

# 第3回 エントロピーと絶対温度

理学部 物理科学科 齊藤 国靖

2025年8月6日

## 1 熱的相互作用（再考）

固体の熱的相互作用（第2回）の計算を復習しよう。図1の様に、2つの物体  $A$  と  $A'$  が熱的相互作用をしており、両者を合わせた結合系  $A + A'$  は断熱壁で囲まれた孤立系であるとする。  $A$  と  $A'$  のエネルギーをそれぞれ  $E$  と  $E'$  とすると、  $A + A'$  の全エネルギー

$$E_{\text{tot}} = E + E' \quad (1)$$

は保存する（変化しない）。そこで、全エネルギーが  $E_{\text{tot}}$  である様な  $A + A'$  の微視的状態の数を  $W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})$  とする。以前注意したように、これは全エネルギーを  $E_{\text{tot}}$  に指定しただけで、  $A$  と  $A'$  のエネルギー  $E$  と  $E'$  を指定するものではない\*1。但し、  $E$  と  $E'$  は式(1)を満たさなければならない。次に、  $A$  のエネルギーが  $E$  であるときの  $A$  の微視的状態の数を  $W(E)$  とする。このとき、式(1)より、  $A'$  のエネルギーは自動的に  $E' = E_{\text{tot}} - E$  となるので、  $A'$  の微視的状態の数を  $W'(E') = W'(E_{\text{tot}} - E)$  と書いておく。また、  $A$  のエネルギーが  $E$  であるときの  $A + A'$  の微視的状態の数は、単純に  $W(E)$  と  $W'(E')$  の積で与えられ、

$$W(E)W'(E') = W(E)W'(E_{\text{tot}} - E) \quad (2)$$

である。従って、  $A$  のエネルギーが  $E$  になる確率は、上式を  $W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})$  で割って、

$$P(E) = \frac{W(E)W'(E_{\text{tot}} - E)}{W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})} \quad (3)$$

となる。

---

\*1 例えば、  $A$  のエネルギーを  $E$  に指定したときの  $A + A'$  の微視的状態の数  $W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}, E)$  は  $W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})$  の部分集合である。一般に、エネルギーなどの巨視的なパラメーター  $x$  を指定したときの微視的状態の数  $W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}, x)$  は  $W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})$  の部分集合であり、系が  $x$  をとる確率は

$$P(x) = \frac{W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}, x)}{W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})}$$

で与えられる [1]。これは式(3)に相当するものである。

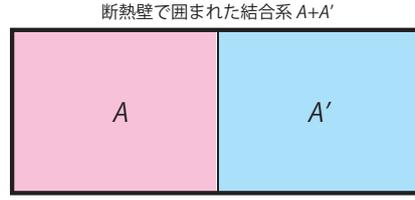


図 1

ところで, 結合系  $A + A'$  が熱平衡状態にあるときの  $A$  のエネルギーは式 (3) の確率  $P(E)$  を最大にする  $E$  である. そこで, 微視的状態の数はエネルギーの急激な増加関数であるという事実に注目しよう. 具体的には,  $A$  の微視的な自由度の数を  $f$  として,

微視的状態の数の概算 II

$$W(E) \propto E^f \quad (4)$$

が成り立つ\*2. 一方,  $A'$  の微視的な自由度の数を  $f'$  とすると, 式 (4) と同様に

$$W'(E_{\text{tot}} - E) \propto (E_{\text{tot}} - E)^{f'}$$

となり, これは  $E$  の急激な減少関数である. 従って, 式 (3) の右辺にある  $W(E)W'(E_{\text{tot}} - E)$  は  $E$  の急激な増加関数と減少関数の積であり, 図 2 の様に, ある  $E$  の値で鋭いピークをもつ. つまり, 式 (3) の  $P(E)$  はある  $E$  の値で唯一の極大値かつ最大値をもち, その様な  $E$  を求めるには  $P(E)$  の微分をゼロとすればよい. ここで,

$$\frac{dP(E)}{dE} = 0$$

であれば

$$\frac{d}{dE} \ln P(E) = \frac{1}{P(E)} \frac{dP(E)}{dE} = 0 \quad (5)$$

となるので,  $P(E)$  の対数の微分もゼロである\*3. よって, まずは式 (3) の対数をとって

$$\ln P(E) = \ln W(E) + \ln W'(E_{\text{tot}} - E) - \ln W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}) \quad (6)$$

とし, これを  $E$  で微分すると,

$$\frac{d}{dE} \ln P(E) = \frac{d}{dE} \ln W(E) + \frac{d}{dE} \ln W'(E_{\text{tot}} - E) \quad (7)$$

となる. 但し, 式 (6) の右辺にある  $\ln W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})$  は  $E$  に無関係なので, 微分してゼロとした. さらに, 式 (1) を用いて, 式 (7) の右辺の第 2 項を

$$\begin{aligned} \frac{d}{dE} \ln W'(E_{\text{tot}} - E) &= \frac{d(E_{\text{tot}} - E)}{dE} \frac{d}{dE'} \ln W'(E') \\ &= -\frac{d}{dE'} \ln W'(E') \end{aligned}$$

\*2 付録 A を参照. 微視的な自由度とは, 例えば, 物体を構成する原子・分子のもつ全自由度のことである. また, 微視的状態の数の概算 I (第 2 回)  $W(E) \sim e^f$  もあるので注意しよう.

