

熱力学の新しい展開

New Developments in Thermodynamics

Elias P. Gyftopoulos · Gian Paolo Beretta (抄訳) 伊藤 猛宏

Takehiro ITO

●九州大学工学部
(〒812 福岡市東区箱崎6-10-1)

Elias P. Gyftopoulos

- 1927年6月アテネ(ギリシャ)生まれ
- 1958年MITでDr. Science取得, 1955年以来同学において教授を取る。現職同学教授。American Nuclear Society, American Academy of Arts and Sciences, Academy of AthensおよびASMEの各 fellow, United States National Academy of Engineering 会員
- Department of Nuclear Engineering, Massachusetts Institute of Technology (77 Massachusetts Ave., Cambridge, MA, U.S.A.)



Gian Paolo Beretta

- 1956年1月ミラノ(イタリア)生まれ
- 1981年MITでDr. Science取得, 1981年から1986年の間同学機械工学科助教授, 1987年現在 Università di Brescia 准教授
- Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Università di Brescia (via Branze, 25127 Brescia, Italy)

1. 歴史的背景

熱力学の理解を妨げてきた原因の一つは、熱、温度および平衡との関連づけである。すなわち、熱力学は平衡状態の性質 (property) の温度依存性に関する物理学である、という認識である。しかし、熱力学の意味と系の動的挙動 (time evolution) に対する法則からして、このように限定的な定義は幻惑的であった。

もう一つの原因は、エントロピーと統計力学の結びつきである。熱力学と力学は独立に発展し、ともに成功を収めてきているが、独立に発展してきたことにも問題が潜んでいた。両者は系とその性質との関連を扱い、エネルギーを物理現象の理解を統一させる性質として認識している。しかし、力学によればエネルギーのすべてを機械的仕事に転換できるが、熱力学ではそれができない。後者では、エネルギーはエントロピーと結びついていて、取り出し得る仕事はエネルギーより小さい。ここから、エントロピーとはなにか、という

疑問が生まれた。

これに対する通常の解答は次のようなものである。すなわち、エントロピーは物質自身の性質ではなく、物質の系に関係し、しかも大きな系にのみ適用される概念である。しかし、我々は、大きな系を詳細に解析する手段を持たない。この二つの理由から統計の論理を持ち出して、無知を反映している主観的な確率分布を導入し、エントロピーを無知の程度の尺度と定義するのである。この統計力学は平衡状態の性質を正しく記述し、相互安定平衡状態にある二つの系の間の温度の等値性など多くの結果を導くことができる。しかし、多くの非統計的な経験に照らすと、エントロピーのこのような理解は、熱力学に多くの課題を残す。

熱力学的現象の動的挙動に対する関心と、エントロピーを観測者の性質としてではなく、系の性質として確立しようとする意欲から、この20年の間に熱力学の新しい概念が発展してきた。

2. 一般熱力学

熱力学を、外力と内部力に基づく系の構成要素 (constituents) の運動の研究と定義する。これは力学のそれと同じであるが、熱力学は力学より広範囲の現象を扱う。すなわち、熱力学は正のエントロピーを持つ現象を、力学はゼロ・エントロピーの現象を記述する。

2・1 運動学的熱力学 運動学的熱力学では次の3項目で系を定義する。構成要素の種類と量、構成要素以外からそれに直接作用する外力を特徴づけるパラメータ、および分子間力のような内部的な力である。体積 V はパラメータの一つで

ある。

系が r 種の構成要素を含む時、それを r 成分のベクトル \mathbf{n} で表し、 s 個のパラメータが関係する時、それを s 成分のベクトル β で表す。系の状態を完全に特徴づけるには (\mathbf{n}, β) の他にすべての性質の値が必要である。 (\mathbf{n}, β) および一組の完全で独立な性質による系の完全な特定化を状態 (state) と呼ぶ。

2.2 状態, 状態変化およびエネルギー 系の状態は内部力により自発的に変化したり、他の系との相互作用によって変化する。自発的な変化しか許されない系は孤立しているという。

運動方程式は孤立系の時間的変化を記述する。古典力学のニュートンの方程式、量子力学のシュレディンガーの方程式がそれである。いずれも任意の系の動的挙動を完全には記述できないので、完全な方程式の発見が課題になる。

