

表計算ソフトによる熱エントロピーの理解促進ツールの開発

メタデータ	言語: ja 出版者: 国立研究開発法人 水産研究・教育機構 公開日: 2023-03-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 石田, 武志, 大原, 順一 メールアドレス: 所属: 水産研究・教育機構, 水産研究・教育機構
URL	https://doi.org/10.57348/00000003

表計算ソフトによる熱エントロピーの理解促進ツールの開発

石田武志^{1†}, 大原順一¹

Development of a spreadsheet-based tool to facilitate understanding of thermal entropy

Takeshi Ishida¹ and Junichi Ohara¹

Abstract : Learners of thermodynamics learn a basic thermodynamic state quantity “entropy” which is challenging to understand owing to multiple reasons. First, entropy is explained using multiple defining equations; intuitively understanding the meaning from the equations can be difficult. Second, entropy is often explained in terms of “clutter” and “disorder” of energy; however, the correspondence between these concepts and the defining equation is not obtained intuitively. Therefore, in this study, we considered a virtual lattice space in which gas molecules are arranged and developed a model that enables intuitive understanding and quantitative calculations using defining equations. Specifically, the model was implemented in spreadsheet software with 100 gas molecules in a virtual space of 100 lattices. The model showed that even such a simple model can define thermodynamic quantities and quantify the number of cases W in Boltzmann’s equation from the viewpoint of the arrangement of molecules in lattice space. This is a tool that can calculate and quantitatively examine all entropy from multiple entropy-defining equations. This calculation sheet shows that the calculated values of entropy by the Sackur–Tetrode equation and Boltzmann’s equation are almost the same. Furthermore, the entropy difference calculated using the thermodynamic defining equation $dS = dQ/T$ was also consistent with the values by other equations. Therefore, the model can specifically calculate the values of various entropy-defining equations.

Key words : entropy; thermodynamics; Boltzmann distribution; Boltzmann’s equation; education tools;

1. 背景

機械工学系の高等教育機関の学科においては、熱力学が必修科目になっているところが多い。そして、熱力学の教育の中で基本的な熱力学状態量の一つである「エントロピー (entropy)」を必ず学習する。一般的な国語辞書においては、エントロピーは以下のように説明されている。

「物質の系の熱力学的状態を表わす量で、その系の乱雑さの度合。エントロピーが増大すると〔=物体の機械的利用価値が減ってエネルギーが熱に変わっていくと〕すべての現象は死滅に近づくと考えられている。」(新明解国語辞典)

「①クラウジウスが命名した熱学上の概念。熱平衡にある系で、準静的に加えられた熱量をその系の絶対温度で割っ

た値をエントロピーの増加分と定義する。可逆変化ならエントロピーは一定、不可逆変化では必ず増大する(熱力学第2法則)。統計力学的意味づけはボルツマンによって与えられ、エントロピーが大きい状態は乱雑さの度合が大きいことを示す。

②情報量の定義指標として、シャノンが①を拡張したものの。情報源を観測したときに得られる情報量の期待値。」(広辞苑)

しかし、学習者がこれらの説明を読んでも、直感的な理解にはつながらないと予想される。これはこのエントロピーという状態量が、温度や圧力などのように直感的に人間の五感に通じるものではないためであり、多くの学習者は「完全に理解した」という実感が無いのではないかと考

えられる。このため、一般向けの解説本も多く出版されている（文献(1)～(3)など）が、エントロピーについて一定の側面の理解にはつながるものの、納得した理解につながらないと考えられる。

また、エントロピーを理解することは、地球環境問題に対して人間社会の在り方を考えていく場合でも重要な概念と考えられ、1980年代にジェレミー・リフキンが著書『エントロピーの法則 — 21世紀文明観の基礎』⁴⁾において、地球環境問題の議論の中にエントロピーの概念を導入し、この用語が一般の人にも知られるようになった。このため、機械系の学生だけではなく、環境問題を考える上でも広くエントロピーの概念が理解されることが望まれる。

ここで、なぜ「エントロピー」という概念がわかりにくいのかについて、筆者らによる考察をまとめると以下の2点になる。

(理由1) エントロピーを説明するための定義式が、例えば以下のように複数あり、しかも式から直感的に意味をとりにくい。

①熱力学でのエントロピー定義式

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (1)$$

実際には熱量 Q が移動すると、温度が変化しながらエントロピーも変化する。このときの温度変化を T_1 から T_2 とすると、この式を温度 T_1 から T_2 まで積分して、エントロピー変化 ΔS を求めると以下の式となる。

$$\Delta S = NC \ln \frac{T_1}{T_2} \quad (2)$$

②統計力学からのエントロピーの定義(ボルツマンの原理)

$$S = k \log W \quad (3)$$

③ザックール・テトローデ方程式によるエントロピー計算式、これは統計力学において内部自由度のない理想気体のエントロピーを表す状態方程式であり、

$$S = Nk \ln \left[\left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right)^{\frac{3}{2}} + \frac{U^{\frac{3}{2}} V}{N^{\frac{5}{2}}} \right] + \frac{5}{2} Nk \quad (4)$$

となる。この式を整理して、 V, N に関連する部分を残して、その他を定数項として近似式し利用しやすくした式が(5)

$$S \cong Nk \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk \ln \frac{U}{N} \quad (5)$$

ここで S : エントロピー、 Q : 熱量、 T : 絶対温度、 C : 比熱、 W : 場合の数、 N : 分子数、 U : 内部エネルギー、 k : ボルツマン係数、 h はプランク定数、 m は原子の質量である。

特に、式(3)のボルツマンの原理式に出てくる場合の数 W と、熱やエネルギーの対応などが直感的には分かりにくいと考えられる。

(理由2) エントロピーは、エネルギーの「乱雑さ」「無秩序さ」などの言葉で説明されることが多いが、それらの概念と、定義式の対応が直感的に得られない。

このような中で筆者らはエントロピーを、「エネルギーの質」をはかる尺度として考えていくことが、学習者らの理解につながっていくのではないかと考えている。この考えによると、「エントロピーが低い」と「エネルギーの質が高く」、「エントロピーが高い」と「エネルギーの質が低く」なる。すなわち、

エネルギーの質が高い = エントロピーが小さい

(秩序がある)

エネルギーの質が低い = エントロピーが大きい

(無秩序である、乱雑である)

の関係となる。

より具体的に考えると図1に示すように、狭い空間に閉じ込められている（エネルギーが空間の一部に局在化している）エネルギーは質が高いと考える。例えば、エンジンのシリンダーの中などの狭い空間に閉じ込められた高温の燃焼熱は、周囲の空気中の熱に比べ、熱がシリンダーの中に局在化しているので、質が高いエネルギーになる。

一方で、広い空間に散逸したエネルギー（広い空間に均質化して散らばっているエネルギー）は質が低いと考える。エンジン内の燃焼熱が排気ガスとして空気中に放出され、空気中に分散した場合には、エネルギーの総量としてはシリンダー内と同じであっても、エネルギーの質が低いと考えることができる。これはシリンダーの中の高温のエネルギーでは自動車を動かす動力を生み出すことができる一方で、空気中に散逸した低温の熱では、エンジンを動かすことがもはやできなくなることからも理解できる。質の高い

エネルギーは、エントロピーが低く動力を取り出すことができるなどの利用価値があるが、同量の熱でも低温で拡散してしまいエントロピーが大きい、質の低いエネルギーは利用価値が少なくなる。

