

エントロピー概念の変遷

生活工学のための熱力学序論 VI

Some Aspects of Concept of Entropy

Introduction to Thermodynamics for Human Environmental Engineering VI

妹尾学

Manabu SENO

(東京大学名誉教授)

1. はじめに

本シリーズⅢ¹⁾で述べたように、熱力学第二法則は、1824年 S.カルノーによる“火の動力およびこの動力を発生させるのに適した機関についての考察”に淵源をもち、1850年、R.クラウジウスと W.トムソンによってそれぞれ独立に、エネルギーとしての熱の特異性を表現する形で提出された。火(熱)から動力の発生という現象は我々の生活に深く係わっている。熱力学第一法則によって熱が仕事と同じエネルギーの一つの形態であることが普遍的に認識されたのであるが、熱と仕事は決して等価ではないことは、カルノーの論文が示す通りであった。すなわち、熱のエネルギーをすべて仕事のエネルギーに変換することは決してできないことを、カルノーは熱機関のモデルとして理想気体を作業物体とする循環過程(カルノーサイクル)を用いて定量的に解析し、熱を仕事へ変換する割合(熱機関の効率)には、温度で規定される上限があることを示したのである。この結果はカルノーの原理とよばれ、現在でもその意義を失わない。

我々の生活においてさまざまな仕事を行う必要があり、そのためのエネルギー源が必要であり、それから取出される仕事が動力(power)である。すなわち、動力とは人間の制御のもとで仕事を行うために使われるエネルギーで、動力の単位として時間あたりの仕事量を表わすワット(Watt)が用いられ、SI単位系では補助単位の一つとして仕事率 $W = \text{Js}^{-1}$ が定義されている。動力として古くから人力、蓄力、火力、

風力などが利用されてきたが、18世紀に入りより大きなかつ制御しやすい動力源として蒸気機関が発明され(Newcomen 1712, Watt 1765)、産業革命の火蓋が切られた。カルノーの仕事は蒸気機関の理論的解析を意図したものであり、熱力学はこれら技術的課題に端を発する。

我々のまわりにはほとんど無限ともいえるエネルギーがあるが、これをどのようにして効率よくかつ制御できる形で動力源として使うことができるかという課題は、さまざまにその形を変えることはあっても、現在なお我々の生活の基盤となる最も重要な問題の一つとして、我々の前に立ちはだかっている。本稿ではこれらの問題の基礎となるエントロピーの概念について考えていこう。

2. エントロピーという状態量

既に述べたように、熱力学第二法則の原形は、1850年クラウジウスおよびトムソンによって提出されたが、その内容を定式化するのにかなりの年月を要している。1854年、クラジウスはカルノーサイクルの解析に基づいて、‘熱の仕事への変換’はひとりでは起こらないが、‘熱の高温部から低温部への移動’という自発的な変化によって埋合せ(補償)されると可能になると考えた。そして熱量 dQ と絶対温度 T の比 dQ/T を変換の当量とよび、カルノーの可逆サイクルでは変換の当量の和は0になるが、不可逆サイクルでは補償されずに残る部分 N があることを示した。すなわち、一般に、

$$\oint \frac{dQ}{T} + N = 0 \quad (1)$$

N は補償されない変換の当量で、可逆サイクルで $N=0$ 、不可逆サイクルで $N>0$ で、不可逆サイクルでは仕事へ変換される熱量が可逆の場合に比し小さいこと、あるいは仕事から熱への逆変換が一部起こることによると考えられる。

(1)式は不可逆サイクルに対して

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad (2)$$

これはクラウジウスによって与えられた第二法則の数式的表現であり、クラウジウスの不等式とよばれる。不等号は変換が不可逆であることを象徴的に示している。

可逆サイクルに対する関係

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (3)$$

は“変換の等価性の原理”というべきものであり、変換の当量 dQ/T が状態量でありうることを示唆しているが、そのことを確かめ、その重要な意義を認識するまでに、さらに 10 年が経過している。1865 年、「熱の力学的理論の基礎方程式の応用に便利な形式について」と題する論文で、クラウジウスは積分を可逆な経路に沿って行うとき

$$S(a) = \int_0^a \frac{dQ}{T} \quad (4)$$

によって状態 0 を基準とする状態 a の状態量 $S(a)$ が定義されることを明示し、その普遍的な性格を考慮して、ギリシャ語の‘変換’にちなみエントロピーと名付けた。

