局、気体は外界に何らの変化も残さずに元の状態 A に戻ることになる。

定温膨張によって得られる仕事は可逆過程のとき最大であり、また気体圧縮に要する仕事は可逆過程のとき最小で、それは膨張の最大仕事に等しい。何故なら可逆変化 \vec{AB} によって得られる仕事 $-W_r$ は曲線 AB の下側部分の面積に相当するが、不可逆変化 \vec{AB} により得られる仕事 $-W_{ir}$ は図の斜線部分の面積に相当するから、常に

$$-W_r > -W_{ir}, \quad Q_r < Q_{ir} \quad \dots\dots\dots(6)$$

全く同様に定温圧縮について

$$-W_r = W'_r < W'_{ir}, \quad Q_r = Q'_r < Q'_{ir} \quad \dots\dots\dots(7)$$

(4) 孤立系に於けるエントロピー増大則

可逆過程で系が外界と交換する熱量 Q_r とそのときの絶対温度 T との比をエントロピー変化とよび、 ΔS で表わす。*)

$$\Delta S = Q_r/T \quad \dots\dots\dots(8)$$

ここで系が熱 Q_r を放出する場合は ΔS は負となる。このエントロピー量（状態函数）を使うと、 A から B への定温可逆変化に伴い Q_r の熱の吸収があれば

$$dS = Q_r/T \quad \dots\dots\dots(9)$$

同じ変化を不可逆過程で行い、 Q_{ir} の熱の吸収があったとすると（この場合はエントロピー変化を定義できない）、

$$dS = Q_r/T > Q_{ir}/T \quad \dots\dots\dots(10)$$

従って図2の $A \rightarrow B \rightarrow A$ の循環過程に於て、もし一部分でも不可逆過程が含まれるならば例えば \vec{AB} は不可逆過程で \vec{BA} は可逆過程、または \vec{AB} , \vec{BA} 共に不可逆過程であるならば

$$\oint Q/T \, dQ = \int_{AB} Q/T \, dQ + \int_{BA} Q'/T \, dQ' \leq 0 \quad \dots\dots\dots(11)$$

但し、上述の循環過程が完全に可逆過程のみより成る場合は、(11)式の右辺は0となる。

次に \vec{AB} の過程が断熱変化、 \vec{BA} の過程が可逆変化であるような循環過程を考える(図3)。

(11)式により

$$\int_A^B Q/T \, dQ + \int_B^A Q'/T \, dQ' \leq 0 \quad \dots\dots\dots(12)$$

断熱変化は系が外界と熱の交換を全く遮断された変化であるから、 $dQ=0$ で、従って(12)式の第1項は0となり、第2項はエントロピーの定義により

$$S_A - S_B \leq 0 \quad \dots\dots\dots(13)$$

即ち、

$$dS = S_B - S_A \geq 0 \quad \dots\dots\dots(14)$$

断熱変化には不可逆及び可逆過程の両方が考えられるが、(13)式の等号は断熱過程が可逆的な場合に成立つ。例えば真空中への気体膨張を可逆的に行えば、気体の温度は下らず、しかも断熱的でありうる。従って、断熱変化では系のエントロピーは一般に増大し、ただ理想的な可逆過程の場合のみ不変である。

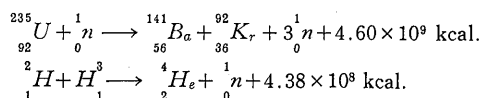
外界と物質もエネルギーも交換しない系を孤立系という。従って、孤立系では一般にエントロピーは増大し、エントロピーが極大に至って平衡に到達する^{*7)}。そこで R. Clausius は熱力学の第1法則と第2法則を合わせて次のように述べている。「宇宙のエネルギーは一定に保たれ、宇宙のエントロピーは増大する方向に向っている⁽¹⁾」。熱の本質が原子、分子の運動エネルギーであり、仕事をするためには分子の秩序だった運動が必要であるが、そのエネルギーの大きさの分布が次第に均一化して各部分の温度勾配が消失して行くことを言っているのである。しかしながら、熱力学の第2法則を、孤立系としての宇宙全体に適用することは、この法則の経験的事実の枠を踏み越えるものであろう⁽⁵⁾。