このようにエネルギーの質を測る指標として「エントロピー」という物理量を直感的に説明することができるが、この説明でも、前記の定義式との関係が理解しにくいという問題が残される。

このため本研究では、気体分子が配置された仮想的な格子空間を考えることで、直感的な理解と定義式による定量的な計算を同時に行うことができるモデルを考案することを目的とした。具体的には、100格子の仮想空間内に気体分子が100個存在するという単純なモデルを考え、表計算ソフトで実装した。このような単純なモデルでも、熱力学諸量を定義できることを示すとともに、格子空間への分子の配置という視点から場合の数 W も定量化でき、前述の定義式で示すエントロピーが全て計算でき、定量的にも考察できるツールの開発を行ったものである。このような簡単な格子モデルで熱力学を考察できるモデルとしては、文献(1)があり、簡単な格子空間でカルノーサイクルなどを表現して解説している。しかしこの中でもエントロピーを明示的に定量化はできていない。また佐藤ら文献(5)(6)では、エ

ントロピー概念の理解促進を目指して、分子アニメーションと言語表現の関係から、心理学的な手法を基礎として検討を行っているが、定量的な検討ができるツールとはなっていないようである。またHaglundら⁷⁾は、言語学を基礎としてエントロピーという単語の5つの異なる意味とその関係を特定している。

2. モデル構築

2-1 エントロピーの定量化ができる 格子モデルの考案

容器内の理想気体は、絶対零度でないかぎり熱が含まれており、「熱」とは気体の分子が持っている運動エネルギーの総量である。静止している気体においても、分子レベルでみると気体の分子が相互に衝突し運動エネルギーを交換しており、低速度から高速度まで分子の速度が分布している。一般にこの運動エネルギーの分布はボルツマン分布と呼ばれ、

$$f = e^{-\frac{E}{kT}} \quad (6)$$

に従う。 f は運動エネルギー別の分子の存在確率、 e はネイピア数、 E は各速度での分子の運動エネルギー、 k はボ

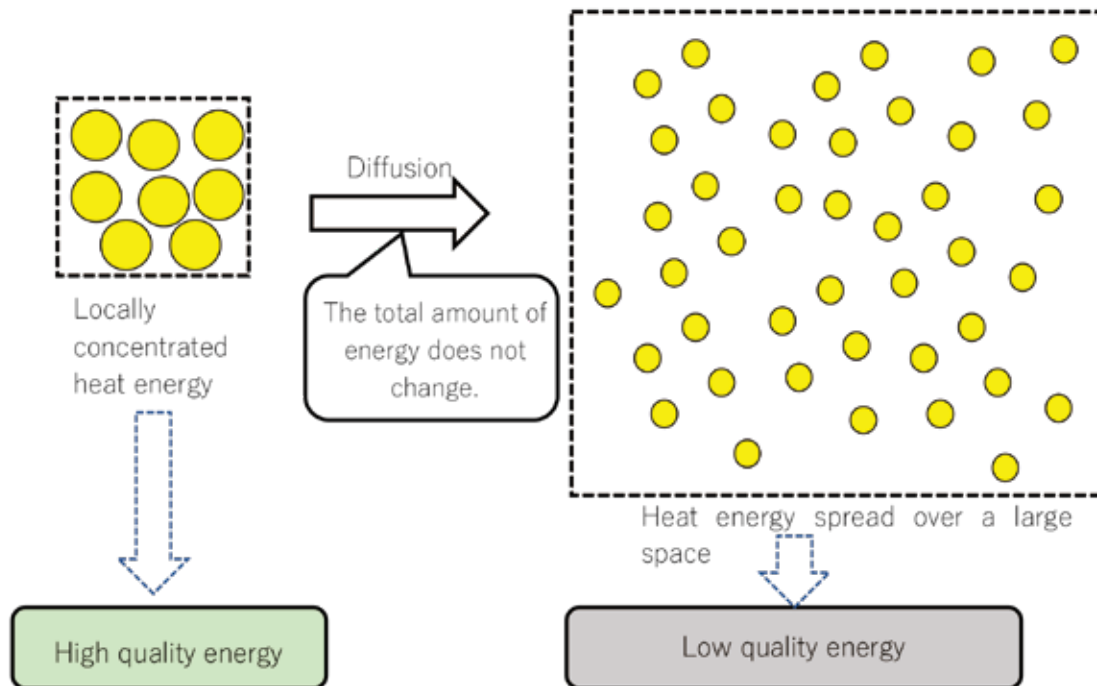


Figure 1. Even when the total amount of energy is the same, the quality of the energy differs after the heat has diffused.

ルツマン定数、 T は絶対温度である。このとき図2に示すように、気体の温度 T が高いほど、高い運動エネルギーを持った分子の比率が大きくなり、逆に温度が低い気体ほど小さい運動エネルギーの分子の比率が多くなる。

一方で実在の気体では1リットル内の分子数が 10^{22} 個のオーダーになり、全ての分子の運動エネルギーを個別に測定し、ボルツマン分布を作成することは不可能である。分子同士の反応の無い理想気体分子が少数の場合でも、各分

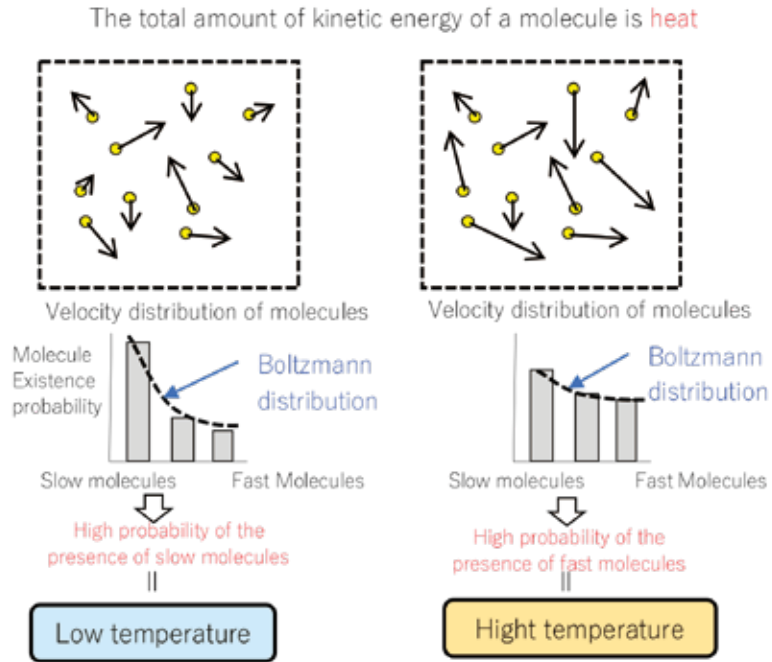


Figure 2. Relationship between molecular motion of gases, temperature, and Boltzmann distribution

