

Title	<サーベイ論文> オストヴァルトのエネルギー：熱力学の物理化学への導入との関係において
Author(s)	稲葉, 肇
Citation	科学哲学科学史研究 (2010), 4: 85-103
Issue Date	2010-02-28
URL	<a href="https://doi.org/10.14989/108693">https://doi.org/10.14989/108693</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

# オストヴァルトのエネルギー

## 熱力学の物理化学への導入との関係において

稲葉 肇\*

*Ostwald's Energetik:*

In relation to the introduction of thermodynamics to physical chemistry

Hajime INABA

### §1 はじめに

19世紀末、多数の分子の存在を仮定し、その集団の統計的な振舞いを考察することで成果を収めつつあった気体分子運動論、あるいは統計力学に対して異を唱え、観測可能な量の間関係とエネルギー概念に基づいて、全物理学・化学の統一が可能であると主張した試みがあった。「エネルギー」<sup>1</sup>である。

「エネルギー」を唱導したのは物理学者ヘルム (Georg Helm, 1851–1923) と化学者オストヴァルト (Friedrich Wilhelm Ostwald, 1853–1932) である<sup>2</sup>。今日物理化学と呼ばれる領域を確立した人物として知られるオストヴァルトは、化学的現象への熱力学の適用という物理化学の研究プログラムの拡張し、以下のように「エネルギー」を構想したと言われる。エネルギーこそが唯一の实在であり、熱力学におけるエントロピーは、エネルギーの散逸を表すものである (Harman 1991, pp. 161, 162)。背景には、科学とは最小の記述でもって最大の範囲の現象を記述するものであ

---

\* 京大大学院文学研究科博士後期課程 Hajime.Inaba@gmail.com

<sup>1</sup> ドイツ語 *Energetik* に基づく。本稿ではドイツ語圏の展開に着目するため、この語を用いる。エネルギー論、あるいは(英語風に)エナジエティクス *energetics* とも呼ばれる。イギリスでは同時期に同様の試みとして、フィッツジェラルド (George Francis FitzGerald, 1851–1901)、ヘヴィサイド (Oliver Heaviside, 1850–1925)、ロッジ (Oliver Joseph Lodge, 1851–1940) から「マクスウェル主義者」による電磁気学に基づいたアプローチがあった (Smith 2003, pp. 308, 309)。ドイツ語圏で展開された、物理学の基礎に関する力学的・「エネルギー」的・電磁氣的などのアプローチについては、Jungnickel and McCormmach (1986, Ch. 20, 24) がよくまとめている。

<sup>2</sup> ヘルムは、オストヴァルトと独立に「エネルギー」を提唱し、後にオストヴァルトに影響を与えてもいるが、本稿では扱わない。ヘルムの「エネルギー」については Deltete (2005) が詳しい。

るというマッハ (Ernst Mach, 1838–1916) の「思考の経済」の影響や、分子という観測不可能な存在を仮定することへの方法論的な疑念があった (広重 1968b, pp. 49, 50; Porter 2003, p. 501). そして、「エネルギー」は力学的世界観に対抗し、「科学的唯物論」を否定して、力学法則をエネルギー原理のもとに包摂することを意図した (Kragh 1999, pp. 7, 8).

だが、現代の目から見れば、その方法論的な議論には一定の価値があるにしても、オストヴァルトの主張には明らかに奇妙な点がある。なぜ彼は熱力学を範に取りながら、エントロピーをエネルギーの散逸を表す量と考え、今日言われるような不可逆性に言及しなかったのだろうか<sup>3</sup>。また、物理化学の成立にオストヴァルトが深く関わっていたということも、「エネルギー」の提唱者の行動としては奇妙である。というのも、物理化学の成立期における成功例としてしばしば挙げられる電解質の浸透圧の法則は、解離仮説 (2.2 節) というイオンの存在形態に関する仮説を導入し、イオンが溶液中を気体分子のように運動しているという運動論的モデルを想定することによって確立されたのである。これは観測不可能な存在 (とその振舞い) の仮定を避けるという、「エネルギー」の姿勢に反するものに見えるだろう。

これらの奇妙な点に見通しを与えるためには、「エネルギー」と物理化学の歴史それぞれについて、近年重ねられている研究を見るのが有益である。以下では、19 世紀後半の物理化学の成立期におけるエントロピーと運動論的モデルの使用法について、特にオストヴァルトが熱力学の化学への応用について参考にしたファン・ホッフ (Jacobus Henricus van't Hoff, 1852–1911) の論考を中心に見た後 (第 2 節)、オストヴァルトの「エネルギー」の内容を概観する (第 3 節)。上述したオストヴァルトの奇妙な姿勢は、「エネルギー」そのものの変遷のみならず、当時の物理化学における熱力学の使用法を押さえることによって理解されるだろう。

## §2 物理化学，エントロピー，運動論的モデル

ファン・ホッフはオランダに生まれ、デルフトのポリテクニークで応用化学を学んだ後に、理論面での知見を深めること、特に数学を身に付けることを目的にライデン大学に進学し (1871 年)、1872 年から 73 年にはボン大学のケクレ (Friedrich August

<sup>3</sup> ある系において、エネルギーが散逸する (利用可能なエネルギーが減少する) という事実と、不可逆な変化が発生する (エントロピーが増大する) という事実は同値ではなく、エネルギーの散逸が起こらないままエントロピーが増大するような系の変化が存在する (山本 2009, pp. 218–224)。

Kekulé, 1829-1896)のもとで、74年にはパリのヴュルツ(Charles Adolphe Wurtz, 1817-1884)のもとでそれぞれ研鑽を積み、同年コトレヒト大学からシアノ酢酸とマロン酸に関する研究によって学位を得ている(Snelders 1970, p. 575)。Root-Bernstein (1980, pp. 184-186)によれば、彼はポリテクニーク在学中からコント(I. Auguste M. F. X. Comte, 1798-1857)の実証主義、およびコントが評価していた化学者ベルトレ(Claude Louis Berthollet, 1748-1822)の物理化学的な研究プログラムの影響を受けているようである。1876年にコトレヒトの獣医学校の講師として教えた後、翌年にファント・ホッフはアムステルダム大学に移り、96年にベルリン大学に移るまで同地で研究活動を続けることとなる。この節では、化学的問題に熱力学を適用することによって、化学平衡や親和力、そして浸透圧などの問題に対して貢献をなしたファント・ホッフに関する先行研究を検討する(2.1節, 2.2節)。彼の研究はオストヴァルトに影響を与えているが、オストヴァルト自身も早くから熱力学に触れているため、簡単にそれについても述べておこう(2.3節)。

