

エントロピー再考 =エントロピーの発展的応用に向けて=

矢 吹 哲 夫

A Reconsideration of Entropy =As an Extensive Application of Entropy=

Tetsuo YABUKI
(Oct. 2002)

0. 序 論

“エントロピー”は、現在“乱雑さ”の標語とともに自然科学、社会科学を問わずおよそ定量的な解析が必要とされる分野で、様々な応用・活用の努力が傾注されている量概念である。発祥の地の物理学は言うまでもなく、化学、生物学、情報工学、経済学と“エントロピー”の語が登場する分野は枚挙の暇がない。その意味で、学際的な概念の一つと言えよう。とりわけ、近年発展を遂げつつある環境科学諸分野（自然、社会、人文科学諸分野を含む。）の中で“エントロピー”は重要なキイ・ワードの地位を築きつつある。しかしその一方で、“エントロピー”という耳障りの良い言葉だけが一人歩きしている印象も免れ得ない。“乱雑さ”の標語の乱用もそれに拍車をかけている観がある。

このような“エントロピー”をとりまく現状に鑑みて、改めて“エントロピー”という量概念をその原点に立ち戻って吟味することに一定の意味があると考えたことが、この再考論展開のモチベーションである。あえて言うならば、“エントロピー”の素性を再確認する作業の中から、“エントロピー”が単なるキイ・ワードから脱皮して定量的尺度（メジャー）としての幅広い有用性を獲得できるその可能性を模索することが本論の主なる目的である。

この目的に従って、本論は以下の構成で展開される。

1. “エントロピー”誕生の歴史（=熱力学から統計力学へ=）
 - (1) エネルギーとエントロピー

- (2) エントロピーの熱力学的定義
- (3) エントロピーの統計力学的定義
2. “エントロピー”の熱力学的側面と統計力学的側面の再結合
（“散らばり指標”としてのエントロピーの再認識）
 - (1) 等温条件のもとで気体の膨張による分子の“位置の散らばり具合”としてのエントロピー変化 ΔS
 - (2) 等積条件のもとで熱の出入りによる分子の“速度の散らばり具合”としてのエントロピー変化 ΔS
3. エントロピーを用いた最大エネルギー効率の一般的計算式とその応用
 - (1) 動力機関の最大エネルギー効率の一般的計算式の導出
 - (2) 最大エネルギー効率の一般的計算式の具体的応用
 - ① 熱機関の最大エネルギー効率（カルノー効率）の算出
 - ② 燃料電池の最大エネルギー効率の算出
4. 定量的メジャーとしての“エントロピー”の幅広い応用（試論）
 - (1) 光合成の最大エネルギー効率の計算への応用
 - (2) 物（巨視的物体）の拡散指標としての応用
 - (3) 社会の所得差指数算出への応用
 - (4) 地形の多様性指標としての応用
5. まとめと今後の課題（“循環と共生”の解析に向けて）

1章では、エントロピーの歴史を概観し、特にその統計力学的定義（本文(II)式）からエントロピーの

本質は“散らばり具合”を表すメジャー（尺度）であるという、著者の基本的立場を明らかにする。この立場から、著者は一般にエントロピーに与えられる訳語としての“乱雑さ”、“無秩序さ”は、善悪の価値観から自由であるべき“科学の専門述語”として最良ではないと考え、新たに“散らばり指標”をエントロピーの訳語として提唱する。2章では、エントロピーの熱力学的定義（本文(5)式）と統計力学的定義（本文(11)式）の等価性を著者の論証により導出する。この中で、エントロピーが“速度の散らばり具合”または“位置の散らばり具合”を表す指標であることが再認識される。3章では、広い意味での動力機関の最大エネルギー効率を直接エントロピーを用いて計算する一般式を提起し、その具体的な応用例として熱機関の最大エネルギー効率（カルノー効率）、燃料電池の最大エネルギー効率の算出式を導き、数値的な考察を行なう。4章では、エントロピーの幅広い定量的な応用例として著者が目下取り組んでいる研究課題からいくつかを取り上げ、現在までの成果を簡単に紹介する。4章(1)節では、3章で与えた最大エネルギー効率の一般式を用いて、広い意味での動力機関とみたときの光合成の最大エネルギー効率を求める算出式を導き、具体的な計算例を紹介する。この中で、地上に届く太陽光の非平衡条件をとり入れた著者によるエントロピーの量子力学的計算式を紹介する。この計算式によって、太陽光による光合成の最大エネルギー効率の正しい計算が可能となる。4章(2)節では、巨視的スケールの散らばり具合を測る指標としてのエントロピーの一般化を考察するため、簡単なモデルによる“本の散らばり”を計算し、廃棄物問題等への応用を展望する。4章(3)節では、エントロピーの巨視的スケールでの“散らばり指数”としての一般化を行ない、著者によるその一般的な計算式を紹介し、その応用例として、従来国連などで採用されてきた「ジニ係数」に代わる新たな「社会の所得差（貧富差）指数」を提起する。4章(4)節では、その巨視的スケールでの“散らばり指数”のもう一つの応用例として「地形の多様性指数」の著者による一般式を紹介する。

1. “エントロピー”誕生の歴史 （＝熱力学から統計力学へ＝）

エントロピーという量概念は、熱力学の畑で生まれ統計力学の土壌で大きな発展を遂げた。このエントロピー概念の発展の歴史をここで簡単に振り返っておきたい。

(I) エネルギーとエントロピー

19世紀の科学技術の急速な発展に伴い、人々の関心はより効率的な動力機関の発明に注がれた。その期待を象徴するものが夢の永久機関であった。

現在最も重要な法則である「エネルギー保存の法則」が物理学の中で熱エネルギーを含めて確乎とした基本法則として確立されるまで、人々は有限のエネルギー源から無限のエネルギーを引き出すことができる永久機関、すなわち今日第1種永久機関と呼ばれている夢の機関の発明に大きな期待を寄せ、多くの発明家達はその期待に応えるべき努力を傾注した。その努力の中から様々な巧妙な仕掛けをもつ機械が考案されたが、すべてが「エネルギー保存の法則」を破るものであり、当然のごとくその夢は果たされなかった。「エネルギー保存の法則」がニュートン力学の中で基本法則として確立され、ジュールによって「熱」がエネルギーの1形態であることが発見されるに至って、ようやく人々はこの第1種永久機関が見果てぬ夢であることに気づき、その実現をあきらめた。

この第1種永久機関をあきらめた人々が次に託した夢の動力機関は、投入したエネルギーを100%動力エネルギーとして変換する最大効率の機関であった。これは、

$$(\text{投入エネルギー } E) = (\text{出力エネルギー } E') \dots (1)$$

という簡単な式で表せるように、むしろ「エネルギー保存の法則」の帰結として当然実現できるはずのものであった。このような機械が実現したとしたら、単に効率100%というにとどまらず、一度出力したエネルギーを循環させて新たな入力エネルギーとして利用することも可能になる。このことは、最初に元手になるエネルギーさえあれば、

$$\text{入力} \Rightarrow \text{出力} \Rightarrow \text{入力} \dots (2)$$

とエネルギーを循環させることにより、新たなエネルギーの補給なしに永久にエネルギーを利用しつづけることが可能となる機関、すなわち永久機関の実現を意味する。（注：「エネルギー保存の法則」が教えるところは、エネルギーは増えも減りもしないで、すなわち量的に不変なままで、その形態を変えていくということであり、もしその形態を循環させて有用な形態に戻すことができれば永久機関が実現する。）現在ではこの永久機関を第2種永久機関と呼んでいる。既に述べたように、この永久機関は「エネルギー保存の法則」には矛盾しない。ではこのような第2種永久機関は実現可能なのであろうか？ も

し可能であれば、人類はエネルギー問題から永久に解放されることになるが、残念ながらこれも見果てぬ夢であることが分かった。その根拠を与えるのは「エントロピー増大の法則」である。現実の動力機関では、エネルギー保存の法則は(1)式の形で成立しているのではなく、投入エネルギー E の一部が熱エネルギーに変わり、出力エネルギーはその分だけ小さくなる。すなわち「エネルギー保存の法則」は次の形で成立している。

$$(投入エネルギー E) = (出力エネルギー E') + (熱エネルギー Q) \dots (3)$$

上式(3)の(熱エネルギー Q)は現在“廃熱”と呼ばれているものに他ならない。本論の1章で詳述するが、熱エネルギーというエネルギー形態はエントロピーの大きなものである。(3)式で、初めのエネルギーである(投入エネルギー E)は動力源の中に蓄えられるエネルギーであり、燃料物質や電気などエントロピーの小さなエネルギー形態で担われる。(3)式右辺は終わりのエネルギーであるが、このうち1番目の(出力エネルギー E')は動力そのもののエネルギーであり質の高いすなわちエントロピーの小さな(ほとんど0の)エネルギーである。2番目の(熱エネルギー Q)が大きなエントロピーをもつことにより、エントロピーについての以下の不等式が成り立つ。

$$初めのエントロピー < 終わりのエントロピー \dots (4)$$

この不等式は、時間とともにエントロピーが増大することを表している。自然界の基本法則と考えられている「エントロピー増大の法則」は、与えられた前提条件のもとに必ず終わりのエントロピーが初めのエントロピーを上回ることを要求しており、熱の発生はそのための不可避の結果であることがわかる。即ち、エネルギー保存の法則は常に(3)式の形で成り立ち、投入エネルギー E に比べて、不可避な熱の発生である廃熱のエネルギー Q の分だけ出力エネルギー E' (動力エネルギー) は必ず低減することが理解される。つまり、動力機関の効率は必ず1以下であることが理解される。