\*3 ここで, 自然対数を  $\log x$  ではなく,  $\ln x$  と書くことにする.

と変形すれば、式 (7) は

$$\frac{d}{dE} \ln P(E) = \frac{d}{dE} \ln W(E) - \frac{d}{dE'} \ln W'(E') \quad (8)$$

となる。従って、式 (5) より、 $P(E)$  が最大であれば上式はゼロであり、**熱的相互作用の関係式**

$$\frac{d}{dE} \ln W(E) = \frac{d}{dE'} \ln W'(E') \quad (9)$$

が得られる (第 2 回も参照)。

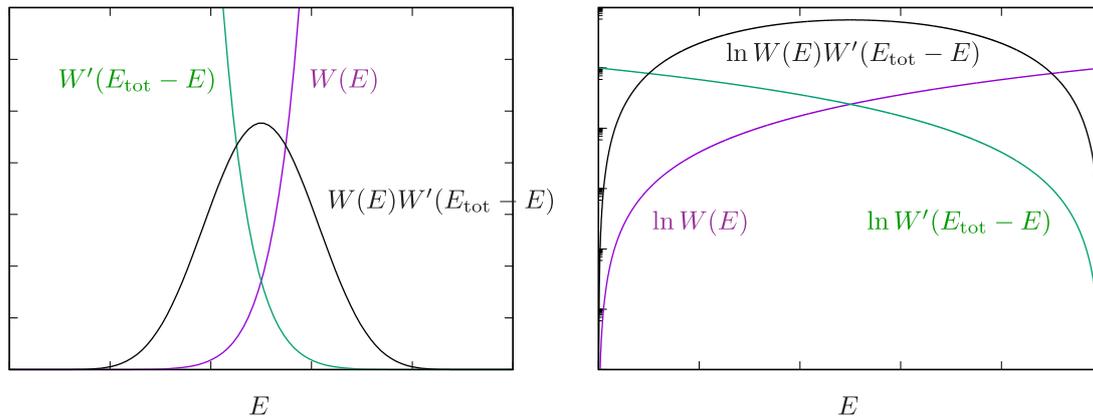


図 2:  $W(E)W'(E_{\text{tot}} - E) \propto E^f (E_{\text{tot}} - E)^{f'}$  のプロット。右は片対数プロット。

## 2 エントロピー

熱平衡状態における  $E$  の値は式 (9) を解けば求められる。また、式 (9) を用いて、熱力学で扱う巨視的なパラメーターの関係をすることもできる。そこで、微視的状态の数  $W(E)$  を使った

**ボルツマンの原理**

$$S \equiv k_B \ln W(E) \quad (10)$$

を導入しよう。式 (10) はボルツマンによって導入されたエントロピー  $S$  の定義であり、巨視的なパラメーターである  $S$  を微視的な量  $W(E)$  と結び付ける重要な関係式である\*4。また、式 (10) より、エントロピーの実体は微視的状态の数であることが解る。なお、**ボルツマン定数**

$$k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

は式 (10) の  $S$  が熱力学の諸法則と矛盾しない様に付けられた係数である。そこで、いま考えている結合系  $A + A'$  の巨視的なパラメーターに関するいくつかの関係式を式 (10) から導き出そう。

\*4 ミクロ (微視的) とマクロ (巨視的) をつなぐという表現は、まさに式 (10) による。

まず、 $A$  のエネルギーが  $E$  であるときの  $A + A'$  の微視的状态の数は式 (2) で与えられるので、式 (10) の定義を用いると、 $A + A'$  のエントロピーは

$$\begin{aligned} S_{\text{tot}} &= k_B \ln \{W(E)W'(E')\} \\ &= k_B \ln W(E) + k_B \ln W'(E') \end{aligned} \quad (11)$$

となる。一方、式 (10) の定義によると、 $A$  と  $A'$  のエントロピーはそれぞれ

$$S = k_B \ln W(E), \quad S' = k_B \ln W'(E')$$

であるから、式 (11) より、

**エントロピーの示量性**

$$S_{\text{tot}} = S + S' \quad (12)$$

が成り立つ。つまり、 $A + A'$  のエントロピーは  $A$  と  $A'$  のエントロピーの和であり、エントロピーは示量変数であることが解る。

式 (6) の両辺に  $k_B$  をかけて、式 (10) の定義を用いると

$$k_B \ln P(E) = S + S' - k_B \ln W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}) \quad (13)$$