## 2.1 親和力による仕事

1884年、ファント・ホッフは『化学動力学研究』(*Études de dynamique chimique*)を出版する<sup>4</sup>。その重要性は、反応速度論や、質量作用の法則の熱力学的導出により、熱力学の適用範囲を拡大し、さらに化学平衡と親和力による仕事に与える温度の影響を調べることで、熱化学の分野で信じられてきた「最大仕事の原理」(後述)を否定するとともに、可逆過程における起電力が親和力による仕事の測度であることを明らかにしたことなどから明らかとされる(Servos 1990, p. 30)。オストヴァルトが1886年にこの著作を読み、熱力学を化学的問題へ適用する手法を具体的に学んだこと(Hiebert and Körber 1970, p. 458; Deltete 2007a, p. 12)、またアーレニウス(Svante Arrhenius, 1859-1927)がその内容に自説を補強する要素を見つけ、書評を書いていること(Root-Bernstein 1980, p. 284)から、他の研究者に対する影響という点でもその重要性は疑いない。

『化学動力学研究』において、ファント・ホッフはどのように熱力学を化学の問題に適用したのだろうか。当時の熱力学をめぐる状況を簡単に確認しておくと、既に1865

<sup>4</sup> ファント・ホッフはこれ以前にも、『有機化学についての見解』(*Ansichten über die organische Chemie*)を2部に分けて出版している(1878年, 1881年)。この中では彼は、異なる大きさ・形を持った複数の粒子の間に重力が働いている、というモデルから化学親和力や化学反応の過程を説明しようと試みているが、後年には失敗作であったと回顧している(Root-Bernstein 1980, Ch. 4, esp. pp. 217-219)。

年にクラウジウス (Rudolf J. E. Clausius, 1822–1888) が熱力学の二つの法則を「世界のエネルギーは一定であり、世界のエントロピーはある最大値へ向かう」と述べ、ホルストマン (August F. Horstmann, 1842–1929) が気体の蒸気圧を計算するために、解離仮説とともに熱力学を化学的問題に適用している (1873 年)。また、アメリカではギブス (Josiah Willard Gibbs, 1839–1903) が自由エネルギー、熱力学ポテンシャル、そして完全な熱力学関数などの導入によって、1878 年までに熱力学の理論的な体系を完成させている。ただし、ギブスの著作がヨーロッパで認知されるようになったのは、かなり遅れて 1890 年代になるようである<sup>5</sup>。またこの間、ギブスとは独立に、ヘルムホルツ (Hermann von Helmholtz, 1821–1894) が可逆電池の考察から自由エネルギー概念に到達し (1882 年)、化学熱力学に貢献している (山本 2009, pp. 213, 233, 239, 279, 280; 広重 1968a, pp. 215–217)。

ファント・ホッフはこの内、ホルストマンの議論を出発点に選んでいる。Root-Bernstein (1980, pp. 274–276) に従って、ファント・ホッフによる反応熱と平衡定数の関係の導出の議論を見ておこう。出発点とされているホルストマンの結論とは、平衡状態における、解離した気体分子の圧力  $p_1, p_2$  の、温度  $T$  と解離熱  $Q$  への依存性を表す方程式

$$\frac{Q}{T} + R \ln \frac{p_1}{p_2} + C = 0 \quad (1)$$

である ( $R$  は気体定数、 $C$  は何らかの定数)。ホルストマンはまた、気体の蒸気圧と溶液における溶質の濃度とのアナロジーを行っているが、ファント・ホッフはこれも引き継ぐことで、 $R(p_1/p_2) = c_1^{n_1}/c_2^{n_2}$  という関係を前提する ( $c_1, c_2$  は溶質の濃度、 $n_1, n_2$  は溶質分子の数)。右辺は彼によれば正方向と逆方向の速度定数の比<sup>6</sup>  $k_1/k_2$  すなわち平衡定数  $K$  に等しいから、代入によって  $Q/T + R \ln K + C = 0$  が得られる<sup>7</sup>。ただし、 $Q$  は反応熱を表す量と再解釈される。ここで  $T$  について微分することで、反応等積式

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{Q}{2T^2} \quad (2)$$

が得られる<sup>8</sup>。この式は以下で述べるように、「最大仕事の原理」を否定するなど絶大

<sup>5</sup> ギブスの熱力学に関する論文を独訳・出版したのがオストヴァルトである (3.2 節)。

<sup>6</sup> Root-Bernstein (1980, p. 274) の記述では「反応速度の比」となっているが、誤りと思われる。

<sup>7</sup> Root-Bernstein (1980, p. 275) では気体定数  $R$  が脱落しているが誤植であろう。

<sup>8</sup> Root-Bernstein (1980, p. 275) の記述に従って計算を進めれば、右辺の分母に係る係数 2 が  $R$  となるが、ここでは彼に従った。他にも Kragh and Weininger (1996, p. 103), Snelders (1970, p. 578) が問題の係数を 2 としており、後者はその証明が『化学動力学研究』の中では与えられなかった、として

な威力を誇り、ファント・ホッフの熱力学理論の受容にとって大きな役割を果たしたとされる。

「最大仕事の原理」とは、当時の熱化学分野において用いられていた、化学反応に伴う親和力を測定するためにトムセン (Julius Thomsen, 1826-1908) とベルトロ (P. E. Marcelin Berthelot, 1827-1907) によって提唱された原理である。「化学反応は最大の熱量を発生する方向に進む」というのがその内容であるが、ファント・ホッフは式 (2) からこれが成立しない、という結論を導いたのである<sup>9</sup>。それでは親和力をどのように測定すればよいのだろうか。これに対するファント・ホッフの答は、親和力のなす仕事  $A$  を  $A = Q(P - T)/P$  ( $P$  は平衡定数が 1 になるような温度) と定義する、というものであった<sup>10</sup>。彼はこの表現を用いて溶液の蒸気圧、浸透圧、稀薄溶液における蒸気圧と凝固点降下との関係などを論じているが、Servos (1990, p. 29) によれば、化学変化により発生する電気的な仕事によってこの親和力の表現が理解できるとファント・ホッフが主張している、ということが最も重要である。既に 1882 年にヘルムホルツは電気的な仕事を起こすように発生する化学変化が可逆であることを示し、親和力の表現を得ていたが、ファント・ホッフは、先の親和力のなす仕事の表現を温度に関して微分することでヘルムホルツと同じ

$$A = Q + T \frac{dA}{dT} \quad (3)$$

という表現を得た。これは可逆なガルヴァーニ電池の電気的な仕事  $A$  が反応熱  $Q$  と温度  $T$  によって計算できることを意味する。電気的な仕事は起電力と比例することから、起電力が親和力のなす仕事の測度となるのである (Servos 1990, p. 30)。