クラウジウスがエントロピーの定義にすぐに向かわなかったのは、この状態量の物理的意味について思いをめぐらしていたためではないだろうか。1865 年の論文に先立つ 1862 年の論文「変換の等価性の原理の内部仕事への応用」において、それまでサイクル（循環過程）について考えてきた結果を任意の過程に拡張することを試みている。サイクルでは作業物体自体の変化、内部仕事は打消されて表に出てこ

ないであろう。したがって、変換の等価性の原理はサイクルという限られた場合に対してのみ示されたとみるべきで、内部仕事をも考慮に入れてはじめて完全なものになると考えたのである。

例として理想気体の真空中への拡散を考えよう。このとき気体の体積は増加するが、気体は外部へ仕事をせず、また外部との熱のやりとりもない。しかし元に戻すためには仕事を加えなければならない。この過程は明らかに不可逆である。したがって、この‘変換’は補償されずに正の‘当量’が残されているはずであり、この当量の値を定めなければならない。そこで、クラウジウスはこのような‘変換’を扱うために、‘分散 (Disgregation)’ という新しい概念を導入した。第一法則から、

$$\begin{aligned} dQ &= \frac{\partial U}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p \right) dV \\ &= C_V dT + C_W dV \end{aligned} \quad (5)$$

(T_0, V_0) を基準状態として (T, V) まで積分し、

$$\Delta Y = \int_{T_0}^T \frac{C_V}{T} dT \quad (6)$$

$$\Delta Z = \int_{V_0}^V \frac{C_W}{T} dV \quad (7)$$

とおき、 Z を体積と分子の結合状態だけによつてきまる状態量と考え、これを‘分散’とよんだ。このときエントロピーは

$$\Delta S = \Delta Y + \Delta Z \quad (8)$$

となる。理想気体 1 mol に対しては、 C_V は一定、 $(\partial U / \partial V)_T = 0$ 。よつて

$$\Delta Y = \int_{T_0}^T \frac{C_V}{T} dT = C_V \ln \frac{T}{T_0} \quad (9)$$

$$\Delta Z = \int_{V_0}^V \frac{p}{T} dV = \int_{V_0}^V R \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V}{V_0} \quad (10)$$

となり、 ΔY と ΔZ の和は正しく ΔS を与える。もともと気体分子運動論の立場に立つクラウジウスは、状態量としてのエントロピーの物理的意味を分子論の立場から解明したいと考えたのであろう。

1871 年 A.ホルストマンは‘分散’の概念を

用いて化学平衡の問題を論じた。化学反応はエントロピーが増える方向に自発的に進む。ホルストマンは解離反応について分散が増大する方向に進み、それが極大値をとるとき平衡に達すると考え、いくつかの解離反応に適用し、実験結果を説明することに成功した。これが熱力学を化学親和力そして化学平衡の問題に適用されたはじめての論文になったのである²⁾。

現在、分散 Z は用いられていない。クラウジウス自身 1826 年に論文集「力学的熱理論」の再版にあたり、分散についての論述を全て削除しエントロピーだけで議論を展開した。(8)式の成立は、熱したがってエントロピーが温度 T だけによる部分と体積 V だけによる部分に分離できることが前提となる。確かに理想気体の場合には 2 項に分離され、エントロピー S は熱拡散の項 Y と物質拡散の項 Z の和となる。しかし一般的にはこの前提は必ずしも保証されない。ただし近似的には(8)式は十分成立すると考えられ、エントロピー変化の内容を考察するために有用であり、示唆に富んでいる。

3. エントロピー増大とエネルギー散逸

本シリーズのⅢで示したように、クラウジウスの不等式 (2) は、可逆サイクルを用いて定義されたエントロピー S を用いて任意の不可逆過程に対して

$$\Delta S > \frac{dQ_{ir}}{T} \quad (11)$$

と書かれる。不可逆であることを明示するために、とくに添字 ir を付した。孤立系 ($dQ_{ir} = 0$) に対して、

$$\Delta S > 0 \quad (12)$$

となり、孤立系のエントロピーは不可逆変化で必ず増大する。これは“エントロピー増大の法則”とよばれ、第二法則の表現の一つであることはよく知られている。プランクは第二法則の最も一般的な表現として次のように書いている。“すべての熱力学系はエントロピーという状態量を持ち、孤立系においてすべての物理的

