

講座

## エントロピー的世界

安孫子誠也

(受取日：2005年5月19日，受理日：2005年5月23日)

### The Entropic World

Seiya Abiko

(Received May 19, 2005; Accepted May 23, 2005)

The heat radiation, from the Sun at 6000 K to space at 3 K, gives rise to the meteorological and biological activities on the Earth. Therefore, irreversible processes, expressed by the second law of thermodynamics, originate in the expansion of the universe, which keeps space at 3 K. Thermodynamics as formulated by Clausius is primarily a theory, not of energy, but of matter, and "entropy" is a quantity of state expressing "transformational content" of a body. The entropy increase produced by the irreversible processes of heat transfer and diffusion is derived thermodynamically, and Boltzmann's principle deduced. Gibbs's paradox derived from the entropy of mixing, and light-quantum theory from the entropy of radiation, show that thermodynamics contained the germ of quantum theory. Non-equilibrium thermodynamics based on the local equilibrium assumption, and the theory of dissipative structure, explain behavior of matters and formation of structures we meet everyday. Finally, it is argued that the application of the concept of entropy to economic processes highlights the importance of the problems of resource and environment.

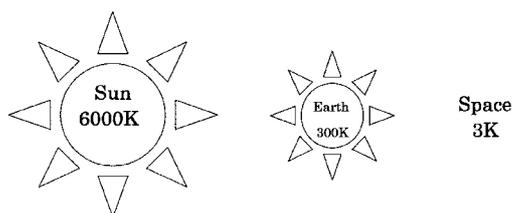
#### 1. はじめに：一方向的世界と夜空の暗さ

「オルバースの背理」というをご存知だろうか。それは、球の表面積が半径の2乗に比例して増大してゆくという事実に基づく背理である。すなわち、ある恒星から放射される光の強さは距離の2乗に反比例して弱まってゆく。ところが恒星は、近似的には、宇宙空間に一樣に分布していると考えられるので、地球からある距離のところから位置する恒星の数は距離の2乗に比例して増えてゆく。この両者を考えに入れれば、地球にはどの距離のところからも同じ強さの光が到達することになり、宇宙全体からの輻射によって夜空はざらざらと輝き、地球は焦熱地獄と化すはずだ、という背理である。

それにもかかわらず夜空が暗くなるのはなぜだろうか。

それは宇宙が膨張しつつあるからだと説明されている。すなわち、宇宙膨張のおかげで恒星から放射される輻射はほとんど希薄化され、宇宙空間の温度は3 Kに保たれているのだ。<sup>1)</sup> この事実のおかげで、地球は6000 Kの太陽から3 Kの宇宙空間への輻射の流れに曝され続けている。さらに、地球上には水と大気の循環に基づく温度の一樣化過程があるので、地球表面全体はほぼ300 Kの定常状態に保たれ、生物が生存可能な環境に維持されているのである (Fig.1)。

地球上での全ての出来事には一方向性がある。生物は、生まれ、育ち、そして死を迎える。平家物語が「諸行無常の響き」と謡ったのもそれだし、400年ぶりにガリレオの名誉回復を図ったローマ法王ヨハネ・パウロ2世も例外ではなかった。地球上における気象現象、生物活動は基本的に太陽エネルギーに基づいている。したがって、このような一方



**Fig.1** Heat Radiation from the Sun to Space.  
Space is kept at 3 K owing to the expansion of the universe. The Earth is exposed to the flow of heat radiation, from the Sun at 6000 K to space at 3 K, which gives rise to the meteorological and biological activities. Owing to the circulation of water and air, the surface of our Globe keeps stationary state at 300 K which allows life to be living.

向性の起源もまた、太陽から宇宙空間への輻射の流れ、すなわち宇宙膨張にあるとみなすことができるのである。

宇宙膨張に起源をもつ出来事の一方向性は、地球表面上にとどまらず宇宙全体へとゆきわたる。したがって、それは物理法則としての性格を獲得し、19世紀のケルビンやクラウジウスはそれを「熱力学第二法則」として定立した。それまでの力学・電磁気学の法則やさらにエネルギー保存則（熱力学第一法則）までもが可逆な法則であったにもかかわらず、「熱力学第二法則」は不可逆性を表す法則なのである。本稿ではこうした点、特に「熱力学第二法則」の中核に位置する「エントロピー」概念を中心として、歴史的な経緯を交えながら紹介してゆく。

## 2. クラウジウスによるエントロピー概念の導入： 熱機関の理論から熱力学へ

熱力学は「熱機関の理論」から始まった。18世紀の産業革命によって蒸気機関の改良が進んだにもかかわらず、改良の指針となる理論は未だなかった。19世紀初め、サヂ・カルノーがそれに手を染めて、次のような「カルノーの原理」に到達した<sup>2)</sup>：熱機関の効率（外部に対してする仕事量÷高温熱源から投入された熱量）には、高温熱源と低温熱源の温度で決まる最大値が存在する。すなわち、水蒸気のような熱機関の作業物質は、高温熱源から熱をもらって膨張し、低温熱源に熱を放出して収縮する、というサイクル過程を繰り返す。膨張の際に外部にした仕事から収縮の際に外部からされた仕事を差し引いた残りが、一サイクルの間に熱機関が外部にする正味の仕事である。このように、熱機関が仕事を作り続けるためには高温熱源と低温熱源が必要であり、その正味の仕事量の上限が両熱源の温度で決まるというのがカルノーの原理である。