---

いる。他方で Brock (2006, p. 288), Laidler (1993, p. 117) はその係数を  $R$  としており、後者はその導出方法が明らかではないとした上でホルストマンの議論に基づいた導出方法を推測しているが、その導出は Root-Bernstein による上述の記述とは異なっている。なお、1886 年に出版された論文と『化学動力学研究』第二版においては、ファント・ホッフは無限小カルノー・サイクルに基づいた証明を行っている (Laidler 1993, p. 117)。

<sup>9</sup> ただし、「最大仕事の原理」はファント・ホッフの結論によって捨て去られたわけではなく、他にも多数の例外が発見されているながら 1910 年代まで生き残っていたようである。また、トムセンとベルトロの間に先取権をめぐる争いがあった。Kragh (1984) を参照せよ。

<sup>10</sup> 注 8 と同様、ここでも科学史家の記述は一致しない。Servos (1990, p. 29) は上に挙げた親和力のなす仕事の表現が「導出された」とする一方で、Root-Bernstein (1980, p. 280) と Laidler (1993, p. 119) は上の表現が親和力の定義であるとしている。

## 2.2 浸透圧と運動論的モデル

『化学動力学研究』を出版した翌年、ファント・ホッフは溶液の問題に熱力学を適用する。この根拠となったのは、理想気体と稀薄溶液のアナロジーであった。このアナロジーは、ホルストマンの研究に由来する。ホルストマンは蒸気密度から分子量を決定する際に、一部の分子が蒸気中で解離している、と仮定した。1873年には解離した分子の圧力・温度・解離熱の間に式(1)のような関係を見出すが、ここで重要なのは、彼が理想気体と稀薄溶液中の塩の熱力学的性質の間にアナロジーが成り立つであろうことを示唆し、ファント・ホッフがこの線に乗って研究を進めたことである (Root-Bernstein 1980, p. 267)。

既に1844年、ミッCHEルリヒ (Eilhard Mitscherlich, 1794–1863) は硫酸ナトリウムが1パーセントの溶液中で水を引き付ける引力の大きさを大気圧の200分の1であると測定していたが、他方でペッファー (Wilhelm Pfeffer, 1845–1920) は同じく1パーセントの溶液におけるショ糖の水に対する引力を大気圧の3分の2であると測定していた (1877年)。この差は、前者が水蒸気に対する溶液の引力を測定していたのに対し、後者は水に対する溶液の引力を直接測定していたことによる。そこでファント・ホッフは、両者の実験データ間の比を求め、液体から蒸気へと相が代わる際に必要な修正因子を  $1000 : (P/760)(18/2)(0.08956)(1 + t/273)$  であると計算した。この結果は厳密には成立せず、後には別の手法を用いることになるが、彼にとっては理想気体と稀薄溶液との間の熱力学的なアナロジーを推進し、熱力学を溶液の問題へと適用するきっかけになったようである (Root-Bernstein 1980, pp. 307–314; 1894年のファント・ホッフの回顧による)。

1885年、ファント・ホッフは重要な一歩を踏み出す。ミッCHEルリヒとペッファーのデータの比較から、蒸気圧の変化と浸透圧の変化が比例していることに気づき、溶液の浸透圧は溶液と同体積の気体において溶質が及ぼすであろう圧力に等しいこと、理想気体におけるカルノー・サイクルと同様の論法が溶液においても成り立つことを見出したのである。彼はカルノー・サイクルによる考察からゲイ・リュサックの法則とボイルの法則に対応する関係式を導くが、実験データからのずれが見られたため、経験的な補正因子  $i$  を導入して  $PV = iRT$  という形で浸透圧の法則を述べている (Root-Bernstein 1980, pp. 319–324)。彼はこの  $i$  に理論的な説明を与えられなかったが、電解質が溶液中では電荷を持つイオンに解離している、という説を唱えていたアーレニウスが、1887年3月30日付のファント・ホッフへの書簡の中で説明を与え

ている。  $i$  は、電解質の解離の度合いを表す数なのである (Root-Bernstein 1980, pp. 398, 399; Brock 2006, p. 289)。

ただし、カルノー・サイクルを用いていることからわかるように、ファント・ホッフは可逆過程に関する考察からこの結論に到達しており、第二法則も  $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$  という形で用いている (Root-Bernstein 1980, pp. 317-323)。また、理想気体と稀薄溶液とのアナロジーから出発したことは、その後のファント・ホッフの研究にとってむしろ足枷になってしまう。というのは、このアナロジーは濃度の高い溶液や、化学反応の起こっているような溶液では成立しないのである (Root-Bernstein 1980, pp. 315, 316)<sup>11</sup>。

さて、これまで本節と 2.1 節で見てきたファント・ホッフの考察において特徴的なのは、エントロピーあるいは自由エネルギーといった熱力学特有の概念が使用されていない、ということである (Kragh and Weininger 1996, p. 102; Laidler 1993, p. 118, 120)。この傾向は後にも引き継がれている。例えば 1885 年にはファント・ホッフは質量作用の法則を熱力学第一法則と第二法則から導いているが、その際に第二法則として提示されているのは、上の半透膜の場合と同様に可逆サイクルについての  $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$  という形の式であり (Root-Bernstein 1980, p. 320)、エントロピーという形で述べることはない。また、化学平衡にある反応系を理解する、という目標からして当然ではあるが、基本的にファント・ホッフの関心は可逆過程に向いており、不可逆過程について目を向けることはなかった。Kragh and Weininger (1996, p. 94) によれば、エントロピーそのものに重点を置かないファント・ホッフの態度は特別なものではなく、むしろ当時の化学者の間では一般的であった<sup>12</sup>。