化学的変化は関与するすべての物質のエントロピーの和が増大する方向に起こる”³⁾。

クラウジウスの不等式(2)の代わりに等式(1)を用いると、(11)式の代わりに次式をうる。

$$N = dS - \frac{dQ_{ir}}{T} > 0 \quad (13)$$

これは孤立系に限らず一般に成り立つ関係で、クラウジウスは第二法則を、“非補償的な変換の当量は不可逆変化で常に正の値をとる”と表現した。

クラウジウスと競い合って第二法則に到達したトムソンは、クラウジウスとは異なる道をたどった。カルノーサイクルで、可逆サイクルの熱→仕事の変換効率が最も高く、不可逆サイクルでは変換効率が低くなることを、エネルギーの散逸、すなわちエネルギーが利用可能な形態から利用不可能な形態へ変化するためと考えた。たとえば温度 T_1 と T_2 ($T_1 > T_2$) の 2 物体の間でカルノーサイクルを働かせたとき、高温物体から移行する熱 dQ により最大の仕事量

$$dW_{\max} = dQ (1 - T_2/T_1) \quad (14)$$

が得られる。これは利用可能な最大のエネルギーで、トムソンはこれを *motivity* (可働度) と名付けた。この過程で実際に得られた仕事量を W とすれば、エネルギー散逸量 D は

$$D = W_{\max} - W \quad (15)$$

で与えられる。

トムソンは 1852 年の論文「力学的エネルギーの散逸に向かう自然の普遍的傾向について」で、得られた結果を次のようにまとめている。

- (1) 物理的世界には力学的エネルギーの散逸に向かう普遍的傾向がある。
- (2) 力学的エネルギーの回復は、それに等しいかそれ以上の散逸を伴うことなしには不可能である。
- (3) この法則に従わない操作が働かない限り、地球は来るべき時間内に利用可能なエネルギーをすべて消費し、熱的死を迎えるであろう。

(1) と (2) は“エネルギー散逸の法則”と

いわれ、これもまた熱力学第二法則の表現の一つと考えられている。

トムソンは第二法則を本来仕事に変換できるエネルギーが散逸される傾向と考えたのである。クラウジウスの提唱するエントロピー増大とトムソンのエネルギー散逸の間には、当然密接な関係が期待される。山本⁴⁾に従って、この間の事情を少しみてみよう。はじめに、先に挙げた例のように熱容量 C が等しい、温度 T_1 および T_2 の2つの物体よりなる系を考える。可逆カルノーサイクルを働かせて最大仕事を取出すとき、最終の平衡温度 T_0 は、

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_0} \frac{CdT}{T} + \int_{T_2}^{T_0} \frac{CdT}{T} \\ &= C \ln \frac{T_0^2}{T_1 T_2} = 0 \end{aligned} \quad (16)$$

から、 $T_0 = \sqrt{T_1 T_2}$ となる。よって最大仕事 W_{\max}

は

$$\begin{aligned} W_{\max} &= \int_{T_0}^{T_1} C dT + \int_{T_0}^{T_2} C dT \\ &= C(T_1 + T_2 - 2T_0) = C(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2 \end{aligned} \quad (17)$$

となる。一方、2つの物体を直接熱接触させると、当然、 $W=0$ で、最終温度は、 $T_f = (T_1 + T_2)/2$ となる。このときのエントロピー変化は、

$$\Delta S = C \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2} = 2C \ln \frac{T_1 + T_2}{2\sqrt{T_1 T_2}} \quad (18)$$

