福島県立医科大学 学術機関リポジトリ

FUKUSHIMA MEDICAL UNIVERSITY

Title	変化の方向を教えてくれるエントロピー：そのやさしい解説
Author(s)	大波, 哲雄
Citation	福島県立医科大学総合科学教育研究センター紀要. 13: 9-11
Issue Date	2024-11-29
URL	http://ir.fmu.ac.jp/dspace/handle/123456789/2480
Rights	
DOI	
Text Version	publisher

This document is downloaded at: 2024-12-22T04:59:33Z

Fukushima Medical University

変化の方向を教えてくれるエントロピー —そのやさしい解説—

大波　哲雄
福島県立医科大学名誉教授

物質の状態変化の方向をエントロピーの増加によって説明し、さらに身近な物の経時変化による老朽化や人体の代謝などについてエントロピーの観点から解説する。

1　はじめに

自然変化では新しいものが徐々に老朽化し、古ぼけた状態になる。しかし、古ぼけたものが新しい状態に戻ることはない。このように、自然変化では様々な物質が老朽化や古ぼけたものになる方向に変化する。これらは日常的に目にする光景であるが、その変化する根本的な理由はあまりよく知られていない。その根本的な理由をエントロピー増大の法則を用いてできる限り平易に解説する。

まず初め、第 2 章ではエントロピーという概念を、物質を構成する分子の状態に注目して解説し、第 3 章ではエントロピーが増大する具体例として電池、建物、人体、および宇宙を取り上げる。その際、エントロピー変化をできる限り平易に解説する。

本解説は、大学で一通り教養科目として自然科学を学んだが、必ずしも科学を専門としてない方々も対象にしている。

2　エントロピーのやさしい解説

エントロピー(記号： S) は、クラウジウスによって提唱された熱力学関数である。「外界とエネルギーや物質のやり取りがない系(孤立系) で物質の状態変化が起こると、エントロピーは増大する」。これはクラウジウスが提唱したエントロピーに関する広く知られた一面である。しかし、他の熱力学関数とは異なり、エントロピーの物理的な意味は不明であった[1]。その物理的な意味を解明したのがボルツマンで、彼は統計熱力学を理想気体に適用し、次のボルツマンの関係式(1) を導出した。

$$S = k \ln W \qquad (1)$$

k： ボルツマン定数

W： 微視的状態数

微視的状態数とは、系を構成する気体分子が取り得る状態の数である(図 1 参照)。ここで初めて、気体分子の取り得る状態数と気体全体のエントロピーが関連づけられたのである。その関連を具体的に見てみよう。

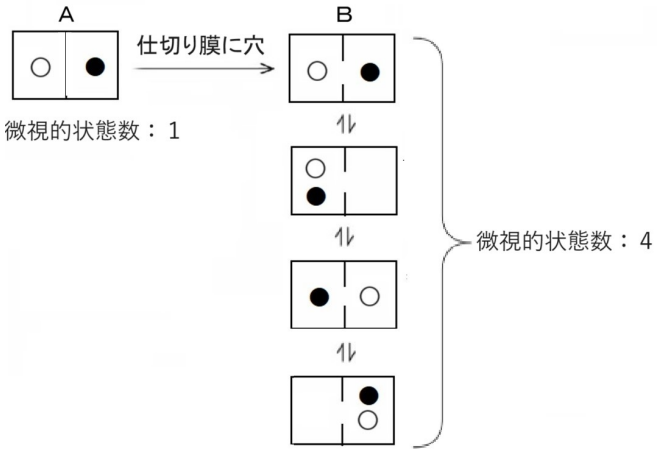

図 1:　A の状態から B の状態へ変化する際の気体の微視的状態数変化

図 1 において、矢印(→) の左側に示されている A の箱は中央で薄い膜で仕切られており、左右の空間には気体分子の白球と黒球がそれぞれ 1 個ずつ入っている。このような A の状態は 1 種類で、微視的状態数 W は 1 である。しかし、球が A の非常に薄い仕切り膜に何度か衝突し膜に穴が開くと、白球と黒球は穴を通じて自由に動けるようになる。その結果、図 1 の右側 B では取り得る微視的状態数は 4、すなわち $W = 4$ になり、式(2) に示すように右側 B と左側 A とのエントロピー差 ΔS は正の値となる[2]。

$$\Delta S = S_B - S_A = k \ln 4 - k \ln 1 = 1.91 \times 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}} \qquad (2)$$

[1] エントロピーの定義を微小変化量で表すと、つぎのようになる： $dS = dQ/dT$ （Q： 可逆過程において温度 T で吸収した熱量)

[2] クラウジウスが導入したエントロピーの定義（熱力学の第 2 法則) から導出されるエントロピー変化量も $1.91 \times 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}$ になる。

したがって、例えば 1 モルの窒素ガスと 1 モルの酸素ガスが混ざり合う自然変化では、エントロピーは増大することがわかる[3]。なお、窒素ガスと酸素ガスの混合気体を放置しても、それぞれの気体に分離することはない。これは一般的に知られている事実である。このように物質がより多くの微視的状態を取り得るようになることを「乱雑」になると言い、整然としたものが乱雑な状態になると、エントロピーは増大する。それゆえに、エントロピー増大は自然変化が起こる指標になる。