動力機関の多くが熱エネルギーを経て動力を取り出すことから、これらの問題は“熱力学”で考察され、前述した第1種永久機関を禁ずる「エネルギー保存の法則」は熱エネルギーを軸とした形で定式化され「熱力学第1法則」と呼ばれ、第2種永久機関

を禁ずる「エントロピー増大の法則」は「熱力学第2法則」と呼ばれる。本論文の考察の対象であるエントロピーは後者の「エントロピー増大の法則」または「熱力学第2法則」で主役を演じるものである。

(2) エントロピーの熱力学的定義

(1)で述べたように“熱”がエネルギーの1形態であることがジュールによって発見され(「熱の力学的な値について」1843年)、熱エネルギーがエネルギーの共通の単位である J (ジュール) で表された。(※熱の仕事当量) さらに、熱機関の効率についての考察の中からエントロピーという物理量が導入され(クラウジウス 1865年)、熱の移動に伴うエントロピー S の変化量が、準静的変化の仮定の下で以下の式により定義された。

〈エントロピーの熱力学的定義〉

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \dots (5)$$

T [K] …系の絶対温度

Q [J] …系に出入りする熱エネルギー
(吸収を正, 放出を負)

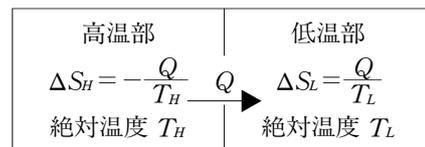
ΔS [J/K] …熱 Q [J] の出入りに伴う
エントロピー変化量

(5)式で定義されたエントロピーは孤立系では必ず増大する。(厳密には、「減少しない。’)これを「エントロピー増大(非減少)の法則」と呼び、以下の式で表すことができる。

$$\Delta S_{isolate} \geq 0 \dots (6)$$

($\Delta S_{isolate}$ …孤立系のエントロピー変化量)

ここで、この定義式を用いて理解できる例として熱伝導(熱拡散)現象におけるエントロピー増大を確かめることにする。



$$T_H > T_L > 0, Q > 0$$

〈図1〉 高温物体(温度 T_H [K]) から低温物体(温度 T_L [K]) への熱移動

〈図1〉は高温物体(温度 T_H [K]) から低温物体

(温度 T_L [K]) への熱移動に伴う系全体のエントロピー変化を見るための模式図である。ここで、高温物体 (温度 T_H [K]) のエントロピー減少分 ΔS_H は⑤式より,

$$\Delta S_H = \frac{-Q}{T_H}, \quad \dots(7)$$

低温物体 (温度 T_L [K]) のエントロピー増加分 ΔS_L は⑤式より,

$$\Delta S_L = \frac{Q}{T_L} \quad \dots(8)$$

となる。(7), (8)より [高温物体+低温物体] の系全体のエントロピー変化量 ΔS_{total} は,

$$\begin{aligned} \Delta S_{total} &= \Delta S_H + \Delta S_L \\ &= Q \left(\frac{T_H - T_L}{T_H T_L} \right) > 0 \quad \dots(9) \end{aligned}$$

となる。(9)式の最後の不等号は, $T_H > T_L > 0$ より成立する。よって, [高温物体+低温物体]の系全体のエントロピーは増大していることが分かる。[高温物体+低温物体]の系全体は近似的に孤立系と見なせ,(9)式は孤立系 [高温物体+低温物体] に対する「エントロピー増大の法則」(6)式に対応するものである。

低温物体から高温物体に熱が移動する現象に対して同様な考察を加えると,

$$\Delta S_{total} = Q \left(\frac{T_L - T_H}{T_H T_L} \right) < 0 \quad \dots(10)$$

となり, これは孤立系 [高温物体+低温物体] のエントロピーが減少していることを表し, 「エントロピー増大の法則」から許されない。即ち, 低温物体から高温物体に熱が移動することができないことは「エントロピー増大の法則」から説明される。

この例でも分かるように, 変化量が(5)式で定義されるエントロピー S の総量は, 一般の熱力学的過程の中で増大する。この点でエントロピーという量は, エネルギーのように熱力学的過程の中でその総量が不変に保たれる「保存量」とは根本的に異なるものである。クラウジウスは具体的な気体の熱力学的サイクルであるカルノーサイクルの解析の中で, 初めて(5)式の形で量 S を導入し, それが保存しないというまにか増えているという性質から「変化する量」という意味のギリシャ語, “ η' τροπή”, にちなんで entropy (エントロピー) という語をあてた (1865年)。これがエントロピーとその増大法則の誕生の由

来である。しかしこの時点ではいまだ, エントロピーはいつのまにか変化する (増える) 不思議な量であるという理解に留まり, その本質的理解からは程遠いものであった。その疑問が解けエントロピーの本質が明らかになったのは, ボルツマンによって『エントロピーの統計力学的定義』の発見がなされたことによる。これを次節で見えていくことにする。

(3) エントロピーの統計力学的定義

前節の最後で述べたように, エントロピーを熱力学的に定義する(5)式からは, エントロピーという量の本質を理解することはできない。エントロピーの本質は, ボルツマンによる確率論を土台にした統計力学的解析の中で初めて明らかにされた (1876年「熱力学の第2法則と熱平衡についての定理に関する確率論の計算とのあいだの関係について」)¹⁾。この解析の中で, ボルツマンは次のような考察を行なった。「熱の本質はランダムな分子運動であり, 各分子の速度は様々な分布をしている。その分布の確率は, 分布に含まれる微視状態の数 (場合の数) W に比例する。」(この考察は, 各微視状態に対する等確率の仮定を前提としている。)そして, (5)式でその変化量が定義されるエントロピー S はこの微視状態の数 (場合の数) W を用いて以下の式で与えられることを示した。

〈エントロピーの統計力学的定義〉

$$S = k_B \log W \quad \dots(11)$$

$$\begin{cases} k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ [J/K]} \quad \dots \text{ボルツマン定数} \\ W \dots \text{状態数} \end{cases}$$

ここで, \log は自然対数であり, 比例定数 k_B はエントロピーの熱力学的定義の(5)式との対応から与えられる定数でボルツマン定数と呼ばれている。この式(11)の W は, 一つの巨視状態に含まれる微視的スケールで見た“場合の数”であり, どの巨視的状态が実現するかの確率はこの“場合の数”に比例する。この場合の数 W が圧倒的に大きい (即ち実現確率が圧倒的に大きい) 巨視状態が平衡状態であり, 他の巨視状態はその確率が殆どゼロに等しいため実現しないと考えられる。その結果ある系を非平衡状態においても, そのままその巨視状態に留まる確率はゼロに等しく, 確率の大きい巨視状態へひとりで変わっていくのである。巨視状態の実現確率はその状態が含む微視的スケールでの場合の数 W に比例するので, W の対数で与えられるエントロピー S が大きいほど実現確率は大きいことになり, エントロ

ピーの大きい巨視状態へひとりで変わっていくことが理解される。これが、エントロピーは放っておくと必ず増大するという「エントロピー増大の法則」の統計力学的理解である。この考察から、エントロピーは微視的スケールでの場合の数であり、それは直感的には微視的スケールでの“散らばり具合”であるとの考え方を導く。ここにおいて、エントロピーの本質が“位置の散らばり具合”または“速度の散らばり具合”であることが理解され、さらに、この理解から巨視的スケールの“散らばり具合”の指標値としてのエントロピーの一般化が可能になる。その一般化の応用例として、5章で「物の拡散指標」、「社会の所得差(貧富差)指標」、「地形の多様性指標」について現在著者が構築中の理論の要諦を述べる。

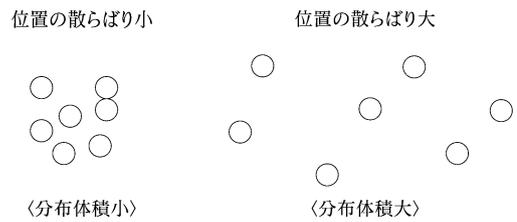
ボルツマンは、更にエントロピーの統計力学的定義式(11)が確率分布 p_i を用いて、

$$S = -Nk_B \sum_i p_i \log p_i \quad \dots(12)$$

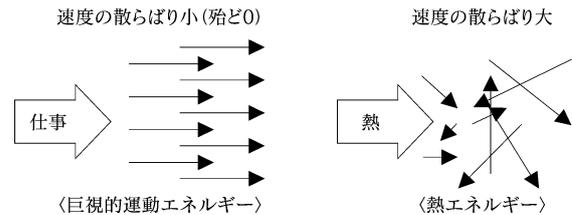
と表されることを示した。ここで p_i は、ある巨視状態の中で微視状態 i が含まれる比率であり、その巨視状態の中で微視的粒子が状態 i に見出される確率を与えるものである。前述の速度の散らばりの例では、微視状態 i は速度ベクトルを表す矢印の向きと大きさで定まるものである。また N は全粒子数である。(11)式がある近似の下で(12)式で表されることの証明は、多くの文献で紹介されている。²⁾ この(12)式は、微視的スケールの分布 p_i のもつ“散らばり指数”を表す式と見ることが出来る。もしこれを巨視的スケールの分布にあてはめれば、巨視的スケールでの“散らばり指数”を作ることができる。“Shannonの情報エントロピー”³⁾、“Shannon-Wienerの生物多様性指標”⁴⁾等はその応用例と見なすことができる。5章で著者による応用例を簡単に紹介する。