となる。ここで、左辺の  $P(E)$  あるいは  $\ln P(E)$  は熱平衡状態において最大であり、右辺の  $k_B \ln W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})$  は  $E$  に依らない定数である。よって、式 (12) より、式 (13) の右辺にある結合系 (孤立系)  $A + A'$  のエントロピー  $S_{\text{tot}} = S + S'$  が熱平衡状態において最大となる。つまり、

**エントロピー最大の原理**

孤立系のエントロピーは熱平衡状態で最大となる

と言える。同じことであるが、式 (12) を用いると、式 (13) より

$$P(E) = \frac{e^{S_{\text{tot}}/k_B}}{W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})}$$

が得られる。従って、 $S_{\text{tot}}$  が最大のとき、確率  $P(E)$  も最大である。

次に、 $A$  と  $A'$  が結合系  $A + A'$  の熱平衡状態における  $E$  と  $E'$  とは異なるエネルギー  $E_0$  と  $E'_0$  をもっている場合を考えよう。このとき、 $A$  と  $A'$  を個別に見れば熱平衡状態にあるが、 $A + A'$  は熱平衡状態ではない\*5。従って、 $P(E_0)$  または  $\ln P(E_0)$  は最大値ではないため、

$$\ln P(E_0) < \ln P(E) \quad (14)$$

\*5 この様な  $A$  と  $A'$  の状態を局所平衡状態あるいは部分平衡状態という [2].

が成り立つ。一方、全エネルギー  $E_{\text{tot}}$  は不変なので、

$$E_{\text{tot}} = E_0 + E'_0 = E + E' \quad (15)$$

である。式 (14) に (6) を代入すると

$$\begin{aligned} \ln W(E_0) + \ln W'(E_{\text{tot}} - E_0) - \ln W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}) &< \ln W(E) + \ln W'(E_{\text{tot}} - E) - \ln W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}) \\ \therefore \ln W(E_0) + \ln W'(E'_0) &< \ln W(E) + \ln W'(E') \end{aligned}$$

となる。但し、式 (15) を用いた。上式の両辺に  $k_B$  をかけて、式 (10) の定義を用いると

$$S_0 + S'_0 < S + S' \quad (16)$$

となる。ここで、 $S_0$  と  $S'_0$  はそれぞれ  $A$  と  $A'$  のエントロピー

$$S_0 = k_B \ln W(E_0), \quad S'_0 = k_B \ln W'(E'_0)$$

である\*6。最初、 $A + A'$  は熱平衡状態ではないが、 $A$  と  $A'$  がそれぞれエネルギー（熱）をやり取りし、最終的には熱平衡状態に緩和するはずである。この間、 $A$  と  $A'$  のエントロピーはそれぞれ

$$dS \equiv S - S_0, \quad dS' \equiv S' - S'_0$$

だけ変化する。これらを式 (16) に代入すると

$$dS + dS' > 0$$

となる。つまり、 $A + A'$  が熱平衡状態に緩和した後、全エントロピーは増えることになる。この様に、 $A$  と  $A'$  の間でエネルギー（熱）がやり取りされる変化は不可逆過程であり、不可逆過程によって結合系（孤立系） $A + A'$  のエントロピーは増大し、最終的に熱平衡状態におけるエントロピーの最大値に達することが解る。つまり、

#### エントロピー増大の法則

孤立系のエントロピーは不可逆過程で増大し、熱平衡状態で最大となる。

さらに、 $A$  と  $A'$  のエネルギー変化をそれぞれ

$$dE \equiv E - E_0, \quad dE' \equiv E' - E'_0$$

とすると、 $A$  と  $A'$  の体積変化はないため、これらはそれぞれ  $A$  と  $A'$  に吸収された熱

$$\Delta Q = dE, \quad \Delta Q' = dE'$$

である\*7。よって、これらを式 (15) に代入すると

$$\Delta Q + \Delta Q' = 0$$

となる。つまり、 $\Delta Q = -\Delta Q'$  なので、 $A$  が吸収した熱  $\Delta Q > 0$  は  $A'$  が放出した熱  $\Delta Q' < 0$  であり、 $A$  が放出した熱  $\Delta Q < 0$  は  $A'$  が吸収した熱  $\Delta Q' > 0$  である。

