

# エントロピーの法則

## 生活工学のための熱力学序論 III

### Law of Entropy

#### Introduction to Thermodynamics for Human Environmental Engineering, III

妹尾学

Manabu SENO

(東京大学名誉教授)

### 1. はじめに

前稿<sup>1)</sup>でふれたように、1824年 S. カルノーは“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”を出版したが、そこで彼は熱機関を水車との類推で考えた。水が高い所から低いところへ落下する際に仕事をするように、熱は高温部から低温部へ移動するときに仕事をする。カルノーは温度を水位に、熱を水に対応させた。温度を水位に対応させたとき、熱量は水量に対応させるのは一見正しいようにみえるが、実は間違っている。熱機関では熱量の一部が仕事へ変換するので熱量は減少するはずであるが、水車では水量が減ることはない。当時、カルノーは熱量の保存を信じていたので、この誤りに気付かなかった。それでは水量に正しく対応するものは何であろうか。答はエントロピーである。

エントロピーはエネルギーと並ぶ普遍的な状態量であるが、一般にはエネルギーほどなじみがない。私たちの経済活動においてもエネルギーは基本的要素であり、エネルギーフローの解析により私たちの生産活動を正しく評価することができる。一方、経済学者 K. E. ボールディングは、生産において高いエントロピーをもつ廃物を生み出すという代償を払って、低いエントロピーをもつ製品がつくり出されることを指摘し、特に環境問題の取組においてエントロピー概念の重要性を説いた。この議論に触発される形で、わが国でも一時期経済学者を交えてエントロピー問題が熱心に論じられた<sup>2)</sup>。これは必ずしも実りある議論にならなかったが、これらの取組を正しく評価し、今後進むべき道を切り開いていくためにも、エントロピーを正しく理解しておくことが必要である。本稿ではエントロピーにまつわる問題を取上げよう。

### 2. エントロピー概念の生い立ち

エントロピーの概念がどのように芽生え確立されたか

について、詳細は文献<sup>3)</sup>にゆずるとして、そのあらましをみておこう。エントロピーの概念はカルノーの研究のなかで十分準備されていた。カルノーの科学者としての冴えは、熱機関の解析に理想的な条件を想定したことにある。熱から仕事を取り出す熱機関の理想化は、熱を仕事をさせずに低温部に逃すことを極力防止することであり、彼はこのための工夫として理想気体を接触させることによる膨張・収縮を考えた。高温熱源からほんの少し低温の理想気体(作業物体)に熱を移すと気体は膨張する。逆に作業物体をそれよりほんの少し低温の熱源に接触させ熱を放出すると気体は収縮する。この二つの過程を断熱膨張、断熱圧縮で結ぶことによって、理想的なサイクル(循環過程)ができる。両熱源と作業物体との間の熱的接触は無限小の温度差の下で行われるので、このサイクルはほとんど平衡状態を維持しながら進むはずで、準静的かつ可逆的といわれる。これがカルノーの可逆サイクルである。このサイクルは熱機関の理想的モデルと見なされる。熱力学の立場からは、熱機関の主体すなわち作業物体(理想気体)を系とし、この系が高温熱源から熱を取り出し外部に対して仕事をすると考える。

初めて熱力学を学ぶ人はまずこのサイクルに戸惑う。私がかつて感じた戸惑いは、第一になぜ科学の体系的学習に突然このような現実的な工学的問題が登場するのかという疑問であり、第二に実際的な例なのになぜ準静的などという現実にはありそうにもない条件を考えるのかという疑問である。互いに相矛盾するようなこれらの疑問に後でもどるとして、先を続ける。

カルノーはこの可逆サイクルを用いて、作業物体が高温熱源から取った熱量  $Q_1$  に対する外界に行った仕事  $W$  の比と定義される(最大)効率  $\eta_m$  は、ただ両熱源の温度  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  のみによることを示した(カルノーの定理)。すなわち

$$\eta_m = \frac{W}{Q_1} = C(\theta_1, \theta_2) \quad (1)$$

ここで最大効率 $\eta_m$ といったのは、可逆サイクルで効率が最も高くなるため、後で述べるように現実の不可逆サイクルでは、効率 $\eta$ はこれより小さく、運転の条件にもよることになる。

