

エントロピーの示量性

白井光雲

August 28, 2022

1 混合エントロピー

熱力学では状態量を示量性変数と示強性変数に分けることが普通に行われる。筆者も「現代の熱力学」でそうしている。その分類は自然であり、熱力学の理解の上で有用である。しかしそれは熱力学の体系の中でどのような役割をするだろうか？これはそれほど自明な問題ではない。「現代の熱力学」では、第一法則は

$$\Delta U = \sum_j P_j \cdot dX_j \quad (1)$$

と書かれるが、エネルギーを示量性変数 X_j と示強性変数 P_j とに分けることにより、エネルギー表現に統一した見方、見通しがつくからと書いている。示量性変数とは加法性の成り立つ変数のことである。それぞれ示量性変数 X_1 と X_2 とを持つ2つの系を足すと、その合成系の対応する X は $X = X_1 + X_2$ となる。体積、エネルギーはその例である。我々はこれを当然のことと考える。

エントロピーは普通の意味では示強性変数である。それぞれ S_1 と S_2 を持つ2つの系を併せた合成系のエントロピーはそれらの和 $S = S_1 + S_2$ である。しかし混合問題ではそうならない。同じ体積 V で同種類の気体が壁で仕切られた箱に入れられている。その仕切りを外すと、全エントロピーは変わらない。部分の和である。しかし異なる A と B 二種類の気体の場合は、部分を足したものにならない。知られているように混合エントロピー S_{mix} といわれる余分のエントロピーが加わる。 A と B が N モル詰められておれば

$$S_{\text{mix}} = 2NR \ln 2. \quad (2)$$

である。これをどう説明するか？示量性は同じ物質の間だけ成立するものと理解するかもしれない。それは多分正しいだろうが、しかし何が同じかという曖昧さがでる。 A と B 二種類の金属からなる二元固溶体では混合エントロピーがある。しかし A と B それぞれの金属を細かく砕き、それをすり合わせただけのものは混合エントロピーはない [1]。 S_{mix} があるかどうかの線引きはどうやってつけるのだろうか？

ファウラー・グッゲンハイムが指摘するが [Fowler-Guggenheim]、混合の問題はある程度解釈の問題である。混合の問題も、 A と B それぞれを別々に考えると、別の解釈ができる。それぞれは体積 V から $2V$ へ膨張している。それぞれの気体のエントロピー増加は $\Delta S_A = \Delta S_B = NR \ln 2$ なので、全エントロピーは二つの和となり、今度は加法則が成り立つ。ただ、今度は体積は $2V$ のままである。つまり体積は示強性変数のように振る舞う。一方、全圧力は分圧の和として表せるので、圧力は示量性変数として振る舞う。[Garndy] にはこのような興味深い例と共に、示量性・示強性の問題が議論されている。

2 示量性変量

本書の第一章で述べたように、熱力学的系というものは他の系との相関がない、独立性があることが必要である。極端な例であるが、2分子を考えよう。二つの分子それぞれが独立してあるときのエネルギーを E_1 , E_2 とする。二つの分子が近づいてお互いの間に相互作用 V_{12} が出てきたとき、全エネルギー E_{tot} は

$$E_{\text{tot}} = E_1 + E_2 + V_{12} \quad (3)$$

となる。これから二つの分子に相互作用があると加法性が破られることが分かる。 V_{12} を二つの分子で半分ずつ分け合えば、 E_{tot} はそれぞれの分子エネルギーの和とみなすことはできる。しかし分子数 N を増やしていくと、 V_N のうちどこまでがどの分子に属するかを言うことはできなくなる。これは現代の固体物理学で多体問題と呼ばれるもので、相互作用のある N 粒子の系では全エネルギー E_{tot} だけがよく定義できるが、個々の粒子のエネルギー e_j というものは物理的に実体のないものと理解される。

それでも我々は 100g の鉄を 50g づつの鉄の和と考えて、エネルギーの示量性を言うことはできるし、それは疑いのない事実である。これは巨視的な分割、

$$E_N = E_N(e_1, \dots, e_{N/2}; e_{N/2+1}, \dots, e_N) \quad (4)$$

では、二つの部分に分かれている原子 i , j は巨視的長さだけ離れているので、お互いの相互作用 V_{ij} は無視できるからである。それで加法性

$$E_N = E_{N/2}(e_1, \dots, e_{N/2}) + E_{N/2}(e_{N/2+1}, \dots, e_N) \quad (5)$$