エントロピーの統計力学的定義式(11)式または(12)式で与えられるエントロピー S が、熱力学的定義式(5)でその変化量 ΔS が与えられるエントロピーと同じものであることは、次章で考察しその等価性を導出する。ここでは、エントロピーの統計力学的定義式(11)の状態数 W に含まれる微視的スケールの2種類の散らばり、“位置の散らばり”と“速度の散らばり”の視覚的な理解のために各々図2、図3を与えておく。

図2は同数の粒子の位置の散らばりを表す模式図で、粒子の分布体積が大きくなると散らばりが大きくなることを視覚的にイメージ化したものである。実際に巨視状態としての(分布)体積が大きくなる



〈図2〉位置の散らばりとしてのエントロピー



〈図3〉速度の散らばりとしてのエントロピー

とその状態に含まれる“場合の数”が天文学的に増加する。本稿では、4章(2)節で巨視的スケールでの“位置の散らばり具合”としての本の配置モデルでこのことを具体的に検証する。

図3は、速度の散らばりを表す模式図で、図中の各矢印は一つ一つの粒子の速度を表している。仕事によって生じる〈巨視的運動エネルギー〉では粒子の速度は方向も大きさも皆同じで、その結果物体はばらばらになることなく運動できる。この時の“速度の散らばり”は、例えば車輪の回転運動などを除けば、ない。これに対して〈熱エネルギー〉では、粒子の速度は方向も大きさも皆ばらばらで、その結果例えば25℃の室内の空気分子の熱運動による平均速度は約500 m/sの速さであるが、皆速度の向きがばらばらであるため体当たりに当たっても吹き飛ばされることはない。もし、この空気分子の熱運動が〈巨視的運動エネルギー〉のように“速度の散らばり”のないものであったら、風速約500 m/sの猛烈な風が室内を吹き荒れることになる。

著者は、これらの考察からエントロピーの本質は“散らばり具合”を測るメジャー(尺度)であると考え、善悪の価値観から自由であるべき“科学の専門用語”として、一般にエントロピーに与えられる訳語としての“乱雑さ”、“無秩序さ”に代えて、新たに“散らばり指標”をエントロピーの訳語として提唱する。

2. エントロピーの熱力学的側面と統計力学的側面の再結合

エントロピーの熱力学的定義式である(5)式と統計

力学的定義式である(11)式または(12)式をこのまま見るだけでは、両者が共に同じ量としてのエントロピーを表していることは見て取れない。これを見るために以下の議論をする。多くの文献では、エントロピーの熱力学的定義と統計力学的定義の等価性を示す論法として、統計力学的定義(11)式と熱力学の他の方程式、例えばヘルムホルツの自由エネルギー等との対応を導いている。⁹⁾ここでは、そういった他の熱力学の方程式との対応を見るのではなく、エントロピーの熱力学的定義式(5)と統計力学的定義式(11)または(12)の直接の等価性を証明する。この論証は2000年に本学で開催されたエントロピー学会のポスターセッションで著者が発表したものの一部を更に発展させたものである。

(11)式の W は一つの巨視的状態の中に含まれる場合の数で、無作為に(偶然に任せて)微視的状態の変化が生じたときのその巨視的状態の実現確率を与えるものである。このことを以下考察し、さらにエントロピーの熱力学定義式(5)と統計力学的定義式(11)または(12)が等価であることを導く。具体的には、2つの例を考え、第1の例では等温条件のもとで気体が膨張したとき、気体分子の“位置の散らばり具合”としての状態数 W を(11)式にあてはめて得られるエントロピー S の変化量 ΔS が、(5)式から得られる ΔS と一致することを確かめる。第2の例では、等積条件のもとで熱 Q が系に入出入りしたとき、分子の“速度の散らばり具合”としての確率分布 p_i を(12)式にあてはめて得られるエントロピー S の変化量 ΔS が、(5)式から得られる ΔS と一致することを確かめる。

- (1) 等温条件のもとで気体の膨張による分子の“位置の散らばり具合”としてのエントロピー変化 ΔS

等温条件のもとで気体が膨張するときは、温度一定であることから気体分子の“速度の散らばり具合”は不変に保たれ、一方体積が増大することから分子の“位置の散らばり具合”は大きくなる。そこで理想気体が体積 V の容器に封入されているとき、気体分子の“位置の散らばり具合”を表す場合の数 W について考察する。いま体積 V を分子サイズの体積 v の格子で n 等分したとして、 N 個の気体分子をその n 個の格子に配置するときの“場合の数”を考える。いま気体を考えているので、 $n \gg N \gg 1$ が成り立つ。気体分子は量子力学的粒子であり粒子の個別性はないので、この“場合の数”は n 個の格子のうちどの N 個の格子に気体分子が入っているかの

場合の数、即ち組み合わせ ${}_n C_N$ になる。 $W = {}_n C_N$ としたときの $\log W$ を、 $n \gg N \gg 1$ の条件の下で評価することにする。ここで、 $n \gg 1$ のときの近似公式であるスターリングの公式、

$$\log n! = n \log n - n \quad (n \text{ が十分大きいとき}) \quad \dots(13)$$

を用いると、

$$\begin{aligned} \log W &= \log {}_n C_N \\ &= \log \frac{n!}{N!(n-N)!} \\ &\approx n \log n - N \log N - (n-N) \log(n-N) \\ &\approx N \log n - N \log N \\ &= N \log \frac{V}{v} - N \log N \\ &= N \log V - N(\log v + \log N) \end{aligned} \quad \dots(14)$$

(v は格子一個の体積)

(14)式を(11)式に代入すると、

$$S = k_B N \log V - k_B N (\log v + \log N) \quad \dots(15)$$

となる。気体の体積が膨張するとき N 、 v は定数であるから、そのときのエントロピー変化 ΔS は、 V の変化 ΔV だけで決まり、

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{\partial S}{\partial V} \Delta V \\ &= \frac{k_B N}{V} \Delta V \end{aligned} \quad \dots(16)$$

となる。ここで注目すべきは、 ΔS が格子の想定した体積 v に依存しないということ、即ちエントロピー変化は微視的スケールの取り方に依らないということである。

理想気体の状態方程式、

$$pV = k_B N T \quad \dots(17)$$

を用いると(16)式は、

$$\Delta S = \frac{p \Delta V}{T} \quad \dots(18)$$

ここで、温度一定のときの熱力学第1法則より、

$$p \Delta V = Q \quad \dots(19)$$

が成り立ち、(19)式を(18)式に代入することにより、

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad \dots(20)$$

となり、これはエントロピーの熱力学的定義式(5)に他ならない。

(2) 等積条件のもとで熱の出入りによる分子の“速度の散らばり具合”としてのエントロピー変化 ΔS

(5)式の成立は、準静的変化を、即ち熱が移動する一刻一刻において系は平衡状態であることを、前提としている。ボルツマンは系が平衡状態にあるときの、系のエネルギーの確率分布 $p_i = p(E_i, T)$ を見出し、その分布をボルツマン分布と名付けた。ボルツマン分布は、以下の式により定義される。

〈ボルツマン分布〉

$$p(E_i, T) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad \dots(21)$$

$\left\{ \begin{array}{l} p(E_i, T) \dots \text{温度 } T \text{ の系内でエネルギー準位 } E_i \text{ をもつ粒子数の比率} \\ k_B \dots \text{ボルツマン定数} \\ Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \dots \text{規格化定数} \end{array} \right.$

この(21)式は速度で定まる微視状態の比率（確率）が速度の方向には依らず大きさだけに依ることを表している。これは、例えば特別な方向を向いた大きな外力がなければ速度分布は方向には依らない、即ち等方的であることを示すものである。つまり、特別な条件の系を除けば“速度の散らばり”は実質的に“速さの散らばり”であることを示している。以下(21)式のボルツマン分布を(12)式のエントロピーの統計力学的定義式 $S = -Nk_B \sum_i p_i \log p_i$ にあてはめて、エントロピー変化 ΔS を求める。

$$\begin{aligned} \Delta S &= -Nk_B \Delta \left(\sum_i p(E_i, T) \log p(E_i, T) \right) \\ &= -Nk_B \sum_i (\Delta p(E_i, T) \log p(E_i, T) \\ &\quad + p(E_i, T) \Delta \log p(E_i, T)) \\ &= -Nk_B \sum_i (\Delta p(E_i, T) \log p(E_i, T) \\ &\quad + p(E_i, T) \cdot \frac{\Delta p(E_i, T)}{p(E_i, T)}) \\ &= -Nk_B \sum_i (\Delta p(E_i, T) \log p(E_i, T)) \quad \dots(22) \\ &\quad (\because \Delta p(E_i, T) = 0 \text{ より}) \end{aligned}$$

を得る。(22)式に、ボルツマン分布(21)をあてはめると、

$$\Delta S = -Nk_B \sum_i \left[\Delta p(E_i, T) \log \left(\frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \right) \right]$$

$$\begin{aligned} &= -Nk_B \sum_i \left[\Delta p(E_i, T) \left(-\log Z - \frac{E_i}{k_B T} \right) \right] \\ &= Nk_B (\log Z \sum_i \Delta p(E_i, T) + \sum_i \Delta p(E_i, T) \cdot \frac{E_i}{k_B T}) \\ &= \frac{N}{T} \sum_i (\Delta p(E_i, T) \cdot E_i) \quad \dots(23) \\ &\quad (\because \sum_i \Delta p(E_i, T) = 0 \text{ より}) \end{aligned}$$