熱力学第二法則の成立に直接関わったのは、W. トムソン (後のケルビン卿) と R. クラウジウスであるが、トムソンは温度の絶対尺度に関心をもち、カルノーの原理にその鍵がひそんでいると察し、実験的検討の準備を始めたが、クラウジウスの理論的検討の方が先行した。カルノーは高温熱源から系 (作業物体) へ移った熱はそのまま低温熱源に放出されるとしたのであるが、その後明らかにされた熱力学第一法則によれば、これは誤りで (カルノー自身後にこの誤りに気付いた)、系が高温熱源から取った熱  $Q_1$  の一部は仕事  $W$  に変換され、残りの熱  $Q_2$  は低温熱源へ放出される。すなわち、

$$W = Q_1 - Q_2 = Q_1 C(\theta_1, \theta_2) \quad (2)$$

クラウジウスはカルノーの可逆サイクルを理想気体の特性に基づいて解析することにより、次の結果を導くことができた。

$$\eta_m = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1} \quad (3)$$

この関係から新しい温度目盛  $T(\theta)$  を理想気体の状態式に基づく温度目盛  $\theta$  と一致するように選ぶことにより、次の関係が得られる。

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (4)$$

この関係は次のようにも書ける。

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (5)$$

1854年、この関係を導いたクラウジウスは、 $Q/T$  で定義される量が熱の移動、仕事への変換を通して等値に保たれることを知った。一般化して温度  $T$  で系がうけとる熱量を  $dQ$  とすると、これらの過程でつくられる可逆サイクルに対して、

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (6)$$

彼はこの関係を変化の等量値 (equivalence of transformation) の法則と呼んだ。

1865年、熱力学第二法則の確立の後、クラウジウスは

この量の重要性を考慮してエントロピーという名を与えた。(6)の関係が可逆サイクルに対して成り立つことは、可逆過程で  $dQ/T$  は完全微分であること、すなわち

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (7)$$

によって定義される状態量エントロピー  $S$  が存在することを示している。先に、可逆の熱機関で水車の場合の水量に相当する量は、熱量  $Q$  ではなくエントロピー  $S$  であるといったのは、この結果に基づいている。

エントロピーがこの様に定義されれば、熱力学第一法則

$$dU = dQ + dW \quad (8)$$

で、仕事として体積変化の仕事  $dW = -p dV$  を考えれば、可逆過程に対して、

$$dU = T dS - p dV \quad (9)$$

となる。この式は非常にわかりやすい内容をもっている。

しかし、この関係は第一法則からほとんど進んでいない。

ただ熱量  $dQ$  を  $T dS$  で書き換えただけで、圧力  $p$  を示強変数とする体積  $V$  の変化が仕事であるのに対し、温度  $T$  を示強変数とするエントロピー  $S$  の変化が熱であることを示してはいるが、とくに原理的な発展は含まれていない。可逆過程に対してエントロピー  $S$  がこのように定義され、状態量  $V, S$  で定義される2変数系  $U(S, V)$  が存在することは、数学的には自明である。

### 3. 熱力学第二法則

熱力学は基本的な2つの原理に基づいて組立てられている。第一の原理は前回に述べたエネルギー保存の法則であり、第二の原理は第一法則に引き続き1850年代にW. トムソンおよびR. クラウジウスによって確立された。しかしその内容は既にカルノーの仕事の中に準備されていた。前項で述べたように、カルノーの原理はすべての可逆熱機関の効率は等しく、両熱源の温度  $T_1, T_2$  のみによることを示すが、これをカルノーは次のように考えた。もし2つの可逆熱機関で効率が異なり、同じ仕事  $W$  をするために、第一の熱機関では  $Q_1'$ 、第二の熱機関では  $Q_1''$  ( $Q_1' < Q_1''$  とする) の熱が必要であれば、第一の機関を動かして  $Q_1'$  から仕事  $W$  を取出し、この仕事で第二の機関を逆に動かすと、熱  $Q_1''$  が低熱源から高熱源に移ることになり、これらの操作により可逆的に (外界になんの変化も残さずに) 正味の熱  $Q_1'' - Q_1'$  が低熱源から高熱源へ