が出てくる。二つの部分の境界では i と j は隣同士で V_{ij} は無視できないが、そのような原子の数は表面積に比例し、系に含まれる粒子数は体積に比例するので、 N が十分大きいと境界、表面の寄与は無視できる。そのため、微視的理論では $N \rightarrow \infty$ とするいわゆる熱力学的極限が使われる。

熱力学的極限でのみ意味を持つ？ しかしこれは熱力学的極限でないと熱力学が成立しないといっているのではない。そういう方面の理論が困るというだけであり、表面効果を扱う熱力学はある。そこでは原子数に対するスケーリングを使わずに沢山の有用な結果を導き出している。表面への吸着現象は、体積 V と同時に表面積 S も状態量である。それでもギブスによる美しい理論がある。吸着現象をこれほどきれいに説明できるものはない。結晶成長における成長核、あるいは水が沸騰するときの気泡の問題などそれこそ熱力学があって初めて理論が作られたといってよい。

3 全エントロピー

エントロピーの問題に戻って、加法性の問題を考える。加法性は別の言葉で言えば、スケーリングがあるということである。それは (T, V, N) が定まった系があり、それを示量性変量だけ λ 倍したものは、

$$S(T, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(T, V, N) \quad (6)$$

となることを言う。Jaynes[4]によると、クラウジウスによるエントロピーとの矛盾をスケーリングによって解決したのはパウリらしい。パウリは S が示量性変量であると

きスケーリング (6) が成り立つことを示した。しかし S がなぜ示量性であるかは述べていない。他の著者も同じでそれを自明と扱っている。しかしやはり Jaynes[4] によるとギブスは違う。ギブスはエントロピーの加法性を注意深く考察している。そして多くの場合良い近似で成り立つが、表面の効果を入れると違うということを正しく指摘している。そうだからこそ表面現象における美しい理論を構築することができたのだろう。ギブスの形式的な数学を追うだけでなく、注意深い観察力が後世の我々よりはるかに勝っていることを示すものである。ギブスは言う。エントロピーに対しても結局のところ全エントロピーだけが意味を持つ。

今日では、部分系に相互作用があると、全体のエントロピーは常に部分系のエントロピーの和より小さくなるという劣加法性がある。相互作用が取り得る状態の数を制限するということだろうが、筆者にはこのあたりのことを説明する資格がない。読者には適当な文献¹を参照して頂くというより他はない。

長距離力がある系では分割するとそれぞれの系の和が全体とはならない。クーロン力は本来は長距離力であるが、遮蔽効果によって短距離力となる。従ってプラズマを考えるとときは加法性が成り立っていると考えて良いが、重力の場合は遮蔽されない。示量性変量というものが成り立たない。実質的にそれが問題になるのは宇宙物理のスケールに於いてだろう。極端な例ではブラックホールでは、 S はブラックホールの面積 A に比例するという [3]。なぜかということは筆者には説明できないが、ともかくもそうらしい。そうすると一つのブラックホールではそれを部分に分解することは意味がない。

結局のところ示量性とか示強性の違いは便宜上（しかし多くの場合正確）のもので、それが明確でないといって熱力学は成り立たないというほどの致命傷にはならない。 $P \cdot dX$ の分解は自由である。 $Q \cdot dY$ に変数変換して、加算性を Q に持たせるか Y に持たせるか変えることができる。

References

- [1] E. D. Eastman and R. T. Milner, J. Chem. Phys. **1**, 444 (1933).
- [2] W. T. Grandy, Jr., *Entropy and the Time Evolution of Macroscopic Systems*, (Oxford, Oxford, 2013).
- [3] J. D. Bekenstein, Phys. Today **33**, (1), 24 (1980).
- [4] E. T. Jaynes, in *Maximum Entropy and Bayesian Methods*, edited by C. R. Smith, G. J. Erickson, and P. O. Neudorfer (Kluwer, Dordrecht, 1992), pp. 1–22.
- [5] C. Tsallis, F. Baldovin, and R. Cerbino, *Introduction to Nonextensive Statistical Mechanics and Thermodynamics*, in Proceedings of the 1953–2003 Jubilee “Enrico Fermi” International Summer School of Physics, *The Physics of Complex Systems: New Advances and Perspectives* (2003).
- [6] C. Tsallis and L. J. L. Cirto, *Black hole thermodynamical entropy*, Eur. Phys. J. C, **73** 2487 (2013).

¹たとえば荒木不二洋「統計物理の数理」岩波, (2004)

- [7] D. H. E. Gross, in *Dynamics and Thermodynamics of Systems with Long Range Interactions*, ed. T. Dauxois, S. Ruffo, E. Arimond, and M. Wilkens, (Springer, Heidelberg, 2002), pp. 21–45.

<https://www.m-therm.info> 「議論の広場」