一方、蒸気機関の代わりに電磁モーターの利用を試みていたジュールは、19世紀中頃、ジュール熱の発生とモーターがする仕事の間について考察をめぐらした。その結果「熱の仕事当量」の測定に成功し、次のような「ジュールの原理」へと到達した<sup>3)</sup>：熱機関における仕事の生産は、熱源から供給された熱の消費に基づく。

当初、これら二つの原理は互いに矛盾し合うものとして科学者達を悩ませた。それを解決したのがクラウジウスである。1850年論文で彼は、ジュールの原理とカルノーの原理をそれぞれ次のような熱力学第一法則、第二法則として定立させることによって、この矛盾を潜り抜けたのである。<sup>4)</sup>

熱力学第一法則：熱によって仕事が行なわれるとき、仕事に比例する熱が消費される。

熱力学第二法則：仕事の消費あるいは後に残る変化なしに、熱を低温から高温へ移すことはできない。

クラウジウスの次の課題は、これらの法則を数学的に表現することであった。彼は、蒸気機関における水蒸気を理想気体で置き換えた考察によって、この課題を克服していた。その結果、第一法則の数学化は、物質内部に蓄えられた内部エネルギー  $U$  という「状態量」（そのときの物質の状態だけで決まり、その状態へと到達した経過には依らない量）の導入によって成された：

$$dQ = dU + AdW$$

（ $dQ$  は物質に流入した熱、 $dW$  は物質が外部にした仕事で体積膨張の場合は  $p dV$ 、 $A$  は「熱の仕事当量」の逆数）

第二法則の数学化の方は一筋縄でゆかなかった。1854年論文で彼は、次のような考察に到達した：熱機関における熱・仕事という起りにくいエネルギー転化は熱（高温）熱（低温）という起りやすいエネルギー転化を伴うときだけ生じるのだ（なお、「転化」という語を用いる背景については本章最後で述べる）。さらに彼は、熱機関の逆運転過程へと考察を進める：仕事・熱という生じやすい転化の下でならば熱（低温）熱（高温）という生じにくい転化も生じ得るのだ。このような考察を可逆な熱機関（効率最大の熱機関）に適用することによって、彼は絶対温度  $T$  の熱源から供給された熱  $Q$  の「エネルギー転化の等価値」  $Q/T$  という概念に到達した。これは「エネルギーの劣化の程度」を表す量であり、全く劣化していないエネルギーである仕事  $W$  は、温度無限大の熱源からの熱に相当していることになる。

1854年論文で導入されたもう一つの重要な概念として「非補償のエネルギー転化」  $N$  という量がある。これは「エネルギー転化の等価値」を一般的な不可逆熱機関に適用したときに得られる量である。すなわち、一般の熱機関では、

熱仕事という生じにくい転化よりも熱(高温)熱(低温)という生じやすい転化の方が優勢となってしまう。すると、熱機関の一サイクルの間に  $N = dQ/T$  ( $dQ$  の符号は温度  $T$  の熱源への流入の場合に正) という非補償のエネルギー転化  $N (> 0)$  が生じることになる、というものである。しばしば、この段階で実質的にエントロピー概念が導入されたとされている<sup>5)</sup> しかしそれは正しくない。<sup>6)</sup>

「エネルギー転化の等価値」や「非補償のエネルギー転化」は、熱機関の理論におけるエネルギーについての量である。これに対しクラウジウスが構築した熱力学は、物質についての物理理論なのである。第二法則の数学化のためには、さらにもう一歩先へ進まねばならなかった。そこで彼は、1865年論文において、熱機関のサイクルの途中までにおける作業物質(蒸気機関の場合には水蒸気)の状態変化を考えた。数学的な考察を行った結果、彼は可逆な熱機関の場合ならば、変化が  $dS = dQ/T$  ( $dQ$  の符号は温度  $T$  の作業物質への流入の場合に正) で与えられる量  $S$  は、その状態へ作業物質が到達した経過には依らない、という結論が得られた。すなわち、 $S$  は作業物質についての「状態量」だということを示すことができたのである。