移ることになり、この熱を用いて無限に仕事を取り出すことが可能になる。カルノーはこのような永久機関はあり得ないので、すべての可逆熱機関の効率は等しくなければならないと結論した。

クラウジウスが正しく認識したように、この推論の中に熱力学第二法則の内容がひそんでいる。すなわち、逆にもしすべての可逆熱機関の効率が等しいならば、ほかになんの変化も残すことなく熱を低熱源から高熱源へ移すことはできないはずである。このようにして熱力学第二法則の表現の一つであるクラウジウスの原理が導かれる。すなわち、

“熱が低温の物体から高温の物体へ自然に（ほかになんの変化も残さず）移ることはあり得ない。”

同じ問題をトムソンは次のように考えた。カルノーの可逆サイクルで、もし低熱源と作業物体をまとめて一つの物体とみなせば、高熱源から取った熱の一部はこの物体に残ってしまい、取り出した熱のすべてを仕事に変えることはできないはずである。そしてこのことは経験的にも十分確かめられている。そこで次のトムソンの原理が導かれる。すなわち、

“ほかになんの変化も残すことなく、温度の一樣な一つの物体から取った熱をすべて仕事に変換することはできない。”

クラウジウスおよびトムソンの原理は互いに等価であることは容易に証明される。これらの原理はエネルギー保存の法則には反しないが、経験的にその正しさが保証されており、他の形態のエネルギーとは異なる熱を持つ特徴を具体的に表現したものである。もしトムソンの原理が成り立たないならば、たとえば温かい海からほとんど無限ともいえるエネルギーを仕事なしに取り出すことができるはずであり、これは第一法則に背馳する（第一種）永久機関とは異なるが、事実上永久機関として作動することになる。そこで第二法則はまた第二種永久機関不能の原理ともよばれる。

これらの表現することにはある意味で全く当り前のように見えるが、これら自然の過程に課せられた制約はなにに起因するのであろうか。このことの本質を探り出すのが熱力学の役目である。

先に進む前に言葉の意味を明確にしておこう。注目する系が状態  $A$  から  $A'$  に変化するとき、外界は  $B$  から  $B'$  に変化したとする。このとき系の状態を  $A'$  から  $A$  へもどす

と同時に、外界の状態も  $B'$  から  $B$  へもどすことが可能の場合、過程  $(A, B) \rightarrow (A', B')$  は可逆であり、不可能の場合不可逆であるという。準静的に行われるカルノーサイクルは可逆であり、高温部から低温部への自発的な熱の移動は不可逆である。自然界では不可逆な過程が広く起っている。クラウジウスの原理はその一例を象徴的に述べるに過ぎない。

次の課題は、このことをどのように一般的に表現することができるかである。

#### 4. エントロピー生成

再びカルノーの問題にもどろう。カルノーの原理は、一般の不可逆な熱機関の効率  $\eta$  は可逆熱機関の効率  $\eta_m$  より必ず小さいことを述べている。すなわち、

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_m \quad (10)$$

よって、

$$\frac{Q_1}{T_1} < \frac{Q_2}{T_2}, \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0 \quad (11)$$

あるいは無限小のプロセスよりなる不可逆なサイクルに対して

$$\oint \frac{dQ_{\dot{r}}}{T} < 0 \quad (12)$$

となる。ここで不可逆過程であることを明示するために、添字  $\dot{r}$  を付した。

理解を容易にするために、具体的な数値を使って議論を続けよう。100 °C ( $T_1 = 373$  K) と 0 °C ( $T_2 = 273$  K) の間で働く熱機関を想定し、高熱源から熱  $Q_1 = 1$  kJ を取り出し、可逆的に仕事をさせるとする。このとき取り出せる仕事の量  $W$  は、