\*6 この様に、局所平衡状態においてもエントロピーは式 (10) で定義されることに注意。

\*7 熱力学第 1 法則による。

### 3 絶対温度

式 (3) の確率  $P(E)$  はある  $E$  において唯一の極大値かつ最大値をもつ。図 3 は  $P(E)$  の対数を描いたもので、 $\ln P(E)$  は  $A$  のエネルギーが  $E$  のとき極大である様な上に凸の関数である\*<sup>8</sup>。もし  $A$  のエネルギーが  $E$  とは異なる値  $E_0$  であれば、 $E_0$  における  $\ln P(E)$  の接線の傾きはゼロではない。図 3 に示した通り、もし  $E_0 < E$  であれば

$$\frac{d}{dE} \ln P(E) > 0$$

であり、 $A + A'$  が熱平衡状態に向かうにつれて（つまり、 $\ln P(E)$  が最大値に向かうにつれて）、 $A$  のエネルギーは  $E_0$  から  $E$  に増加するであろう。すなわち、 $A$  は  $A'$  から熱を吸収することになる。また、上式に式 (8) を代入すれば

$$\frac{d}{dE} \ln W(E) > \frac{d}{dE'} \ln W'(E')$$

となり、両辺に  $k_B$  をかけて、式 (10) を使うと

$$\frac{dS}{dE} > \frac{dS'}{dE'} \quad (17)$$

が得られる。一方、 $E_0 > E$  であれば

$$\frac{d}{dE} \ln P(E) < 0$$

であり、 $\ln P(E)$  が最大値に向かうにつれて、 $A$  のエネルギーは  $E_0$  から  $E$  に減少するはずである（図 3）。つまり、 $A$  は  $A'$  に熱を放出することになる。ここでも式 (8), (10) を使うと、上式は

$$\frac{dS}{dE} < \frac{dS'}{dE'} \quad (18)$$

となる。そこで、以上の考察を下記の様にまとめておこう。

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dE} > \frac{dS'}{dE'} \text{ のとき, } A \text{ は } A' \text{ から熱を吸収し,} \\ \frac{dS}{dE} < \frac{dS'}{dE'} \text{ のとき, } A \text{ は } A' \text{ に熱を放出する.} \end{aligned}$$

\*<sup>8</sup> 実際、 $P(E)$  は極大値の近傍でガウス分布であることを示せる。付録 B を参照。

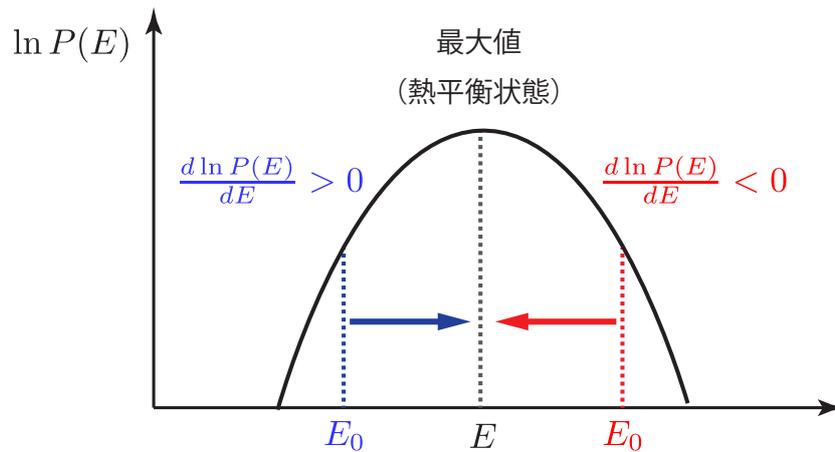


図3: A のエネルギー  $E$  の関数としての確率  $P(E)$  の対数.

ところで,  $A$  と  $A'$  の間の熱の吸収・放出を直観的に理解するには,  $A$  と  $A'$  の温度の大小関係を考えると解り易い. そこで,

**絶対温度の逆数**

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{dS}{dE} \quad (19)$$

を導入しよう. 式 (19) は絶対温度の定義であり, 上記の考察をうまく説明してくれる. まず, 式 (19) の定義を用いると, 式 (17) は

$$\frac{1}{T} > \frac{1}{T'}, \quad \therefore T < T'$$

となり,  $A$  の温度  $T$  が  $A'$  の温度  $T'$  よりも低いため,  $A$  は  $A'$  から熱を吸収する. 一方, 式 (18) は

$$\frac{1}{T} < \frac{1}{T'}, \quad \therefore T > T'$$

となり,  $A$  の方が  $A'$  より温度が高いため,  $A$  は  $A'$  に熱を放出することになる. また, 式 (10) のエントロピーを式 (19) に代入すると

**逆温度**

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T} = \frac{d}{dE} \ln W(E) \quad (20)$$

が得られる. 従って, 熱平衡状態で成立する熱的相互作用の関係式 (9) に上式を用いると

$$\beta = \beta', \quad \therefore T = T'$$

となり, 当然であるが  $A$  と  $A'$  の温度は等しいということになる.