こうして一般の物質についても、物質にその温度が  $T$  のときに熱  $dQ$  が流入する可逆変化の場合において、 $S = S_0 + dQ/T$  ( $S_0$  は  $S$  の初期値) となる状態量  $S$  が導入された。そして、一般的な不可逆的变化を含む場合には、物質の  $S_0$   $S$  の状態変化に際して

$$\Delta S = S - S_0 > dQ/T$$

となっていることを示すことができた(証明法: その物質が熱機関の作業物質の場合について、 $S - S_0$  の可逆過程を追加した一サイクルの過程を考えると、 $\Delta S - dQ/T = N > 0$  が示される) この式こそ、熱力学第二法則の数学的表現となっているのである。

この量  $S$  の命名についてクラウジウスは次のように述べている<sup>7)</sup>:

[内部エネルギー  $U$  の場合と同じように]  $S$  を内部転化と呼ぶこともできよう。しかし、科学にとってこれほど重要な量の名称は古典言語の中から採用するのが適切である。そうすれば、どの現代語においても不変的に用いられることになる。そこで私は、量  $S$  に対し転化 (Verwandlung) を意味するギリシア語からとったエントロピーという名称を与えることを提唱する。(強調は原著)

すなわち、エントロピーとはドイツ語の「フェアヴァントルンク」に相当するギリシア語なのである。

わが国では、「フェアヴァントルンク(英訳では、transformation)」に対してしばしば「変換」という訳語が

与えられている。<sup>8)</sup> しかし、電圧変換のように人為的操作のニュアンスをもつ「変換」に対応するドイツ語は「ウムヴァントルンク」である。「フェアヴァントルンク」は第二法則に特有な一方向的な自発的变化を表しているのであり、そのニュアンスを考慮に入れて「転化」と訳するのが適切である。なお、英単語の transformation はこれら両方の意味を包含しているので、それが邦訳の訳語選択において混乱を招く結果になったものと考えられる。

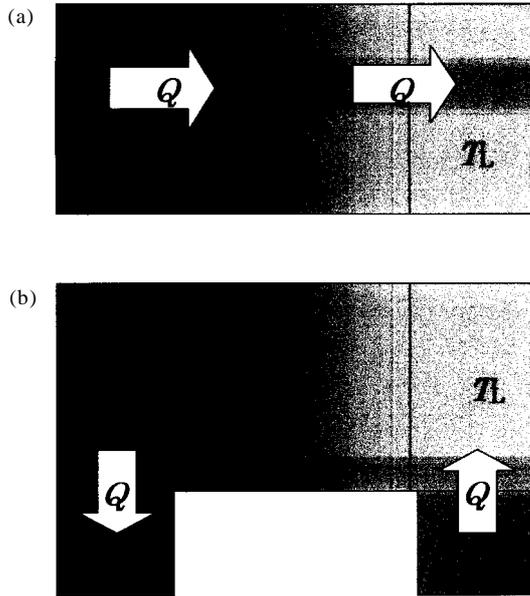
### 3. 不可逆変化におけるエントロピー増大の熱力学的見積もり: 熱伝達と拡散

さて、エントロピーは物質の「状態量」であるが、エントロピー変化は物質のどのような状態変化に対応しているのだろうか。最も分かりやすい例が「熱伝達」の場合であろう。物質の内部に高温部と低温部とがあり、高温  $T_H$  の部分から低温  $T_L$  の部分へと熱  $Q$  が伝達されたとする。第二法則が主張しているようにこの状態変化は不可逆変化であるが、熱力学によってこの過程におけるエントロピー変化を求めるためには、この状態変化の始状態と終状態を結びつける可逆変化を想定せねばならない。

熱の移動が可逆的に行われるためには、熱移動が等温の物体間でなされる必要がある。そこで、高温  $T_H$  の部分に温度がやはり  $T_H$  の物体を接触させて熱  $Q$  を奪い、次に低温  $T_L$  の部分に温度が  $T_L$  の物体を接触させて熱  $Q$  を供給する場合を考える (Fig.2)。物質全体としての始状態と終状態だけを見れば、熱伝達の場合と同じである。この可逆的な場合において、熱  $Q$  を奪う第一の過程で、物質のエントロピーは  $Q/T_H$  だけ減少する。熱  $Q$  を供給する第二の過程では、物質のエントロピーは  $Q/T_L$  だけ増大する。こうして、この熱伝達において物質のエントロピーは  $\Delta S = Q/T_L - Q/T_H$  だけ増大し、これだけのエントロピーが生成されたことが分かる。すなわち、物体内部に高温部と低温部とがある場合には、熱伝達による温度の均一化がエントロピー増大に対応しているのである。

次に分かりやすい例が「拡散」の場合である。一方向的变化のよく知られた例として、コップの中にたらししたインク滴の場合がある。インクはコップ全体へと拡散してゆき、ひとりでに元のインク滴に戻ることはない。この過程を、気体の自由膨張の場合としてモデル化することができる。すなわち、断熱壁で囲まれた容器の中を体積が  $V_1$  と  $V_2$  の二つの部分に区切り、 $V_1$  の部分に気体を詰め、 $V_2$  の部分を真空にしておく。区切っていた仕切りを取り払うと、気体は体積が  $V_1 + V_2$  の容器全体へと拡散してゆき、ひとりでに始状態へと戻ることはない。