$$W = \frac{T_1 - T_2}{T_1} Q_1 = 268 \text{ J}$$

で、残った熱  $Q_2 = 732$  J が低熱源に放出される。このサイクルで作業物体（系）が高熱源から受け取ったエントロピーは、

$$\Delta S_1 = Q_1/T_1 = 268 \text{ J/K}$$

系から低熱源へ放出されたエントロピーは、

$$\Delta S_2 = -Q_2/T_2 = -268 \text{ J/K}$$

で、確かに系のエントロピーは一定になっている。これは系が可逆な1サイクルの後にはじめの状態にもどるので、系のエントロピーが状態量であることを意味してい

る。

次に、高熱源から出た熱  $Q_1 = 1 \text{ kJ}$  が、系によってなにもし仕事をせずにそのまま低熱源へ流れた場合を考えよう。

これは日常よく起こる熱伝導の現象であり、熱伝導は不可逆過程の典型的な例である。この場合、

$$\Delta S_1 = 1000/373 = 2.68 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_2 = -1000/273 = -3.66 \text{ J/K}$$

となり、

$$\oint \frac{dQ_r}{T} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = -0.98 \text{ J/K}$$

となり、(12)式に一致する。

この場合、エントロピー変化はどうなるのであろうか。エントロピー変化との関係を知るために、状態  $A$  から不可逆的に  $B$  に達し、 $B$  から可逆的に  $A$  にもどるサイクルを考えると、サイクル全体としては不可逆であるから、

$$\int_A^B \frac{dQ_r}{T} + \int_B^A \frac{dQ_r}{T} < 0 \quad (13)$$

第2項の添字  $r$  は可逆を示し、これは逆行可能であるから、

$$\int_B^A \frac{dQ_r}{T} = -\int_A^B \frac{dQ_r}{T} = S(A) - S(B) = -\Delta S \quad (14)$$

よって、

$$\int_A^B \frac{dQ_{ir}}{T} < \Delta S \quad (15)$$

あるいは

$$\frac{dQ_{ir}}{T} < dS \quad (16)$$

これはクラウジウスの不等式と呼ばれ、第二法則の代表的な数学的表現としてよく知られている。

クラウジウスの不等式は、不可逆過程では  $dQ/T$  だけでは系のエントロピー変化のすべてを表していないことを教えてくれる。それでは熱の流れの外にエントロピー変化をひき起こしているのは何であろうか。エントロピーはいわゆる熱にかたく結びついた量である。一方、私たちは仕事をしうる能力の一部が摩擦などによって熱に変ることを知っている。それならばいま考えている系で、本来仕事をしうる能力を持っていたはずの熱  $268 \text{ J}$  が、仕事をせずに散逸され、エントロピー変化の原因になり、系内で  $268/237 = 0.98 \text{ J/K}$  のエントロピーをつくり出していると考えることができよう。この分を含めると、不可逆サイクルであっても系のエントロピー変化は  $0$  になる。

エントロピーは状態量であるから、可逆であろうと不可逆であろうと1サイクルの後で、エントロピーは不変でなければならない。

不可逆過程で仕事をしうる能力の一部が摩擦などにより散逸されることは、勿論古くから知られており、これが不可逆性の原因であることは明らかであった。クラウジウスはこのように散逸されたエネルギーを非補性熱 (uncompensated heat) と呼んだ。(16)式を

$$N \equiv \frac{dQ'}{T} = dS - \frac{dQ}{T} > 0 \quad (17)$$

と書き、系と外界との熱の交換によるエントロピー変化  $dQ/T$  では、系が授受する熱は外界が授受する等量の熱によって常に補償され、これは正にも負にもなり得るが、一方  $N$  (または  $dQ'$ ) はそうではない非補償的な変換によるもので、これは常に正でなければならないと論じた。なお、系と外界との間で授受される熱を、可逆、不可逆を問わないとき  $dQ$  と書き、クラウジウスの非補性熱を  $dQ'$  で表すことにする。

ここまでで熱力学の諸法則を定式化する準備が整った。第一法則(8)で、仕事として体積変化の仕事のみを考え、また熱は(17)式から一般に

$$dQ = TdS - dQ' \quad (18)$$

と書けるので、これらを(8)式に入れ、

$$dU = TdS - p dV - dQ' \quad (19)$$

$$dQ' \geq 0 \quad (20)$$

となる。(18)式は次のようにも書ける。

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T} = d_e S + d_i S \quad (21)$$