次に、絶対温度の性質をいくつか説明しておこう。まず、式(4)より、 $W(E)$ は $E$ の急激な増加関数であるから、 $\ln W(E)$ も $E$ の増加関数であり、その傾きは常に正である。従って、

$$\beta = \frac{d}{dE} \ln W(E) > 0$$

であり、式(20)を用いると

$$\frac{1}{k_B T} > 0, \quad \therefore T > 0$$

となる。つまり、

絶対温度の性質 I

絶対温度は正である。

また、同じく式(4)より、 $W(E)$ は比例定数 $C$ を用いて

$$W(E) = CE^f$$

と書けるから、両辺の対数をとって

$$\ln W(E) = f \ln E + C' \quad (21)$$

となる。但し、 $C' \equiv \ln C$ も定数である。上式の両辺を $E$ で微分すれば

$$\frac{d}{dE} \ln W(E) = \frac{f}{E}$$

となるが、左辺に式(20)を代入すると

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{f}{E}, \quad \therefore k_B T = \frac{E}{f}$$

となる。つまり、

絶対温度の性質 II

$k_B T$ は系の1自由度当りの平均エネルギーに等しい。

さらに、結合系 $A+A'$ のエントロピーが熱平衡状態で最大となることから、 $A$ のエントロピーが

$$\frac{d^2 S}{dE^2} < 0 \quad (22)$$

を満たすことを証明できる\*<sup>9</sup>。上式の左辺に式(19)を代入すると

$$\begin{aligned} \frac{d^2 S}{dE^2} &= \frac{d}{dE} \left( \frac{1}{T} \right) \\ &= -\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dE} \end{aligned}$$

\*<sup>9</sup> 付録 C を参照。

となる。よって、式 (22) より、

$$-\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dE} < 0, \quad \therefore \frac{dT}{dE} > 0 \quad (23)$$

となる。つまり、

#### 絶対温度の性質 III

絶対温度はエネルギーの増加関数である。

最後に、 $A$  が吸収または放出した熱  $\Delta Q$  とエントロピー変化  $dS$  の関係を求めよう。 $A$  の体積は変化しないので、熱力学第1法則より、 $A$  のエネルギー変化は

$$dE = \Delta Q$$

である。熱を吸収・放出する前の  $A$  のエネルギーを  $E_0$  とすると、 $A$  のエネルギーは  $E = E_0 + dE$  に変化することになる。従って、 $A$  の微視的状态の数の対数は

$$\begin{aligned} \ln W(E_0 + dE) &= \ln W(E_0 + \Delta Q) \\ &\approx \ln W(E_0) + \left[ \frac{d}{dE} \ln W(E) \right]_{E=E_0} \Delta Q \end{aligned}$$

に変化する。但し、 $\Delta Q$  は微小量として近似した。逆温度の定義式 (20) を用いると、上式は

$$\ln W(E_0 + dE) \approx \ln W(E_0) + \frac{1}{k_B T_0} \Delta Q$$

となり、熱を吸収・放出する前の  $A$  の絶対温度  $T_0$  が導入される。左辺に  $E = E_0 + dE$  を用いて

$$k_B \ln W(E) - k_B \ln W(E_0) = \frac{\Delta Q}{T_0}$$

と変形すると、式 (10) より

$$dS = \frac{\Delta Q}{T_0}$$

となり、 $\Delta Q$  とエントロピー変化  $dS = S - S_0$  の関係式が得られる。

## 4 熱力学第3法則

これまでの結果を基に、絶対温度  $T$  がゼロの極限におけるエントロピーの振る舞いを考えよう。まず、式 (21) の両辺に  $k_B$  をかけて、式 (10) の定義を用いると

$$S = k_B f \ln E + C''$$

となる。但し、 $C'' \equiv k_B C'$  は定数である。もし考えている物質がマクロな系であれば、微視的な自由度の数  $f$  はアボガドロ定数と同程度の膨大な数なので、上式の右辺の  $f$  は  $C''$  に比べてはるかに大きい。従って、このときのエントロピーは概算で

$$S \sim k_B f \quad (24)$$

と見積もれる<sup>\*10</sup>。ここで、式 (24) やその元となる式 (4) は、系の温度がある程度高い**有限温度**における結果であることに注意しよう。もし系の温度が極めて低ければ、物質を構成するミクロな粒子は量子力学的な基底状態あるいはそれに近い状態に陥る。例えば、 $T = 0$  における微視的状态が唯一であれば、 $W(E) = 1$  であり、 $S = 0$  である [3]<sup>\*11</sup>。従って、極低温での微視的状态は有限温度の場合に比べて著しく制限され、その数はせいぜい微視的な自由度の数程度である [1, 4]。つまり、 $T \rightarrow 0$  の極低温ではせいぜい  $W(E) \sim f$  であり、このときのエントロピーは概算で

$$S \sim k_B \ln f \quad (25)$$

となる。非常に大きな数  $f$  に対しては

$$\ln f \ll f$$

が成り立ち、 $f$  がアボガドロ定数と同程度の膨大な数であることを考えると、式 (25) は (24) に比べて完全に無視できる程小さい。従って、通常物質では