上の2つの過程を比較して、エネルギー散逸量 $D = W_{\max}$ とエントロピー変化(増大) ΔS との間に、次の関係があることが分かる。

$$\Delta S = 2C \ln \left(1 + \frac{D}{2CT_0} \right) \quad (19)$$

両者が正確に一致しないのは、2つの過程で最終状態が異なるためであろう。 T_0 が十分大きいとき、

$$\Delta S \cong D/T_0 \quad (20)$$

となる。

次に、恒温の熱源があり、作業物体は熱源(外

界)と熱的に接触しながら循環過程を行うとする。 i 番目の熱源の温度を T_i 、このなかで最低の温度を T_0 とする。熱源 T_i から受取る熱量を ΔQ_i とすると、この過程で得られる最大仕事は、

$$W_{\max} = \sum \Delta Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) \quad (21)$$

で与えられる。一方、現実の過程は不可逆であり、そこで得られる仕事 W は第一法則から

$$W = \sum \Delta Q_i \quad (22)$$

このときエネルギー散逸量は、

$$D = W_{\max} - W = -T_0 \sum \frac{\Delta Q_i}{T_i} \geq 0 \quad (23)$$

となる。またこの不可逆サイクルで全エントロピー変化は、作業物体系のエントロピーはサイクルをつくることから0、したがって熱源(外界)のエントロピー変化で与えられ、

$$\Delta S_{\text{total}} = -\sum \frac{dQ_i}{T_i} > 0 \quad (24)$$

よって、

$$D = T_0 \Delta S_{\text{total}} \quad (25)$$

すなわち、エネルギー散逸はエントロピー増大に等しい。

このようにエネルギー散逸の概念はエントロピー増大の概念と等価のようにみえる。しかしエントロピー増大の方がより広い概念である。エントロピーはエネルギー散逸以外の要因によっても増大することがあるが、エネルギーの散逸は必ずエントロピー増大を招く。ここにエントロピーの意味を探る手掛りがありそうである。

この節の最後に、トムソンが予測した‘地球の熱的死’についてふれておこう。地球上で高温の物体の熱は伝導・放射によってより低温の物体に移行し、また力学的・電氣的・化学的エネルギーは絶えず散逸されている。これらの過程がそのまま推移するならば、遂には動力源の貯えはすべて消費され、熱移動によってすべての物体は均一の温度をもつに到るであろう。このときさらに変化する可能性はすべて尽き果て、あらゆる自然現象はすべて静止し、完全な

静寂が地球を支配するであろう。これが地球の熱的死である。この予測は非常にセンセーショナルであったが、その当否については現在なお何もいえない。このような予測をする勇敢さにたじろぐのみであるが、熱力学が身近なことばかりでなく、地球さらには宇宙にわたる問題を念頭において議論してきたことは、記憶にとどめておくべきであろう。

4. 自由エネルギーと束縛エネルギー

1882年、H. ヘルムホルツは第一法則の確立以来しばらく離れていた熱力学の研究に戻り、論文「化学過程の熱力学」において自由エネルギーの概念を提出した⁵⁾。ヘルムホルツの問題意識は、一般に化学反応のエネルギーは熱と仕事に変換されるが、それぞれどれだけの寄与をもつかを解明することであった。ここで可逆的に進む化学反応系を設定する必要があるが、化学エネルギーを電気エネルギーに変換するガルバニ電池は、この条件を十分に満たす系である。電池内の化学反応が外部にする仕事 $X dx$ は、この場合電気の仕事で、 x は電気量、 X は起電力となる。この系に対して、第一法則から、

$$\begin{aligned} dQ &= dU + X dx \\ &= \frac{\partial U}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial x} + X \right) dx \end{aligned} \quad (26)$$

第二法則から、可逆過程に対して、

$$dQ = T dS = T \left[\frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial x} dx \right] \quad (27)$$

この2式を見比べ、等温過程で、

$$X = - \frac{\partial}{\partial x} (U - TS) \quad (28)$$

となることから、一般化力 X を導くポテンシャルエネルギーとして、

$$F = U - TS \quad (29)$$

を導入することができる。定温の可逆過程に対して、

$$-\Delta F = -(\Delta U - Q) = -W, \quad Q = T\Delta S \quad (30)$$

となるので、 F の減少量は仕事として取り出さる最大のエネルギーとなる。すなわち、内部

エネルギーの減少量 $-\Delta U$ がすべて仕事として利用できるわけではなく、 $-\Delta F$ だけが仕事に変えられる。このことからヘルムホルツは F を自由エネルギー (freie Energie) と名付けた。そして残りの $U - F = TS$ を束縛エネルギー (gebundene Energie) とよんだが、それは系の温度を一定に保つために必要なエネルギーであり、エントロピーを生み出す。