尚、この原稿については、東京大学・薬学部の坪井正道教授、及び同大学・同学部の三井幸雄博士より有益な助言をいただいた。ここに併せて謝意を表わします。

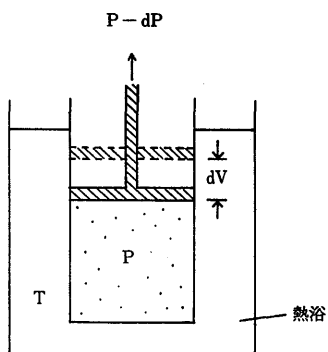
註

*1) 塩素のように淡黄色に着色した気体や亜硫酸ガスのように刺激臭のある気体は我々の知覚に感ずる。

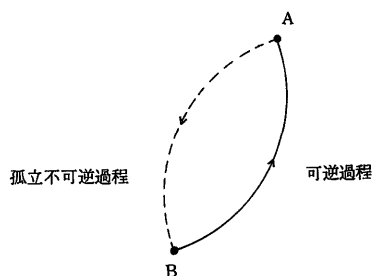
*2) 下記の核分裂、核融合などの原子核反応に伴う質量変化に際しては、Einstein の式 $E=mc^2$ に従って、質量減少分に相当する核エネルギーが放出される。この場合には質量をも含めた広義のエネルギー保存則が成立つ。



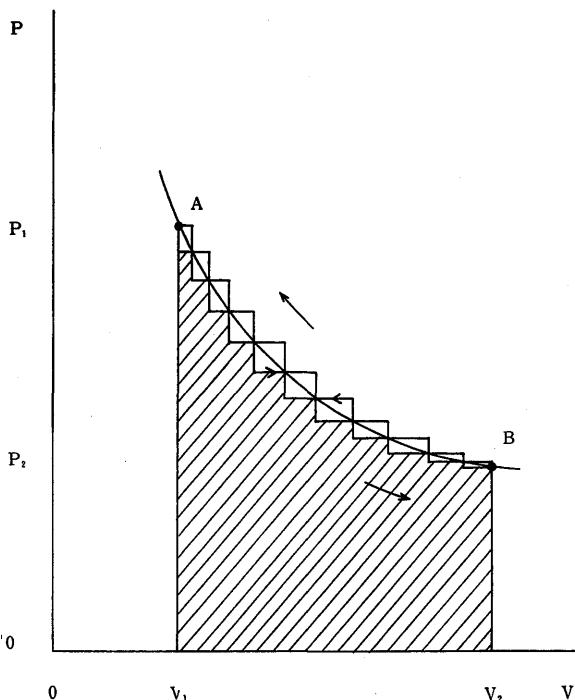
*3) 定圧変化、例えば大気圧下に於ける化学反応に対しては、エンタルピー変化 (Enthalpy change) $\Delta H = \Delta E - W = Q_p$ (定圧下に於ける熱変化) を使うのが一般的である。



第1図 温度 T の熱浴に浸されたピストン・シリンダー中の理想気体の膨張と圧縮。

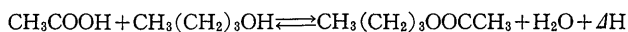


第3図 孤立系不可逆過程を含む循環過程。



第2図 気体の膨張—圧縮に於ける可逆過程 (曲線 AB) と不可逆過程 (階段状ステップ AB)。不可逆変化 AB に伴って気体が外界になす仕事量 $-W_{ir}$ は斜線部分の面積に相当し、可逆変化 AB に伴う仕事量 $-W_r$ は曲線 AB の下側の面積 ABV_2V_1 に相当する。

*4) 一般の化学反応では



のような可逆反応であり、エネルギー変化だけからではその方向性は決められない。温度、圧力、反応系と生成系の濃度によりその方向は異なる。

*5) 実際の不可逆過程に於ては、 $-dp \cdot dv$ に相当するエネルギーは器壁との摩擦とか系内の気体の流動などにより散逸される⁽³⁾。

*6) 統計力学によれば、ある一つの巨視的状态に対応する微視的状态 (量子状態) の数を W とすれば、 $S = k \cdot \ln W$ で与えられる。ここで k はボルツマン定数である⁽²⁾。

*7) 孤立系の状態は W が極大であるような状態に向って変化する。

参考文献

1. 白井道雄：物理化学，p. 22—54 (実教出版)
2. Reif, F. (久保亮五訳)：統計物理(上)，(下) (丸善)
3. 玉虫伶太・田丸謙二：現代化学4「化学変化の速度と平衡」(上)，p. 25—42 (岩波書店)
4. 関集三・千原秀昭・鈴木啓介：現代物理化学講座5「純物質の物性化学」東京化学同人)
5. 玉虫文一他：理化学辞典 (第3版) (岩波書店)
6. Wilson, M. (清水疆訳)：人間と科学シリーズ「エネルギーの秘密」(タイム・ライフ)

原稿受理 1981年11月30日

Summary

A Comprehensive Demonstration on the Law of Entropy Increase in the Isolated Systems.

Yasuhiro Takeda

A simple demonstration on the law of entropy increase in the isolated systems is described by using the comprehensive illustration of the reversible and irreversible P-V changes of ideal gas at constant temperature.