ここで、 $d_e S = dQ/T$  は外界との熱交換によるもので、エントロピー輸送と呼ばれ、正にも負にもなりうる。一方、 $d_i S = dQ'/T$  は系内での不可逆変化によるもので、エントロピー生成と呼ばれ、正の値をとり可逆の場合にのみ  $0$  となる。

## 5. 自然過程の不可逆性

エントロピーおよび熱力学第二法則について基本的な事項を一通り説明したので、感想も含めてエントロピー概念の成立の事情を振り返ってみよう。

カルノーのサイクルはイギリスでの産業革命の主役となった蒸気機関に由来するものである。当時の技術者にとって蒸気機関の効率をできるだけ改善することは緊急

の目標であった。カルノーの業績はこの課題に正しい解答を与えたものであったが、その結果が直ちに当事者に知られることはなかった。それにはいろいろな事情があったであろうが、カルノーの仕事は当時の技術者がすぐに理解できる内容ではなかったことも事実であろう。カルノーの仕事には、フランス革命の後、ナポレオンが意圖した近代的なエコール・ポリテクニクの空気を濃厚に反映し、また百科全書派の伝統を受け継ぐ普遍原理に対する深い関心があった。そしてより注目すべきことは、そのとき技術が科学に負うよりも、科学が技術に負うところが圧倒的に大きかったのである。

カルノーは熱機関に関する思索のなかで、熱が仕事に変換されるメカニズムを正しく認識し、これによって最も効率よく仕事をする熱機関のサイクルを考察したのである。彼はこのようなサイクルが準静的な条件で動くと考えた。いわばプロセスの各時点で平衡条件が成り立つ状況であるが、彼は極限状況としてこのようなプロセスが可能と考えたのであろう。プラトンのアイデアの世界であるが、神が統べる理想的プロセスの可能性を疑うことはなかったように思われる。近代科学の成立にあたって、この種の理想化はしばしばみられる。むしろ近代科学はニュートンの力学のように、理想的状況の下での自然法則という面を色濃くもっているとさえ言えそうである。このような理想化はカントによって是認されたが、近年になって多くの人々から批判的になってきた。

熱力学が自然科学において卓越した位置を占めるのは、理想化された極限状況としての可逆過程にとどまることなく、自然の過程がもつ意義に注目したことにあると、私には思える。プランクは彼の研究生活の始めにこの点に興味を持ったようである。しばらく彼の自伝<sup>9)</sup>を読んでみよう。

『クラウジウスは第二法則を、“熱が冷たい物体から熱い物体へ自発的に移ることはない”と述べたが、私はこの表現だけでは不十分のように思えた。可能な限り明晰にしたいという努力の結果、私は“熱伝導の過程はどのような手段によっても完全に逆行させることはできない”という表現に達した。このようにどのような手段でも完全に逆向きに進めることのできない過程を自然過程 (natural process) と呼ぼう。自然過程は不可逆であるといえる。

そしてある過程が可逆か不可逆かの問題はただ初めの

状態と終りの状態の性質のみによることを知った。可逆過程の場合、初めと終わりの状態は同等であるが、不可逆の場合には終わりの状態は始めの状態より実現性が高い。いわば自然は始めの状態より終わりの状態をより好むようにみえる。私はこの好みの尺度をクラウジウスのエントロピーに見出した。そして、“すべての自然過程でこの過程に関与するすべての物体のエントロピーの総和が増大する”というのが、第二法則の意味であることを見出した。私はこれらの考えをまとめ、1879年学位請求論文としてミュンヘン大学に提出した』

第二法則の本質は自然過程の不可逆性にあり、不可逆性はエントロピー増大で表現されるというのである。ここでエントロピー増大というのは、先に示したエントロピー生成に基づくものである。エントロピー変化について整理しておくと、一般にエントロピー変化には、(1) 外界と交換される物質に伴われるもの、(2) 熱流に伴われるもの、(3) 不可逆なエントロピー生成によるもの、がある。外界との物質交換のない閉じた系では物質流に伴われるものはなく、(21) 式に示したように、熱流による項  $d_e S$  とエントロピー生成  $d_i S$  の和になり、孤立した系では系内でのエントロピー生成  $d_i S$  のみになり、エントロピー増大の法則が成り立つ。