さて、この場合のエントロピー変化であるが、ここでも始状態と終状態とを結びつける可逆変化を想定せねばなら



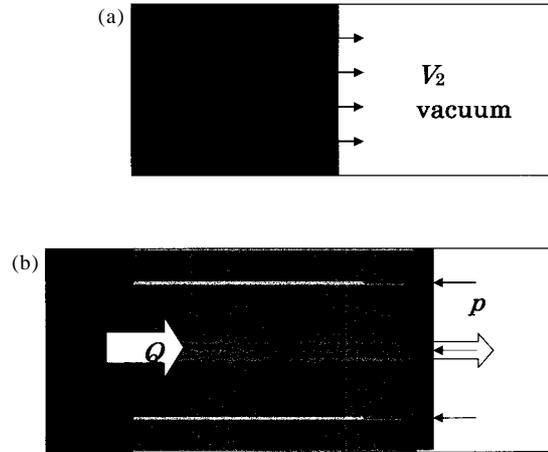
**Fig.2** Thermodynamic Evaluation of Entropy Increase Produced by Heat Transfer.

Actual process in (a) is an irreversible one, in which heat is transferred from the part of higher temperature  $T_H$  to that of lower temperature  $T_L$ . In order to evaluate the entropy increase produced in this case thermodynamically, actual process in (a) should be replaced by reversible one in (b), in which heat is exchanged between these parts and heat reservoirs having the same temperature as these parts.

ない。この場合、容器全体は断熱壁で囲まれ、体積が  $V_2$  の部分は真空だったのだから、気体全体としての内部エネルギー  $U$  の値が変わるはずはない。そこで、 $dU = 0$  の可逆変化を想定して熱力学第一法則を適用すれば、 $dQ = dW = pdV$  となる（熱と仕事を同じ単位で表し  $A = 1$  とおいた、 $p$  は気体の圧力、 $V$  は気体の体積）。すなわち、気体の内部エネルギー  $U$  を一定に保ったまま、気体と同温の熱源を接触させて可逆的に熱を加え、体積  $V_1$  の状態から体積  $V_1 + V_2$  の状態へと、外部との間で平衡を保ちながら気体を膨張させる過程を考えるのである（Fig.3）この過程の始状態と終状態だけを見れば、気体の自由膨張の場合と同じである。すると、この自由膨張過程における気体のエントロピー増大は、

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{dQ}{T} = \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{pdV}{T}$$

と計算され、これだけのエントロピーが生成されたことが分かる。すなわち、物質内部に高濃度部と低濃度部とがあ



**Fig.3** Thermodynamic Evaluation of Entropy Increase Produced by Diffusion.

Actual process in (a) is an irreversible one, in which the gas of volume  $V_1$  diffuses and expands freely into the vacuum of volume  $V_2$ . In order to evaluate the entropy increase produced in this case thermodynamically, actual process in (a) should be replaced by reversible one in (b), in which gas receives heat from the heat reservoir of the same temperature as the gas itself and expands for the same amount of volume keeping equilibrium with the outside.

る場合には、拡散による濃度の一様化がエントロピー増大に対応しているのである。

#### 4. ボルツマンの原理と熱力学第三法則

上の気体の自由膨張において、気体が理想気体の場合を考えよう。すると気体は次の状態方程式に従う： $pV = nRT$  ( $n$  は気体の物質量（モル）、 $R$  は気体定数）アボガドロ数  $N_0$  とボルツマン定数  $k$  を用いると  $R = N_0 k$  だから、状態方程式は  $pV = NkT$  と表せる ( $N = nN_0$  は気体中の分子数)。すると、自由膨張過程におけるエントロピー増大は次のように計算できる：

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{p}{T} dV = \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{Nk}{V} dV \\ &= Nk[\log(V_1 + V_2) - \log V_1] = k \log \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right)^N \end{aligned}$$

この式は次のように書き直される：

$$\Delta S = k \left[ \log 1 - \log \left( \frac{V_1}{V_1 + V_2} \right)^N \right]$$

ここで

$$\left(\frac{V_1}{V_1+V_2}\right)^N$$

は、体積  $V_1 + V_2$  の容器内において、 $N$  個の分子全体が体積  $V_1$  の部分に閉じ込められている確率を表すことに注意しよう。また、1 は分子が容器全体に広がっている確率とみなして差し支えない。すなわち、この場合のエントロピー変化とは、気体状態の実現確率の対数の変化なのだといえる。このような考察からボルツマンは、1877 年の気体分子運動論の論文において、エントロピーをそのときの気体状態の実現確率  $P$  で表した。この考えは後にアインシュタインによって「ボルツマンの原理」と名づけられ、 $S = k \log P + \text{定数}$  と表されるようになる。

