

平衡系の熱力学への序論

『誕生と変遷にまなぶ熱力学』（内田老鶴圃、2003）ではクラウジウス（Rudolf Julius Emmanuel Clausius、1822-88年）によるエントロピーの導入（1865年）までの歴史をふり返りながら、熱力学の第一法則、第二法則（1865年）とエントロピー生成最小の法則を紹介した。状態量と移動量と生成量とは一組の概念であり、熱力学の基本法則はすべて生成量に関わる経験則である。エネルギーに関わる生成量（=エネルギー生成）の値が0であるという経験則が熱力学第一法則であり、エントロピーに関わる生成量（=エントロピー生成）は決して負になることはないという経験則が熱力学第二法則であり、エントロピー生成が最小の状態が熱力学的に安定な状態であるという経験則がエントロピー生成最小の法則である。

エントロピー概念の導入後に進歩した平衡系の熱力学の誕生と変遷を簡単に紹介しよう。

平衡系の熱力学を建設したのは主に米国の科学者ギブズ（Josiah Willard Gibbs、1839-1903年）^{註1}である。ギブズは1873年4月の処女論文 "*Graphical Methods in the Thermodynamics of Fluids*"（流体の熱力学における図式的解法）で示量性状態量としてのエントロピーを示量性状態量としてのエネルギーや体積と同格の示量性状態量として扱い、ワット（James Watt、1736-1819年）以来の p - V 線図だけでなく T - S 線図も重視した。ここで同格というのは示量性状態量としてのエントロピーが他の状態量により定義されるものではない基本的状態量であることを意味する。また、相平衡の議論では V - S 線図が重要なことも示した。1873年12月の第二論文 "*A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties*

^{註1} アメリカの理論物理学者。エール大学を卒業。3年間ヨーロッパに留学してパリ、ベルリン、ハイデルベルクを訪れた。ハイデルベルクではキルヒホッフやヘルムホルツと知り合った。1869年に帰米。1871年から母校の数理物理学教授。1870年代に平衡系の熱力学を研究し、1890年代には古典統計物理学の研究を行い、平衡系の熱力学と古典統計物理学の建設者となった。

of Substances by Means of Surfaces" (物体の熱力学的諸性質の曲面による幾何学的表示) では、平衡曲面の性質を議論し、相平衡の条件でギブズの自由エネルギーが登場する。処女論文と第二論文のタイトルからも明らかなように、ギブズは平衡系の熱力学を幾何学的に議論している。ギブズの幾何学的議論はこの第二論文で三次元空間に拡張された。平衡曲面の凹凸は熱力学第二法則を用いて議論された。

最も有名なギブズの第三論文 "*On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*" (不均質物質の熱力学について) の第1部は1876年に公刊され、第2部は1878年に公刊された。この第三論文では化学平衡、相平衡と相転移、相律、平衡の安定性、浸透圧、化学反応、電気化学など広範な現象を議論した。第三論文の主役は化学ポテンシャルである。このようにして平衡系の熱力学は1873年から1878年の間にギブズによりほぼ完成された。第三論文は後の物理化学の基本である。現在の熱力学の教科書はギブズ論文の抜粋に近い。このために熱力学というと平衡系の熱力学のような印象すらある。

米国人ギブズによる平衡系の熱力学が西欧社会に広まるには少し時間がかかった。ギブズの第三論文は、その概要がマクスウェル (James Clerk Maxwell, 1831-1879年) によりヨーロッパに紹介され (1876年)、オストヴァルト (Friedrich Wilhelm Ostwald, 1853-1932年) が独訳し (1891年)、ルシャトリエ (Henry Louis le Chatelier, 1850-1936年) が仏訳している (1899年)。ギブズ流の平衡系の熱力学が日本に導入されたのは何時の時点なのか判らない。ドイツ留学中 (1893-96年) に長岡半太郎 (1865-1950年) がボルツマン (Ludwig Eduard Boltzmann, 1844-1906年) やプランク (Max Planck, 1858-1947年) から学んだのかも知れない。

平衡系の熱力学が進歩する以前に黒体放射の問題がキルヒホッフ (Gustav Robert Kirchhoff, 1824-1887年) により議論され、キルヒホッフの放射法則が発見された (1859-1860年)。キルヒホッフの放射法則は熱力学第一法

則による議論の結果である。

キルヒホッフは黒体放射の問題を二つに分けた。それぞれキルヒホッフの第一問題と第二問題として知られている。キルヒホッフの第一問題は「黒体放射のエネルギー密度の温度依存性はどのようなものか」であり、シュテファン¹の法則（1879年）という経験則を通して解決された。シュテファンの法則は、シュテファン（Joseph Stefan、1835-93年）の弟子ボルツマンが平衡系の熱力学と電磁気学とを駆使して明快な解釈を行ったので、シュテファン・ボルツマンの法則（1884年）と呼ばれるようになった。キルヒホッフの第二問題は「黒体放射のスペクトル密度は周波数のどのような関数か」であり、ヴェーバー（H. F. Weber、1843-1912年）の指摘（1888年）に明快な解釈を与えたヴィーンの変位則（1896年）は第二問題に対する重要な一歩となった。

