

エントロピーについて

(21 世紀のエネルギー問題及び地球環境問題・それらの解決法について)

大 竹 浩 靖

Thermodynamic, Statistical mechanic
and Informatics Entropies
(Solutions of Energy and Ecology Problems under 21st Century)

OHTAKE Hiroyasu

Abstract

I considered 1. thermodynamic entropy, 2. entropy under irreversible process, 3. statistical mechanic entropy and 4. informatics entropy. I hoped solutions of energy and ecology problems under 21st century.

1. はじめに

21 世紀は（地球）環境の世紀と言える。すなわち、100 億の人間を如何に幸せに保てる地球環境を創るかである。なお、古代の狩猟生活で支えられる地球人口は 100 万人（旧石器時代・20 万年前）と言われ[1]（人類学者は、狩猟採集生活における人口密度の目安を 0.4 人 / km² 程度としているが、実際には 0.04 人 / km² から 1.0 人 / km² 程度の範囲が現実的とされる [1]：“面積”（km²）の取り方が重要（豊かな土地か否か）と考えられる）、農耕社会となったローマ帝国時代の西暦 0 年の人口は 2 億人[1]であった。その後、農耕器具の発達や家畜・水風車の利用により人口の増加はあった（1750 年 7 億人[1]）が、大きく発展・増加したのは 18 世紀半ばの産業革命、代表的なワットの蒸気機関の発明・1765 年[1]（熱力学的に正しい表現は、ニューコメンの蒸気機関に蒸気凝縮（復水）副室を追加した改良であるが、（蒸気機関全体の水冷却がなくなり）熱効率が 20 倍程向上化したので発明と呼んでも間違いはない）以降である（1750 年から 200 年間で、7 億人から 25 億人：3.5 倍[1]）。さらに、石炭か

ら石油の利用、20 世紀の原子力（ウラン・最近は MOX 燃料）や天然ガスの利用に至り、現在の 80 億人（2022 年 11 月 15 日：国際連合発表）[1]【補足：工学単位系の重量表示を用いると、ヒトは 4 億トン（50kg/人）。一方、野生動物、特に哺乳類動物は 6 千万トン。その内訳は、陸生：2 千万トン、海生：4 千万トン、陸生動物の主なものは大型草食動物で、その中でも偶蹄目が 49%（重量比：1 千万トン）、齧歯目 43%（種数）、海生動物はクジラ 80% 超で、そのクジラの内ヒゲクジラ類 60%。さらに付け加えると、家畜動物が 6 億 3 千万トン、その大半が食肉用（主にウシ）である。次に記述する地球温暖化問題であるが、現在、発電所や自動車等による排出ガスが問題になっているが、今後家畜動物による排出ガス（ウシによるメタンガス）が問題になる[1]と思われる】を支える豊かな社会となっている。しかしながら、地球温暖化が危惧されており、実際、北極の水（海上に浮いて存在. vs. 南極の水は南極大陸上に存在）の減少や大型かつ強い台風・ハリケーン（最近の日本では線降水帯による豪雨）等の発生（故に海面上昇・水害）が顕著となっている。

この問題を解決するため、再生可能エネルギーの活用が議論されているがここでは熱力学・熱工学の面から議論していきたい。

すなわち、熱力学第二法則からの解決方法である。まず、熱力学第二法則を説明する。これは、『自然界に何らかの変化を残さないで一定温度のある熱源の熱を継続して仕事に変える機械は実現不可能である（ケルビン・プランク）』及び『自然界に何らかの変化を残さないで熱を低温の物体から高温の物体に継続して移す機械・熱ポンプは実現不可能である（クラウジウス）』である[2]。これは自然科学で唯一、方向を定める法則（高温物体から低温物体に熱が移動する・但し経験則であり理論的に証明されていない【補足：スティーヴン・ホーキング博士によると、ある時期よりエントロピー減少化が起こることということである[1]】）であり、現在の地球環境の維持に有用と考えられる。