ここで注意すべきことは、上の導出法から分かるように、このような  $S$  と  $P$  の関係式は一定体積の孤立系（外部との間で熱・仕事・物質の出入りのない系）において成り立つ式だ、という点である。ところが、我々が地球上で通常に接する物質は、近似的には、定温・定圧の状態に保たれた体積可変な閉鎖系（外部との間で熱・仕事の出入りはあるが物質の出入りはない系）とみなせる。このような場合には、実現確率の増大はギブズの自由エネルギー  $G = U - TS + pV$  の減少に対応している。したがってこの場合には、むしろ  $G = -kT \log P + \text{定数}$  と表す方がより適切だと思われる。

ところで、確率論の教えるところに依れば、実現確率  $P$  は「場合の数」の比として与えられる。気体の場合ならば  $P = (\text{その状態に対応する気体分子の配列方法の数 } W) \div (\text{気体分子の配列方法の総数 } W_0)$  である。すると、孤立系の場合には、 $S = k \log(W/W_0) + \text{定数} = k(\log W - \log W_0) + \text{定数}$  となる。ここで、別々の容器に入った二種類の気体 1, 2 がある場合に、これらの合成系（別々の容器に入った 2 種類の気体全体を一つの系とみなしたものを）を考えると、エントロピーについては相加性  $S_{1+2} = S_1 + S_2$  が、場合の数については相乗性  $W_{1+2} = W_1 \times W_2$  が成り立たねばならない。このような考察から「定数」の値が定まり、 $S = k \log W$  と表されることが分かる。

ここで、絶対 0 度において気体は最低エネルギーの状態に落ち着くと考えられるので、 $T \rightarrow 0$  とともに  $W \rightarrow 1$  となることが期待される。そこで、 $T \rightarrow 0$  とともに  $S \rightarrow 0$  が予想され、ネルンストによって実験的にも確かめられた。この事実は、プランクによって「熱力学第三法則」と命名されている。

## 5. 混合エントロピーとギブズの背理

理想気体の自由膨張の場合に  $V_2$  の部分を真空としたが、

$V_2$  の部分にも理想気体が入っている場合を考えよう。 $V_1$  の部分には理想気体 1（分子数  $N_1$ ）が、 $V_2$  の部分には理想気体 2（分子数  $N_2$ ）が入っているものとする。簡単のため、気体の温度  $T$  と圧力  $p$  は両方の気体で共通になっているとする。すると、状態方程式より  $p/kT = N_1/V_1 = N_2/V_2$  であり、両方の理想気体において気体分子数密度が等しくなっていることが分かる。

この状態で、二つの部分を区切っていた仕切りを取り払うとどうなるだろうか。気体 1 も気体 2 も  $V_1 + V_2$  の体積全体へと拡散してゆき、2 種類の気体は混合してゆくことになる。このときのエントロピー増大は、以前と同じように考え、気体分子数密度が等しいことを用いると

$$\begin{aligned} \Delta S &= k \log \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right)^{N_1} + k \log \left( \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)^{N_2} \\ &= k \log \left( \frac{N}{N_1} \right)^{N_1} + k \log \left( \frac{N}{N_2} \right)^{N_2} \end{aligned}$$

と表される（ただし、 $N = N_1 + N_2$ ）。この値は、2 種類の気体の混合に伴って生じるのだから「混合エントロピー」とよばれ、有害物質の拡散など環境問題との関連でしばしば取り上げられている。

次に、2 種類の気体 1, 2 が同種の気体である場合を考察しよう。この場合には、仕切りを取り払っても気体の混合は生じないのだから、混合エントロピーが発生するはずはない。しかし、ボルツマンの原理を単純に適用すると、上と同じような計算が可能となり混合エントロピーが生成されてしまうことになる。この点の矛盾に最初に気づいたのがギブズなので、これは「ギブズの背理」と呼ばれている。

この問題の源泉は、気体分子の配列方法の数  $W$  の求め方にあったことが分かっている。同種気体の場合には仕切りを取り払う前後で  $W$  の値は不変である。ところが異種気体の場合には、気体 1 と気体 2 が混合することによって、気体分子の配列方法の数  $W$  は、 $N$  個の分子を  $N_1$  個と  $N_2$  個に分ける方法の数  $W_{mix} = N!/N_1!N_2!$  倍だけ大きくなるのである。 $N, N_1, N_2$  が非常に大きい場合は、スターリングの式とよばれる数学公式が適用できて、 $\Delta S = k \log W_{mix}$  となることを示すことができる。

このような  $W$  の値の計算法においては、同種気体分子を入れ替えても気体分子の配列は不変のままに保たれるということが、暗黙のうちに仮定されている。これは量子論に特有な「同種粒子の不可弁別性」とよばれる性質であり、多数のゴルフ・ボールの集まりのような古典的粒子の場合に成り立つ性質ではない。このように「ギブズの背理」の陰には、気体分子を通常の古典的粒子のように扱ってはならないという教訓が秘められていたのである。