<sup>11</sup> この点に関しては、ファント・ホッフにも教えを受けていたファン・ラール (Johannes Jacobus van Laar, 1860-1938) が批判を繰り返し、エントロピーと熱力学ポテンシャルに基づいたギブスとプランクによる方法を採用してより一般的な議論を行うべきだと主張している (Kragh and Weininger 1996, pp. 106-108; Snelders 1986, p. 58)。

<sup>12</sup> Barkan (1992, p. 192) によれば、ファント・ホッフは後の回想において、第二法則を使用する際に可逆サイクルを用いるか、ギブス、プランク、デュエム (Pierre Maurice Marie Duhem, 1861-1916) のように抽象的・数学的な量を用いるか (おそらくエントロピーや熱力学ポテンシャルを用いることだと思われる) を比較し、前者の方がよいと判断したという。なお、Kragh and Weininger (1996, p. 126) は、物理化学では教科書レベルでエントロピーの重要性が認められるようになったのは 1920 年代に入ってからのことであるとしている。



### 2.3 オストヴァルトの背景

一方、オストヴァルトは1872年にドルパート大学に入学し、化学をエッティンゲン (Arthur von Oettingen, 1836–1920) のもとで学ぶ。1878年には均一系反応および不均一系反応を温度の関数として分析する手法を展開することで親和力を定量化する研究により学位を得ている (Hiebert and Körber 1970, pp. 457, 458)。この間、彼はエッティンゲンから熱力学を教えられ、トムセン、ホルストマン、ギブスらの研究もこのときに紹介されているが<sup>13</sup>、このときにはギブスの論文を十分に理解していないと思われる (Deltete 2007a, p. 15)。

オストヴァルトはアーレニウスによるイオンの解離仮説が、当時自ら進めていた酸と塩基の中和に関する実験結果に対する説明を与えていたことを1884年に、ファント・ホッフの『化学動力学研究』を1886年に知る。ただし、前者についてはオストヴァルトはただちに同意したわけではなく、イオンの結合は解離が起こるほど弱いものではないとの理由から、当初は拒否していた。しかし、1887年6月、プランク (Max K. E. L. Planck, 1858–1947) がファント・ホッフの浸透圧の法則に現れる係数  $i$  に対する理論的な説明を試み、溶質分子の「分解」(Zersetzung) を提唱すると、オストヴァルトはプランクの結果をアーレニウスの解離仮説のもとで解釈できることに気が付き、同月、アーレニウスを訪問した際に解離仮説に同意している旨を伝えている (Root-Bernstein 1980, pp. 474–476)。

1887年にライプツィヒに移ると、アーレニウス、ファント・ホッフらとともに『物理化学雑誌』(*Zeitschrift für physikalische Chemie*) を創刊する。この間、自身の研究も進め、質量作用の法則を弱電解質に適用し、実験データを用いることによって、1888年1月に「希釈律」と呼ばれる関係  $\alpha^2/(1-\alpha)v = k$  ( $\alpha$  は解離した分子と全分子数の比 (アーレニウスの活性係数)、 $v$  は電解質1モルを含む溶液の体積、 $k$  は平衡定数) を導いている<sup>14</sup>。 $\alpha$  はイオンの解離仮説に基づく量であり、また「希釈律」を導出する

<sup>13</sup> エッティンゲンは、ギブス自身から論文「『不均質な物質の平衡について』の概要」(Abstract of "Equilibrium of Heterogeneous Substances," 1878) を送られていたようである (Wheeler [1979]1998, p. 242)。当時のドルパート大学 (現在のタルトゥ大学) の物理学・化学領域の研究状況については Past (2001) が詳しい。

<sup>14</sup> 希釈律の誕生に関しては Brock (2006, p. 299) が「部分的に解離した気体に対して成り立つ熱力学的な方程式が、部分的にイオン化した溶液に対しても適用できるだろうという発想から」導出されたと、異なる記述をしている。希釈律の実験的背景、特に  $\alpha$  の測定方法については Stock (1997) が簡潔にまとめている。

なお、希釈律とほとんど同じ結論にはファント・ホッフやプランクも同時期に到達していた。しか

際には、オストヴァルトはファント・ホッフとブランクによる質量作用の法則の熱力学的な導出方法を参考にしている (Root-Bernstein 1980, pp. 507, 508). オストヴァルトにとって 1880 年代は、熱力学を化学的な問題に適用するというプログラムが、イオンの解離という仮説とともに、有効に働いていた時代だった、と言えるだろう。

### §3 「エネルギー」と物理化学

オストヴァルトは以上のような背景のもとに、化学におけるエネルギー概念の重要性を訴え、やがてエネルギー概念にもとづいて全ての物理学・化学を統一可能である、という主張をするに至る。本節では Deltete による研究を中心として、「エネルギー」の内容が時を経るにつれて変化し、最終的に熱力学を模範にした理論構成を取るようになること (3.1 節, 3.2 節), その内容から彼の構想した「エネルギー」に当時の物理化学の理論内容が影響を与えていたと考えられる (3.3 節) ことを見ていこう。

#### 3.1 1887 年から 1891 年の「エネルギー」

既に親和力の実験的測定に関する研究によってある程度知名度を得ていたオストヴァルトがエネルギー概念の重要性を主張し始めるのは 1887 年の中頃に出版した『物理化学の課題』( *Die Aufgaben der physikalischen Chemie* ) においてであるが、エネルギーと物質とは同じ存在論的地位を持ち、エネルギーは物質と同じように実体である、という極端な主張を展開するのは、同年後半のライプツィヒでの講演「エネルギーとその変化」( *Energie und ihre Wandlungen* ) においてである。定量的な保存則に従う物質とエネルギーのみが実体であり、対して力は実体ではなく精神的な構成物にすぎない。それゆえ遠隔作用は否定され、これに依拠する分子力学的な推論は否定される。ところで、物質は非常に変換しにくいことに対し、エネルギーは容易に他の形態のエネルギーへと変換される。エネルギーには力学的・電氣的・熱・化学的などの諸形態が存在するが、オストヴァルトはこれらのエネルギーを第一種のエネルギー(力学的・電氣的)と第二種のエネルギー(熱・化学的)へと分類する。第一種・第二種ともにそれぞれの種別のなかでは互いに変換可能であり、また第一種のエネルギーから第二