そこで、ここでは、熱力学第二法則で重要な“エントロピー”について議論（解説）する。その流れは、①熱力学的エントロピー、②不可逆変化のエントロピー、③統計力学的エントロピー：熱力学的確率、④情報学的エントロピー、と順番に解説する。

2. 熱力学的エントロピー

まずは、熱力学的エントロピーを解説する[2]。基本的方針は“熱量の状態量化”である。これには、“(可逆) カルノーサイクル”を利用する。カルノーサイクルとは二つの等温変化($PV = \text{【定数】}$)と二つの断熱変化($PV^\kappa = \text{【定数】}$; $\kappa = \text{【比熱比 or 断熱定数】} = \text{【空気は 1.40】}$)からなるサイクルである（理想上のサイクルと考えられていたが、等温過程の実現次第で実現可能。現在、これに最も近いサイクルは、ランキン・サイクル（断熱膨張・仕事発生→等温冷却→断熱圧縮→等圧加熱・一部等圧等温加熱→断熱膨張…）である）。この可逆カルノーサイクルでは、

$$Q_1/Q_2=T_1/T_2 \quad (1)$$

(Q : 熱量[J]、 T : 絶対温度[K]、添字 1: 高温部、添字 2: 低温部)

が熱力学的にわかり、その熱機関の熱効率は、

$$\eta = 1 - T_2/T_1 \quad (2)$$

となる。さらに、外部から受ける熱量を正、捨てる熱量を負とすると、先程の関係式は、

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0 \quad (1)'$$

になる。これを 2 個の複合カルノーサイクルに拡張すると、

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 + Q_3/T_3 + Q_4/T_4 = 0$$

が得られる (図 1[2] 参照; ただし、図 1 中の記号を使うと、上式は、 $Q_1/T_1 + Q'_3/T_3 + Q_2/T_2 + Q''_3/T_3 = 0$ 、となる)。さらに、多くの複合カルノーサイクルに拡張すると、

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

となり (図 2[2] 参照)、最終的に“無数のカルノーサイクル”に拡張すると、

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

となる。これを、『クラウジウスの積分』と呼ぶ。すなわち、可逆サイクルに対してクラウジウスの積分はゼロ、となる。さらに、任意の可逆サイクルは無数のカルノーサイクルで置き換えられる、となる。

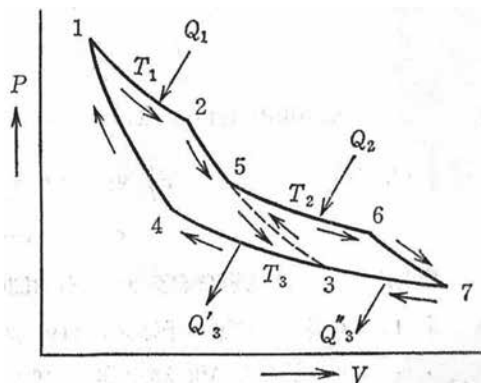


図 1 複合カルノーサイクル [2]

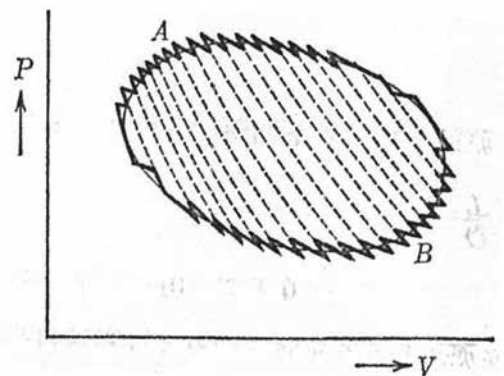


図 2 任意の可逆サイクルは無数のカルノーサイクルで置き換えられる [2]