## 6. 輻射エントロピーと光量子論

熱力学は、もともと物質についての理論として構築されたものであった。しかし、ボルツマンは1884年に、熱輻射と熱力学第二法則の関係についての考察から、熱力学を熱輻射に適用する理論に到達した。

一定温度  $T$  を維持する壁で囲まれた空洞内に閉じ込められ、空洞の壁と熱平衡状態に達している熱輻射は「黒体輻射」と呼ばれている。温度  $T$  の壁と熱平衡状態に達しているのだから、この黒体輻射自体の温度を  $T$  とみなしても差し支えない。ボルツマンが考察したのは、空洞内を完全反射性の両面鏡で二つに区切り、この鏡を急激に一方の鏡面に垂直な方向に動かす場合である。すると、鏡の運動の前面では後面よりも輻射のエネルギー密度が増大する。それは輻射温度の上昇を意味し、一定温度だった空洞内に温度差が生じることになる。しかし、もしそれが仕事の消費なしに生じたとすると熱力学第二法則に反することになるのである。このような考察から彼は、輻射は鏡面に輻射圧を及ぼすはずだという結論を得た。<sup>9)</sup>

当時、輻射圧を与えてくれる理論としては、提出されたばかりのマクスウェル電磁気学があった。ボルツマンはこの理論への信頼を深め、それを用いて、黒体輻射を作業物質とし、空洞の膨張・収縮を想定する可逆熱機関を考察したのである。その結果、黒体輻射のエネルギー  $U$  について  $U = VT^4$  という結果が得られた（シュテファン・ボルツマンの法則、 $V$  は空洞の体積）。これは、彼の師シュテファンが既に実験的に得ていた結果に一致し、熱輻射に対する熱力学適用の最初の成功例となった。

このボルツマンの手法はヴィーンによって受け継がれ、「輻射エントロピー」 $S$  という概念の導入を招いた。それは、ボルツマンの可逆熱機関において熱源（空洞壁）から黒体輻射への可逆的な熱移動を想定し、 $dS = dQ/T = (dU + pdV)/T$  ( $p$  は輻射圧、 $V$  は空洞の体積) を積分するという手法によるものである。こうして、ヴィーンは  $S = VT^3$  という結果を得た。宇宙体積  $V$  の膨張は  $S =$  一定の断熱膨張とみなせるので、この関係式は宇宙膨張に伴う宇宙空間温度  $T$  の低下を与えることになる。それによって、現在の宇宙空間温度  $T = 3$  K が説明されることになる（ただし、これはヴィーンよりも後の時代の話である）。

このヴィーンによる研究は、プランクからアインシュタインへと受け継がれ、光量子論に発展していった。アインシュタインは1905年の光量子論の論文<sup>10)</sup>の最初の方で、通常の統計力学をマクスウェル電磁気学に適用すると、輻射エネルギー密度が無限大となってしまう経験に反することを指摘している。これに対し熱力学は、シュテファン・ボルツマンの法則が示すように、経験に合致する結果を与え

てくれるのである。

次にアインシュタインは、高温・短波長で経験に合致するヴィーンの輻射エネルギー分布式を用いて輻射エントロピー  $S$  を求めた。そしてその値が、空洞の体積が  $V_0$  から  $V$  と変化すると共に、 $\Delta S = k \log(V/V_0)^{E/h\nu}$  だけ変化することを示した。これをボルツマンの原理  $\Delta S = k \log P + \text{定数}$  と比較すれば、輻射エネルギー  $E$  が体積  $V_0$  中において  $V$  の中に集中している確率が  $P = (V/V_0)^{E/h\nu}$  で与えられることを意味する。それは、 $N$  個の理想気体分子の場合における確率  $P = (V/V_0)^N$  に合致しているのである。このことは、輻射の熱力学的振舞いは、エネルギー  $h\nu$  をもつ気体分子のそれに合致することを意味している。これが光量子論の骨子であり、そこでは輻射エントロピーとボルツマンの原理が主要な役割を果たしている。

以上のように、ギブズの背理と光量子論から、熱力学は量子論の胚を既に宿していたことが分かるのである。<sup>11)</sup>

## 7. 局所平衡の仮定と散逸構造論

クラウジウスのエントロピー概念は可逆過程を前提としていたので、熱力学は熱平衡状態の議論にしか適用できないとみなされがちであった。しかしながら、熱力学第二法則はもともと不可逆変化に関する法則であり、それは非平衡状態を前提としている。「はじめに」で述べたように、現実の地球表面は6000 Kの太陽から3 Kの宇宙空間への輻射の流れに曝されているので、常に非平衡状態を保っている。