今、エントロピー変化の原因となる系の変化が、仕事を伴わない、即ち容積変化を伴わないものであるとすると、エネルギー準位 E_i は不変であるから、

$$\Delta S = \frac{N}{T} \Delta \sum_i (p(E_i, T) \cdot E_i) \quad \dots(24)$$

となる。ここで、エネルギー準位 E_i をもつ粒子数を n_i とすると、

$$n_i = N \cdot p(E_i, T) \quad \dots(25)$$

が成り立つから、

$$\Delta S = \frac{1}{T} \Delta \left(\sum_i n_i E_i \right) \quad \dots(26)$$

$\Delta \sum_i n_i E_i$ は系の全エネルギーの変化量であるが、本考察では仕事を伴わない系の変化を考えているから、全エネルギーの変化量への寄与は出入りする熱 Q だけである。

よって、

$$\Delta \sum_i n_i E_i = Q \quad \dots(27)$$

(27)を(26)に代入して、

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad \dots(28)$$

を得る。この式(28)は、エントロピーの熱力学定義式(5)に他ならない。

以上より、(1)の等温条件のもとでの気体の膨張において、理想気体の状態方程式を仮定することにより、分子の“位置の散らばり具合”を与えるエントロピーの統計力学定義式(11)とエントロピーの熱力学定義式(5)が等価であることが示され、(2)の等積条件のもとでの熱の出入りにおいて、ボルツマン分布を仮定することによりエントロピーの統計力学定義式(12)とエントロピーの熱力学定義式(5)が等価であることが示された。逆に、等温条件のもとでの気体の膨張においての統計力学定義式(11)と熱力学定義式(5)の等価性から、理想気体の状態方程式を導くことができ、等積条件のもとでの熱の出入りにおいての統計力学定義式(12)と熱力学定義式(5)の等価性から、ボルツマン

分布を導くこともできる。これについては、著者により 2000 年に本学で開催されたエントロピー学会のポスターセッションで発表されているが、ここでは省略する。上記論証では、エントロピーの統計力学定義式(11)に理想気体の状態方程式またはボルツマン分布をあてはめることによって、エントロピーの熱力学定義式(5)が導出されたわけであるが、このことはあらためてエントロピーの熱力学的定義式(5)が平衡状態を前提にしたものであることを裏書きする。この考察から、統計力学定義式 $S = k_B \log W$ の方が、平衡状態という条件に制約される熱力学定義式 $\Delta S = \frac{Q}{T}$ より一般的なエントロピーの定義式であることが理解される。特に、非平衡過程によるエントロピー変化の計算に際しては、熱力学的定義式(5)は正しい答えを与えず、統計力学的定義式(11)を用いることが不可欠となる。本論文では 5 章(1)節で光合成の最大エネルギー効率を計算する中で、入射太陽光のエントロピーを非平衡過程の条件の下での統計力学的定義式(12)を用いて計算した。その際、光子が量子力学的粒子であることから、(12)式の量子力学版といえる計算式で、エントロピーの統計力学的定義式へアプローチする。

本章の考察により、エントロピーは広い意味での“散らばり指標”であることが理解された。そこで、5 章で巨視的なスケールにおける“散らばり指標”としてのエントロピーの発展的応用を検討し、その具体的な応用として 5 章 2 節で所得差指標の計算式を、5 章 3 節で地形の多様性指標の計算式を各々試論的に構成する。

3. エントロピーを用いた最大エネルギー効率の一般的計算式とその応用

1 章の(3)式で述べたように、一般に投入エネルギーの E の全部が動力エネルギー E' として出力されるわけではない。投入エネルギーの E のうちどれくらいの割合が出力エネルギー E' になるかを表すものがエネルギー効率である。

このことは、以下の定義式で示される。

〈エネルギー効率の定義〉

$$\eta = \frac{W_{out}}{E_{in}} \quad \dots(29)$$

{

η …エネルギー効率
 W_{out} …出力エネルギー（動力）
 E_{in} …投入エネルギー

一般に動力機関は大きなエントロピー ΔS_{in} をもった投入エネルギー S_{in} から、小さなエントロピー ΔS_{out} を持った動力 ΔW_{out} を出力する。そのため、 E_{in} が系に持ち込んだエントロピーの殆どを系外に熱として捨てなければならない。このことから、(29)式で定義されるエネルギー効率には原理的な最大値が存在する。その最大エネルギー効率をエントロピーを直接用いる方法で定式化し、その応用例として熱機関と燃料電池の最大エネルギー効率を算出する。

(I) 動力機関の最大効率の一般的計算式の導出

図 1 は一般の機関の模式図である。この図の 3 つの矢印に沿ってエネルギーとエントロピーのフロー（流れ）が存在する。これらのフローは各々以下の 2 つの法則、エネルギー保存法則とエントロピー増大（非減少）法則に従っている。

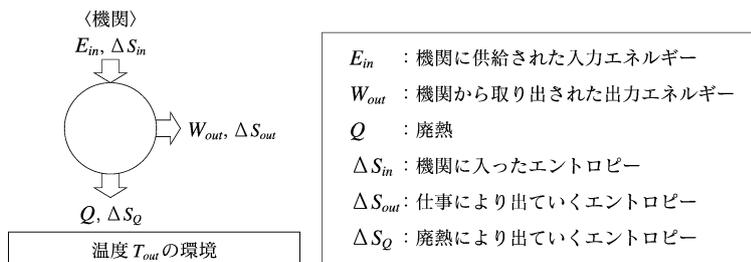
〈エネルギー保存の法則〉

$$E_{in} = W_{out} + Q \quad \dots(30)$$

〈エントロピー増大（非減少）の法則〉

$$\Delta S_{in} \leq \Delta S_{out} + \Delta S_Q \quad \dots(31)$$

ΔS_Q は温度 T_{out} の外界へ捨てられる熱エントロピーであり、1 章(5)式から、



〈図 4〉 動力機関のエネルギー、エントロピーの流れ

$$\Delta S_Q = \frac{Q}{T_{out}} \quad \dots(32)$$

で与えられる。エネルギー保存法則(29)式は、

$$W_{out} = E_{in} - Q \quad \dots(33)$$

と変形され、またエントロピー増大（非減少）の法則(30)は、(31)、(32)を用いて、

$$\Delta S_{in} - \Delta S_{out} \leq \frac{Q}{T_{out}} \quad \dots(34)$$

と表される。式(33)をエネルギー効率 η の定義式(28)に代入して、

$$\eta = \frac{W_{out}}{E_{in}} = \frac{E_{in} - Q}{E_{in}} = 1 - \frac{Q}{E_{in}} \quad \dots(35)$$

と表される。式(35)からエネルギー効率 η が最大になるのは、熱 Q が最小になるときであるから、

$$\eta_{最大} = 1 - \frac{Q_{最小}}{E_{in}} \quad \dots(36)$$

表される。一方式(34)より、

$$Q_{最小} = T_{out} (\Delta S_{in} - \Delta S_{out}) \quad \dots(37)$$

となる。(37)を(36)に代入して、

$$\eta_{最大} = 1 - \frac{T_{out} (\Delta S_{in} - \Delta S_{out})}{E_{in}} \quad \dots(38)$$

を得る。

出力エネルギーが動力の場合は巨視的運動エネルギーであるから、微視的には分子、原子が速度をそろえて運動していて、散らばり度、即ちエントロピーはほぼゼロである。よって、近似的に

$$\Delta S_{out} = 0 \quad \dots(39)$$

とおける。このとき、(38)式は、

$$\eta_{最大} = 1 - \frac{T_{out} \Delta S_{in}}{E_{in}} \quad \dots(40)$$

この(40)式から、入力エネルギー E_{in} の系に持ち込むエントロピー ΔS_{in} が小さいほど最大エネルギー効率 $\eta_{最大}$ は大きくなり、 $\Delta S_{in} = 0$ のとき $\eta_{最大} = 0$ になることが分かる。

この章では、(40)式の応用例として、①熱機関の最大効率(カルノー効率)、②燃料電池の最大効率の算出式を導く。

(2) 最大エネルギー効率の一般式の具体的応用

① 熱機関の最大エネルギー効率(カルノー効率)

熱機関の場合は、機関に供給される入力エネルギー E_{in} は熱エネルギーであるから、

$$E_{in} = Q_{in} \quad \dots(41)$$

とかけ、熱エネルギーのエントロピー（変化）の定義式より、

$$\Delta S_{in} = \frac{Q_{in}}{T_{in}} \quad \dots(42)$$

と表される。

(41)、(42)を(40)に代入して、

$$\eta_{最大} = 1 - \frac{T_{out}}{T_{in}} = \frac{T_{in} - T_{out}}{T_{in}} \quad \dots(43)$$

となる。(43)式は、熱力学でカルノー効率として参照される式である。殆どの文献で紹介されているカルノー効率の導出は、気体の状態方程式を用いる方法である。ここでは、より一般的な最大エネルギー効率の計算式(40)の応用例としてカルノー効率を導出した。

② 燃料電池の最大エネルギー効率の算出

燃料電池のエネルギーを含めた反応式は以下のように表すことができる。



ここでこの式をエネルギーの値を表す H（エンタルピー）を用いて表すと、エネルギー保存の法則（熱力学第一法則）より以下の式を導き出すことができる。

$$H_{H_2} + \frac{1}{2} H_{O_2} = H_{H_2O} + W_{out}(\text{電力}) + Q(\text{廃熱}) \quad \dots(45)$$