**熱力学第 3 法則**

$$T \rightarrow 0 \text{ のとき } S \rightarrow 0$$

が成り立つと考えてよい。

## 5 状態密度とエントロピー

これまで、マクロな系のエネルギーが  $E$  であるような微視的状态の数として  $W(E)$  を用いてきたが、実際にエネルギーが丁度  $E$  である様な状態を維持するのは難しく、エネルギーの微小なゆらぎや、測定の誤差および精度の問題もあり、 $W(E)$  を決める  $E$  の値にある程度の幅を設けておく方が現実的である。そこで、 $W(E)$  の定義を改めて

エネルギーが  $E \sim E + \Delta E$  の間にある様な微視的状态の数

とする。エネルギーの幅  $\Delta E$  は巨視的なスケールでは十分小さいが、微視的なスケールでは十分大きいものとする。つまり、実験で測定できる精度では、系のエネルギーはおおよそ  $E$  とみなせるが、幅  $\Delta E$  の間にはまだ非常に多くの微視的状态が存在するものとする。さらに、

エネルギーが  $E$  以下である様な全ての微視的状态の数

を  $\Omega(E)$  として導入しよう。これにより、 $W(E)$  は  $\Omega(E)$  を用いて

$$\begin{aligned} W(E) &= \Omega(E + \Delta E) - \Omega(E) \\ &\approx \frac{d\Omega(E)}{dE} \Delta E \end{aligned} \quad (26)$$

<sup>\*10</sup> 微視的状态の数の概算 I (第 2 回)  $W(E) \sim e^f$  を式 (10) に代入しても得られる。

<sup>\*11</sup>  $T \rightarrow 0$  の系は**基底状態**であるが、基底状態が縮退していなければ、 $W(E) = 1$  であり、 $S = 0$  となる。

と表される。ここで、**状態密度**と呼ばれる量

$$\omega(E) \equiv \frac{d\Omega(E)}{dE}$$

を定義すると、 $\omega(E)$  はエネルギーの幅  $\Delta E$  に依らない、物質に固有の関数となる。状態密度を使うと、微視的状态の数は

$$W(E) = \omega(E)\Delta E$$

となり、式 (10) より、エントロピーは

$$S = k_B \ln \{\omega(E)\Delta E\} \quad (27)$$

で与えられる。ところで、このエントロピーはエネルギーの幅  $\Delta E$  を含んでいるが、 $\Delta E$  は上で説明した要件を満たせば任意に決められるので、 $S$  の値に恣意性が生じてしまう。しかし、式 (27) の  $S$  は  $\Delta E$  の大きさにほぼ無関係であることが以下の様に示される。

まず、 $\Delta E$  とは異なる幅  $\Delta E^*$  で微視的状态の数を求めると

$$W^*(E) = \omega(E)\Delta E^*$$

となるが、これを以下の様に変形しよう。

$$\begin{aligned} W^*(E) &= \omega(E)\Delta E \frac{\Delta E^*}{\Delta E} \\ &= W(E) \frac{\Delta E^*}{\Delta E} \end{aligned} \quad (28)$$

式 (10) の定義を用いると、幅  $\Delta E^*$  によるエントロピーは

$$S^* = k_B \ln W^*(E)$$

で与えられるが、式 (28) を代入すると

$$\begin{aligned} S^* &= k_B \ln \left\{ W(E) \frac{\Delta E^*}{\Delta E} \right\} \\ &= k_B \ln W(E) + k_B \ln \left( \frac{\Delta E^*}{\Delta E} \right) \\ &= S + k_B \ln \left( \frac{\Delta E^*}{\Delta E} \right) \end{aligned} \quad (29)$$

となる。ところで、式 (24) で示した通り、式 (29) の右辺の第 1 項は

$$S \sim k_B f \quad (30)$$

の程度である。一方、異なるエネルギー幅の比  $\Delta E^*/\Delta E$  は膨大な大きさにはなり得ないが、仮に大きく見積もって  $\Delta E^*/\Delta E \sim f$  の程度であるとすれば、式 (29) の右辺の第 2 項は