さまざまな運動方程式がすでに発見されている。これらは完全な方程式を発見するための指針であるばかりではなく、多くの実用問題を解析するための手段でもある。そのうちで最も一般的なものは、第一および第二法則である。

エネルギーは物理現象の基本概念である。第一法則によれば、系のいかなる二つの状態も機械仕事過程 (2章5節参照) の終端状態である。また、エネルギーは可加算的性質であるから、結合系のエネルギーは副系のその和である。さらに、自発的変化ではエネルギーは不変であり、動的挙動が一般運動方程式によることなく決まることを意味する。

状態を動的挙動により分類してみる。非定常状態は、他の系との相互作用の下で変化する状態であり、定常状態は相互作用にもかかわらず不変な状態である。非平衡状態は自発的変化をする状態である。また、平衡状態は自発的変化をしない状態である。不安定平衡状態は平衡状態の一種であるが、周囲に無限小の一時的効果しか残さない相互作用により、別の状態に移るような状態である。安定平衡状態は、周囲に正味の効果を残す相互作用によってしか変化しない状態である。

孤立した安定平衡状態にない系からは、仕事を取り出せるが、安定平衡状態の系ではこれは不可能である (第二種永久機関実現不可能の原理)。

2.3 一般有効エネルギーとエントロピー

第二法則を、「与えられた (E, \mathbf{n}, β) に対して、安定平衡状態がただ一つ存在する」と定義する。一方力学では、与えられた (\mathbf{n}, β) に対して基底エネルギー状態 (ground state) のみが安定平衡状態である。これとは対照的に、第二法則は、任意のエネルギーにおける安定平衡状態の存在、すなわちより広範囲の状態の存在を主張する。

安定平衡状態の存在と第一および第二法則は、系および参照系 R からなる結合系から取り出し得る最大の機械的效果に対して、制限を課することになる。この効果は性質であり、それを一般有効エネルギー Ω^R と定義する。

系 A は状態 A_1 において、エネルギー E_1 と参照系 R に対する一般有効エネルギー Ω_1^R を持つが、この二つからエントロピー S_1 を定義することができる。すなわち、エネルギー E_0 を持つ参照状態 A_0 、および A_0 における一般有効エネルギー Ω_0^R により、エントロピーを次のように定義する。

$$S_1 = S_0 + \{ (E_1 - E_0) - (\Omega_1^R - \Omega_0^R) \} / C_R$$

C_R は R のみによる正定数である。また、エントロピーは R に依存しない性質であり、 R は補助的に使われるに過ぎない。

エントロピーのこの新しい定義は熱や温度の概念を含まず、大きな系に限定されないし、平衡状態でなくても定義され、統計的性格を持たない。また、エントロピーは可加算的な性質ではあるが、不可逆的な自発的過程や機械仕事過程では増加する (エントロピー非減少の原理)。すなわち、動的挙動が一般運動方程式によらずに導かれる。

2.4 安定平衡状態 (E, \mathbf{n}, β) の孤立系に許される状態は無限に多い。このうちの大部分は非平衡状態であり、いくつかは平衡状態であり、ただ一つが安定平衡状態である。安定平衡状態の系の性質は (E, \mathbf{n}, β) により一義的に定まる (安定平衡状態の原理 (state principle))。

安定平衡状態の系のエントロピーは、基本方程式 $S = f(E, \mathbf{n}, \beta)$ を満足する (図1)。エネルギーはエントロピーに対して凸である。また、

安定平衡状態のエントロピーは、 (E, n, β) におけるいかなる状態のそれよりも大きい (最大エントロピーの原理)。

2.5 仕事, 熱および他の相互作用 相互作用により, たとえば (S, n, β) が不変でエネルギーが交換 (exchange) される, かくして, 交換は相互作用する系の状態を変化させ, たとえばエントロピー変化と, エントロピー流入の差が不可逆過程によるエントロピーの生成となる, 相互作用と交換を表1のように分類する。

エントロピーと構成要素の交換を伴わないエネルギー交換が機械仕事過程である, この際流入するエネルギーを仕事 W^- と呼ぶ, また, 安定平衡状態にある系の間で, 構成要素の交換を伴わないエネルギーとエントロピーの交換があり, 交換されるエネルギーとエントロピーの比が温度に等しければ, これを熱相互作用, 流入するエネルギーを熱 Q^- と呼ぶ。