(45)式より、燃料電池を機関と見たときの入力エネルギー E_{in} は、

$$E_{in} = H_{H_2} + \frac{1}{2} H_{O_2} - H_{H_2O} = \Delta H \quad \dots(46)$$

となる。同様に、エントロピー増大（非減少）法則より、

$$S_{H_2} + \frac{1}{2} S_{O_2} \leq S_{H_2O} + S_{out}(\text{電力}) + S_Q(\text{廃熱}) \quad \dots(47)$$

(47)式より、燃料電池という機関へ入るエントロピー ΔS_{in} は、

$$\Delta S_{in} = S_{H_2} + \frac{1}{2} S_{O_2} - S_{H_2O} = \Delta S \quad \dots(48)$$

とみなせる。(46), (48)式を機関の最大エネルギー効率を求める一般式(40)に代入して,

$$\begin{aligned} \eta_{最大} &= 1 - \frac{T_{out} \Delta S_{in}}{E_{in}} \\ &= 1 - \frac{T_{out} (S_{H_2} + \frac{1}{2} S_{O_2} - S_{H_2O})}{H_{H_2} + \frac{1}{2} H_{O_2} - H_{H_2O}} \quad \dots(49) \end{aligned}$$

となる。(44)式は, (41), (43)式で与えた ΔH , ΔS を用いて表すと,

$$\begin{aligned} \eta_{最大} &= \frac{\Delta H - T_{out} \Delta S}{\Delta H} \\ &= \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad \dots(50) \end{aligned}$$

となる。ただし, ここで G は熱力学でギブスの自由エネルギーと呼ばれるものである。(50)式は, 最近の環境関連の多くの文献で燃料電池の最大効率の式として引用されている式である。ここでは, エントロピーを用いた機関の最大エネルギー効率の一般式(40)から, 燃料電池の最大エネルギー効率(50)式を導出した。逆に, ここでの論証からギブスの自由エネルギー G は, 全体のエネルギーの中で仕事として取り出せ自由に使えるエネルギーであることが理解される。(49)式から, 燃料電池の場合入力エネルギー E_{in} が化学的エネルギーであることから, 通常温度では E_{in} が系に持ち込むエントロピー ΔS_{in} は熱エネルギーが系に持ち込む $\Delta S_{in} = \frac{Q}{T_{in}}$ に比べてずっと小さく, その結果燃料電池の最大エネルギー効率は熱機関に比べて一般にずっと大きいことが理解される。そこで, データブックを参照しながら, 実際に燃料電池の最大エネルギーを求める。燃料電池にとって一般に T_{out} は外気温であるので, $T_{out} = 25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$ とし, また(49)式の各定数値としてデータブックを参照した次の値,

$$\begin{aligned} S_{H_2} &= 130.684 \text{ [J/K} \cdot \text{mol]}, S_{O_2} = 102.57 \text{ [J/K} \cdot \text{mol]} \\ S_{H_2O} &= 69.91 \text{ [J/K} \cdot \text{mol]} \\ H_{H_2} &= 0, H_{O_2} = 0, H_{H_2O} = -285830 \text{ [J} \cdot \text{mol]} \end{aligned}$$

(ただし, これらの値はすべて 25°C , 1 気圧のものである。)を引用する。

これらの値を(49)式に代入すると, $\eta_{最大} = 0.8298$ という値を得る。この値は, 燃料電池に関する多くの文

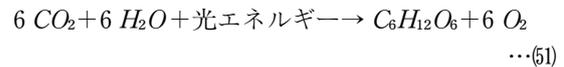
献で参照されている値である。試しにこのエネルギー効率を熱機関で実現するためには熱機関内の高温部の温度 T_{in} をどれ位にしなければならないか求めてみよう。(43)式で T_{out} は燃料電池と同様に外気温 $T_{out} = 25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$ とみなすと, $0.8298 = 1 - \frac{298}{T_{in}}$ となり, これを解いて $T_{in} = 1751\text{ [K]} = 1478^\circ\text{C}$ と求まる。逆に, この温度以上の高温で熱機関を作動させればそのときの熱機関のエネルギー効率は燃料電池を超えることになるが, この温度は一般の熱機関の温度としては現実的な値ではない。

4. “散らばり度”の定量的メジャーとしてのエントロピーの幅広い応用

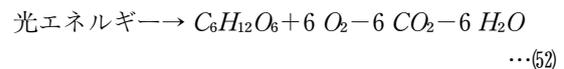
前章まで, 微視的スケールの“散らばり度”としてのエントロピーの本質を検証し, その環境科学分野への応用例として, 動力機関の最大エネルギー効率の計算をみてきた。この章では, “散らばり度”の定量的メジャーとしてのエントロピーの幅広い発展的応用に向けて現在著者が取り組んでいる研究課題からいくつかを取り上げ, 現在までの成果を簡単に紹介する。

(I) 光合成の最大エネルギー効率

光合成は, 周知のように, 植物が光を利用して無機物(二酸化炭素と水)から有機物(ブドウ糖)を作り出す反応であり, 次の反応式で表される。

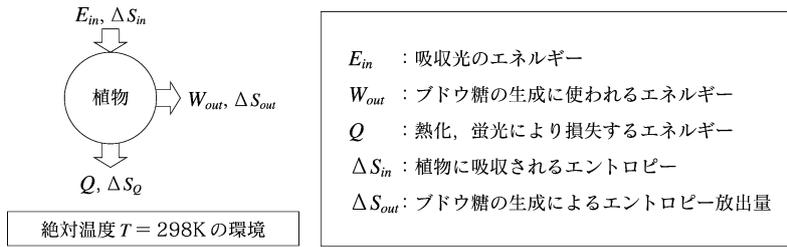


この(51)式は次のように変形できる。



この(52)式から, 光合成反応はエネルギー的には, 「入力エネルギー E_{in} = 光のエネルギー」から「動力 W_{out} = ブドウ糖の生成に使われるエネルギー」へのエネルギー変換を行なう広い意味での機関と見なせることが分かる。ここで, 「動力 W_{out} = ブドウ糖の生成に使われるエネルギー」は, (52)式の右辺の4つの化学物質がもつエネルギー(エンタルピー)の差である。そこで, 3章での議論に従って“光合成機関”のエネルギー, エントロピーの流れの模式図として図5を与える。

3章で導出した一般的機関の最大エネルギー効率の計算式(38)である,



〈図5〉 機関としての光合成

$$\eta_{最大} = 1 - \frac{T_{out}(\Delta S_{in} - \Delta S_{out})}{E_{in}} \quad \dots(53)$$

$$\epsilon_i = h \frac{c}{\lambda_i} \quad \dots(54)$$

を植物の“光合成機関”にあてはめることにより光合成の理論上の最大エネルギー効率を算出することができる。ここで、“光合成機関”における(53)式の右辺の4つの文字について確認しておく、

T_{out} = 植物を取り巻く外気温

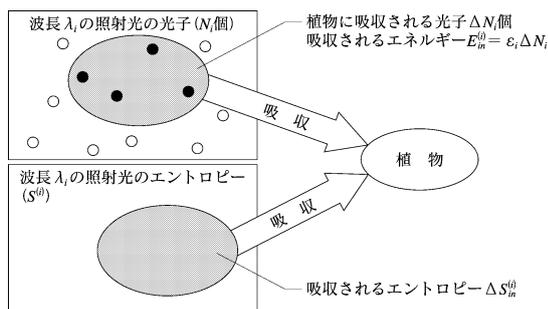
E_{in} = 植物が入射光から吸収する光のエネルギー

ΔS_{in} = 植物が入射光から吸収する光が持ち込むエントロピー

ΔS_{out} = 動力 W_{out} である「ブドウ糖の生成に使われるエネルギー」が含むエントロピー

となる。

光合成反応における光の吸収は、入射光の中の光子(光量子)と葉緑体内の電子との間の量子力学的なエネルギー授受による。図5はその概念図である。



〈図6〉 光の吸収による光子の量子力学的なエネルギー、エントロピーの植物内への流入

図6は、(太陽)光の中に含まれる各波長 λ_i ごとの光子数を N_i 個のうち、 ΔN_i 個の光子が植物内に吸収され、その結果各波長ごとに ΔE_i のエネルギー、 ΔS_{in}^Q のエントロピーが植物内へ流入することを表している。波長 λ_i に対応する光子がもつエネルギー ϵ_i は量子力学により、

と与えられるから、(ただし、 h はプランク定数、 c は光速)、 $E_{in}^{(i)}$ は、

$$E_{in}^{(i)} = \epsilon_i \Delta N_i = \frac{hc \Delta N_i}{\lambda_i} \quad \dots(55)$$

と表される。よって、植物が(太陽)光から吸収する全体の光のエネルギー E_i は、

$$E_{in} = \sum_i E_{in}^{(i)} = \sum_i \frac{hc \Delta N_i}{\lambda_i} \quad \dots(56)$$

となる。

次に、植物内に吸収されるエントロピー ΔS_{in} の計算であるが、エントロピーを植物内に持ち込む光子が量子力学的粒子であることから、ここでも量子力学的計算が必要となる。量子力学の適用される世界では粒子の個別性はなくなるので、“散らばり指数”としてのエントロピーの統計力学的定義としての確率分布による評価式(12)はこのままの形では成り立たない。光子が量子力学的にボゾン粒子であることから、光子のエントロピーは、(12)式に代えて以下の(57)式で与えられることが分かる。この(57)式は(12)式と同様な方法で導出されるが、ここではその説明は省略する。

$$S = \sum_i S^{(i)} = k_B \sum_i G_i \{ (1 + f_i) \log(1 + f_i) - f_i \log f_i \}$$