$$k_B \ln \left( \frac{\Delta E^*}{\Delta E} \right) \sim k_B \ln f \quad (31)$$

の程度である\*<sup>12</sup>。前節と同様、非常に大きな数  $f$  に対して

$$\ln f \ll f$$

であり、 $f$  がアボガドロ定数と同程度であることを考えると、式 (31) は (30) に比べて完全に無視できる程小さい。従って、式 (29) より、

$$S^* \approx S$$

であり、エントロピーはエネルギーの幅  $\Delta E$  の大きさに依存しない。

## 付録 A 微視的状態の数とエネルギーの関係

微視的状態の数  $W(E)$  が  $E$  の値にどの様に依存するか調べよう [1, 4]。まず、ミクロな粒子（物体を構成する原子・分子）がもつ全自由度の数を  $f$  としよう。例えば、 $N$  個の気体分子であれば、個々の分子の運動は  $x, y, z$  方向の 3 つの方向が可能なので、全自由度の数は  $f = 3N$  である。このとき、1 自由度当りの平均エネルギーを

$$\epsilon \equiv \frac{E}{f} \quad (32)$$

とする。また、1 自由度当りのエネルギーが  $\epsilon$  以下である様な状態の数を  $\varphi(\epsilon)$  とすると、 $\varphi(\epsilon)$  は  $\epsilon$  の増加と共に大きくなるはずだから、ここでは単純に

$$\varphi(\epsilon) \propto \epsilon \quad (33)$$

としておこう。ところで、エネルギーが  $E$  以下である様な微視的状態は、それぞれの自由度が  $\varphi(\epsilon)$  個ある状態のうちどれか一つをとる場合だから、その総数  $\Omega(E)$  は  $\varphi(\epsilon)$  を全ての自由度についてかけ合わせて

$$\Omega(E) = \{\varphi(\epsilon)\}^f$$

で与えられる。従って、これを式 (26) の右辺に代入すると

$$\frac{d\Omega(E)}{dE} \Delta E = f \{\varphi(\epsilon)\}^{f-1} \frac{d\varphi}{d\epsilon} \Delta E \quad (34)$$

となる。ここで、式 (32), (33) を用いると

$$\frac{d\varphi}{d\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dE} \frac{d\varphi}{d\epsilon} \propto \frac{1}{f}$$

であるから、式 (34) は

$$\begin{aligned} \frac{d\Omega(E)}{dE} \Delta E &\propto \{\varphi(\epsilon)\}^{f-1} \Delta E \\ &\propto \epsilon^{f-1} \\ &\propto E^{f-1} \\ &\approx E^f \end{aligned} \quad (35)$$

\*<sup>12</sup>  $\Delta E/\Delta E^* \sim f$  つまり  $\Delta E^*/\Delta E \sim f^{-1}$  の場合でも結論は同じである。

となる。但し、ここでも式 (32), (33) を用いた。また、全自由度の数  $f$  はミクロな粒子の総数と同じくアボガドロ定数と同程度の膨大な数なので、式 (35) の指数を  $f - 1 \approx f$  と近似した。よって、式 (35) を (26) の右辺に代入して

$$W(E) \propto E^f$$

となる。

## 付録 B 確率 $P(E)$ の関数形

結合系  $A + A'$  が熱平衡状態にあるとき、 $A$  と  $A'$  のエネルギーはそれぞれ  $E$  と  $E'$  であるとする。いま、 $A$  と  $A'$  のエネルギーが  $E$  と  $E'$  とは微小に異なり、

$$E_0 = E + \varepsilon, \quad E'_0 = E' - \varepsilon \quad (36)$$

で与えられるとする。但し、式 (1) より、

$$\begin{aligned} E_0 + E'_0 &= E + E' \\ &= E_{\text{tot}} \end{aligned}$$

であるから、結合系（孤立系）の全エネルギー  $E_{\text{tot}}$  は同じである。そこで、 $\varepsilon$  が微小であるとして、 $A$  と  $A'$  の微視的状态の数  $W(E_0)$  と  $W'(E'_0)$  の対数をそれぞれテイラー展開すると

$$\begin{aligned} \ln W(E_0) &= \ln W(E + \varepsilon) \\ &\approx \ln W(E) + \left[ \frac{d}{dE} \ln W(E) \right] \varepsilon + \frac{1}{2} \left[ \frac{d^2}{dE^2} \ln W(E) \right] \varepsilon^2, \end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} \ln W'(E'_0) &= \ln W'(E' - \varepsilon) \\ &\approx \ln W'(E') - \left[ \frac{d}{dE'} \ln W'(E') \right] \varepsilon + \frac{1}{2} \left[ \frac{d^2}{dE'^2} \ln W'(E') \right] \varepsilon^2 \end{aligned} \quad (38)$$

となる。式 (20) によると、上式の右辺の第 2 項の係数はそれぞれ  $A$  と  $A'$  の逆温度

$$\beta = \frac{d}{dE} \ln W(E), \quad \beta' = \frac{d}{dE'} \ln W'(E')$$

であり、これらは熱平衡状態において等しく、 $\beta = \beta'$  である。また、右辺の第 3 項の係数にボルツマン定数  $k_B$  を掛けると、式 (10) より

$$k_B \frac{d^2}{dE^2} \ln W(E) = \frac{d^2 S}{dE^2}, \quad k_B \frac{d^2}{dE'^2} \ln W'(E') = \frac{d^2 S'}{dE'^2}$$