クラウジウスはエントロピー生成を導く非補性熱に対する表現を求めようとしたが、果せなかった。この課題は、1927年になってベルギーのドゥ・ドンデ (De Donder) によって究明され、変化の親和力  $A$  と進行度  $\xi$  を用いて、

$$dQ' = A d\xi \geq 0 \quad (22)$$

と表された<sup>9)</sup>。これはドゥ・ドンデの不等式と呼ばれる。親和力  $A$  はプランクのいう“好み”に対応する量である。さらに最近になって I. プリゴジンはこれをさらに発展させ、不可逆過程の熱力学を展開した<sup>9)</sup>。

熱力学は現実の世界を直接の対象としてつくられた学問である。しかし実際には準静的な可逆過程を論じることが多かった。この場合には定式化が容易であり、疑問を生じることが少なかったからであり、また現実の過程をいわば理想化した過程を論じることが、近代の自然科学に慣れた科学者にとって意義深いものであったためでもあろう。

しかし、熱力学は現実の変化を見据えてつくられたものである。定式化のために可逆過程という理想化された変化を想定する必要があったが、対象はあくまでも現実

の変化である。その点で熱力学は近代科学の礎となった力学と本質的に異なっている。というのは力学では質点の可逆的運動を記述する方程式が基礎となっているからである。そこでは摩擦のような現象を論じるには特別な工夫が必要になってくる。一方、熱力学は現実の過程を不可逆であると認識し、これを本来の対象とする。その意味で熱力学は従来の力学を拡張し包含するものである。

本シリーズで、生活工学の基礎として熱力学を取上げたのは、この熱力学の立場に立って生活工学にまつわるいろいろな問題を解明していくことが、現在特に必要とされていると考えたからである。近時いろいろな意味で問題とされている環境問題は、このことを如実に示す例である。環境汚染は熱汚染あるいはエントロピー汚染であるという指摘もしばしばなされている。しかし短兵急な議論は百害あって一利もない。十分に考え抜いてこれらの問題と取り組むことが、現在とくに強く要望されている。

## 6. エントロピーの分子論

現在私達は物質が原子・分子と呼ぶ微小の単位粒子からなることを確実に知っている。これまでに説明してきたように、エントロピーは現象論的な議論から導かれたものであるが、それがどのような意味をもつか明らかにするためには、分子論的な立場からの解釈を必要とする。この問題はエントロピーの概念が提出されて間もなく、しかも原子・分子の存在が最終的に確定されていなかった19世紀の後半に、L. ボルツマンによって徹底的に論じられた<sup>7)</sup>。彼の論文をいま見ても、人間の智力に改めて尊厳の念を覚えずにいられない。

前稿でもふれたように、第二法則を確立したクラウジウスはまた気体分子論の創始者の一人であり、1857年、気体分子がすべて一定の速度でランダムに運動しているというモデルに基づいて気体の圧力を説明し、理想気体の状態式を援用して温度が気体分子運動の激しさを表す尺度であることを示した。しかし、クラウジウスが用いたモデルはあまりにも単純であり、現実を正しく反映していない。気体分子の運動は方向ばかりでなく速度もランダムであろう。1859年、マクスウェルは気体分子の運動は全く無秩序であるとし、確率論的な手法を導入して分子速度の分布則を導いた。

ここでボルツマンが登場する。彼の問題意識は力学的

自然観に真向から矛盾する熱現象の特質、すなわち個々の粒子の運動は可逆的であるのに対し、なぜマクロな粒子集団の挙動は不可逆なのかという矛盾を解明しようというものであった。「解析力学の原理は質点系がある状態から他の状態に移行する場合の記述に限られており、系が長い時間放置されたとき、どのような法則に従って最終的な安定状態に達するかについては何も明らかにしない。このことが同じこの種の運動を問題とする解析力学と熱力学との間に関連を欠く理由なのだ。」