---

し、前者は実験結果との一致が不充分であるとの理由から公表せず、後者は熱力学第二法則に基づいた導出を行ったものの、結果の出版がオストヴァルトよりもわずかに遅れた (Root-Bernstein 1980, p. 509)。

種のエネルギーへと完全に変換することも可能であるが、逆は完全には可能ではない。こうした考察の背景には、化学物質に関しては化合物の質量の関係を支配する法則があり、化学過程に関しては化学親和力の法則があるというパラレリズムが働いており、彼は以上のようなエネルギーに関する考察が化学親和力の解明に役立つと考えていたという (Deltete 2007a, pp. 15–21)。

以上のような見解は徐々に変化するが、この移行期の考察の好例として挙げられるのが 1889 年秋に出版された『一般化学の基礎』(*Grundriss der allgemeinen Chemie*) である。その内容は、前半と後半とで大きく異なる。前半部ではオストヴァルトは、化学を「様々な形態の物質とその性質、変化を研究する科学」であると規定し、その中でもっとも一般的な法則として物質の保存則を挙げている。また、運動論的モデルについても、気体状態の性質に関しては最良でもっとも明瞭な仮説であると述べ、その有用性を認めている (Deltete 2007a, pp. 22–25)。これに対して後半部では物質の関係よりもエネルギーの関係を重視し、エネルギーの変化を物質の変化を引き起こす原因であるとしている。物質にはつねにエネルギーが含まれており、物質の状態と変化は、その含有する種々のエネルギーの量によって決定されるからである。Deltete (2007a, p. 27) はこの物質とエネルギーについての関係を「含有テーゼ」(containment thesis) と呼んでいるが、これは後に大きな変更を受けることになる。また、運動エネルギーは質量と速度の 2 乗の半分の積 ( $m \cdot v^2/2$ ) に、ポテンシャル・エネルギーは力と距離の積 ( $F \cdot s$ ) にというふうに、エネルギーは「容量」(Kapazität) と「強度」(Intensität) という 2 つの因子に分解することが可能であることを前提にした上で、複数の物質が共存するための必要条件として「エネルギーの因子の一つである強度が系のすべての部分において同じ値を持たなければならない」という主張がなされる (Deltete 2007a, pp. 25–27)<sup>15</sup>。

オストヴァルトが『一般化学の基礎』において主に扱うのは、化学的エネルギーとその変換についてであり、化学的エネルギーは自然界において最も包括的な地位を持つと認めている。しかし彼が考えるに、それは「容量」と「強度」に分解する方法も分かっておらず、測定することも出来ないため、化学的エネルギーを理解するには他の形のエネルギーに変換し、その変換関係を研究しなければならない<sup>16</sup>。さらにオス

<sup>15</sup> しかし、オストヴァルトは運動エネルギーを  $m \cdot v^2/2$  と分解しているが、その「強度」としては ( $v^2/2$ ではなく) 速度  $v$  を挙げるなど、一貫しない部分が見られる (Deltete 2007a, p. 27)。

<sup>16</sup> Deltete (2007a, p. 51, n. 33) の判断では、オストヴァルトはこの時点ではギブスを十分に理解しておらず、またヘルムの著作も読んでいない。ヘルムはこの時点で、ギブスをヒントにして、化学的エネ

トヴァルトは熱力学第二法則の「証明」を試みる。彼は熱力学の法則を、熱から他の形態へのエネルギーへの変換を支配する法則であるとみなしており、第二法則の「証明」にはこの観点に由来する特徴が2点認められる。ひとつはエントロピーに関する言及がないこと、もうひとつは第二法則を、エネルギーの「強度」の差が物質の世界におけるすべての変化の原因であるという主張<sup>17</sup>の特殊な場合と見ていたことである (Deltete 2007a, pp. 28, 29)。

ただし、『一般化学の基礎』の後半部においても、オストヴァルトは運動論のモデルは実在を表すものではないが、有用な仮説ではある、と述べ、ファント・ホッフやアーレニウスらのイオン説を擁護している。Deltete (2007a, pp. 29, 30) は『一般化学の基礎』の眼目はむしろこうした運動論のモデルの有用さを示すことにあり、まだこの時点では「純粋なエネルギー」への転換は完全ではない、という判断を下している。これは2.2節、2.3節で見たように、ファント・ホッフ、アーレニウス、そしてオストヴァルト自身が運動論的モデルに基づいて成果を挙げていたことと関係していると思われる。

### 3.2 1891年から1892年の「エネルギー」

しかし次第にオストヴァルトは、運動論的モデルの有用さに疑問を抱くようになる。この理由には様々ある。ひとつのきっかけは、オストヴァルトもそれに基づいて成果を挙げることに成功した、イオンの離離仮説へ向けられた批判である。彼はこれに対して、最初はその記述能力と発見法的な価値を強調することで応じているが、やがて粒子としてのイオン描像がそれまでの物理化学が挙げてきた成果にとって本質的ではないと考えるに至るのである<sup>18</sup>。また、プランクが批判した、運動論の裏り豊かさの問題もあった。オストヴァルトはプランクに同調して、化学平衡にある系の性質を探る際には、熱力学に比べて、運動論は払っている(数学的な)努力の割には新しい結果を出していない、と見るようになるのである (Deltete 2007a, pp. 36-40)。

1891年6月、ライプツィヒ科学アカデミーに提出した論文「エネルギー研究 I」(Studien zur Energetik I) では、オストヴァルトは力学によってすべての物理学および化学を導くというプログラムを批判し、エネルギー法則による自然過程の包括

---

ルギーの分解の仕方を与えている。

<sup>17</sup> 上述の、複数の物質が共存するための必要条件の帰結である。

<sup>18</sup> Leegwater (1986, p. 323) によれば、オストヴァルトはアーレニウスにも運動論的モデルが仮説に過ぎないことを強調するようになる。