ただし、 G_i : 波長 λ_i の光子の量子状態の数、

N_i : 波長 λ_i の光子の数、

f_i : 波長 λ_i の光子の平均個数

$$\text{(定義式 } f_i = \frac{N_i}{G_i} \text{)} \quad \dots(57)$$

植物に波長 λ_i の入射光が持ち込むエントロピー ΔS_{in}^Q は、入射光のエントロピーの減少分であるから、

$$\Delta S_{in}^{(i)} = \frac{dS^{(i)}}{df_i} \Delta f_i \quad \dots(58)$$

で計算され、(57)式から若干の計算の後、植物が入射光から吸収する光が持ち込むエントロピー ΔS_{in} は、

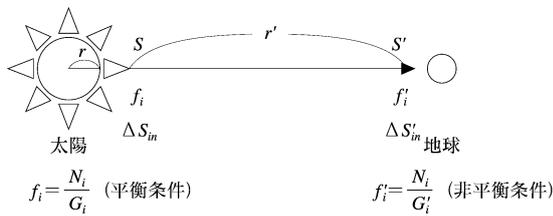
$$\Delta S_{in} = k_B \sum_i \log\left(1 + \frac{1}{f_i}\right) \Delta N_i \quad \dots(59)$$

と求まる。

ここで、入射光が太陽光である場合の光合成の最大エネルギー効率 $\eta_{最大}$ を求めることにする。(53)式で $\Delta S_{out} = 0$ とし、波長 λ_i の光子の平均個数 f_i を熱平衡状態である黒体輻射におけるものとして(56)、(58)式を(53)式に代入すると、若干の計算の後 $\eta_{最大}$ は、

$$\eta_{最大} = 1 - \frac{T_{out}}{T_{太陽}} \quad \dots(60)$$

と求まる。ここで、 $T_{太陽}$ は太陽の表面温度(約6000℃)である。(60)式は、4章で導いた熱機関の最大エネルギー効率(カルノー効率)の式(43)に一致する。この値は、後述するように0.95(95%)という非常に高い値になる。しかし、実際には太陽表面を出た光子は地球まで1億5,000万kmを飛行する間拡散し平衡状態ではなくなり、その結果植物が入射光から吸収する光が持ち込むエントロピー ΔS_{in} は(59)式とは異なるものになる。よって、地球上の植物の太陽光による光合成の最大エネルギー効率として(60)式は正しくない。正しい太陽光による光合成の最大エネルギー効率は、非平衡条件を取り入れたエントロピー $\Delta S'_{in}$ を用いて求めねばならない。図7はこの事情を模式図で示したものである。



〈図7〉地球に達するまでに起こる太陽光のエントロピーの拡散
(ただし、 $r = 7.0 \times 10^8 \text{m}$ (太陽半径)
 $r' = 1.5 \times 10^{11} \text{m}$ (太陽~地球の距離))

著者は地上での太陽光のエントロピー $\Delta S'_{in}$ の表式を、太陽から地球までの光子の飛行による非平衡過程の条件の下で導出し、それをもとに光合成の最大エネルギー効率 $\eta_{最大}$ の計算式を導いた。紙面の関係で、ここでは詳しい導出過程は省略し、結果のみ記

すと、

$$\eta_{最大} = \frac{\eta_{最大}^{カルノー} - \eta^*}{1 - \frac{T \Delta S_{out}}{W_{out}}} \quad \dots(61)$$

と求められた。ただし、 $\eta_{最大}^{カルノー}$ は(60)式で与えた平衡状態(黒体輻射)のときの最大エネルギー効率であり、 η^* は上述した非平衡条件(拡散過程)による低減効率であり、著者により次式の形で求められた。

$$\eta^* = \frac{k_B T}{hc} \left\{ \log\left(\frac{V'}{V}\right) \frac{\sum_i \Delta N_i}{\sum_i \frac{\Delta N_i}{\lambda_i}} + \frac{\sum_i \log\left(1 - \frac{V' - V}{V'} e^{-\frac{hc}{k_B T_{太陽} \lambda_i}}\right) \Delta N_i}{\sum_i \frac{\Delta N_i}{\lambda_i}} \right\} \quad \dots(62)$$

以下、著者の指導による卒業研究⁶⁾の中で行なった(61)式に対する具体的な数値計算例とその結果を示す。 S_{out} は、必要なデータ値をデータブックから引用し圧力補正も加えた結果、

$$S_{out} = 6.6 \times 10^2 \text{ [J/K]} \text{ (ブドウ糖 1 mol 当たり)} \quad \dots(63)$$

と算出される。また、動力 W_{out} はブドウ糖の生成に使われるエネルギーであり、(54)式の右辺の4つの化学物質がもつ標準生成エンタルピーの差として求めることができる。4つの化学物質、ブドウ糖(固体)、酸素(気体)、二酸化炭素(気体)、水(液体)の $T = 298 \text{ K}$ (25℃)での標準生成エンタルピーのデータ値を代入すると、

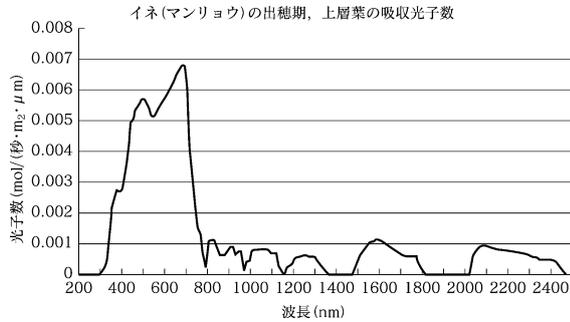
$$W_{out} = 2.8 \times 10^6 \text{ J (ブドウ糖 1 mol 当たり)} \quad \dots(64)$$

と算出される。次に、カルノー効率 $\eta_{最大}^{カルノー}$ は、環境温度を $T_{out} = 298 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$ 、太陽の表面温度を $T_{太陽} = 6000 \text{ K}$ とすると、

$$\eta_{最大}^{カルノー} = 1 - \frac{T_{out}}{T_{太陽}} = 0.950 \quad \dots(65)$$

となる。最後に、非平衡条件(拡散過程)による低減効率である η^* は、その計算式(62)の中の $\frac{V'}{V}$ 、 ΔN_i に数値を代入することにより算出される。 $r = 7.0 \times 10^8 \text{m}$ (太陽半径) $r' = 1.5 \times 10^{11} \text{m}$ (太陽~地球の距離)を用いると、 $\frac{V'}{V}$ の数値は $\frac{V'}{V} = \left(\frac{r'}{r}\right)^3$ から求まる。また、波長 λ_i の吸収光子数 ΔN_i は、波長 λ_i の照射光子数と波長 λ_i の吸収率の積で求められる。波長 λ_i の照射光子数を地上での太陽光の照射スペクトル⁷⁾から求め、波長 λ_i の吸収率を稲(マンリョウ)

の出穂期における上層葉の光の吸収スペクトル⁸⁾から求め、その結果得られた波長 λ_i の吸収光子数 ΔN_i をグラフで表したのが図 8 である。⁶⁾



〈図 8〉 イネ (マンリョウ) の出穂期, 上層葉の吸収光子数スペクトル

この結果, イネ (マンリョウ) 対して, η^* は,

$$\eta^* = 0.324 \quad \dots(66)$$

と求まる。(62)~(66)までを(61)式にあてはめることにより, 最終的にイネ (マンリョウ) の最大エネルギー効率 $\eta_{最大}$ として,

$$\eta_{最大} = \eta_{最大}^{カルノー} - \eta^* = 0.585 \quad \dots(67)$$

を得た。

(2) 物 (巨視的物体) の拡散指標としての応用

本論文の中で見てきたように, エントロピーの本質は“散らばり具合”を測るメジャー (尺度) としての“散らばり指標”である。熱力学的定義 (5)式との対応を前提とする限り, それは微視的スケールでの“散らばり指標”を意味する。しかし, “エントロピー”をその熱力学的定義を離れた広い意味での“散らばり指標”と定義すれば, “エントロピー”の幅広い応用への可能性が開かれる。即ち巨視的スケールでの“散らばり指標”としてのエントロピーの再評価である。その例がシャノンによって提唱され現在様々な分野で活用されている“情報エントロピー”³⁾である。本論文では, この“情報エントロピー”の具体的な説明には触れないが, 巨視的スケールでの“散らばり指標”としてのエントロピーの一般化の基本的考え方を示す例として, 巨視的物体の“位置の散らばり具合”を表す“散らばり指標”としてのエントロピーの計算例を以下本の配置モデルを用いて示す。

〈本の配置モデル〉

「10冊の本を100個のマス上に配置する問題を考える。

2つの対照的な巨視状態として, 10冊の本がすべて1つのマス上に重なって配置されている場合と, 10冊の本が1冊ずつばらばらに10個のマス上に配置されている場合の散らばり度を考える。以下, 前者を〈状態1〉(整頓状態), 後者を〈状態2〉(乱雑状態)と呼ぶことにする。10冊の本を無作為に100個のマスに配置するとき, 2つの状態が実現する確率は各々その状態に含まれる場合の数に比例する。この場合の数を W とすると, W は次の計算式で算出される。

$$W = (\text{マスの選び方の数}) \times (\text{本の順列}) \dots(1)$$

この式により〈整頓状態〉(状態1)の場合の数 W_1 , 〈乱雑状態〉(状態2)の場合の数 W_2 を各々計算すると,

$$W_1 = (100) \times (10!) \quad \dots(2)$$

$$W_2 = ({}_{100}C_{10}) \times (10!) \quad \dots(3)$$

ここで, “散らばり指標”としてのエントロピーを

$$S = \log W \quad \dots(4)$$

で与える。④式は, 熱力学におけるエントロピーの統計力学的定義である(5)式と比較して, 比例定数であるボルツマン定数 k_B が無い。これは, 熱力学におけるエントロピーがその熱力学定義式(5)を大前提としていて微視的スケールでの“散らばり指標”であったのに対し, 本の配置のエントロピーは本の“位置の散らばり”という巨視的スケールでの“散らばり指標”であり, ボルツマン定数 k_B のような特別な比例定数は必要でないからである。同様な理由で, ④式の対数 \log も熱力学のエントロピーの統計力学的定義式で与えられた自然対数でなくても構わない。そこで, 本稿では常用対数で取り扱う。