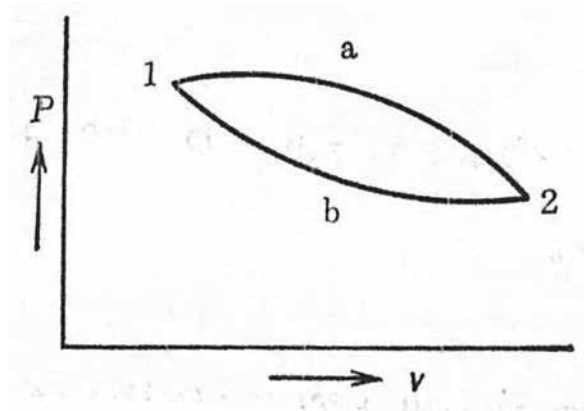


図 3 任意の可逆サイクル [2]

よって、このクラウジウスの積分を利用すると、

$$\int_{1 \rightarrow a}^2 \frac{dQ}{T} + \int_{1 \rightarrow b}^2 \frac{dQ}{T} = 0 \quad (\text{図 3[2] 参照})$$

故に、

$$\int_{1 \rightarrow a}^2 \frac{dQ}{T} = \int_{1 \rightarrow b}^2 \frac{dQ}{T}$$

となり、

$$\int \frac{dQ}{T} = \Delta S \quad (4)$$

は経路によらない量、状態量となる。これを、“エントロピー (entropy)：クラウジウスにより、ギリシャ語で「変換」を意味する「トロペー」から命名された[1]”と定義する。なお、記号は、S (クラウジウスによって、サディ・カルノー【補足：ニコラ・レオナール・サディ・カルノー (1796-1832)；フランスの軍人、物理学者、技術者。1824 年、『火の動力、および、この動力を発生させるに適した機関についての考察』を出版し、古典熱力学の基礎を完成させた。ただし、熱素説 (カロリック説) を支持していた[1]】の頭文字から採られた[1])、が使われ、その単位は J/K となる。また、単位質量当たりのエントロピーを比エントロピーと呼び、その単位は J/kgK となる。

この状態量・エントロピーは、各サイクルで利用され、特に電気をつくる火力発電所及び原子力発電所のランキン・サイクル (前出) では、その性能を表す熱効率を求める (設計の際およびその運転時に利用される)。

3. 不可逆変化のエントロピー

まず、カルノー熱機関で仕事を作り、その仕事を使いカルノーヒートポンプを動かし、低熱源から高熱源に熱を移動することを考える[2]。熱機関とヒートポンプの効率を同じとする（例えば 50%）と、熱機関の発生仕事は 50（高熱源からの熱が 100 の時）となり、ヒートポンプが高熱源に与える熱は 100 となる。よって、熱の移動がなく、何もしないと同等となり、熱力学に矛盾しない。次に、非カルノー熱機関で仕事を作り、カルノーヒートポンプで熱移動させることを考える。まず、（非カルノー熱機関の効率：25%）<（カルノーヒートポンプの効率：50%）とすると、熱機関から低熱源に移動する熱は 75、ヒートポンプから高熱源に移動する熱は 50（ \because 仕事 = 25）となり、結果的に“熱力学第二法則”に矛盾しない。一方、（非カルノー熱機関の効率：75%）>（カルノーヒートポンプの効率：50%）とすると、熱機関から低熱源に移動する熱は 25、ヒートポンプから高熱源に移動する熱は 150 となり、結果的に“熱力学第二法則に矛盾”する（低熱源から高熱源に 50 の熱が移動する）。故に、カルノーサイクルの効率が最高であることが証明できる。

さらに、不可逆変化におけるエントロピーを考える。ここでは、不可逆カルノー熱機関で仕事を作り、可逆カルノーヒートポンプで熱移動させることを考える。この場合、可逆変化の仕事は、

$$dL = PdV,$$

不可逆変化の仕事は、

$$dL < PdV,$$

また、可逆カルノーサイクルの効率が最高であることより、 $Q_1 > Q_2 + L$ 、となる。また、熱ポンプは可逆サイクルなので、 $Q_2/T_2 - Q_4/T_1 = 0$ 、熱機関は不可逆サイクルなので、 $Q_1/T_1 - Q_3/T_2 \neq 0$ ($=x$)、となる。ここで、 x の正負を検討すると、

$$\begin{aligned} x &= (Q_1 - Q_4)/T_1 - (Q_3 - Q_2)/T_2 = \{Q_1 - (Q_2 + L)\}/T_1 - \{(Q_1 - L) - Q_2\}/T_2 \\ &= \{Q_1 - (Q_2 - L)\}/(1/T_1 - 1/T_2) \end{aligned}$$