的な記述を目指した<sup>19</sup>。重要なのは、彼が批判したのは力学に自然過程を還元しようという企てであって、力学そのものを批判しているのではないという点であり、エネルギー概念も、力学における扱い方を一般化して取り扱おうとしているのである。実際、オストヴァルトが考えていた「エネルギー」の目標は、力学から一般化されたエネルギー法則によって自然の過程を包括的に記述することであった。そのエネルギー法則とは、仮想仕事の原理を一般化した「仮想エネルギー変化の原理」(Prinzip der virtuellen Energieänderungen)と呼ばれるものである。「任意の種類エネルギーを含む系が平衡であるためには、系の状態と両立可能なすべての系の変化について、生成するエネルギーと消滅するエネルギーの量の和がゼロに等しいことが必要十分である」というのがその内容である(Deltete 2007b, pp. 268–273)。

オストヴァルトはここに至って、エネルギーと物質の関係について、「含有テーゼ」を放棄し、「構成テーゼ」(composition thesis)とDelteteが呼ぶより過激な主張へと移行する。すなわち、物質とはエネルギーの「複合体」(complex)に過ぎないのである。しかしオストヴァルトは、エネルギーが最も基本的な科学的概念なのか、それとも最も基本的な実在であるのか、という点の区別を曖昧にしておき、しばしば存在論的・認識論的・方法論的言明を混同していた。これは、例えば、エネルギーが最も基本的な存在であるという言明が、「エネルギー」を純粋に記述的な科学にする、という彼の目標に反するように見えること、エネルギーは理解の概念を組織化するものだという彼の言明によれば、エネルギーについての存在論的な主張を無意味なものとして退けなければならないこと、などに現れている。さらに「仮想エネルギー変化の原理」は展開されておらず、実際には何の役割も果たしていない。「仮想エネルギー変化の原理」だけでは変化の方向が定まらないというオストヴァルトの言明も、力学における仮想仕事の原理を一般化した原理に対する認識としては奇妙である(Deltete 2007b, pp. 274–278)。

オストヴァルトは力学における単位系を変更すべきだとも論じている。すなわち、時間・空間・質量という組ではなく、時間・空間・エネルギーという組を採用すべきだというのである。彼によれば、これには物理量の表現が簡単になり、すべての自然現象の簡潔で統一的な記述が可能になること、さらに次元解析が明確・単純になるという利点がある。また、4つめの単位として、エネルギーの「強度」を加えることによ

<sup>19</sup> なお、もうひとりの「エネルギー」の提唱者であるヘルムとは同年1月までに知己を得ており、その著作を検討している(Deltete 2007b, p. 276)。

て、力学や熱力学などが「エネルギー」から導かれる、と彼は主張した。ただし、明確な論証がなされているわけではない。以上のような「エネルギー研究 I」におけるオストヴァルトの主張は、概念的に混乱していたことに加えて、研究プログラムの提示にとどまり、実質的な理論を組み立てていなかったため、他の物理学者からの反応は冷淡であった (Deltete 2007b, pp. 278-282)。

続いてオストヴァルトは『一般化学教科書』(*Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, 1893) 第二版を 1891 年から 92 年にかけて執筆している。この中では力学的・熱・電気磁氣的・化学的かつ内部・放射というエネルギーの諸形態を挙げるとともに、力学的エネルギーを様々に分類し、それぞれ「容量」と「強度」を考えることで力学の「エネルギー」的な基礎を論じている。また、自然界における変化を支配する法則として、「何がしかの変化が起こるためには、エネルギーの強度の差が存在することが必要十分である」という「現象の法則」(*Gesetz des Geschehens*)と、「可能な変化がいくつあるとき、実際に実現されるのは、所与の時間の中で最も大きな転換を起こすものである」という「最大原理」(*Maximumprinzip*)を導入している。「現象の法則」は、ヘルムが必要条件として述べたものを必要十分条件として定式化し直したものである (Deltete 2007b, pp. 283-289, 293-295)。

「エネルギー」に次の大きな変化が起きるのは 1892 年である。この年、オストヴァルトは再びライプツィヒ科学アカデミーに「エネルギー研究 II」(*Studien zur Energetik II*)を提出する。「エネルギー研究 I」と異なり、この中では熱力学が模範であり、「エネルギー」は一般化された熱力学であるとされた (Deltete 2007b, p. 296)。この変化の原因について Deltete (2007b, p. 295) は、ギブスの熱力学論文の翻訳が完了し、特に熱力学第二法則についての理解が深まったことが一つの鍵であるとしている<sup>20</sup>。

オストヴァルトは、熱力学と同じように、「エネルギー」についても 2 つの法則を立てる。一つはエネルギーの保存と変換を述べるもので、第一種の永久運動が不可能であることも表現される。ただし、これだけではエネルギーの変化を誘発したり阻害する原因が明らかではない。そこで彼は「エネルギー」の第二法則を導入し、これに 3 つの表現を与える。(1) 各々第 3 の系と平衡にある 2 つの系は互いに平衡、(2) 各々第 3 の強度と等しい 2 つの強度は互いに等しい、(3) 第二種の永久運動

<sup>20</sup> しかし、オストヴァルトのギブス理解にはかなり問題があることが示されている (Deltete 1995, p. 158)。

は不可能である、の3つである。しかしオストヴァルトはこれらが互いに等価であると主張しているものの、その証明は与えておらず、また扱っている事例も熱に関するもののみである。さらに、第一法則に与えている解析的表現が正しくその内容を捉えているとは考えられず(Deltete 2007b, p. 300)、「エネルギー」の第一法則と第二法則から熱力学で既に得られている結果を導くために行っている推論はアド・ホックな推論であるか、既知の結果の解釈を誤っているかのいずれかである。また、熱力学では知られないような、新しい結果を導出することもしていない。以上のことから、オストヴァルトは熱力学の概念的な構造を理解していない、とDeltete (2007b, p. 303)は結論付けている。

### 3.3 「エネルギー」と物理化学

そうであるにしても、では、オストヴァルトは熱力学第二法則をどのように理解したのだろうか。オストヴァルトが考えるに、熱力学は熱と力学的エネルギーの相互関係の科学であり、第二法則は、第一法則と同じく、エネルギーに関する法則であるという(Deltete 2007b, p. 303)。だが、オストヴァルトの熱力学第二法則に対する理解そのものは奇妙であると言わざるを得ない。例えば彼は『一般化学教科書』においてその「導出」を試みているが、そこで熱力学第二法則の表現として用いているのは、可逆なサイクルに対する  $dQ/T = 0$  というものであり、不可逆性については言及していない。加えて彼は、第二法則はエネルギーの散逸や不可逆性とは無関係であるとはっきり主張しているのである(Deltete 2007b, pp. 308, 309; Kragh and Weininger 1996, p. 106)。