④式より, 2つの状態のエントロピー S の差 ΔS は,

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_2 - S_1 \\ &= \log W_2 - \log W_1 \\ &= \log \frac{W_2}{W_1} \\ &= \log \left(\frac{{}_{100}C_{10}}{100} \right) \quad \left(\frac{{}_{100}C_{10}}{100} = 1.731 \times 10^{11} \right) \\ &= 11.24 \quad \dots(5) \end{aligned}$$

この値は, 本の配置が〈整頓状態〉から〈乱雑状態〉に拡散したときのエントロピーの増加量であり, 拡散度の指標値を与えている。⑤式の \log の中の値

1.731×10¹¹ は、2つの巨視状態〈整頓状態〉、〈乱雑状態〉各々に含まれる微視状態数の比で、各々の巨視状態が実現する確率の比となる。この大きな比は、無作為に本を配置したときに〈整頓状態〉が実現する確率は、〈乱雑状態〉が実現する確率の約 10⁻¹¹ 倍（1千億分の1倍）であり、〈整頓状態〉が偶然には殆ど起こり得ないことを意味している。実際の巨視状態で本に相当するものは分子でありその数はアボガドロ数=10²³ のオーダーであることを考えると、この確率比は天文学的な数字になることが分かる。このことは、拡散の逆過程である〈乱雑状態〉から〈整頓状態〉への変化が生じる可能性は限りなくゼロに等しいことを教え、『エントロピー増大（非減少）の法則』の確率論的理解を与える。」

この「本の配置モデル」から、巨視的物体の位置を変化させる力がランダムに働くことを前提にすれば、即ち意識的に整頓しようとしないうり巨視的物体もどんどん“散らばり度”を増大させ、圧倒的に大きい確率を持つ“散らばり度最大の状態”（上記モデルの〈乱雑状態〉）が平衡状態になっていることが分かる。このことは、巨視的スケールでの“位置の散らばり指標”としてのエントロピーを上記④式で一般的に定義するとき、そのエントロピーは特別な人為的な力が働かない限り増大していくことを表し、広い意味での「エントロピー増大の法則」が成り立つことを教える。この観点から、上記④式のエントロピーの一般的定義を用いて、例えば工業製品のライフサイクルを天然資源の段階から工業製品化の段階、消費段階、廃棄後の段階、そして回収の段階まで、その材料物質という巨視的物体の“位置の散らばり度”を追跡、解析することの可能性を考えることができる。著者は、現在この可能性についても研究課題の一つとしていくつかのモデルを検討中であるが、いまだ定量的なモデル作りに成功していない。学際的課題であるので、今後著者の現在属する酪農学園大学環境システム学部の中での研究交流を核に研究を深めていきたいと考えている。

(3) 社会の所得差（貧富差）指標への応用

前節で見た巨視的スケールの“散らばり指標”としてのエントロピーは、様々な分布の散らばり具合を測る指標としても役立ち得る。本の例で見れば、〈整頓状態〉は、ある一つのマスが本を独占している状態とみることができ、〈乱雑状態〉は多くのマスが平等に一冊ずつ本を所有している状態とみることができ。この発想から著者は、社会の所得差（貧富差）指標へのエントロピーの応用を考えた。以下そ

の要諦を簡単に紹介する。2章(3)節のエントロピーの統計力学的定義(1)式の巨視的スケールへの一般化である前節④式に対応して、2章(3)節の(12)式を一般化して、

$$S = - \sum_i p_i \log p_i \quad \dots(68)$$

を与える。ここで対数は常用対数である。 p_i は、与えられた分布の中で i 番目の人が分配される富の、全体の富に対する比率である。(68)式で定義される S が以下の不等式を満たすことは若干の論証で証明できる。（ここでは、その証明は省略する。）

$$0 \leq S \leq \log n \quad \dots(69)$$

ただし、 n は対象としている社会の人口である。ここで、 S が最大値、 $\log n$ 、となるのは、すべての i についてその分配率 p_i が等しく $\frac{1}{n}$ である一様分布のときである。このとき、富の“散らばり度”は最大であり、(68)式で与えられる S がエントロピーの一般化であることの再認識を与える。ある社会の富の分配を考えるときは、この一様分布は完全平等社会を意味し貧富差は0とみなされる。著者は、ある社会がこの完全平等社会からどれくらい離れているか、即ち貧富差の度合いはどれくらいであるかを表す指数として以下の式を構成した。いまこの指数を貧富差指数（不平等指数）YS とかき、

$$\begin{aligned} YS &= \frac{\log n - S}{\log n} \\ &= 1 + \frac{1}{\log n} \left(\sum_i p_i \log p_i \right) \quad \dots(70) \end{aligned}$$

で定義する。(69)式より、YS 指数は、不等式

$$0 \leq YS \leq 1 \quad \dots(71)$$

を満たすことが分かる。この(71)式から YS が 0 から 1 までの値で評価される指数であることが分かる。

既に同様な指数として国連などで採用されているジニ係数 $G^{(9)}$ があり、

$$G = \frac{1}{2 n Y} \sum_i \sum_j |y_i - y_j| \quad \dots(72)$$

で定義されている。ただし Y は社会の所得合計で、 $Y = \sum_i y_i$ である。ここで、は対象としている社会の人口、 y_i はその社会の i 番目の人の所得（分配される富）である。著者が与えた YS 指数の定義式(70)をこの y_i で表すと、

$$YS=1+\frac{1}{\log n}\left(\sum_i \frac{y_i}{Y} \log \frac{y_i}{Y}\right) \quad \dots(73)$$

となる。現在著者の研究室の卒論指導の中でこの(73)式で与えられるYS指数を具体的なモデルにあてはめた数値計算を行なっている。モデルとしては、複雑系などで取り上げられるジップの法則¹⁰⁾に従う分布、パレートの法則¹¹⁾に従う分布などを選びその分布の持つ貧富差指数(不平等指数)YSとジニ係数Gを各々計算し、それらの結果を比較、解析しているところである。またこれらの貧富差指数と、例えば森林破壊率、CO₂排出量の間的相关なども卒論テーマとして現在まとめ中であり、その他の環境問題への定量的分析を与える指数としての可能性も研究中である。¹²⁾

(73)式(または(71)式)で与えられるYS指数と(72)式で与えられるジニ係数との比較も現在検証中であるが、モデルの中で、各々が与える貧富差指数の順序が逆転する例が幾つか見つかっており、両者は質的に異なる指標値を与えている可能性がある。ここでは、紙面の都合もあり詳しい説明は省略するが、YS指数がもつジニ係数と比較した大きな利点を一つ挙げておく。小さな社会を単位とする大きな社会の貧富差指数を計算するとき、ジニ係数の場合はもう一度構成員全体に対して(72)式の計算をしなければならないのに対し、YS指数では小さな社会一つ一つ(例えば各国)のYS指数が分かればそれらの値から大きな社会全体(例えば全世界)のYS指数が計算可能である。即ちYS指数は計算の階層化ができるのである。これはエントロピーの一般的相加性を反映したものである。その他YS指数がもつジニ係数と比較した利点を解析しているところである。

(4) 地形の多様性指標としての応用

河道の蛇行や瀬-淵構造などの複雑な自然地形が生物の多様性を高めていることが、古くから河川生態学者の間で指摘されてきた。この考えを科学的に検証するためには、生物の多様性と同時に河川などの地形の多様性を定量的に測り、二つの多様性間の相関を調べることが必要になる。生物多様性については1章(3)節でも述べたように半世紀前にシャノン、ウィナーによって生物多様性指標が考案され⁴⁾現在に至るまで生態学者の間で用いられてきている。地形の多様性指標については確立されていないままであったが、最近になっていくつかの試みがなされている。¹³⁾この問題に対して著者は、(73)式一般式のy_iを河川の射影成分とした場合などの何通

りかの方法で多様性指数の計算式を構成し、道内の河川での実際の計算を著者のゼミ学生と共に始めている。今後生物、非生物を問わない自然界の多様性を客観的に測る尺度としての指数を様々な分野でエントロピーが提供してくれる可能性を模索しているところである。