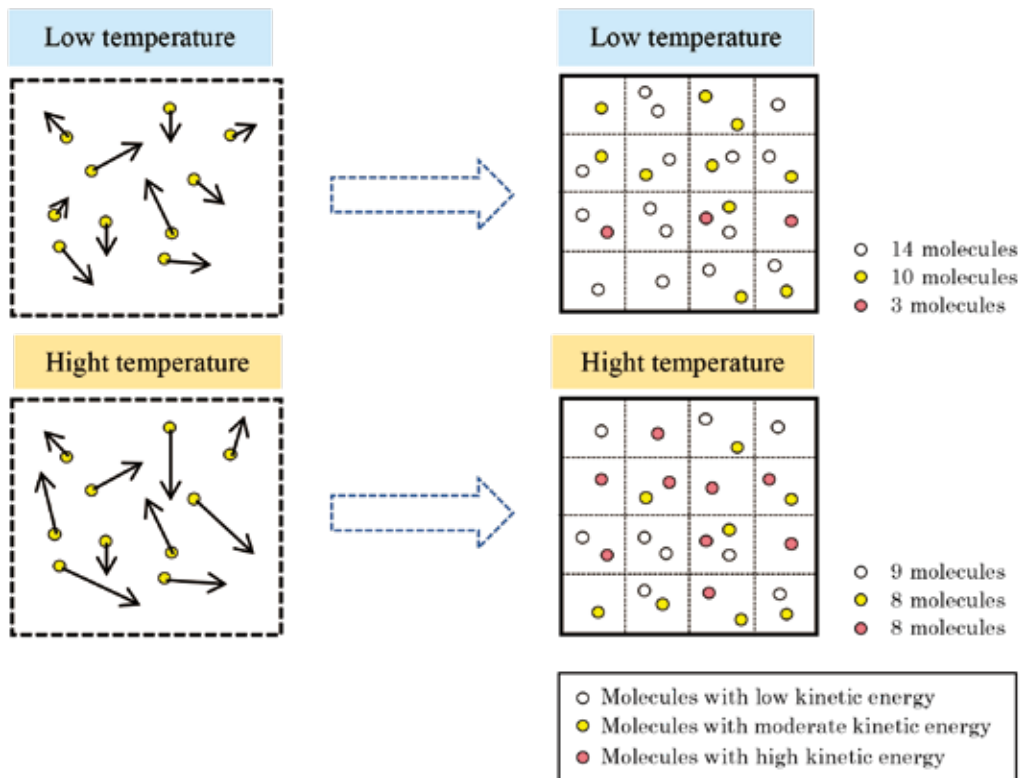


Figure 3. Space lattice model in a container; a model in which space is divided by a lattice and molecules with various kinetic energies are arranged.

子の運動を計算していくことは、かなりの計算量が必要となる。

このため本研究では、個々の分子の運動を計算するのではなく、理想気体が閉じ込められた密閉容器内の空間を図3のように仮想的に縦横に細かく分割した空間格子を考え、そこに運動エネルギーを持った分子を配置したモデルを考えた。分子は空間内で相互に衝突しながら運動しているが、個々の分子の運動状態を明示的に扱うのではなく、様々な運動エネルギーを持った分子を各格子内に配置し、それぞれの分子が他の分子と運動エネルギーを交換しているとモデル化しても、理想気体とは本質的に変わらないと考えられる。このモデル化により各分子の運動や衝突を個別に計算することを避け、大幅に計算量を低減することができる。

さらに本研究では、分子数も空間格子と同程度の数を想定したモデルを考え、100格子の空間に100個の分子を配置すると設定した。1格子あたり1個の分子の配置であり、それぞれの分子が運動エネルギーを保有し、他の格子の分子と運動エネルギーを単位量ずつ交換しているとモデル化した。エネルギーを交換する分子の組み合わせは、格子間の距離に関わらずランダムに選択されると考えると、100格子空間の縦横の数を具体的に設定する必要もなくなる。

このようなモデルにおいて、初期値として各分子に一定量の運動エネルギーを与えて、分子間でランダムに運動エネルギーの交換を行うと、ボルツマン分布が得られると考えられる。この点については少人数同士での相互のカードのランダムな交換のみでも、ボルツマン分布が得られることは大沢による文献(8)に具体的な実験とシミュレーションを通して示されている。本研究では、このモデルの具体的なシミュレーションを表計算ソフトで行い、ボルツマン分布が得られることを確認するとともに、得られた運動エネルギーの分布確率から式(6)を逆算することで、空間の仮

想的な温度 T (正確には kT) を導出できることを確認した。

またこのモデルは、仮想的な空間での思考実験を具体化したシミュレーションであるため、ボルツマン定数 k は、理論的な理想気体とも実在気体とも違うものになる。 k 値を調整することで理想気体の状態量と一致させることが可能となる。

次に、容器の空間格子から気体分子を取り出したと考え、図4のように、様々な運動エネルギーを持っている分子を、空間内のどの格子に配置するかという視点で考えていくことにより、分子配置の場合の数 W を計算することができる。一般に総数が同じ場合、少種類の物を均等にいくつかに分配する場合の数よりも、多種類の物を均等に分配するほうが場合の数が多くなる。同様に、低運動エネルギーの分子がほとんどで高運動エネルギーの分子が少ない状態(温度が低い状態)にある分子の配置における場合の数より、低運動エネルギーに加え高運動エネルギーの分子も多い状態(温度が高い状態)であるほうが、配置の場合の数が多くなるということは直感的にも理解できる。前者は相対的に場合の数 W が小さく、式(3)の $S = k \log W$ により、エントロピー S が相対的に小さい状態であり、後者は前者に比べ場合の数 W が大きく、エントロピー S が相対的に高い状態に相当する。

すなわち気体の温度が高いほど、分子の運動エネルギーを配置する場合の数が増え、エントロピー S は大きくなる。逆に温度が低いほど場合の数が小さくなりエントロピーは小さくなり、さらに絶対零度では分子の運動はすべて停止し、運動エネルギーは全て0となるため、分子運動エネルギーの配置の場合の数は1通りとなり、 $\log 1 = 0$ より絶対零度でのエントロピー S は0になる(簡単のためここでは残余エントロピーは考慮していない)。

このことを定量的に確かめるため、先述の100格子100分

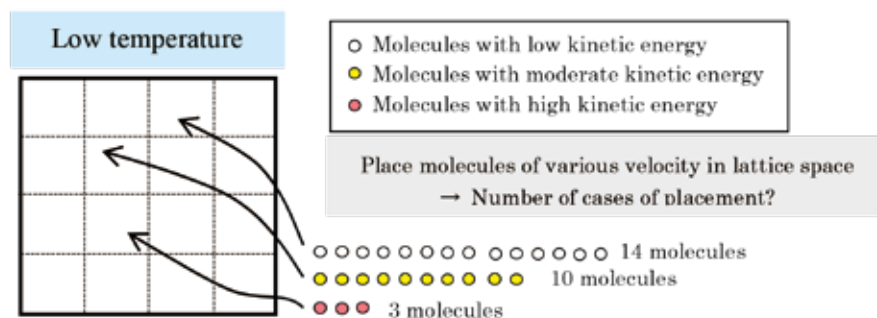


Figure 4. Calculate the number of cases where the molecules are placed on a spatial lattice in a container.