オストヴァルトは代わりに、放射エネルギーへのエネルギー形態の変換が不可逆性を説明すると主張する。つまり、放射エネルギーは物質に束縛されず、さらに他の形態のエネルギーともつながりを持たないことから、常に独立に振る舞う形態のエネルギーである。そして、放射が唯一の不可逆性の原因であり、いったんエネルギーが放射エネルギーに変わると、「可動エネルギー」(bewegliche Energie)は回復不可能になる。また、熱力学第二法則が不可逆性に関係しないのは、それが放射エネルギー以外の形のエネルギーにのみ関連し、その中では可動エネルギーが失われぬからだという。だが、(そもそも放射エネルギーは独立に振る舞うとされているのに)何故放射エネルギーへの変化が起きるのかについては彼は触れておらず、また熱力学第二法則の理解についてもボルツマン(Ludwig Eduard Boltzmann, 1844–1906)とプランクから批判を浴びている。こうしたことから、1893年以降はオストヴァルトは放射エネル

ギーと不可逆性との関係について強調することはなくなり、代わりにエネルギーの散逸と不可逆性は熱の短所であるとの見解を示すようだ (Deltete 2008, pp. 192-196)。

こうしたオストヴァルトの熱力学第二法則に対する奇妙な理解の仕方に対して、手掛かりを与えてくれるのが Leegwater (1986, pp. 321, 322) の研究である。Leegwater によれば、1891 年の「エネルギー研究 I」に至るまでのオストヴァルトの考察の背景には、彼の実験家としての経歴と、特定の物理的・化学的問題に対して運動論が対処できていなかったことの他に、熱力学、特に第一法則の化学的問題への適用の成功があり、これがためにエネルギー概念に極端な重要性を置くようになったという。これは裏返せば第二法則に対しては重要性が置かれなかったということであり、2.1 節、2.2 節での検討を踏まえれば、当時の物理化学における潮流を反映したものと見ることが可能であろう。例えばファント・ホッフは、基本的には化学平衡にある系に対して熱力学を適用し、それゆえ不可逆性を問題にしなかったのであった。加えて、オストヴァルトは「エネルギー」の一分科である「化学的エネルギー」を 1893 年以降に展開しているが、そこでは化学ポテンシャルを化学的エネルギーの「強度」とみなし、実際には困難であろうと注意しながらもその強度によって様々な物質が化合するか否かを決定することが出来るであろうと述べている。すなわち、彼は「エネルギー」と化学とのつながりを強調しているのである。

翻って運動論的モデルに関しても、おそらく物理化学との関係を中心にオストヴァルトの態度を理解することが出来る。彼が運動論を批判する理由には、分子という観測不可能な存在を仮定することに対する疑問の他に、3.2 節で見たような、当時の運動論では化学的問題に対処することが出来なかった、という現実的な問題が含まれていたのである。しかしこれに対しては、1895 年、リューベックでの会議の折にボルツマンから、「エネルギー」も成功していないこと、力学的なアプローチでは無理だからと言って、直ちに「エネルギー」を採用すべきだということにはならないことを指摘されている (Deltete 1999, p. 59)<sup>21</sup>。また、会議には出席しなかったが、プランクからも、「エネルギー」においては力学へのエネルギー概念の関連性が過大に評価されており、さらに不可逆過程でのエントロピーの役割が理解されていない、と批判されている (Hiebert 1971, p. 76)。

<sup>21</sup> ただし、ボルツマンは当初から「エネルギー」を否定したわけではなく、オストヴァルトの「エネルギー研究 II」に対しては（萌芽的な理論は促進されるべき、という考えから）興味を持っており、賞賛していた。しかし、1895 年までには見切りをつけている (Deltete 1999, pp. 56, 57)。



## §4 まとめと展望

本稿ではこれまで、物理化学における熱力学の使用法と、オストヴァルトの「エネルギーゲティーク」の理論的内容に関する先行研究を概観してきた。簡単にまとめておこう。

1884年から、ファント・ホッフは化学的現象を説明するために熱力学を用いはじめた。しかし、ファント・ホッフは、熱力学第二法則を可逆過程についてのみ用い、またエントロピーの使用を避けていた。また、彼の浸透圧の研究においては、運動論的な描像が大きな役割を果たしていた。オストヴァルトはファント・ホッフの『化学動力学研究』およびその後の研究から、熱力学による化学的現象の説明の技法を(本格的に)学び(1886年)、アーレニウスの解離仮説とあわせることで自身も希釈律という成果を挙げる(1888年)。また、ギブスの論文を独訳する過程で熱力学に対する見解を深めたようであるが、エントロピーの重要性を認めることはなかった。

オストヴァルトの「エネルギーゲティーク」は、時期によりその内容を異にする。1892年の「エネルギーゲティーク」は熱力学を範とした理論構成を取り、エネルギーと観測可能な物理量に基づいた統一的な物理学の構築という研究プログラムとしての側面、運動論的モデルの否定、そして物質はエネルギーの複合体であり、エネルギーこそが唯一の実体であるという物質論としての側面を有した。しかし、実質的な成果を挙げられなかったこと、不可逆性の理解の仕方などの難点から批判を浴びた。

以上のような概観からどのような見通しが得られるだろうか。

ひとつには、オストヴァルトの「エネルギーゲティーク」は確かに思想としての魅力は持つが、「一般化された熱力学」という謳い文句を言葉通りに信じるわけにはいかない、ということである。これは、オストヴァルト自身の熱力学第二法則に対する理解が正しいとは言い難く、もっぱら第一法則のみを重視すること、エントロピーおよび不可逆性に対する「エネルギーゲティーク」的な説明が成功しているとは言えないことによる。

ただし、オストヴァルトが「エネルギーゲティーク」を熱力学の一般化であるとみなしていた、という事実それ自体を無視するわけにはいかない。運動論的モデルの使用を拒否するに至ったことには、当時の運動論が化学的な問題を扱いきれていないという現状の認識があり、彼はそれに代わる理論として熱力学に着目するに至ったのであろう、ということは想像に難くない。オストヴァルトの「エネルギーゲティーク」の試みは、熱力学によって説明される事柄を再導出しようと試みたり、「化学的エネルギーゲティーク」を展開しようとしている事実から、エネルギー概念に基づいた、物理化学で説明