エントロピー増大の法則は熱力学の第二法則の一部であるが、その熱力学の第二法則によれば、熱エネルギーを仕事エネルギーに変換する際の最大効率を求めることが可能である。この過程では、エネルギーの変換と共にエントロピー増大が起こる。熱エネルギー以外のエネルギーは最終的に 100% 熱エネルギーに変えることができるが、逆に熱エネルギーのすべてを仕事エネルギーやその他の有用なエネルギーに変えることはできない(例えば、350℃の高熱源と 90℃の低熱源を使用する熱機関の場合、理論上の最大効率は 43%)。この不可逆性は熱力学の第二法則の教えるところであり、この過程でもエントロピー増大が起こる。このことから、熱エネルギーは他のすべてのエネルギーのなかで最も質の悪いエネルギーと言えるであろう。

次の章では、エントロピーが増大する身近な例を挙げてみる。

3　エントロピーの増大する実例

3.1　乾電池

アルカリ乾電池内では次の反応が起こる。

$$Zn + 2MnO_2 \rightarrow ZnO + Mn_2O_3 \qquad (3)$$

この反応にともなうエントロピー変化量 ΔS は式(4) のよう

$$\Delta S = S_{生成物} - S_{反応物} = 6.37\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}} \qquad (4)$$

に表せられる[4]。反応が進むとエントロピーは 25℃、1 気圧では 6.37 J K^{-1} mol^{-1} 増加するので、この反応は自発的に起こることがわかる。このとき発生するエネルギーを電気エネルギーとして取り出す装置が乾電池である。

乾電池は使用せずに長期間放置すると、僅かずつの放電により式(3) の反応が起こり、使い物にならなくなる。その際、発生する電気エネルギーはすべて熱となって発散されてしまう。この劣化した乾電池を長期間放置しても、元の新しい状態には戻らない。戻るには式(3) の反応が逆方向に進む必要がある。この逆方向の反応はエントロピーが減少する反応なので自然変化では起こらない。

3.2　木造家屋

木造家屋は経年劣化により、維持管理が行われないと最終的には破損し、ぼろぼろの状態に陥る。具体的には、木材は湿気や雨により長期間湿潤状態に晒されると、腐朽菌が繁殖し、最終的には家屋を支える構造材が腐朽する。同様に、釘や鉄板などの金属部分も酸素や水分と反応し、錆びて劣化する。また、塗料やプラスチックも日光、酸素、風雨の影響を受けて劣化する。これらの変化により、家屋は整然とした状態から乱雑な状態へと移行する。このようなエントロピーの増大は、廃屋の形成につながる。

しかし、廃屋になる前に適切なメンテナンスが行われれば、新しい状態を維持することが可能である。例えば、木材が腐食しエントロピーが増大し始めたら、その部分をエントロピーのより小さい新しいものに交換する。また、塗料の塗り直しやプラスチック部分の交換などにより新しい状態を維持し、家屋のエントロピーの増大を防ぐことができる。しかし、これらの修繕作業は人間の手によってなされるもので、自然変化ではない。

3.3　人体

成人は、エネルギーを得るため、また組織の新陳代謝を促進するために食物を摂取する。新陳代謝は、人体の組織が老化し、正常に機能しなくなるのを防ぐ生理現象であり、古い

[3] 1 モルスケールのエントロピー変化量を求めるには、分子に対して複雑な統計熱力学を適用する必要がある。しかし、本解説の目的はエントロピーを易しく説明することであるため、この部分は割愛する。

[4] 各化合物のエントロピーの値は「化学便覧. 基礎編 2（丸善出版）」や「理科年表（丸善出版）」などに記載されている。次の Web サイトでも閲覧できる：
https://www.drjez.com/uco/ChemTools/Standard%20Thermodynamic%20Values.pdf（最終アクセス日: 2024 年 10 月 26 日）

細胞やその他の組織を新しいものに置き換える。この生理現象において、摂取した食物の整然さが乱雑になり、同時に起こる新陳代謝を通じて細胞や組織のエントロピーの増大を防いでいる。このプロセスは、食物のエントロピーの増大と体内のエントロピーの減少という、互いに反対のエントロピー変化を引き起こす。これにより、体内のエントロピーの増大が抑制され、組織の健康が維持される。このバランスの維持は、生命維持の重要な側面である。

3.4　宇宙

宇宙は、我々が知る限り最大の孤立系である。その宇宙の内部では、自然変化により乱雑さが増し、時間の経過とともにエントロピーは増大している。さらに、宇宙の膨張によっても乱雑さが増し[5]、この分のエントロピーの増大も宇宙全体のエントロピーの増大に寄与している。エントロピーの増大は宇宙の進化そのものとみることができよう。

4　まとめ

孤立系で平衡状態にない場合の自然変化では、秩序ある状態から秩序がない状態へと変化し、その結果エントロピーは増大する。このエントロピーの増大は、時間の経過とともに平衡状態に達するまで続く。これがエントロピー増大の法則で、我々の住む宇宙の基本原則である。

[5] 膨張によるエントロピーの増大は図 1 において、黒球がない場合を考えればわかる。すなわち、矢印の右側において白球は左寄りにあるか右寄よりにあるかの 2 とおりであり、微視的状態数は 2 となる。そのときのエントロピー変化量は $\Delta S = S_B - S_A = k \ln 2 - k \ln 1 = 9.57 \times 10^{-24}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$ となり、増加していることがわかる。