子の空間を考え、ボルツマン分布に従った運動エネルギー分布を持った100個の分子を空間配置する場合の数 W を計算した。この W より式(3)を用いてエントロピー S が計算できる。また、本モデルでは空間の体積 V の変化を考えないため、各分子の持っている運動量の総和が内部エネルギー U となり、ザックール・テトローデ式(5)よりエントロピー S を計算することができる。そしてこれらの2つの方法によるエントロピー S 値が一致するかどうかを確認した。

また補足であるが、背景において、シリンダーに閉じ込められた高温の熱は質が高いと述べたが、質が高ければエントロピーが低いはずであるが、ここでの説明では、温度が高いほどエントロピーが大きくなり、高温のシリンダー内部のエントロピーは低いということと矛盾するように見える。

これはシリンダーを考える場合は、シリンダーをとりまく環境系も含めて考える必要があるため、図5のようにシリンダー内部と周囲の環境を含めた空間で、空間格子を考えていく必要がある。この空間格子に含まれる分子を、

運動エネルギーの大きさ別に分類して、その配置を考えていく場合、各分子を空間の一部に集中して配置したほうが、全体に配置するよりも場合の数が小さくなる。このためここで考える空間では、局所的に熱が偏っていたほうが、熱がすべて空間に分散してしまうよりも、場合の数が小さくなり、さきほどの式(3) $S=k \log W$ より W が小さくなりエントロピー S が低い状態になる。そしてこのような状態であれば、エンジンを動かして動力を取り出すことが可能となり、エネルギーとしては質が高いということができる。

次に、熱力学のエントロピーの式(1) $dS=dQ / T$ について、メッシュ空間を用いた定量化を考えていく。 Q はシステムに流入する熱、 T はシステムの温度(絶対温度)、 S はエントロピーである。この式を言葉で書き換えると

微小なエントロピーの変化 = システムに流入した微小な熱量 / システムの絶対温度 となり、同じ量の熱量がシステムに流入しても、そのシス

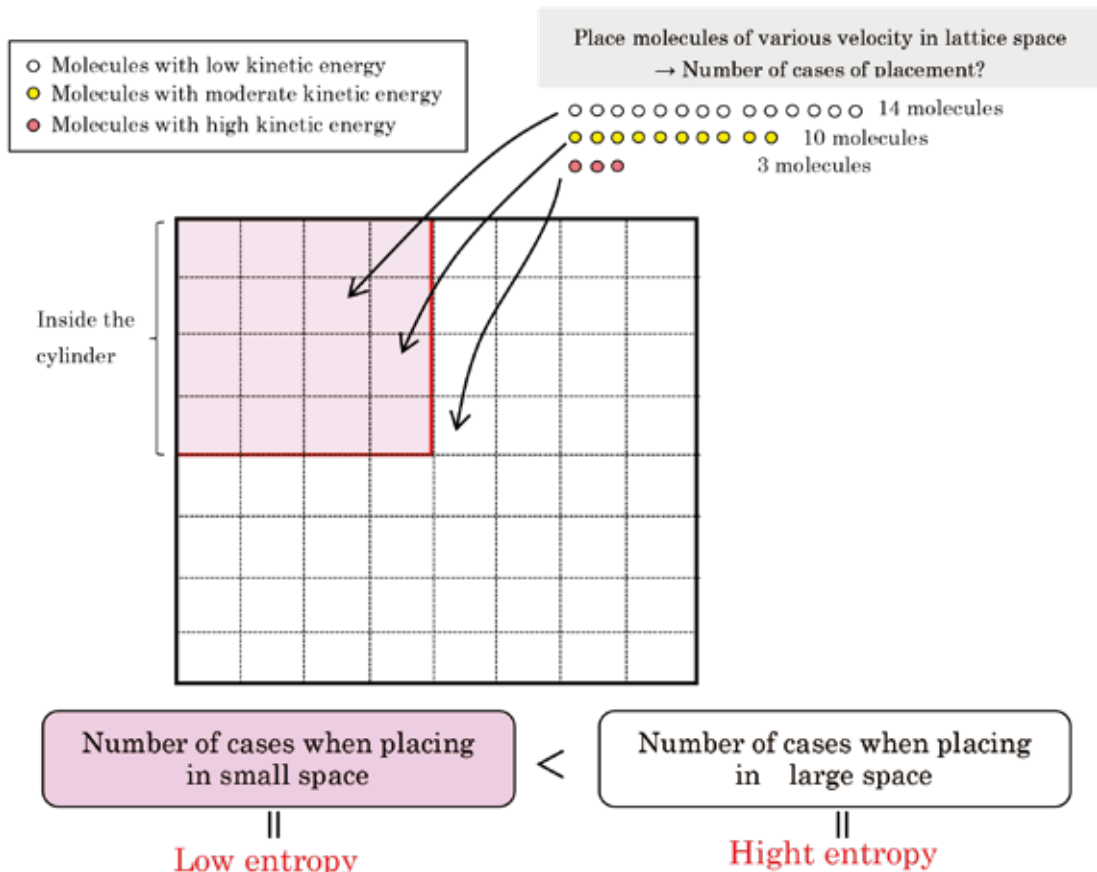


Figure 5. How to think of the entropy of heat in a cylinder based on the arrangement of molecules in space.

テムの温度が違くと、エントロピーの増加量に違いが出ることを示している。温度が高いシステムでは同じ熱量が加わっても、エントロピーの増加は小さく、温度が低い場合は、同じ熱量が加わった場合、エントロピーの増加量が大きくなる。

この式を理解するために、図6のような格子空間を考える。熱が流入するという事は、システム内部の分子に運動エネルギーが付加的に与えられるということになる。気体の温度が低い場合は、大きな運動エネルギーを持っている分子グループが少ない状態であり、分子グループを配置する場合も数が小さい状態となっている。ここで運動エネルギーが外部から与えられると、運動エネルギーの小さい分子が少なくなり、運動エネルギーが大きい分子グループの数が増え、場合の数が大きく増加する。このためエントロピーも大きく増加することになる。逆に、気体の温度が高い場合は、最初から運動エネルギーが大きい分子グループが一定規模ある中に、運動エネルギーが追加されるので、大きな運動エネルギーの分布が少し増えるだけで、場合の数の増加は相対的に小さくなるため、エントロピーの増加分も少なくなる。これが式(1)を格子空間モデルで解釈したものである。本研究では、100格子空間において式(1)や式(2)の計算も成り立つことを確認した。

2-2 エントロピーの定量化メッシュモデルの実装

2-1で示したエントロピーを定量化するための空間格子モデルを、表計算ソフトウェアMS-Excelを用いて、実際に数値で示すことができるモデルとして実装した。本モデルのポイントをまとめると以下のようになる。

- 100格子の空間を考え、分子が100個配置されると想定し、各格子に1個の分子が存在する状況と考えた。
- 各分子がランダムに衝突して、運動エネルギーが交換されている状況は、各メッシュに配置されたそれぞれの分子が他の格子の分子と運動エネルギーをランダムに交換することに代替できるとした。
- ランダムに選ばれた2つの格子間でエネルギーを交換するため、格子の縦と横の数を設定しなくても計算が可能である。
- また分子の衝突を計算する場合、運動エネルギーは連続的に変化するが、本格子モデルではエネルギーは離散的な単位（1単位ずつ）で交換されるとする。
- 仮想的な空間のためエネルギーの単位は既存の単位系を想定せず、無次元量とした。本格子モデルは、3次元の理想気体モデルとは異なるため、それを整合するために、ボルツマン定数 k を調整した。