非平衡熱力学の第一歩は、1920年代にドウ・ドンデによって踏み出された。彼は、化学反応系の場合について、外界との物質およびエネルギーの交換に基づく可逆なエントロピー変化  $d_e S$  (エントロピー流入) と、化学反応に基づく不可逆なエントロピー増大  $d_i S$  (エントロピー生成) を区別し、系のエントロピー変化を  $dS = d_e S + d_i S$  とおいた。<sup>12)</sup> ギブズが導入した化学ポテンシャル  $\mu_k$  ( $k$  は物質の種類を表す番号) を用いると、

$$d_e S = \frac{1}{T} \left( dU + pdV - \sum_k \mu_k d_e n_k \right),$$

$$d_i S = - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k d_i n_k$$

と表される ( $d_e n_k$  は外界との交換による物質質量 (モル) の変化、 $d_i n_k$  は化学反応による物質質量 (モル) の変化)。この場合に、熱力学第二法則は  $d_i S > 0$  によって表される。

次のステップを踏み出したのは、ドウ・ドンデの弟子ブリゴジンであった。1940年代に彼は、非平衡系を熱力学的に扱うために、「局所平衡」という概念を導入した。<sup>13)</sup> 非平衡系内では、各場所ごと各時刻ごとに温度・濃度・圧力が異なっている。局所平衡の仮定とは、系内を十分に小さい領

域 $dV$ に区切ってそれを十分短い時間内で観察すれば、その領域内においては熱平衡状態の場合と同じ熱力学関係式が成り立つ、という仮定である。プリゴジンによれば、この仮定が成り立たない場合がない訳ではないが、我々が通常に遭遇するほとんどの場合においてこの仮定が成り立っているという。

局所平衡の仮定の下では、 $T, p, \mu_k$ などの熱力学的量(示強変数とよばれる)は位置と時刻の関数となる。また、 $S, U, n_k$ などの熱力学的量(示量変数とよばれる)は、単位体積あたりの密度量 $s, u, \rho_k$ (モル濃度)で置き換えられ、やはり位置と時刻の関数となる。系のエントロピーは系全体にわたる積分 $S = \int s dV$ で表される。局所平衡の仮定により、

$$\left(\frac{u}{s}\right)_{n_k} = T, \quad T ds = du - \sum_k \mu_k d\rho_k$$

などの熱力学関係式が成り立ち、熱力学第二法則は、局所エントロピー生成 $\sigma = d_i s/dt$ を用いて、 $\sigma > 0$ と表される。 $S$ の変化はやはり $dS = d_e S + d_i S$ と表され、 $d_i S/dt = \int \sigma dV$ であり、 $d_e S/dt$ は種々の量 $\alpha$ の流束密度 $j_\alpha$ を系の表面全体にわたって積分した量で表される。プリゴジンは、 $\sigma$ や $j_\alpha$ の具体的表現を与えている。

プリゴジンは局所平衡の仮定をフルに用いて非平衡熱力学を構築していった。その結果、1960年代の末になって「散逸構造」という概念に到達し、1971年のグランスドルフと共著の著作でそれが安定化するための条件を示した。<sup>14)</sup> 散逸構造とは平衡から遠く離れた系に出現する各種の構造のことであり、よく知られた例として対流細胞(ベナル細胞)、化学振動(ペルーソフ-ジャボチンスキー反応)、空間的パターン(タマホコリカビの集合体)の発生などがある。彼らは、気象現象、地質現象、生物現象などにおいて見られる種々の構造の出現は、基本的に散逸構造として説明されると述べている。<sup>15)</sup>

## 8. おわりに：エントロピー法則と経済過程

副題に挙げた「エントロピー法則と経済過程」とは、経済学者ジョージ・ジェスク・レーゲンが1971年に著した大著の表題である。この本の大部分は現代科学批判に当てられているのだが、熱力学だけは非常に高く評価されている。彼は第10章においてエントロピーと経済学の関係を論じ、「熱力学は概していった経済価値についての物理学なのであり、カルノーは無意識のうちに、そのようなものとして展開しているのである」と指摘している。<sup>16)</sup> クラウジウスによる熱機関の理論が、エネルギーの劣化に関連していたことを思い起してほしい。

ジョージ・ジェスク・レーゲンの主張に耳を傾けよう：経済

過程においては、自然に生じる過程におけるよりも、高エントロピーすなわち廃棄物の生成がずっと効率的になされる。それにもかかわらず経済過程が必要な理由は、その真の生成物が廃棄物ではなく「生の享受」だからである。経済過程は、基本的にエントロピー的性格をもち、低エントロピーを高エントロピーへと転化させてゆく。工鉱業における低エントロピー給源は地殻内部のストックであるが、農業におけるそれは太陽輻射である。技術進歩は、豊富な低エントロピー給源である太陽輻射の利用から、あまり豊富でない地下資源の利用へと移行させてしまった。これまでに起きた戦争は、そのほとんどが地下資源をめぐる争いであった。原子力の利用などは死の舞踏を踊るようなものだ。太陽輻射の利用を促進することは、太陽輻射の持続性の故に、人類にとってははるかに大きな便益をもたらすこととなるだろう。

