

7.5 熱力学の論理構造について

ここまで来れば、熱力学の論理構造が明確に理解できる。熱力学は、ミクロ系の理論とは違う理論だから、基本原理に、何か熱力学に特有の量が登場するはずである。もしもそういう量が大量に登場するようでは、見苦しく、有用性も乏しい理論になっていただろう。ところが熱力学は、奇跡的に、ただ一つ、エントロピー S という量だけを導入すれば済んでしまったのだ²！その美しさと驚きを感じていただけるだろうか？そう言われてもピンと来ない読者も少なくないだろうから、美しい絵画に解説を加えるようで心苦しいが、簡単に説明しよう。

熱力学は、マクロ系の理論なので、マクロな物理量だけで理論が閉じるようにしたい。しかし、2.3節の(a)幾何学的な量、(b)保存量、(c)ミクロ物理量の平均値、のような自明なマクロ物理量 U, V, N, \dots だけでは、エネルギーの授受だけを見ても、数え落としが出てしまって、理論が閉じない。つまり、その数え落としである「熱」が、新たな物理量として出てきてしまって、 U, V, N, \dots だけでは済まなくなる。しかも、「熱」は U, V, N, \dots とは違って状態量ではないので、まともなマクロ理論に納まりそうもない…ように思える。

ところが、熱力学の対象である平衡状態の間を連続的に移り変わる過程（準静的過程）では、 S だけを導入すれば、そのやっかいな量である「熱」が、 $\int TdS$ で完全に表せてしまう。しかも S は、熱と違って、状態量である。この係数の T も、単に $\partial S/\partial U$ の逆数だから、 U, V, N, \dots 以外には S だけを導入すれば済んでいる。同様に、2.3節(d)の熱力学特有の量は全て、 U, V, N, \dots 以外には S だけを導入すれば、微係数やルジャンドル変換として定義できる。しかも、そうして得られた S, T, P, \dots と U, V, N, \dots を用いれば、準静的過程におけるマクロ変数の変化が、完全に記述できて、理論が閉じた！

つまり、自明なマクロ物理量 U, V, N, \dots に加えて、ただひとつ、熱力学特有の S という量だけを導入すれば、マクロな物理量だけで理論が閉じたのである！しかもその S の値を決める基本関係式 $S = S(U, V, N, \dots)$ だけ与えれば、その系の熱力学的性質が全て予言できてしまうのだ³。

本書は、このような熱力学の論理構造が明確に浮かび上がるように書いたつもりである。

²♣ これはちょうど、解析力学で、ラグランジアン L だけを導入すれば済んでしまうのと同じである！ただ、解析力学は、一階の微分方程式に帰着することから、 L と変分原理で理論が閉じることが自明なのに対して、熱力学では、 S とその最大原理で理論が閉じることがまったくもって非自明である。

³♣ これはちょうど、解析力学で、ラグランジアン $L = L(q_1, v_1, q_2, v_2, \dots)$ だけ与えれば、その系の力学的性質が全て予言できてしまうのと同じである。