以上のような小規模なモデルであれば、表計算シートでも十分に計算できるものとなる。

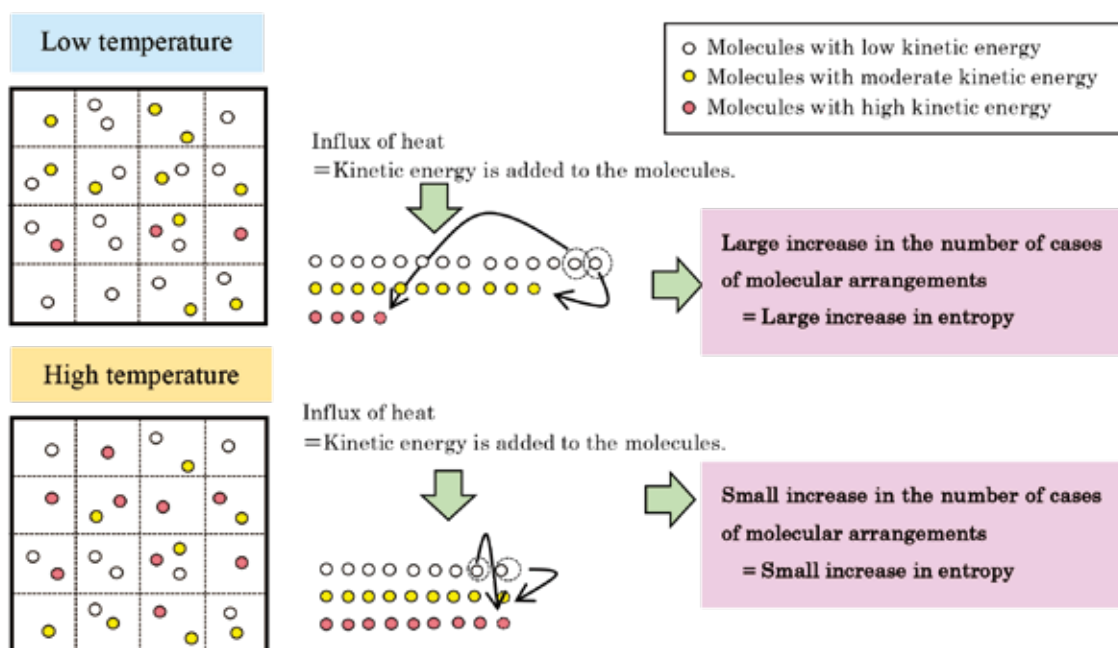


Figure 6. Explanation of $dS = dQ/T$ in the lattice space model

本計算モデルは、図7に示す「エントロピー計算・総括シート」と、図8に示す「分子のエネルギー交換を計算するシート」により構成されている。

「エントロピー計算・総括シート」は、①の部分で設定値（エネルギー総量 U と体積 V ）を入力し、②の「クリア」ボタンで各分子のエネルギーの初期値が設定され、「更新」