となり、 $Q_1 > Q_2 + L$ と $T_1 > T_2$ より、 $\{Q_1 - (Q_2 - L)\} > 0$ および $(1/T_1 - 1/T_2) < 0$ より、

$$x < 0$$

となる。よって、不可逆サイクルでは、 $Q_1/T_1 - Q_3/T_2 < 0$ 、また、エントロピーの導き出しで行ったように、 Q_3 は外部に捨てる熱なので、 $Q_1/T_1 + Q_3/T_2 < 0$ 、となる。最終的に、任意の不可逆サイクルに拡張して、

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

となり、これを“クラウジウスの不等式”と呼ぶ。つまり、損失がある、ことを表している。これを利用すると、 $\int_{1 \rightarrow a}^2 \frac{dQ}{T} - \int_{1 \rightarrow b}^2 \frac{dQ}{T} < 0$ ($\int_{1 \rightarrow b}^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1$: 可逆変化)。よって、不可逆変化では、

$$\int_{1 \rightarrow a}^2 \frac{dQ}{T} < S_2 - S_1 \quad (5)$$

となる。故に、経路に沿った積分 dQ/T より、エントロピー変化は常に大きくなる。

さらに、この不可逆状態のエントロピーを考える。すなわち、熱源のエントロピー変化も考え、一般的拡張を行う。まず、①熱源が可逆変化、動作物質が可逆サイクルの場合、熱源のエントロピー変化は： $dS_0 = -dQ/T$ 、動作物質のエントロピー変化は： $dS = dQ/T$ 、となり、その和はゼロとなり、“可逆サイクルでは、熱源のエントロピーと動作物質のエントロピーとの和は不変”と言える。②熱源が可逆変化、動作物質が不可逆サイクルの場合、熱源のエントロピー変化は： $dS_0 = -dQ/T$ 、動作物質のエントロピー変化は： $dS > dQ/T$ 、となり、その和は $d(S_0 + S) > 0$ 。③熱源が不可逆変化、動作物質が不可逆サイクルの場合、熱源のエントロピー変化は： $dS_0 > -dQ/T_0$ 、動作物質のエントロピー変化は： $dS > dQ/T$ 、となり、その和は $d(S_0 + S) > 0$ ($\because T_0 > T$)。すなわち、不可逆変化（サイクル）では（熱源と動作物質の）エントロピーの和は増加する。言い換えると、一つの孤立系の中のエントロピーの総和は、可逆変化では不変、不可逆変化を生じると増加する。そして不可逆変化の代表的な現象が自然現象であり、具体的には、摩擦、伝熱、拡散等が知られている。故に、自然界の現象はエントロピー増加に向かう（極大値に向かう）。これが、熱力学第二法則であり、変化の方向を規定する（高温物体と低温物体が接触して平衡温度の物体になるのを、それらのエントロピー変化（増加）から証明できる；エネルギー保存則的にはどちらの方向も問題なく（等しく）熱力学第一法則からの方向性の証明は不可能）。そして、この法則で重要な物理量（状態量）であるエントロピーは、不可逆の尺度であり、熱力学的確率（次節で説明）となる。

なお、最近、現代熱力学によって自己組織化が知られている[3]（イリヤ・プリゴジンの表現で示せば、「散逸構造」）。すなわち、変数の増加と共に、エントロピーも増加するが、自己組織化によりエントロピーが減少する。そのよい例が流れの層流から乱流への遷移である。すなわち、この現象の変数であるレイノルズ数が低い時は層状の（規則性のある）層流であるが、レイノルズ数の増加と共に、不規則な遷移域に移る。さらに、レイノルズ数が増加すると、乱流となる。なお、この乱流は、ランダムな現象ではなく、壁近傍のバースティング現象[4]等規則性を有している。つまり、エントロピーは低い状態となる。同じような現象が、生物の進化でも見られる。また、私の専門分野である熱工学・沸騰伝熱でも、蒸気泡の核沸騰から（不規則な遷移沸騰を経て）テイラー不安定を伴う膜沸騰への遷移で同様な現