4. で指摘したように、経済過程は定温・定圧の地球表面上で起るプロセスなのだから、彼の言う「低エントロピー」は「高自由エネルギー」と、「高エントロピー」は「低自由エネルギー」と言い換えた方がより正確だと思う。しかし、それは本質的な問題ではない。彼が言いたかったのは、力学を基にして構築されたこれまでの経済学は、資源と環境の問題を見落としていた。熱力学を基にする経済学の構築によってのみ、それらを視野に入れた循環型で持続可能な経済過程の営みが可能になる、ということだったと思われる。

今日では、資源と環境の問題の重要性は既に常識となっている。しかしながら、高度成長期の1970年前後にそれを指摘した人が彼以外に何人いたのだろうか。ところが、熱力学の建設者であるカルノーやクラウジウスは、既に19世紀にその問題に気が付いていたのである。<sup>17)</sup> ジョージ・ジェスク・レーゲンはそれを受け継いでいたのだ。エントロピー概念の重要性は、ここに如実に現れているのである。

## 文 献

- 1) 小出昭一郎、安孫子誠也、エントロピーとは何だろうか、岩波書店、p.71 (1985).
- 2) 広重 徹訳と解説、カルノー・熱機関の研究、みすず書房、p.29 (1973).
- 3) 渡辺正雄、近代科学文化史、南窓社、p.139 (1965).
- 4) 広重 徹、物理学史I、培風館、p.211 (1968).
- 5) *ibid.* p.215; 林 春雄、八木江里、「展望：熱学史研究I」、科学史研究、II35、97 (1996).
- 6) 安孫子誠也、「クラウジウスによるエントロピー概念の導入」、科学史研究、II36、157 (1997).
- 7) *ibid.* II36、159 (1997).
- 8) 例えば、林 春雄、八木江里、文献5; カードウエル、(金

- 子 務訳), 蒸気機関からエントロピーへ, 平凡社 (1989).
- 9) 安孫子誠也, エントロピーとエネルギー, 大月書店, p.145 (1983).
  - 10) 湯川秀樹監修, 谷川安孝訳, [B1], アインシュタイン選集1, 共立出版, p.86 (1971); 安孫子誠也, 「第1章 三大業績への道のり」, アインシュタイン相対性理論の誕生, 講談社現代新書, p.12 (2004).
  - 11) 安孫子誠也, 「ヴィーンの変位則とプランク定数」, 物理学史ノート No.7, 29 (2001).
  - 12) プリゴジン, コンデプティ, (妹尾 学, 岩元和敏訳), 現代熱力学, 朝倉書店, p.79 (2001).
  - 13) *ibid.* 「15. 非平衡熱力学の基礎」, p.244; 安孫子誠也, 「非平衡系におけるエントロピー概念」, 科学 55, 230 (1985).
  - 14) グラントドルフ, プリゴジン, (松本 元, 竹山協三訳), 「第7章 非平衡状態に対する安定条件の具体的表式」, 構造・安定性・ゆらぎ, みすず書房, p.68 (1977); 文献 12, 「18. 非線型熱力学」, p.302.
  - 15) ニコリス, プリゴジン, (安孫子誠也, 北原和夫訳), 「第1章 自然界における複雑性」, 複雑性の探究, みすず書房, p.5 (1993).
  - 16) ジョージェスク - レーゲン, (高橋正立, 上里 公ほか訳), 「第10章 エントロピー, 価値, 発展」, エントロピー法則と経済過程, みすず書房, p.358 (1993).
  - 17) 文献2, p.43; R. Clausius, "Ueber die Energievorräthe der Natur und ihre Verwendung zum Nutzen der Menschheit," quoted in J. Martinez-Alier, *Ecological Economics - Energy, Environment and Society*, Oxford, p.73 (1987).

## 要 旨

6000 Kの太陽から3 Kの宇宙空間への熱輻射は, 地球表面上における気象活動・生物活動を引き起している。したがって, 熱力学第二法則が表す不可逆過程は, 宇宙空間を3 Kに保っている宇宙膨張に起因するものだといえる。クラウジウスが定式化した熱力学は, 基本的には, エネルギーの理論ではなく物質の理論であり, 「エントロピー」とは物体の「内部転化」を表す状態量である。熱伝達と拡散という不可逆過程で生成されるエントロピー増大が熱力学的に導出され, ボルツマンの原理が導かれる。混合エントロピーから導かれるギブズの背理と, 輻射エントロピーから導かれる光量子論は, 熱力学が量子論の胚をはらんでいたことを示している。局所平衡の仮定に基づく非平衡熱力学は, 散逸構造論と共に, 我々が日常に接する物体の振舞いや構造の形成を説明する。最後に, エントロピー概念の経済過程への適用は, 資源と環境の問題の重要性を浮き彫りにすることが強調される。

安孫子誠也 Seiya Abiko  
 聖隷クリストファー大学, Seirei  
 Christopher College  
 e-mail: seiya-a@seirei.ac.jp  
 研究テーマ: 物理学史  
 趣味: クラシック音楽