ヘルムホルツはここで次のように述べている。仕事は秩序運動、熱は無秩序運動のエネルギーと考えられる。秩序運動とは運動する分子が空間座標に対し微分可能な速度成分をもつものであり、無秩序運動とは隣り合う個々の微小部分の運動が相互に全く相関をもたないものである。熱運動は明らかに無秩序運動であり、従ってエントロピーの大きさは無秩序性の尺度と解釈できる。

ヘルムホルツに先立ち、J. W. ギブズはこれらの関係を含むより包括的な理論を提出した。アメリカのイエール大学でギブズは独自の研究を進め、その成果を300ページを超す論文「不均一物体系の平衡について」としてまとめ、1876-8年コネティカット・アカデミー紀要に発表した⁶⁾。当時の学問の中心であったヨーロッパから遠く離れた地での突出した成果であったため、その真価が広く理解されるまでにかなりの年月を要したが、それは発展的かつ包括的に熱力学の理論を体系化したものであり、これにより平衡熱力学は正に完成されたとも言うことができる。

熱力学は次式を基本式とする。

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (31)$$

ここで n_i は成分 i の物質質量、 μ_i は化学ポテンシャルである。ギブズは n_i ではなく質量 m_i を用いたが、ここでは物質質量 n_i と書き改めておく。ここで、

$$F = U - TS \quad (32)$$

$$G = U - TS + pV \quad (33)$$

を定義すると、基本式 (31) は次のようになる。

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (34)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (35)$$

第二法則から平衡状態の安定状態は、

$$(\delta S)_U \leq 0 \quad (36)$$

で与えられるので、それぞれの条件での平衡の安定性条件は、

$$(\delta U)_{S,V} \geq 0 \quad (37)$$

$$(\delta F)_{T,V} \geq 0 \quad (38)$$

$$(\delta G)_{T,P} \geq 0 \quad (39)$$

となる。添字はそれぞれ一定に保たれる状態変数を示す。改めて言うまでもなくこれらの関係は現在熱力学の基本的な枠組みとして用いられているものであり、ギブズによって提出されたものである。現在、 F はヘルムホルツエネルギー、 G はギブズエネルギーとよばれる。

先に示したように、ヘルムホルツは独自に自由エネルギーの概念を提出しガルバニ電池で得られる最大の電気的工作は電池内化学反応の自由エネルギーの減少量 $-\Delta F$ で与えられることを示したが、そこでは定温の条件のみ注目されていた。実際には定温定圧の条件で行われるので、最大仕事量はギブズエネルギーの減少量 $-\Delta G$ で与えられることになる。

5. 熱力学ポテンシャルとエクセルギー

ヘルムホルツ（自由）エネルギー F は変化の進捗を表す座標で微分すると力を与える。たとえば、ガルバニ電池で変化量を表す電気量で微分すると起電力を与える。すなわち、 F はポテンシャルエネルギーとしての性質を持つ。ギブズエネルギー G も同様であり、これらは熱力学ポテンシャルとよばれる。熱力学ポテンシャルは変化が起こる方向を指示する。

化学反応がなぜ、どのように起こるのが古くから興味を持たれていた。化学変化は物質間の化学親和力（chemical affinity）のためと考えられたが、その正体がなかなか解明されなかったのである。はじめ、多くの場合化学反応によって熱が発生することから、高いエネルギーの状態から低いエネルギーの状態へ変化し、その差が熱となると考えられることから、化学親和

力 A は次のように与えられると考えられた。

$$A = Q = -dU/d\xi \quad (40)$$

ここで ξ は化学反応の進行の程度を表す変数で、反応進捗とよばれる。このことを明確に述べたのは、1852年J. トムセンと言われるが、M. ベルトロも、“外部エネルギーの介入なしに生起する化学変化は最大の熱を発生する物質系を生成する方向に進む”と述べている。