平衡系の熱力学は物理化学を生み出した。物理化学の名称は1887年にファントホッフ（Jacobus Henricus van 't Hoff、1852-1911年）、アレニウス（Svante August Arrhenius、1859-1927年）、オストヴァルト（Friedrich Wilhelm Ostwald、1853-1932年）の共同編集による雑誌 *Zeitschrift für physikalische Chemie* が刊行されてから一般に普及したと言われている。物理化学の華々しい成果はマッハ（Ernst Waldfried Joseph Wenzel Mach、1838-1916年）やオストヴァルトを提唱者とするエネルギー²と呼ばれる科学思想をもたらした。マッハが『熱学の諸原理』初版を出版したのは1896年のことだ³が、エネルギーの推進者マッハは示量性状態量としてのエントロピーを避けている。

物理化学者ネルンスト（Walther Hermann Nernst、1864-1941年）はネ

² エネルギーを普遍的かつ基本的存在とみなし、自然現象をエネルギーの変換と移動とによって把握・解釈しようとする一元論。熱力学の第一法則を背景とした哲学的思潮。この立場からはエントロピーは基本的概念ではあり得ない。原子論との対立は自然の階層構造をも認めないように見える。

³ 1923年に発行された第4版の高田誠二訳が1978年に東海大学出版会から出版された。

ルンストの仮説に基づきネルンストの熱定理を提唱した（1906年）。ネルンストの熱定理はプランク（Max Karl Ernst Ludwig Planck、1858-1947年）の飛躍を通して熱力学第三法則にまで進化した。

平衡系の熱力学が進歩する以前に気体は多数の気体分子からなるという粒子論的立場から気体の性質を議論する気体分子運動論が始まった。気体の状態方程式や輸送係数を議論する気体分子運動論では熱平衡に達する過程を議論すると気体分子の運動エネルギーの揺らぎを想定せざるを得ない。これが揺らぎの物理の始まりである。

揺らぎの物理の最初の成果はマクスウェル（James Clerk Maxwell、1831-1879年）によるマクスウェルの速度分布（1860年）である。熱力学第二法則（1865年）の重要性に気づいたボルツマンは気体分子運動論の確率論的解釈に手をつけることから始めてエントロピーの確率論的解釈を提案した（1877年）。エントロピーの確率論的解釈は後にアインシュタイン（Albert Einstein、1879-1955年）によりボルツマンの原理と呼ばれるようになった（1905年）。ボルツマンの原理は、揺らぎの物理の成果であるだけでなく、統計物理学の基本原則である。運動論的状态の数が数えられるならボルツマンの原理を使ってエントロピーが算出できるからである。

初期の統計物理学はギブズにより一応の完成をみた（1902年）のでギブズの統計物理学と呼ぶことにする。ギブズの統計物理学では、熱浴と接している物体のエントロピーの揺らぎを議論するところから始めて、熱浴と接している物体のエネルギーの揺らぎを使った議論を行うところに特徴がある。このときの指導原理はボルツマンの原理であるが、ボルツマンの原理から導かれるボルツマンの関係式を使う。ギブズの統計物理学によりエネルギーの等分配則が確立された。

ギブズの統計物理学には3つの問題点がある。第一に、熱浴と接している物体のエントロピーやエネルギーの揺らぎは数理科学上の便宜なのか、それとも観測可能な実在なのかが判らない。第二に、19世紀末から20世紀初頭にかけてエネルギー等分配則が破綻している例が見つかった。例えば、ギブ

ズの統計物理学は固体の比熱が低温で小さくなることと二原子分子の比熱比とが理解出来ない。また、金属の性質を理解するために出現した金属電子論では電子ガスを想定するが、金属の比熱には電子ガスが寄与していないように見える。第三に、古典力学では運動論的状态の数が数えられないから、ボルツマンの原理を使ってもエントロピーを計算することが出来ない。

平衡系の熱力学の対象は主に熱力学的平衡状態であるが、粒子論的視点では、平衡状態でも物体のエントロピーやエネルギーの揺らぎを实在として受け容れる必要がある。

揺らぎの物理の視点は熱力学的揺らぎや揺動散逸定理として発展した。ブラウン運動を研究したアインシュタインは1905年論文でブラウン運動に関するアインシュタインの関係式を導き、アインシュタインの関係式はペラン (Jean Baptiste Perrin, 1870-1942年) らの実験で確認された (1908-10年)。コロイド粒子の運動を観測することでエネルギーの揺らぎが観測可能な实在として認識されるようになり、ギブズの統計物理学の問題点の一つが解決された。この意味で統計物理学のもう一人の立役者はアインシュタインである。1910年頃にエネルギーテイクが下火になった。

孤立系のエネルギーは揺らぐことがないが孤立系のエントロピーは揺らぐと考えたアインシュタインは、1910年論文で熱力学的揺らぎの一般式を導出している。熱力学的揺らぎや揺動散逸定理の基本はエクセルギーの揺らぎである。空が青いのは空気の密度が揺らいでいることの証拠である。後に発見されたジョンソン雑音もエクセルギーの揺らぎを使って明快に理解できるようになった。