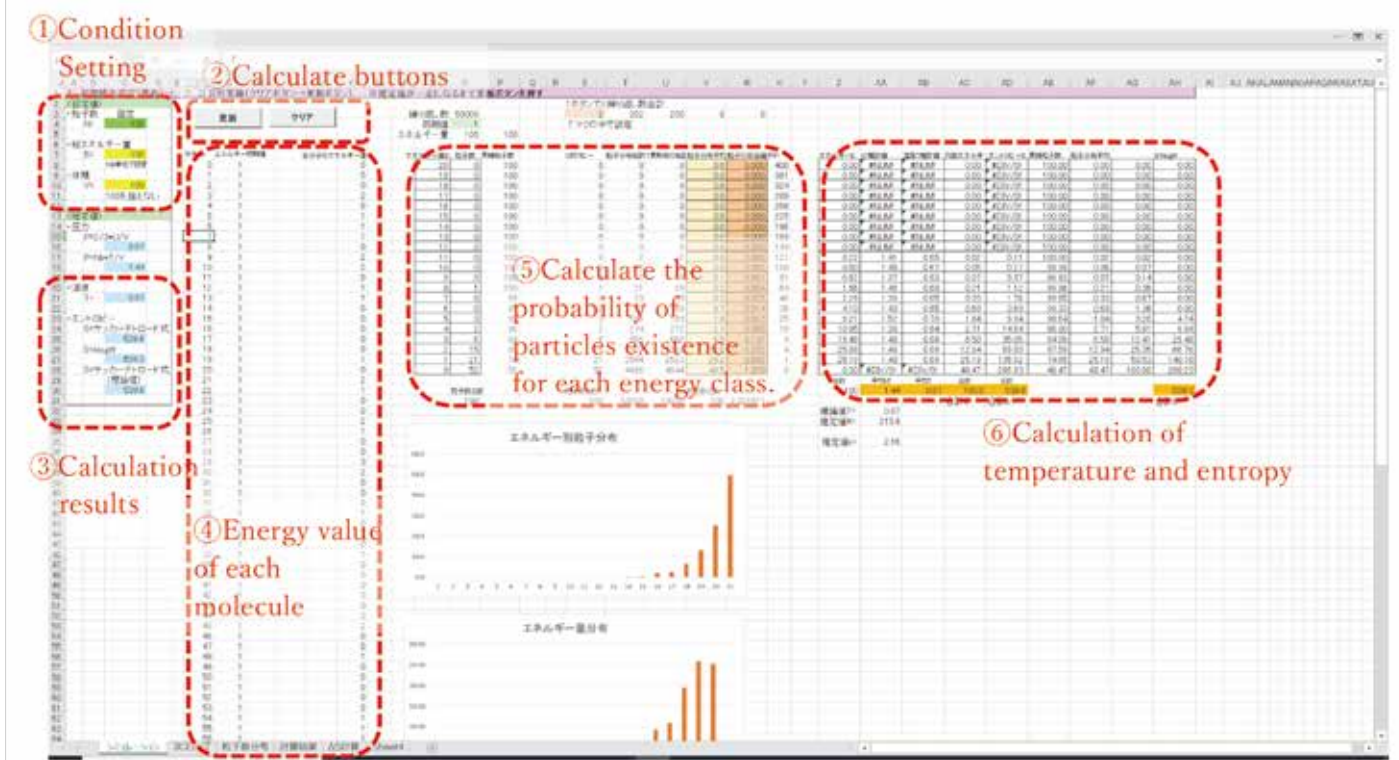


Figure 7. Overview of entropy calculation and summary sheet

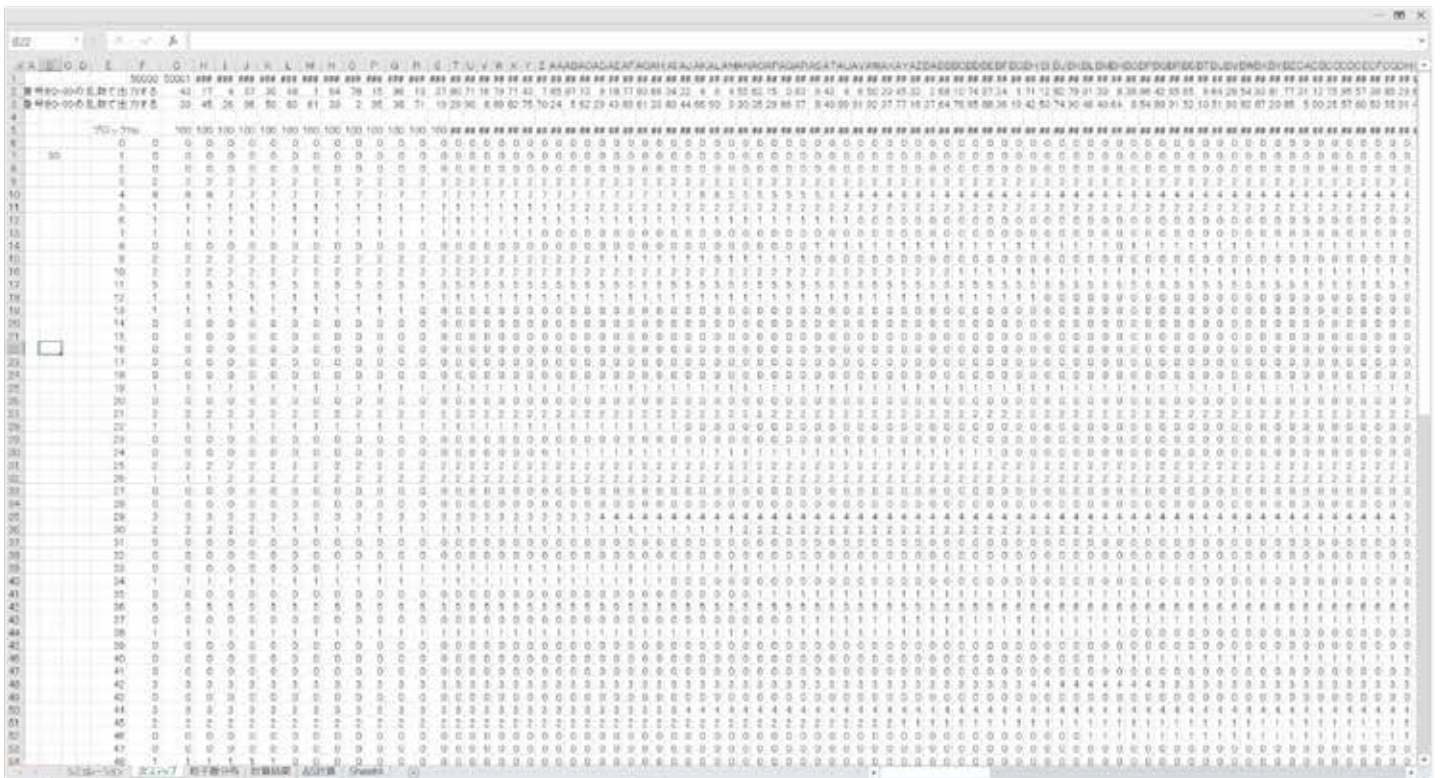


Figure 8. Overview of the sheet for calculating energy exchange of molecules.

ボタンを押すことで、分子間のエネルギー交換が行われる。エネルギー交換は、「分子のエネルギー交換を計算するシート」で、100分子からランダムに選んだ2つの分子間で、エネルギーが1ずつ交換される。このシートではこの交換を500回繰り返すように作成されている。

500回のエネルギー交換された後の各分子のエネルギー値は、④の部分にマクロ機能によりコピーされるようにプログラムしてある。そして、計算効率を高めるため、「更新」ボタンを1回押すごとに、500回エネルギー交換を2回行う設定にしてあるため、「更新」ボタンを1回押すと、合計1000回のエネルギー交換が行われる。

④の部分の各分子のエネルギー値を、シートの⑤の部分でエネルギーの大きさに別々にカウントしている。この値をそのまま、使用すると、後の結果でも示すように、計算回数との誤差変動が大きくなるため、エネルギー別の粒子数の平均値もここで計算している。さらにエネルギー別の存在確率を計算している。

次にシート⑥の部分でエネルギー別の存在確率から、温度の計算、エントロピーの計算を行って、③部分に結果が表示されるようになっている。

図9は、図7の④の部分の抜粋したものである。ここで各分子の保有する運動エネルギーを一覧で表示できるようにし、初期値として与えられた系の内部エネルギー値 U を100等分して各分子に割り振った状態から開始し、ランダムに選択した2つの分子間でエネルギーを1単位ずつ交換するという操作を繰り返すと、各分子のエネルギー量はボルツマン分布に近似していくと考えられる。図9の右側の数値が各分子のエネルギー値であり、「分子のエネルギー交換を計算するシート」の値がコピーされている。

図10は、ランダムに選択した2つの分子間でエネルギーを1単位ずつ交換するという操作を行っている「分子のエネルギー交換を計算するシート」の一部を示す。乱数でエネルギーを交換する分子番号を二つ計算し、その分子間でエネルギーを1ずつ受け渡している。図10は抜粋であるが、横方向に繰り返し数が500まで計算されている。

以上のような計算シートを用いて、本研究ではまず、100分子の系でもランダムにエネルギーを交換する操作のみでボルツマン分布が再現できるかの確認を行った。次にボルツマン分布が得られた場合、各大きさ別の分子の存在

Particle number	Initial energy value	Energy value
粒子No	エネルギー初期値	エネルギー値
0	1	0
1	1	0
2	1	1
3	1	0
4	1	4
5	1	3
6	1	0
7	1	1
8	1	1
9	1	1
10	1	0
11	1	4
12	1	0

Figure 9. Initial energy values of each molecule and values after energy exchange (enlargement of part (4) of Fig. 7, only some molecules are shown)

		Number of iterations									
		繰り返し数	0	1	2	3	4	5	6	7	8
値を交換するブロック番号00-99の乱数で出力する	分子No	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100
値を交換するブロック番号00-99の乱数で出力する	分子No	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0
	分子No	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	4	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	5	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	6	1	1	1	1	0	0	0	0	0
	分子No	7	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	8	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	9	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	10	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	11	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	12	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	13	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	14	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	15	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	分子No	16	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	17	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	18	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	19	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	20	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	21	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	22	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	23	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	24	1	1	1	1	1	0	0	0	0
	分子No	25	1	1	1	1	1	2	2	2	2
	分子No	26	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	27	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	28	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	29	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	30	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	31	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	32	1	2	2	2	3	3	3	3	3
	分子No	33	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	分子No	34	1	1	2	2	2	2	2	2	2
	分子No	35	1	1	1	0	0	0	0	0	0

Figure 10. Operations that exchange one unit of energy between two randomly selected molecules. (Excerpt from "Sheet for Calculating Energy Exchange of Molecules", only some of the molecules are shown)

確率 f を計算して式(7)を用いることにより、温度 T が逆算できる。

$$T = - \frac{E}{k \log f} \quad (7)$$

このモデルは架空のモデルであり、3次元単原子分子の理想気体モデルとも相違するものであるが、 k 値を調整することで、理想気体と合わせることが可能である。

ここで k 値は、理想気体の分子運動論から導出される式

$$U = \frac{3}{2} kT \quad (8)$$

より、 $k = 2/3 \cdot U / T$ を用いることにより、単原子の理想気体の理論値と等価にすることができる。さらに、この k 値と内部エネルギー U を用いることで、ザックール・テトロエ方程式(5)によるエントロピーの計算が可能である。

一方、運動エネルギーの大きさ別の分子数の分布が得られるので、これらのエネルギー別の分子を100メッシュの空間に配置する場合の数も容易に計算することが可能である。場合の数から、ボルツマンの原理式(3) $S = k \log W$ によりエントロピーの計算ができ、この値がザックール・テトロエ方程式によるエントロピー値と一致するかを確認した。

さらに内部エネルギーが相違する2つの状態について計算を行うことで、式(2)による ΔS を計算することが可能となる。

以上のような計算を表計算シート上で実装することにより、エントロピーを求める各式の計算値が同等になることを確認できるとともに、計算経過も容易に確認できるようになる。