2.6 エネルギー対エントロピー図 一定の (n, V) に対してエネルギー対エントロピー図を描くと, 安定平衡状態とそうでない状態を含む領域となる (図1の斜線の部分), ほとんどの状態は領域の内部と $S_g=0$ 上に存在し, 各点は与えられた (n, V) とその点の (E, S) を持つが, 他の性質の値は一般的には異なる。

凸な曲線上では, 第二法則が主張する安定平衡状態にあり, (n, V) とエネルギーかエントロピーのいずれかにより, 性質が一意的に定まる, また, $S_g=0$ は力学的状態であり, それ以外は非力学的状態である, したがって, 力学は熱力学の特別の場合, ゼロ・エントロピーの物理学と見な

される。

E_g は (n, V) に対して可能な最低エネルギーであり, エントロピーと温度がゼロの状態に対応する, 量子物理学によれば, すべての最低エネルギー状態は同じ温度ゼロを持つ, 量子物理学のこの結論は, 第一, 第二法則からは導かれませんが, 熱力学にはもう一つの基本的仮説が用意されている, それが熱力学の第三法則であり, どのような (n, β) に対しても温度がゼロであるような安定平衡状態が存在する, のである。

各安定平衡状態においては, 与えられたエントロピーに対してエネルギーは最低値を, 与えられたエネルギーに対してエントロピーは最大値をとる, 曲線上の各点の温度 T は $(\partial E / \partial S)_{n, V}$ で与えられるが, 安定平衡状態にない系では温度は定義できない。

3. 力学の熱力学への融合

第二法則は, 平衡状態や安定平衡状態がなぜ存在するか, と問いかける, 最も受け入れられている解答は統計力学であり, いろいろな統計分布によって成功を取ってきた, しかし, 統計力学の基礎概念は健全なものではなく, 伝統的物理想念の礎石である状態の概念を棄てることを要請している, その弱点が, 健全な非平衡状態の統一理論の発展を妨げてきたのである。

熱力学と力学の間げきを埋める努力の中では, 平衡の安定性の概念が中心的役割を占めるという認識が, 過去 30 年の間における基本概念上の最も大きな前進の一つである, それはエントロピー-不可逆性-非平衡にまつわるジレンマを解消する鍵をもたらした。

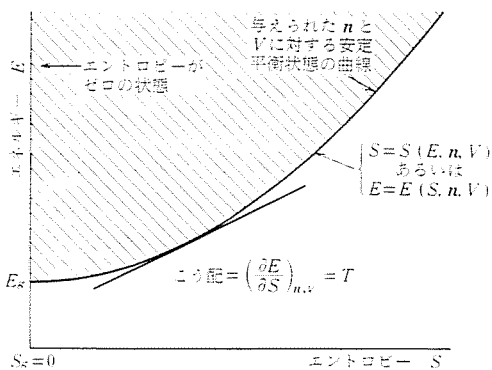


図1 エネルギー対エントロピー図

表1 相互作用と交換

交 換	相 互 作 用			
	仕事	熱	バルク流(注1)	拡 散
エネルギー	W^-	Q^-	$(h + \xi^2/2 + gz)n^-$	E^-
エントロピー	0	Q^-/T	sn^-	$(E^- - \mu n^-)/T$
構成要素	0	0	n^-	n^-

(注1) 比エンタルピー h と比エントロピー s は安定平衡状態の値, ξ は並進速度, z は重心の基準面からの高さ, n^- は $n^- > 0$ のとき系への流入。

最初にあげた疑問に対する解答は、量子物理学の再構成によって与えられるが、それは本質的に量子力学的思想を要求する。古典的な力学と著者が一般熱力学と呼ぶ新しい量子物理学の間の、基本概念とその数学的表現の比較を表2に示す。第一欄の一連の概念はすべての物理学のパラダイムに共通であるが、相違は数学的表現とこれらの概念の関連に現れる。

古典力学と一般熱力学の間の最大の相違は、オブザーバブルの測定結果の確率密度に現れ、前者では位相空間におけるデルタ関数であるが、後者

においては線形演算子である。この演算子は通常の量子力学では力学状態に対応するのに対して、一般熱力学ではより広い非力学的状態に対応する。このようにして、従来の量子力学を取り込むことができ、かつ、平衡状態の熱力学に関連した統計力学の数学的形式を取り込めるが、わずらわしい統計的解釈を排除することができる。