しかし、吸熱的な化学反応もあり、とくに高温で多い。先に述べたように、ホルストマンはこれを分散（エントロピー）の概念を用いて説明したが、より完全な解明はヘルムホルツによって与えられたのである。ガルバニ電池の解析によって導出された自由エネルギーこそ化学親和力の正体と考えたのである。定温で自発変化は自由エネルギーが減少する方向に進む。このことは自発変化を制御する要因は、エネルギーの減少だけではなくエントロピーの増大も同時に関与することを示している。すなわち、 T, V 一定における化学親和力は、

$$A_{T,V} = -dF/d\xi = -(dU - TdS)/d\xi \quad (41)$$

で与えられる。また、 T, P 一定における親和力は、

$$A_{T,P} = -dG/d\xi = -(dH - TdS)/d\xi \quad (42)$$

で与えられる。ここで $dH = dU - pdV$ はエンタルピー変化である。これらの式で、右辺第一項は熱、第二項はエントロピーの寄与であり、高温ほど第二の項の寄与が大きくなることを示している。これは我々の経験とよく合致し、このように熱力学は化学の最も重要な問題を解明したことにより、化学の基礎を支える理論の一つとなったのである。

熱力学ポテンシャルは自発的变化の方向を示すばかりでなく、平衡条件、さらに最大仕事量を与える。この問題は本稿の主題でもあるので、一般的に論じておこう。環境（外界） T_{ex}, p_{ex} 中にある系を考える。仕事を体積変化の仕事 $-pdV$ とそれ以外の仕事 dW' に分ける。系と外界を合わせて孤立系をつくるとし、系に加わる熱 dQ は外界のエントロピー変化を dS' とすると、

$dQ = -T_{ex} dS'$ で与えられるので、考えている系について、第一法則は、

$$dU = -T_{ex} dS' - p_{ex} dV + dW' \quad (43)$$

一方、第二法則から (系+外界) について、 $d(S + S') \geq 0$ 、よって $dS \geq dS'$ となるので、(43) 式から

$$-dW' \leq -dU + T_{ex} dS - p_{ex} dV \quad (44)$$

有限の変化の場合、

$$-W' \leq -(\Delta U - T_{ex} \Delta S + p_{ex} \Delta V) \quad (45)$$

となり、等号の場合これは最大仕事量を与える一般式となる。右辺の括弧内の量はエクセルギー (exergy) とよばれる。

限定化された条件に対する式はこの一般式から直ちに導かれ、たとえば定温定圧の条件では、 $T_{ex} = T, p_{ex} = p$ とおいて

$$\begin{aligned} -W' &\leq -(\Delta U - T\Delta S + p\Delta V) \\ &= -\Delta G \end{aligned} \quad (46)$$

となり、周知の関係を与える。

6. エントロピー輸送とエントロピー生成

最後に、本稿の議論をまとめておこう。クラウジウスは第二法則を (1) 式の形で与えた。ここで N は非補償性の変換の当量で、常に正の値をとり、可逆過程においてのみ 0 となる。クラウジウスは N を定式化することを試みたが、遂に成功しなかった。これを引継ぎ、P. デュエム (1861-1916) は熱伝導および粘性流動について、Th. ドウ・ドンデル (1872-1957) は化学反応について解析を進めたが、これらの結果をまとめ体系化したのが、1967年のI. プリゴジン (1917-2003) の業績である⁷⁾。(1) 式で、左辺第一項は外界との熱交換によるもので、エントロピー輸送 (entropy transport) とよび、系外に起因することから $d_e S$ と書き、第二項 N は非補償的な変換によるもので、エントロピー生成 (entropy production) と名付け、系の内部に起因することから $d_i S$ と書く。このとき、(1) 式は

$$d_e S + d_i S = dS = 0 \quad (47)$$

となる。これは変化の経路が閉じていることか

ら当然の結果であり、不可逆性は、 $d_i S > 0$ で表現される。

エントロピーの全変化量を知るためには、系に課せられた条件を規定することが必要である。孤立系はエネルギー的にも物質的にも外界と遮断されている場合で

$$(\text{孤立系}) \quad d_e S = 0, d_i S \geq 0 \quad (48)$$

物質的には遮断されているが、熱や仕事の出入りがある閉じた系では、

$$\begin{aligned} (\text{閉じた系}) \quad d_e S &= \frac{dQ}{T} = \frac{dU + pdV}{T}, \\ d_i S &\geq 0 \end{aligned} \quad (49)$$