象が見られる[5]。

【補足：個人用な意見となるが、前述した、“ホーキング博士が指摘したエントロピー減少の世界になる”は、“常にエントロピー減少の世界になるのではなく”この自己組織化による減少が起こる、と思われる。】

4. 統計力学的エントロピー：熱力学的確率

統計力学的エントロピーについて議論する。ここでは気体の拡散・混合について考える。すなわち、気体分子の n_1 個が左半分に存在する数（何通り）を考える[2]。今、気体分子 10 個の場合を考えると、左半分に分子が存在しない（右に 10 個）時は唯一、1 通りである。次に左半分に分子が 1 個存在する数は、 A の分子が入ってもよし、 B の分子が入ってもよし、等 10 通りが考えられる。さらに、左半分に分子 2 個が存在する数は、 $A-B, A-C, A-D \dots$ が入ってもよいが、 $A-B$ と $B-A$ は同じ、即ち“1 通り”となる。つまり、“組み合わせの数”、 ${}_{10}C_2 = 10 \times 9 / (2 \times 1) = 45$ 通り、となる。続く左に 3 個が存在する数は、 $A-B-C, A-B-D \dots$ 、 ${}_{10}C_3 = 120$ 通りとなる。4 個は ${}_{10}C_4 = 210$ 通り、5 個は ${}_{10}C_5 = 256$ 通り、6 個以上は対称（4 個と同じ 210 通り、10 個は 0 個と同じ 1 通り）となる。この組み合わせの数（通り）を、熱力学確率と呼び、1 以上の大きな自然数となる。結果、全体で 1024 通りとなる。すべて均等に起こるとすれば、5-5 が $256/1024 = 24.6\%$ と最も起こり易くなる。一方、0-10 と 10-0 は 1 通り = 0.0977% であり、この状態が起こることは極めて少ない。今の場合は分子数が 10 個であったが、より現実的な 22.4l（1 モル）中 6.02×10^{23} 個（アボガドロ数： N_0 ）の場合は、さらに均等に分散される熱力学確率が極めて高くなり（図 4[2] 参照；図 4 中の計算結果には $n=1000$ までしかないが、均等化するのが十二分にわかる）、自然界はこのような状態となる。これを示す尺度が統計力学的エントロピーとなる。

なお、この統計力学的エントロピーを定式化すると、 $S = k \ln W$ となる[2]。ここで、 k は、ボルツマン定数であり、理想気体分子 1 個に対するガス定数（ $k = R_0 / N_0 = 1.381 \times 10^{-26} \text{ kJ/K}$ ）となる（ W は熱力学的確率）。

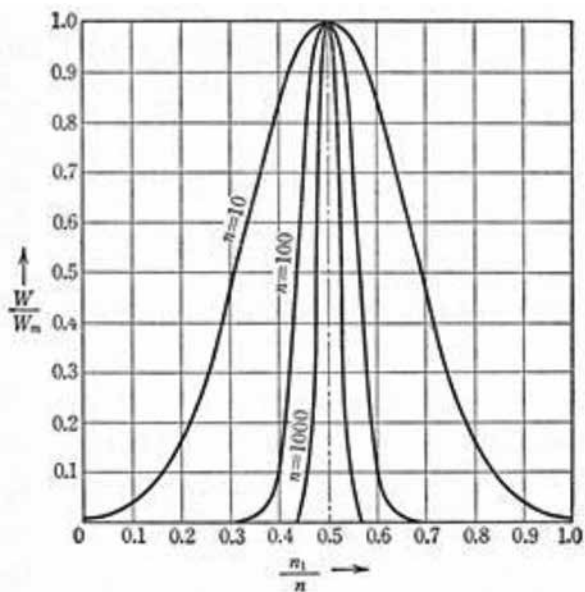


図 4 熱力学的確率（縦軸は、 $W_{\max}/W_m = 1$ 、としている）[2]