ボルツマンはこの目標に向って、多粒子系の運動状態を徹底的に究明した。そしてエルゴードの仮説に基づいて、観測量の時間平均値を気体分子の運動状態を表す位相空間の代表点の運動から求められることを示し、1972年遂に不可逆性と平衡分布の一意性、すなわちどのような初期条件から出発しても十分な時間が経過すれば、系は同じ速度分布をもつ状態に達することを示すことができた。すなわち、分子の速度分布関数を  $f(v, t)$  とし、 $f$  の時間的发展がボルツマン方程式に従えば、

$$H(t) = \int f \ln f \, dv \quad (23)$$

で定義される関数  $H$  は

$$dH/dt \leq 0 \quad (24)$$

という関係を満たすことを示した (H 定理)。そこで、彼は関数  $H$  がエントロピー  $S$  と深く関係すると考え、

$$S = -kH \quad (25)$$

とすることによって、熱力学第二法則を力学の立場から導くことができた結論した。

1876年、ロシュミットはこの結果を次のように批判した。個々の分子運動の力学は時間について対称 (可逆) であるから、ある時刻にすべての分子の運動を反転させると、系は全く逆の過程を経て変化していくであろう。したがって、 $H$  を減少させる系が存在可能であるならば、全く同様に  $H$  を増大させる系も存在可能であるはずである。

この批判に対して、ボルツマンはこの問題がもつ統計的な性格を強調することによって、次のように答えた。系を構成する多数の分子は微視的には極めて多様な分布状態をとるが、それらの分布のそれぞれは等しい実現確率をもつはずである。そして構成分子が一樣な分布をとる巨視的な状態に対応する微視的な状態の数は、巨視的に不均質な状態に対応する微視的な状態の数に比べて一般

に非常に大きい。したがって一様な状態が実現する確率は不均質な状態が実現する確率に比べて十分に高く、はじめ系が不均質な状態にあったとしても、十分な時間が経過すれば確率的に実現しやすい一様な状態に変化していくであろう。これが可逆性の批判に対するボルツマンのH定理の解釈である。

この確率論的解釈は、後にプランクによって精密化される。ボルツマンは古典力学によって粒子の運動を記述するしかなかったので、ある巨視的状态の出現確率を与えるために位相空間の単位胞についての仮定が必要であったが、プランクが創始した量子論によってこの任意性は取り除かれ、与えられた条件の下で系がとりうる量子状態の数  $W$  が明確に定義され、エネルギー—一定の系では微視的状态の確率分布は、 $f = 1/W$  で与えられ、積分を求和に書き変えたH定理から直ちに

$$S = k \ln W \quad (26)$$

という関係が導かれる。この関係はプランクによりボルツマン原理とよばれ、現在の科学が到達した最も重要な関係式の一つである。これによって現象論的に導かれたエントロピーの分子論的意味が明らかにされた。与えられた巨視的条件の下で可能な微視的状态の数と定義される  $W$  は、熱力学的重率とも呼ばれる。

なお、ロシュミットの可逆性の批判にも拘らず、H定理が成り立つのは、これを導くために用いられるボルツマン方程式で、衝突数の算出に分子的混沌の前提が暗に仮定されているためと考えられている。ここで分子運動の力学的記述から衝突数を算出する困難を避けるため、分子分布が衝突によってもランダムに保たれるとして確率論的に処理されている。すなわち力学とは本質的に異なる統計処理のための確率論的粗視化の手段が用いられている。

ボルツマンはこの解釈の妥当性を確かめるために、粒子系の運動状態を直接記述するボルツマン方程式によらずに、この法則を導くことができないかに注意を向けた。論点は次のようになる。粒子系は放置するとやがてマクスウェルが導いたような一様な分布に達する。このような分布の出現確率が最も高いということは、粒子分布がこの状態にとどまる時間が最も長いということである。このことを運動方程式を頭から解くことなしに証明するためには、統計的な手法がとられる。ここで再びエルゴードの問題にぶつかる。この取扱いが統計力学への道を切