3. 結 果

3-1 格子空間でのボルツマン分布の実現

空間内の分子数が100個として、空間の内部エネルギー U を100と設定し、各分子に1ずつエネルギーを分配した状態を初期値とした計算を実施した。ランダムに選んだ2つの分子同士でエネルギーを1単位ずつ交換する操作を繰り返した。図11に、繰り返し計算回数が30000回までの、500回ごとのエネルギー大きさ別の分子数の分布の推移を示す。

図11より折れ線グラフの変動があることがわかり、分子数が少ないため分布値の変動が大きく、分布が収束しないことがわかる。このため500回ごとに分子の分布数の平均値をとり、30,000回エネルギー交換をした段階での平均値を示すと図12のようにきれいなボルツマン分布になることが

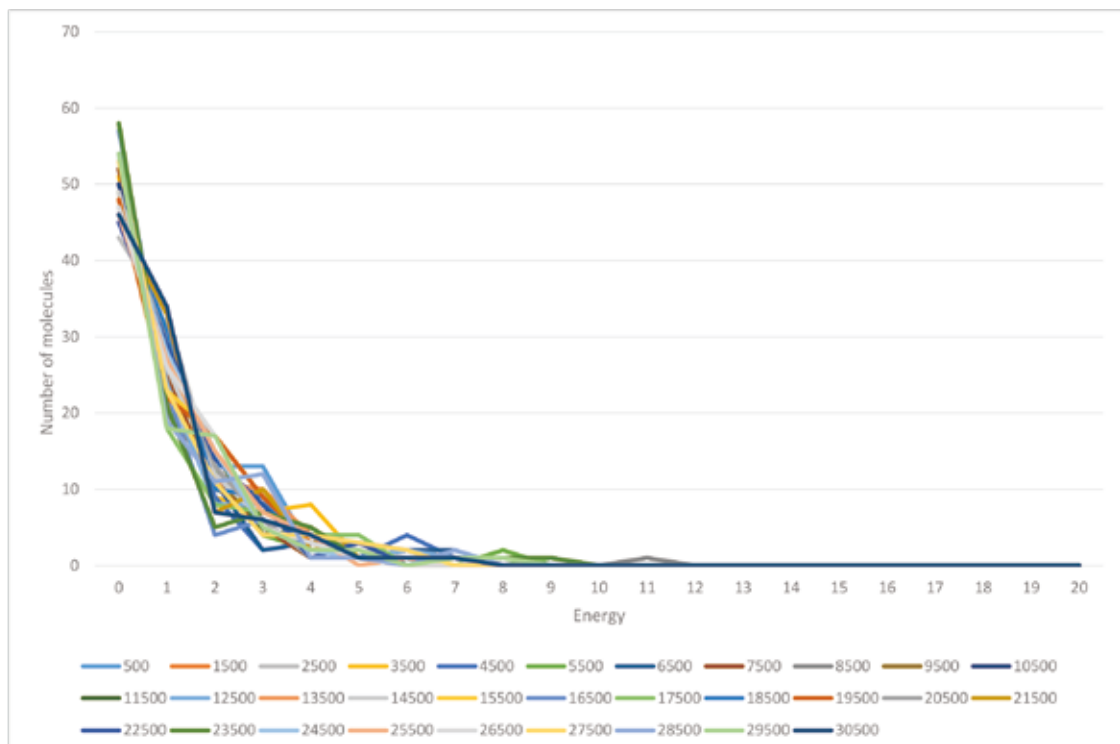


Figure 11. Distribution of the number of molecules with respect to the energy magnitude for each number of iterations.

わかる。

この分布がボルツマン分布であることを確認するためには、それぞれのエネルギー量 E における分子数の存在比率 f を求め、この値から式(7)により温度 T を求め、この値がすべてのエネルギー区分でほぼ等しくなることにより確認できる。実際に計算した結果を表1に示す。温度 T の値はいずれのエネルギー量においても平均0.67を中心にはほぼ一定となっていることがわかる。またこのとき k 値は、2.16となっており、この値を用いると、単原子分子の理想気体の理論値と一致させることができる。

以上より多少の誤差があるものの得られた分布がほぼボルツマン分布となっていることが確認できた。100分子という限定された数による分子同士のエネルギー交換によってもボルツマン分布の算出が可能であることが確認できた。

3-2 エントロピーの算定結果

100分子の格子モデルにおいて、エネルギー総量の設定が100と200の場合について、50,000回のエネルギー交換を行った後のボルツマン分布から求めたエントロピーの計算結果を図13に示す。体積 V と温度 T より、ザックール・テトローデ方程式によるエントロピーの計算値と、100個の粒子を100格子に置く場合の数を計算し、ボルツマンの原理式 $S = k \log W$ からのエントロピーの計算値と比較した。

Table 1. Calculation result of temperature T from energy distribution probability

Energy E_i	Probability of existence of particle F_i	Estimated value kT	Estimated value T
20	0.000	-	-
19	0.000	-	-
18	0.000	-	-
17	0.000	-	-
16	0.000	-	-
15	0.000	-	-
14	0.000	-	-
13	0.000	-	-
12	0.000	-	-
11	0.000	1.41	0.65
10	0.000	1.28	0.59
9	0.002	1.45	0.67
8	0.002	1.33	0.62
7	0.009	1.48	0.69
6	0.015	1.43	0.67
5	0.031	1.44	0.67
4	0.065	1.46	0.68
3	0.132	1.48	0.69
2	0.245	1.42	0.66
1	0.510	1.49	0.69
0	1.000	-	-
		Average kT	Average T
		1.42	0.66

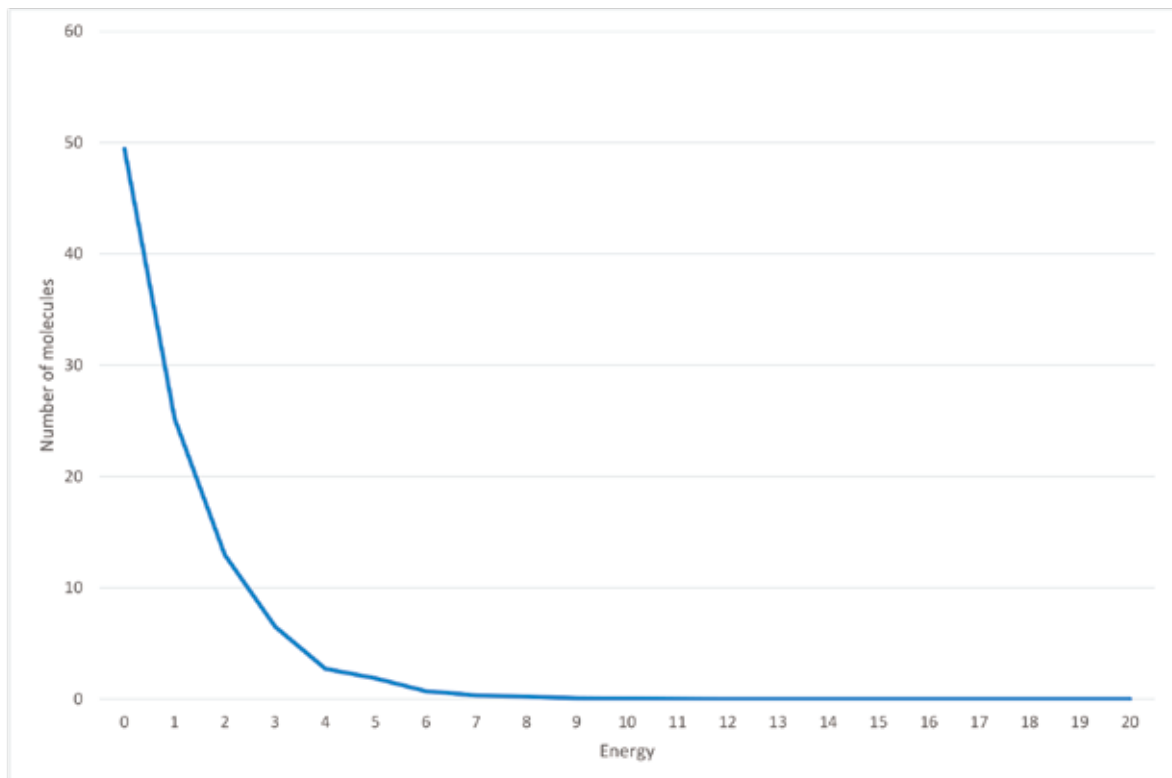


Figure 12. Number of molecules by energy after random exchange of energy between 100 molecules. (Based on the average value every 500 times in the calculation of 30,000 energy exchanges)