であることが解る。付録 C で示す通り、これらはいずれも負であるから、正のパラメーター  $\lambda > 0$  と  $\lambda' > 0$  を導入し、

$$\frac{d^2}{dE^2} \ln W(E) \equiv -\lambda, \quad \frac{d^2}{dE'^2} \ln W'(E') \equiv -\lambda'$$

と定義する。従って、式 (37) と (38) の両辺の和を取ると

$$\ln W(E_0) + \ln W'(E'_0) = \ln W(E) + \ln W'(E') - \frac{1}{2}(\lambda + \lambda')\varepsilon^2$$

となり、さらに両辺から  $\ln W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})$  を引くと

$$\begin{aligned} \ln W(E_0) + \ln W'(E'_0) - \ln W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}) &= \ln W(E) + \ln W'(E') - \ln W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}) - \lambda_0\varepsilon^2 \\ \therefore \ln \frac{W(E_0)W'(E'_0)}{W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})} &= \ln \frac{W(E)W'(E')}{W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})} - \lambda_0\varepsilon^2 \end{aligned} \quad (39)$$

が得られる。但し、

$$\lambda_0 \equiv \frac{1}{2}(\lambda + \lambda') > 0$$

である。式 (3) を用いると、式 (39) は

$$\begin{aligned} \ln P(E_0) &= \ln P(E) - \lambda_0\varepsilon^2 \\ \therefore P(E + \varepsilon) &= P(E)e^{-\lambda_0\varepsilon^2} \end{aligned}$$

となる。つまり、確率  $P(E)$  は極大値の近傍でガウス分布に従う上に凸な関数であることが解る。

## 付録 C エントロピーの 2 階微分

式 (12) の孤立系のエントロピーを  $E$  と  $E'$  の関数として

$$S_{\text{tot}}(E, E') = S(E) + S'(E') \quad (40)$$

とする。付録 B と同様、 $A$  と  $A'$  のエネルギーが熱平衡状態での値  $E$  と  $E'$  とは微小に異なり、式 (36) の様に与えられているとしよう。このとき、 $\varepsilon$  が微小であるとして、式 (40) を展開すると

$$\begin{aligned} S_{\text{tot}}(E_0, E'_0) &= S(E_0) + S'(E'_0) \\ &= S(E + \varepsilon) + S'(E' - \varepsilon) \\ &\approx S(E) + \varepsilon \frac{dS}{dE} + \frac{\varepsilon^2}{2} \frac{d^2S}{dE^2} + S'(E') - \varepsilon \frac{dS'}{dE'} + \frac{\varepsilon^2}{2} \frac{d^2S'}{dE'^2} \\ &= S_{\text{tot}}(E, E') + \varepsilon \left( \frac{dS}{dE} - \frac{dS'}{dE'} \right) + \frac{\varepsilon^2}{2} \left( \frac{d^2S}{dE^2} + \frac{d^2S'}{dE'^2} \right) \end{aligned} \quad (41)$$

となる。ここで、式 (19) より、

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}, \quad \frac{1}{T'} = \frac{dS'}{dE'}$$

はそれぞれ  $A$  と  $A'$  の絶対温度の逆数であり、これらは熱平衡状態において等しく、 $1/T = 1/T'$  である。従って、式 (41) の右辺にある  $\varepsilon$  の 1 次の係数はゼロとなり、

$$S_{\text{tot}}(E_0, E'_0) \approx S_{\text{tot}}(E, E') + \frac{\varepsilon^2}{2} \left( \frac{d^2S}{dE^2} + \frac{d^2S'}{dE'^2} \right)$$

である。ところで、熱平衡状態における孤立系のエントロピー  $S_{\text{tot}}(E, E')$  が最大であるためには、上式の右辺にある  $\varepsilon$  の 2 次の係数が負でなければならない。これが常に成立するには

$$\frac{d^2 S}{dE^2} < 0, \quad \frac{d^2 S'}{dE'^2} < 0$$

であればよく、エントロピーのエネルギーに関する 2 階微分は負となる [2].

## 参考文献

- [1] ライフ. 統計物理. バークレー物理学コース. 丸善出版, 2022.
- [2] 長岡洋介. 統計力学. 岩波基礎物理シリーズ. 岩波書店, 2020.
- [3] W. グライナー, L. ナイゼ, H. シュテッカー. 熱力学・統計力学. 丸善出版, 2021.
- [4] ライフ. 統計熱物理学の基礎 (上). 吉岡書店, 2006.