黒体放射に関わるキルヒホッフの第二問題はキルヒホッフの弟子プランクが提案したプランクの放射式 (1900年10月) で解決された。プランクの放射式は実験結果を表現する最も簡単な実験式として提案されたものである。

プランクの放射式も古典力学に基づく統計物理学では理解できない。プランクはプランクの放射式の意味を考えてエネルギー量子を導入した (1900年12月)。このときの指導原理は熱力学第二法則とボルツマンの原理であ

る。黒体放射でエネルギーの等分配則が破綻していることはエネルギー量子が存在する証拠でもある。

量子論はまず場の量子論から始まった。プランクの放射式は量子化された電磁場という概念を使うと理解できるし、低温での固体の比熱は量子化された密度場という概念を使うと理解できる。場の量子論はプランクによるエネルギー量子の導入に始まり、アインシュタインによる光量子仮説（1905年）、アインシュタイン比熱（1907年）、デバイ（Peter Joseph William Debye、1884-1966年）によるデバイ比熱（1912年）、コンプトン（Arthur Holly Compton、1892-1962年）によるコンプトン効果の発見（1922年）と続いた。古典的には波動性を使って理解されることが思われていた現象を理解するには粒子性を考慮する必要があることを示したのが場の量子論であり、場の量子論は量子統計物理学として歩み始めた。別の言い方をすると、平衡系の熱力学あるいは統計熱力学は場の量子論を誕生させた。

他方で、古典的には粒子性を使って理解されることが思われていた現象を理解するには波動性を考慮する必要があることを示したのが粒子の量子論である。粒子の量子論は場の量子論よりも少し遅れて、ラザフォード（Ernest Rutherford、1871-1937年）の原子模型の提唱（1911年）に始まり、ドブロイ（Louis-Victor Pierre Raymond, 7e duc de Broglie、1892-1987年）による物質波の提唱（1923年）、ボルン（Max Born、1882-1970年）による物質波の確率的解釈（1925年）と続いた。

量子論の定式化では粒子の量子論が先行し、場の量子論のほうが遅れた。シュレーディンガー（Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger、1887-1961年）によるシュレーディンガー方程式（1926年）を通して、ハイゼンベルク（Werner Karl Heisenberg、1901-1976年）の不確定性原理（1927年）で粒子の量子論が定式化された。フォック（Vladimir Aleksandrovich Fock、1899-1974年）により場の量子論が明快に定式化されたのは5年後の1932年のことだった。このために場の量子化は第二量子化とも呼ばれている。

量子論の定式化が完成すると、ボルツマンの原理に現れた運動論的状态は量子論的状态であることが明確になった。量子論的状态の数なら原理的には数えることができるので、ボルツマンの原理を使って、エントロピーを算出することが出来る。ボルツマンの原理には量子論が潜んでいたのだ。

こういうわけで現代では統計物理学は量子統計物理学を意味する。古典力学に基づくギブズの統計物理学は古典統計物理学とも呼ばれている。

本書では、この歴史的流れに沿って、平衡系の熱力学・統計力学を紹介する。平衡系の熱力学では創設者ギブズにならって平衡曲面を幾何学的に議論する。通常の教科書では、ルジャンドル変換により自由エネルギーを導入するので、ヘルムホルツの自由エネルギーが最後に導入される。しかし、本書ではギブズにならって幾何学的に自由エネルギーを導入するので、最初に導入されるのはギブズの自由エネルギーである。

第1章から第8章までは熱力学的平衡状態を熱力学的に扱う。第1章と第2章はどの熱力学書でも扱っている。第4章では物体自身は熱力学的平衡状態にあるが環境とは非平衡の場合を扱う。第5章では太陽電池のエネルギー変換効率の上限を扱う。第3章で扱った黒体放射の熱力学は第5章の準備と第12章への布石である。第6章は物理化学で扱われることが多い。第7章は低温物理では特に重要である。第8章では表面張力の温度依存性を紹介した。

平衡系の熱力学の誕生以前に気体分子運動論が進展し、揺らぎの物理が始まった。このことは第9章で扱った。第10章に示したように、気体分子運動論の確率論的解釈として統計物理学が誕生しギブズにより一応の完成をみたが多くの問題点が遺された。問題点の一つが揺らぎは机上の空論なのかそれとも実在なのかである。第11章ではアインシュタインの業績を紹介しながら揺らぎが実在であることを示す。ギブズの統計物理学が遺したその他の問題点は量子力学がきちんと定式化されるまで未解決だった。第12章ではプランクの放射式から前期量子論までを概観し、第13章では、量子統計物理学へと変貌をとげることでギブズの統計物理学の問題点が解決されたことを述べる。

科学文化は人類の営みの一つであり、歴史を背負っているので、科学の歴史の変遷を辿らずに科学上の概念を把握することは難しい。熱力学は数学的には易しいが、概念的には難しい。熱力学の誕生と変遷を辿ることで熱力学上の概念を理解する一助となれば幸いである。