1　熱力学的エントロピーと統計力学的エントロピーの接点を探る

■物理学を学んだ人の多くは、エントロピーの概念を理解するのに苦労したことだろう。その理由はいくつもあるが、歴史的な事情でさまざまな定義があり、どれが本当のエントロピーなのか分からないという人も多い。もちろん、どれも本当のエントロピーなのだが、見た目には全く異なった定義で与えられたエントロピー達が、実は同等のものだと納得するのは容易ではない。それが納得できたころにはかなりの理解を得ていると言ってよい。

具体的にいくつかの定義を歴史に従って眺めると、まずエントロピーは熱力学において登場した。Thomson の原理や Clausius の原理など、表現はいろいろあるが、熱力学第 2 法則というきわめて重要な法則は、熱力学的エントロピーの概念そのものと言っても過言ではない。ここでは第 2 法則自体の詳細には踏み込まないが、可逆過程においてエントロピーは下の式で定義される。

$$dS = \frac{d'Q}{T} \cdots (1)$$

$d'Q$ は系が外からもらった熱量、T は系の絶対温度である。

その後 Boltzmann によって、エントロピーは統計力学的に次のように定義された。

$$S = k \ln \Omega \cdots (2)$$

Ω は系の微視的状態数であり、k は Boltzmann 定数と呼ばれる。

さらに、情報科学の発展により、(2) をより一般化した定義もなされるが、ここでは扱わない。

(1)(2) を見比べただけでも、すでに互いに似ても似つかない形をしており、いったいどうしてこの 2 つが等価だなどと言えるのか、分からなくて当然であろう。この記事では、きわめて単純な状況だけに限って、両者を最短コースでつなぎ合わせることを目標としている。正統な物理学からすれば、とんでもない簡略化を行なっているので、間違っても真面目な場（テストとか）で以下の議論をそのまま書いてはならない。

■理想気体の準静的な等温変化を考える。系に与えた熱は、少しも内部エネルギーとして蓄えられることなく、すべて外への仕事に用いられ、気体は膨張する。いま、この変化によって気体の体積が V_0 から V に増加したとする。系に含まれる気体分子は、変化前には V_0 の領域のどこかに存在する自由があったが、変化後には選択肢がさらに広がり、V の領域から居場所を選ぶことができるようになる。これが N 個の分子それぞれに対して起こるから、系の微視的状態数は $(V/V_0)^N$ 倍に増加する。すなわち、体積 V_0, V のときの状態数を Ω_0, Ω と書いたとき、

$$\frac{\Omega}{\Omega_0} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^N \cdots (3)$$

が成り立つ。これで、とりあえず微視的な Ω と巨視的な V が結び付けられたので、いったん統計力学のことを忘れて、V と熱力学的エントロピー S との関係を、熱力学の枠内で追求すればよい。

今回、等温変化を選んだのは、エントロピー変化に直接関与する熱量 $d'Q$ の大きさを、外への巨視的な仕事 pdV として間接的に見ることができるからである。すなわち、熱力学的エントロピーの定義 $dS = d'Q/T$ と、熱力学第 1 法則（今は内部エネルギー $dU = 0$）から、

$$TdS - pdV = 0$$

また、理想気体の状態方程式から

$$pV = NkT$$

ここで k は Boltzmann 定数であるが、(2) 式との関連はこれから調べるのであって、今は単に「理想気体分子 1 個あたりの pV/T」という比例定数でしかない。

この 2 つの等式から p を消去すると、欲しかった V と S の関係が得られ、

$$dS = Nk\frac{1}{V}dV$$

となる。体積 V_0 から V まで等温膨張させたならば、そのエントロピー変化 ΔS は（上の式を積分して）

$$\Delta S = Nk\int_{V_0}^{V}\frac{1}{V}dV = Nk\ln\frac{V}{V_0} = k\ln\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^N\right]$$

である。

この結果に (3) を反映させせることにより、2 つのエントロピーが最も単純な形で結び付けられる。

$$\Delta S = k\ln\frac{\Omega}{\Omega_0}$$

熱力学的エントロピーは、その差 ΔS だけを問題としていたが、統計学的エントロピーには下限を設定することができる。微視的状態数がたった 1 通りしかない場合を考えれば、それよりも状態数が下回ることはないので、ここを「エントロピー・ゼロ」とすればよい。すなわち $\Omega = 1$ のとき $S = 0$ であるから、これを Ω_0 に採用すれば、

$$S = k\ln\Omega$$

となり、(2) が再現される。こうして (1)(2) の両エントロピーが結びつくことになり、状態方程式の比例定数でしかなかった Boltzmann 定数は、統計力学的エントロピーの定義式にそのまま登場することが分かる。