5. 情報学的エントロピー

最後に、情報学的エントロピーについて議論（解説）する。ここでは、“クイックソーティング”を中心に解説するが、まずは一般的なバブルソーティングを紹介する。バブルソーティングは、一般的なプログラミングの教科書に記載されているように、右端の数の大小を右端 2 番目の数と比較し大きい場合入れ替える。次に、右端の数の大小を 3 番目の数と比較し大きい場合入れ替える。この手順を左端まで繰り返した結果、最も大きい数が右端に残る。続いて、右 2 番目の数を選び同じ手順を繰り返すと、2 番目に大きい数が選ばれる。この手順を左端まで繰り返すと、大きい順に数が揃い、ソーティングが完了する。考え方及びプログラムは単純ではあるが、計算時間は平均的にほぼ n^2 に比例する[6]。コンピューター初期の 20 世紀はこの方法でよかったが、人工知能化が進む 21 世紀は、より効率（高速）化が求められている。そこで、登場したのが“クイックソーティング”である。この方法の要旨は以下である。与えられた数の集団を、『第 1 のグループの数がすべて第 2 のグループの数より大きくなる』、様に分ける。そして第 1 のグループをさらに整列させるため、『数が大きいグループ 1.1 と小さいグループ 1.2』に分ける。これを続けるのが、クイックソーティングである。つまり、2 桁の自然数のグループを考えると、まず① 50 以上の第 1 グループと 50 未満の第 2 グループに分ける。次に② 75 以上のグループ 1.1 と 75 未満のグループ 1.2 に分ける。さらに③ 92 以上のグループ 1.1.1 と 92 未満の 1.1.2 グループに分ける。この操作を、グループ 1.2 及び第 2 グループを含めて、繰り返すとソーティングが完了する。バブルソーティングとの相違は、クイックソーティングでは一回のグループ分けで、50 以上と 50 未満、とすべての数に規則性を持たせられるのに対して、バブルソーティングでは数列の数の操作（入れ替え）で左端に最大値が得られただけで、残りの $n-1$ 個の数には規則性がない。結果的に、クイックソーティングは早期に“エントロピーの小さい数列”が作られるのに対して、バブルソーティングはエントロピーの大きい数列を作る。実際、クイックソーティングの計算時間は“ $n \times \ln n$ ”に比例し[6]、バブルソーティングの計算時間“ n^2 ”より短い。さらにこの数式は（物性値・記号の相違があるものも）統計力学的エントロピーと同じものとなる。すなわち、同じエントロピーとなる。なお、情報学の基本となるのは 2 進数となることにより、『 $\ln n = \log_{2.72} n = \text{約 } \log_2 n (\log_2 x = \lg x: 2 \text{ 進対数})$ 』とすることもある[1]。

6. まとめ

エントロピー、特に、①熱力学的エントロピー、②不可逆変化のエントロピー、③統計力学的エントロピー：熱力学的確率、④情報学的エントロピー、について順番に解説した。今後のエネルギー問題及び地球環境問題の解決の参考になれば幸いである。

参考文献

1. インターネット検索エンジン：例えば、<https://www.yahoo.co.jp/>、(2023)。
2. 谷下市松著、工学基礎熱力学・SI単位による全訂版、裳華房、(1982・全訂第13版：SI単位が工学で使われ出したのがこの時期、かつ、最も早く導入されたのが熱力学)。
3. イリヤ・プリゴジン著、構造・安定性・ゆらぎ、みすず書房、(1977)。
4. 笠木伸英著、壁面せん断乱流の構造と輸送機構、伝熱研究、Vol. 32, No. 124、(1993)、37-50。
5. 西尾茂文著、沸騰熱伝達の基本構造、株式会社インプレス R & D、(2018)。
6. 加藤潔著、Excel環境における Visual Basic プログラミング—Excel2003 対応—第2版、共立出版、(2006)。

(おおたけ ひろやす 総合研究所 特任教授)