5. まとめと展望

本論文は、エントロピーの歴史を紐解く中で“散らばり具合”の定量的メジャー(尺度)としてのエントロピーの本質を著者独自の的方法論で再照射し、環境科学への足場の一つとしてのエントロピーの発展的応用を展望したものである。まずエントロピーの統計力学的定義式 $S = k_B \log W$ (本文(11)式) およびその変形式である $S = -\sum_i p_i \log p_i$ (本文(12)式) が、平衡状態という条件の下で熱力学的定義式 $\Delta S = \frac{Q}{T}$ (本文(5)式) と等価であることを著者独自の直接的な方法で導き、エントロピーの本質が“散らばり具合”にあることを再確認した。この再確認に基づき、善悪の価値観から中立であるべき“科学的術語”としてのエントロピーの訳語として“乱雑さ”、“無秩序さ”に代えて“散らばり指標”を提起した。この立場から、“散らばり”を明示するエントロピーの統計力学的定義式(本文(11)または(12)式)を、平衡状態という条件に制約される熱力学的定義式(本文(5)式)より一般的なエントロピーの定義式と見なし、この式を用いた具体的な発展的応用を紹介した。その応用として、最初にこの一般式(12)の量子力学版である(57)式を用いて光合成反応で太陽光の持ち込むエントロピーを非平衡条件の下で計算し、その結果から光合成の最大エネルギー効率を求めた。本稿で紹介したような非平衡条件での吸収スペクトル全体のエントロピー計算に基づいた光合成の最大エネルギー効率の計算は、著者の知る限り過去の文献の中からは見出せない。2002年度の著者の卒論指導の中でイネのほかインゲン豆、藍藻等に著者の構成したエントロピーの評価式(本文(61))をあてはめ、これらの最大エネルギー効率の計算を行なった。それらの結果を合せて、学生との共著の形で雑誌投稿する予定である。次に“微視的スケールの“散らばり指標”である熱力学のエントロピーを、巨視的スケールでの“散らばり指標”へ拡張することによるエントロピーの発展的応用の可能性を展望した。具体的な応用例として、著者が現在取り組んでいる研究課題から、「物(巨視的物体)の拡散指標」としての応用、「社会の所得差(貧富差)指数」算出への応用、「地形の多様性指標」としての応用を紹介した。特に「社会

の所得差（貧富差）指数」算出への応用，「地形の多様性指標」算出への応用では，著者により構成された共通の一般式に基づいた試論を展開した。この一般式は，

$$\text{多様性指数} = \frac{\log n - S}{\log n} \quad \dots(74)$$

で与えられる。ただし， S はエントロピーで，

$$S = - \sum_i \frac{y_i}{Y} \log \frac{y_i}{Y} \quad \dots(75)$$

(ただし， $Y = \sum_i y_i$)

の式で与えられる。 $\frac{y_i}{Y}$ は一般に i 番目の要素の持つ全体量 Y に対する比率である。

(74)式の分子の部分は相対エントロピーとも呼ばれ，エントロピーの最大値（平衡状態に対応する） $S_{MAX} = \log n$ までどれくらいあるかを示している。著者が構成した一般式(74)はこの相対エントロピーを0から1の値に規格化したものといえる。「社会の所得差（貧富差）指数」としては，現在国連で採用されているジニ係数という指数があるが，いくつかの富の分配モデルで具体的な計算をおこないその数値を比較してみると，ジニ係数と(74)式によるエントロピーを用いた指数とは質的に若干異なる結果を与えることが判明した。現在様々な側面から検討を加えているところであるが，その妥当性において本稿で与えた指数の方がジニ係数より優位である可能性があり，今後早急にこの点を明らかにしたいと思っている。なお文献検索の結果，相対エントロピーを用いた指標（Theil entropy）¹⁴⁾の応用例は海外の文献を中心に提起されていることが分かったが，(74)式の形での計算式は現在まで著者の調べた限りでは見出されていない。今後この点も精査したうえで，卒論発表の後学生との共著の形で雑誌投稿を予定している。

最後に，本論文では触れることがなかったが，グローバルな地球環境問題へのエントロピーの応用可能性を展望する。¹⁵⁾地球環境という系も「エントロピー増大の法則」から逃れることはできない。地球環境内部でも絶えずエントロピーが生成されている。もし，地球環境という系内部のエントロピーが最大に達して平衡状態になってしまえば，あらゆる巨視的な変化は停止し，文明活動はおろかすべての生命活動は停止してしまい，地球は死の惑星と化してしまう。現在の地球がそうならないのは，地球環境内部で発生するエントロピーを絶えず地球環境

という系の外即ち宇宙空間に捨てているからである。その主たる廃棄口（シンク）は大気圏上空に立ち上った水蒸気による赤外放射とみなされている。地球環境という系内部の活動に伴って至るところで増大したエントロピーを，その廃棄口まで運ぶシステムこそ地球環境が育んできた自然の大循環と考えられる。その大循環の中には，35億年の年月の間に地球環境で生まれ進化を遂げてきた幾多の生命の織り成す生態系も含まれている。生命活動自身はそれ自身エントロピー増大を伴うものであると同時に，地球外にその増大したエントロピーを捨てる大循環の貴重な一員になっているのである。地球は生命活動というエントロピーの発生源（ソース）を長い時間をかけてエントロピー廃棄のための循環システムに組み込みながら，多くの生命を宿し育んできた。生命の側から見れば，このことは，エントロピー廃棄のための循環システムに参画することで地球環境と共生してきた結果であるといえることができる。ところが，人類という生命体の「文明活動」はここ数百年という短期間の間に，猛烈なスピードでエントロピーの新しい発生源（ソース）を生み出し続けてきた。生命活動によるエントロピーの発生源（ソース）の生成が生物進化という長い時間をかけた過程に伴うものであったことと比べると，「文明活動」によるエントロピーの発生源（ソース）の生成速度は地球環境が過去経験したことがない異常なものであるといえよう。エントロピー発生源である生命活動が地球環境との共生の道を辿ることで地球環境内部で存続し得たように，「文明活動」にとっても他の生命活動とそして地球環境と共生する道を見出すことこそが，その存続のための絶対条件と言えよう。著者はこの観点から今年度の本学学内共同研究の研究課題「循環と共生」に取り組んでいる。本論文で展望した「散らばり指標」としてのエントロピーの発展的応用として，現在この問題を定量的に解析する方法論構築の途上にある。

謝 辞

本論文作成に当たり多くの方々との議論が著者の発想の契機を与えてくれ，またその問題点の所在を明らかにしてくれた。まず，4章(1)節「光合成の最大エネルギー効率の計算」への応用においては，卒業研究の中で著者の問題意識を理解し，特に卒業研究の一部として著者の構成した計算式(6)に基いた具体的な試算に貢献してくれた山形猛氏（2001年度の本学環境システム学部地域環境学科の1期生で現在「よつば乳業」勤務）に感謝したい。本文の図6，図

7は山形氏の卒業論文より引用したものである。4章(2)節および「まとめと課題」の中の“循環と共生”に関する部分では、2002年度学内共同研究の共同研究者である7名の本学同僚の方々（押谷一氏、金子正美氏、加藤敏文氏、竹田保之氏、松中照夫氏、森田茂氏、山舗直子氏）から現在まで多くの示唆を頂いていることを感謝したい。4章(4)節「地形の多様性指標」としての応用では、その中身に詳しく触れることができなかったが、現在学外共同研究者として貴重な示唆を頂いている福島路夫氏、亀山哲氏（国立環境研究所研究員）、加納佐俊氏（北海道コンピュータマッピング株式会社）そして本学地域環境学科同僚である金子正美氏に感謝したい。

文 献

- 1) 物理学古典論文叢書「統計力学」（東海大学出版会）所収。
- 2) 矢吹哲夫，寺岡宏，北星短大紀要 29, 67-73 (1993)。
- 3) C. E. Shannon, 「A Mathematical Theory of Communication」, Bell System Tech. J. 27, 379 and 623 (1948)。
- 4) C. E. Shannon and W. Weaver, 「The Mathematical Theory of Communication」 Univ. Illinois Press, Chicago, (1949)。
- 5) ランダウリフシッツ「統計力学II」（東京図書）。中村伝「統計力学入門」（岩波全書）。
- 原島鮮「熱力学・統計力学」（培風館）。
- R. P. Feynman 「Statistical Mechanics」 (Benjamin, INC) 他。
- 6) 山形猛「酪農学園大学環境システム学部地域環境学科 2001 年度卒業論文」。
- 7) 日本気象学会「気象科学辞典」東京書籍 (1998)。
- 8) 稲田勝美「光と植物生育」養賢堂 (1984)。
- 9) C. Gini, 「On the Measure of Concentration with Special Reference to Income and Wealth」, (C. H. Sisam, ed) [*Research Conference on Economics and Statistics*], Colorado Springs: Colorado College, 73-80 (1936), K. Kimura, 「Another Look at the Gini Coefficient」, *Quality & Quantity* 28, 83-97 (1994)。
- 10) Zipf 「Human Behavior and the Principle of least effort」 New York: Hafner, (1949)。
- 11) V. Pareto, *Course d'economie politique*, vol.2.
- 12) 榎本賛「酪農学園大学環境システム学部地域環境学科 2002 年度卒業論文 準備中」。
- 13) R. Andrieu, *Physical Geography*, vol. 17, 3, 270-281 (1996), R. Andrieu, *Mathematical Geology*, vol.28, No3 (1996)。
- 14) H. Theil 「Economics and Information Theory」 Rand McNally & Co, Chicago (1967)。
- 15) 勝木渥「環境の基礎理論」（海鳴社），榎田敦「資源物理学」（NHK ブックス）他。

Summary

In this paper, we discuss the various aspect of entropy as a general index of scatter. First, we survey the history of entropy, in which the second kind of perpetual system has been condemned as being completely nonexistent. Second, we consider two kinds of definitions of entropy, one of which is a thermo-dynamical definition and the other of which is a statistical definition. We then derive the equivalence of the two definitions under the equilibrium condition. On this equivalence the understanding of entropy as a general index of scatter is constructed. Third, we derive energy efficiency of various types of energy, such as a Carnot cycle, a fuel cell, and photosynthesis. Finally we consider the application of entropy to social science and, as a example, we construct a formula to serve as an index of the inequality of wealth distribution in a society and as an index of the topographical diversity.