もちろん、量子力学が導入した革新的な概念の一つは、いかなる状態に対しても非決定性 (indeterminacy) が存在し、測定結果には不可避的な分散が伴うことである。通常はハイゼンベルグの

表2 古典力学と一般熱力学の比較

概念	言葉と数式による記述	
	古典力学	一般熱力学
系	内部力と外力を受ける構成要素 (種類と量)	
	位相空間 Ω における領域	ヒルベルト空間 \mathcal{H} と \mathcal{H} 上の自己随伴演算子による ϕ (\mathcal{H})
運動学	任意の時刻における瞬間写真	
前進備性	系を研究するために均質な集団を作る再現性のある方法	
性質	系の属性。任意の時刻における測定により定量的に評価されるものでなければならない。測定の結果は他の系や別の時刻にはよらない。	
オブザーバブル	特定の性質	
	Ω 上の関数 $f(q, p)$	ϕ (\mathcal{H}) 上の線型汎関数 $a(\cdot) = Tr(A \cdot)$ $A = \text{エルミート演算子}$
測定行為	均質な集団の要素に対する再現可能な測定と操作。結果は特定のオブザーバブルに伴う数値。	
オブザーバブルの測定結果の確率密度	均質な集団に対する測定結果の出現頻度	
	Ω 上の点: $\rho = \delta(q - p_0) \times \delta(q - p_0)$	ϕ (\mathcal{H}) 上の演算子 ρ : $\rho \geq 0; Tr\rho = 1;$ $\rho^2 = \rho$ か $\rho^2 \neq \rho$
オブザーバブルの値	均質な集団のオブザーバブルの測定値の算術平均	
	$f(q_0, p_0) = \int \rho f dq dp$	$a(\rho) = Tr A \rho$
状態	系および互いに独立な性質を指定する同時値	
力学	性質の因果律的時間発展	
系の運動方程式	$q_i = \{q_i, H\}$ $p_i = \{p_i, H\}$ $H = \text{ハミルトン関数}$ (,) ポアソンの括弧	確立されていない 判定条件: 熱力学の二つの法則 $\rho^2 = \rho$ ならば $\dot{\rho} = i[\rho H - H\rho] / \hbar$ $H = \text{ハミルトンの演算子}$

不確定性と呼ばれるこの非決定性は、量子力学の中に埋め込まれているので、状態領域の拡張により除去されるようなことは起こらない。非力学的な状態に対しては、第二水準の非決定性が追加され、この非決定性の尺度が一般熱力学のエントロピーであり、ハイゼンベルグの非決定性と同様に不可避的である。

このような拡張は、統一理論を完成させるために問われる多くの疑問を解決する十分な余地を保証する。これらの疑問のうちの第一は、統計的・現象論的な議論によることなく、第二法則を新理論に含ませることができるか、ということである。安定平衡状態はただ一つ存在するという第二法則の要請を新しい運動学に付加すれば、安定平衡状態を表現する状態演算子を決定することができる。

第二の疑問は、非力学状態の動的挙動である。このような状態は量子力学の枠組を越えるものであり、量子力学の運動方程式からこれを導くことは期待できない。

4. む す び

過去 20 年間熱力学を教えてみて、もっと明瞭

で一貫性のある熱力学の記述形式の必要を感じ続けてきた。通常、最初熱は仕事と同じ地位が与えられ、かつそれと比較される。ついで熱は第一法則の重要な要素となり、最後にはエントロピーを定義する主要な要素となり、エントロピーは力学概念だけでは理解できないことを認めさせられる。これでは学生は途方に暮れてしまうのである。

量子的思考との結びつきが、最も興味深い新しい熱力学の展開である。なぜならそれは非平衡状態の力学を支配する一般法則の必要性、すなわち、安定平衡状態へと向かう内部的力学の自然的傾向を記述する完全な運動方程式の確立という問題を提起するからである。

(訳注) 最近著者は、*Thermodynamics: Foundations and Applications*, Macmillan, New York, 1991 を公にした。本稿はその紹介を兼ねた熱力学の新しい展開に関する解説を約 1/6 に抄訳したものである。主査の小竹 進教授に貴重なご示唆をいただき、3 章については九州大学 西村 久教授 (物理学) にご教示賜った。なお引用文献は省略した。

(原稿受付 1992 年 11 月 10 日)