エネルギー総量が100の場合、エントロピー値は539.6と539.3となり、このように2つのエントロピー量がほぼ同じになることが確認できた。エネルギー総量が200の場合、エントロピー値は657.3と621.0となり、多少の相違はあるもののほぼ同等の結果となった。エネルギー総量が増えた場合、エネルギー量区分においてエネルギー量の大きなものまで含まれてくるため、区分数が増加し、その結果誤差が大きくなると考えられる。

次に熱力学でのエントロピー定義式(1)による計算値をもとめた。式(1)は、微小な熱 Q の流入により微小なエントロピー S の変化を示しており、ある温度差 T_1 から T_2 のエントロピーの変化値は、式(1)を積分することで、式(2)が導出できる。

$$\Delta S = NC \ln \frac{T_1}{T_2} \quad (2)$$

ここで N は分子数100、 C は比熱であり、 $U=100$ のとき $T=0.7$ 、 $U=200$ のとき $T=1.3$ より C の比熱を算定した。これ

によるエントロピー差 ΔS の計算結果を図14に示す。内部エネルギーが100と200の場合での ΔS を求めると104.0に対し、ザックール・テトロード方程式による S 値の差117.7を比較するとほぼ同等の結果となっていることがわかる。

1. Estimated Values from the simulation sheet		
	S	T
100	539.6	0.67
200	657.3	1.33

2. Calculate ΔS from the table in 1.		
Difference of S-value	117.66	

3. Calculation values ΔS by the defining equation		
Value with $dS=dQ/T$		
ΔS	100.00	
Value with $dS=NC \ln(T_1/T_2)$		
ΔS	104.0	

Figure 14. Calculated entropy value using the entropy definition equation in thermodynamics

Number of iterations: 50000			Number of iterations: 50000		
Condition			Condition		
Number of particle			Number of particle		
N=	100	Fixed value	N=	100	Fixed value
Total energy			Total energy		
E=	100	Set in units of 100	E=	200	Set in units of 100
Volume			Volume		
V=	100	Less than 100	V=	100	Less than 100
Estimated values			Estimated values		
Pressure			Pressure		
	$P=2/3*U/V$	0.67		$P=2/3*U/V$	1.33
	$P=Nk*T/V$	1.44		$P=Nk*T/V$	2.48
Temparater			Temparater		
	T=	0.67		T=	1.33
	k=	2.16		k=	1.86
Entropy			Entropy		
	Sackur-Tetrode equation	539.6		Sackur-Tetrode equation	657.3
	$S=k \log W$	539.3		$S=k \log W$	621.0

Figure 13. Entropy calculated from Boltzmann distribution after 50,000 energy exchanges.

4. 考 察

100格子空間における100個の分子系といった簡易な分子系でも、分子同士のエネルギー交換をランダムに繰り返すことで、ボルツマン分布を再現することが可能であることがわかった。また、この分布から推計される温度をエネルギー区分ごとに計算した場合、ほぼ同程度の値が得られることからボルツマン分布となっていることが確認できる。

さらに、この分布から得られるザックール・テトローデ方程式によるエントロピーの計算値と、ボルツマン原理式によるエントロピー値もほぼ同程度となり、2つの熱力学式が同じ値を導くことを実際に示すことができた。さらに、熱力学的な式によるエントロピー差も他の式による値と同程度となることが確認できた。本モデルにより、様々なエントロピー定義式の値を具体的に計算することが可能であることを示すことができた。

5. 結 論

MS—Excelなどの表計算ソフトウェアで実装できる簡単な空間格子モデルを考案し、それによりエントロピーを計算し定量化、可視化することが可能となり、エントロピーについての理解促進につながるツールを開発することができた。表計算により、分子のエネルギー値が直接確認できるとともに、繰り返し計算の経過もみながら数値の変化を追っていくことが可能となった。

今後は、体積の変化を考慮できるモデルに拡張し、カルノーサイクルなどの熱サイクルの計算ができるようにするとともに、その他の熱力学式との対応を明確にしていくことが必要である。さらに、本モデルを基礎として、熱力学や環境教育の教育用ツールへの展開を考えていく必要があると考えている。本モデルは「クリア」「更新」ボタンを押すだけで計算できるモデルで、誰でも利用できるものであるが、より深い理解を得るためには、このようなモデルの一部を、学習者自らが作成して見る必要があり、これらを行うことができる教育用テキストの作成などを検討していく予定である。

文 献

- 1) ピーター・W. アトキンス著, 米沢富美子, 森弘之訳: エントロピーと秩序 -熱力学第二法則への招待, 日経サイエンス社, 東京 (1992)
Peter William Atkins: THE SECOND LAW, W. H. FREEMAN AND COMPANY, New York, (1984)
- 2) マーティン ゴールドスタイン, イング・F. ゴールドスタイン著, 米沢富美子監訳, 森弘之, 米沢ルミ子訳: 冷蔵庫と宇宙 -エントロピーから見た科学の地平, 東京電機大学出版局, 東京 (2003)
Martin Goldstein, Inge F. Goldstein, The Refrigerator and the Universe: Understanding the Laws of Energy, Harvard University Press, (1993)
- 3) アリー ベン=ナイム著, 小野嘉之訳: エントロピーの正体, 丸善出版, 東京 (2015)
Arieh Ben-Naim, Entropy and the Second Law: Interpretation and Misss-Interpretationsss, World Scientific Pub Co Inc, (2012)
- 4) ジェレミー・リフキン著, 竹内均訳: エントロピーの法則 - 21世紀文明観の基礎, 祥伝社 (1982)
Jeremy Rifkin, Entropy: A New World View, Viking Press
- 5) 佐藤智明, 菅沼睦, 分子運動アニメーションと適切な言語表現を使ったエントロピー概念の説明方法の検討, 工学教育, **62**(5), 5_39-5_44 (2014)
https://doi.org/10.4307/jsee.62.5_39
- 6) 佐藤智明, 菅沼睦, エントロピー概念の表現方法に関する検討, 日本感性工学会論文誌, **12**(2), 303-309 (2013)
<https://doi.org/10.5057/jjske.12.303>
- 7) Jesper Haglund, Fredrik Jeppsson and Helge Strömdahl, Different Senses of Entropy -Implications for Education, Entropy 2010, **12**, 490-515 (2010)
doi:10.3390/e12030490
- 8) 大沢文夫: 大沢流 手づくり統計力学, 名古屋大学出版会, 名古屋 (2011)