熱や仕事ばかりでなく物質の出入りもある開いた系では

$$\begin{aligned} (\text{開いた系}) \quad d_e S &= \frac{dU + pdV}{T} + (d_e S)_{\text{matter}}, \\ d_i S &\geq 0 \end{aligned} \quad (50)$$

ここで $(d_e S)_{\text{matter}}$ は系内に入る物質に伴われて起こるエントロピー変化である。以上の結果からどのような場合にも、

$$d_i S \geq 0 \quad (51)$$

が成り立ち、これが最も一般的な第二法則の表現である。この表現は既にクラウジウスが与えたものと本質的には同じである。一方、トムソンのエネルギー散逸はエントロピー生成を導くものと解釈できる。すなわち、エネルギー散逸は全エントロピー変化の一部 $d_i S$ を説明するものである。

なお、ここで次の点に留意する必要がある。エントロピー生成 $d_i S$ を問題にするとき、系は平衡状態にない。本来エントロピーなど熱力学状態変数は平衡状態について定義されるものであり、 $d_i S$ を定義しようとするときエントロピー関数の存在を非平衡状態にまで拡張する必要がある。この問題は比較的平衡に近い系では局所平衡 (local equilibrium) の仮定が成り立つとして処理される。著しく非平衡の場合を除いて局所的には平衡状態の場合と同様の熱力学的関係が成立すると仮定するわけであり、実際にこの仮定が十分の精度で成り立つことが

多くの場合に保証されている。

さらに、プリゴジンはエントロピー生成速度が一般に、

$$d_i S/dt = F dX/dt \quad (52)$$

の形で表せることを示した。ここで F は熱力学力、 dX/dt は熱力学流束と呼ばれる。たとえば、温度 T_1 と T_2 の 2 つの物体が接するときの熱伝導過程に対して、

$$d_i S/dt = (1/T_2 - 1/T_1) dQ/dt \quad (53)$$

となり、 $F = (1/T_2 - 1/T_1)$ 、 $dX/dt = dQ/dt$ となる。これによってエントロピー生成を直接算出することが可能となる。

7. おわりに

本稿では、熱力学第二法則が広く認められるまでの経緯を追った。第二法則そしてエントロピーの意義を十分理解するために必要と考えたからである。1865 年クラウジウスによって導入されたエントロピーの真の意義は、長い間十分には理解されなかったようである。たとえばトムソンは長い間エントロピーを無視していた。1882 年、ヘルムホルツは自由エネルギーの概念を提出したが、これは容易に受け入れられ、エントロピーを十分に理解することなしに、自由エネルギーで現象を理解するのが一般的になった。このヨーロッパでの事情はそのまま我が国にも移入され、我が国でもエントロピーの理解はなかなか進まなかったようである。

クラウジウス (1854) の補償されない変換当量 N 、ドウ・ドンデル (1922) の非補償熱 Q^1 をうけて、プリゴジン (1967) がエントロピー生成 $d_i S$ の概念を提出することによって、第二法則の理解は格段と深まった。それとともにそれまで平衡状態の枠内で足踏していた熱力学が、非平衡状態へと一歩足を踏出したのである。我々のまわりで起こる現象はほとんどすべて非平衡状態での現象であることを考えるとき、この意義は非常に大きい。ようやく熱力学が理想化の前提なしに現実の過程に適用できるようになったのである。

参考文献

- 1) 妹尾学, 生活工学研究, 5, No. 2, 176-183 (2003).
- 2) A. Horstmann. 解離の理論; 日本化学会編, 化学の原点, 3 化学熱力学, p. 21, 学会出版センター (1984).
- 3) Max Planck, *Treatise on Thermodynamics*, p. 103 (1926).
- 4) 山本義隆, 熱学思想の史的展開, p. 487, 現代数学社 (1987).
- 5) H. Helmholtz, 化学過程の熱力学; 日本化学会編, 化学の原点, 3 化学熱力学, p. 91, 学会出版センター (1984).
- 6) J. W. Gibbs, *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*, vol. 1, p. 55, *Dover Ed.* (1961).
- 7) I. Prigogine, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, John Wiley (1967).