開くものであり、後にアメリカの数学者 J. W. ギブスによりアンサンブル理論として完成され、熱力学のミクロ理論として確固とした地位を占めるようになる。

## 7. おわりに

朝永振一郎は遺著“物理学とは何だろうか<sup>8)</sup>”で、ボルツマンの気体分子運動論に基づくエントロピーの解釈について詳細な解説を進められている。優れた頭脳がこの問題を繰返し論じていることに、私は興味を覚える。ボルツマンは第二法則の確率論的解釈によって危機を脱したかにみえたが、1896年になってプランクの若い弟子ツェルメロから次のような批判を受ける<sup>9)</sup>。ポアンカレはニュートン力学の数学的構造の研究を進める中で、有限個の物体の有限な領域内での運動は、十分長い時間を経過すればいつかは初期状態にいくらかでも近い状態に再帰することを証明した。このことは容器に入った気体分子集団に対しても当然成り立つはずであるから、H関数が一方的に減少するというボルツマンの主張は誤りであり、十分長い時間たてばいつかは逆に増大し、はじめの状態に近づくはずである。

ボルツマンはこの再帰性の批判に十分答えることはできなかったが、ただ分子の数は非常に大きいことから、この再帰の時間は非常に長く、私達がこれを観測することは事実上不可能なのだと論じた。ボルツマンの懸命の努力にも拘らず、その主張に疑問を抱く人は後を絶たなかった。最大の敵は前稿でもふれた思考経済を説くマッハ、そしてエネルギーを信じるオストワルドであった。ボルツマンは原子論者であり、マッハはこのような“形而上学”的仮説に反対し、一切の説明のための仮説を排除する現象学的熱力学を支持したのである。

エントロピー増大に対する確率論的解釈はある種の近似あるいは粗視化を意味しているようにみえる。そして、自然をみる人間の存在を感じさせる。この問題は後にエントロピーの情報論的意味に関連して論じられるようになるが、ここではこの問題には立ち入らない。エントロピーをめぐる問題は極めて多岐にわたることになる。

クラウジウスは熱力学の原理を次のように表現した。

宇宙のエネルギーは一定にとどまり、

宇宙のエントロピーは増大していく。

エントロピーの増大は宇宙で起こる不可逆過程に由来する。エディントンにはエントロピーの増大を“時間の矢”

とよんだ。しかし、私達はこれまで時間の経過と密接に関係する決定論に深くなじんできた。これはエントロピーが意味する確率論的發展と明らかに対立する。確かに私達は互いに矛盾する二つの遺産を受け継いでいる。ひとつは宇宙の静かな運動を支配するニュートンに始まる可逆な自然像であり、もう一つはエントロピーの増大が支配する不可逆な動的な世界像である。

可逆な力学過程から不可逆な熱力学現象が何故出現しうるのかという長い間の疑問は、ボルツマン以来の多くの科学者の努力にも拘らず、まだ十分には成功していない。しかし最近、非平衡状態での力学的運動の不安定性によるカオスの生起が、この課題解決に繋がるのではないかという期待が高まっている<sup>10) 11)</sup>。熱力学が提起した最大の問題とも言える不可逆性の本質が解明されるとき、私達の自然理解は格段と進むことになるであろう。

#### 参考文献

- 1) 妹尾学, 生活工学研究, 5, No. 1, 80-87 (2003).
- 2) 中岡哲郎編, 自然と人間のための経済学, (朝日選書), 朝日新聞社 (1977).
- 3) 山本義隆, 熱学思想の史的展開, 現代教学社 (1987).
- 4) Max Planck, Scientific Autobiography and Other Papers, Greenwood Press, N. Y. (1968).
- 5) Th. De Donder, L' Affinite, Gauthiers-Villars, Paris (1927).
- 6) I. Prigogine, D. Kondepudi, Modern Thermodynamics, John Wiley & Sons (1998); 妹尾学, 岩元和敏訳, 現代熱力学, 朝倉書店 (2001).
- 7) 統計力学, 物理学古典論文叢書 6, 東海大学出版会 (1970).
- 8) 朝永振一郎, 物理学とは何だろうか, 上下, (岩波新書) (1979).
- 9) 気体分子運動論, 物理学古典論文叢書 5, 東海大学出版会, p.197 (1971).
- 10) I. Prigogine, The End of Certainty, Free Press (1997); 安孫子誠也, 谷口佳津宏訳, “確実性の終焉”, みすず書房 (1997).
- 11) 田崎秀一, カオスから見た時間の矢, 講談社ブルーバックス (2000).