されるような物質の化学的性質を説明するための、運動論的モデルとは異なる物質観を提出したものであると見ることが可能であろう。

熱力学の成立にクラウジウスとともに貢献したトムソン (Sir William Thomson, 1824-1907) は、エネルギーの散逸という第二法則の帰結を敷衍して、熱死宇宙論を提出した (Harman 1991, pp. 74, 75; Gregory 2003, pp. 41, 42; 山本 2009, pp. 202, 203)。誤解を恐れずに単純化して言えば、「エネルゲティーク」は熱死宇宙論に対して第一法則を敷衍した思想である、ということになる。もちろん、そのような特徴付けが適切であるかどうかは今後の研究を待たねばならない。しかし、一口に熱力学を模範としていると言っても、それをどのように理解し、どのように用いたのかは掘り下げて検討する余地があるのであり、このことは力学や電磁気学など、他の物理学理論にもあてはまると考えられよう。

## 参考文献

- Barkan, Diana Kormos. 1992. A usable past: Creating disciplinary space for physical chemistry. In *The invention of physical science: Intersections of mathematics, theology and natural philosophy since the seventeenth century; Essays in honor of Erwin N. Hiebert*, eds. M. J. Nye, J. L. Richards, R. H. Stuewer, et al., pp. 175-202. Dordrecht; Boston: Kluwer Academic Publishers.
- Brock, William H. 2006 年. 『化学の歴史 II』大野誠・梅田淳・菊池好行訳. 東京: 朝倉書店. [ *The fontana history of chemistry* (Fontana Press, 1992) の翻訳 ]
- Deltete, R. J. 1995. Gibbs and energeticists. In *No truth except in the details: Essays in the honor of Martin J. Klein*, ed. A. J. Kox and D. M. Siegel, pp. 135-169. Dordrecht, Boston: Kluwer Academic Publishers.
- . 1999. Helm and Boltzmann: Energetics at the Lübeck Naturforscherversammlung. *Synthese* 119: 45-68.
- . 2005. Die Lehre von der Energie: Georg Helm's energetic manifesto. *Centaurus* 47: 140-162.
- . 2007a. Wilhelm Ostwald's energetics 1: Origins and motivations. *Foundations of Chemistry* 9: 3-56.
- . 2007b. Wilhelm Ostwald's energetics 2: Energetic theory and applications, part I. *Foundations of Chemistry* 9: 265-316.

- . 2008. Wilhelm Ostwald's energetics 3: Energetic theory and applications, part II. *Foundations of Chemistry* 10: 187–221.
- Gregory, Frederick. 2003. Intersections of physical science and western religion in the nineteenth and twentieth centuries. In *The modern physical and mathematical sciences*, ed. M. J. Nye, pp. 36–53. Vol. 5 of *The Cambridge history of science* (general editors, D. C. Lindberg and R. L. Numbers). Cambridge: Cambridge University Press.
- Harman, P. M. 1991年. 『物理学の誕生 エネルギー・力・物質の概念の発達史』杉山滋郎訳. 東京: 朝倉書店. [ *Energy, force, and matter: The conceptual development of nineteenth-century physics* (Cambridge University Press, 1982) の翻訳 ]
- Hiebert, Erwin N. 1971. The energetics controversy and the new thermodynamics. In *Perspectives in the history of science and technology*, ed. D. H. D. Roller, pp. 67–86. Norman: University of Oklahoma Press.
- Hiebert, Erwin N. and Hans-Günther Körber. 1970. Ostwald, Friedrich Wilhelm. In *Dictionary of scientific biography*, ed. C. C. Gillispie, pp. 455–469. New York: Scribner.
- Jungnickel, Christa and Russell McCormach. 1986. *The now mighty theoretical physics, 1870–1925*. Vol. 2 of *Intellectual mastery of nature: Theoretical physics from Ohm to Einstein*. Chicago: University of Chicago Press.
- Kragh, Helge. 1984. Julius Thomsen and classical thermochemistry. *British Journal for the History of Science* 17: 255–272.
- . 1999. *Quantum generations: A history of physics in the twentieth century*. Princeton, New Jersey: Princeton University Press.
- Kragh, Helge and Stephen J. Weininger. 1996. Sooner silence than confusion: The tortuous entry of entropy into chemistry. *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences* 27: 91–130.
- Laidler, Keith J. 1993. *The world of physical chemistry*. Oxford, New York: Oxford University Press.
- Leegwater, Arie. 1986. The development of Ostwald's chemical energetics. *Centaurus* 29: 314–337.
- Past, Vello. 2001. The emergence of physical chemistry: The contribution of the Uni-

- versity of Tartu. In *Estonian studies in the history and philosophy of science*, ed. R. Vihalemm, pp. 35–50. Dordrecht: Kluwer Academic.
- Porter, Theodore M. 2003. Statistics and physical theories. In *The modern physical and mathematical sciences*, ed. M. J. Nye, pp. 488–504. Vol. 5 of *The Cambridge history of science* (general editors, D. C. Lindberg and R. L. Numbers). Cambridge: Cambridge University Press.
- Root-Bernstein, Robert Scott. 1980. The ionists: founding physical chemistry, 1872–1890. Ph. D. dissertation, Princeton University.
- Servos, John W. 1990. *Physical chemistry from Ostwald to Pauling: The making of a science in America*. Princeton, New Jersey: Princeton University Press.
- Smith, Crosbie. 2003. Force, energy, and thermodynamics. In *The modern physical and mathematical sciences*, ed. M. J. Nye, pp. 289–310. Vol. 5 of *The Cambridge history of science* (general editors, D. C. Lindberg and R. L. Numbers). Cambridge: Cambridge University Press.
- Snelders, H. A. M. 1970. Van't Hoff, Jacobus Henricus. In *Dictionary of scientific biography*, ed. C. C. Gillispie, pp. 575–581. New York: Scribner.
- . 1986. The Dutch physical chemist J. J. van Laar (1860–1938) versus J. H. van't Hoff's 'osmotic school'. *Centaurus* 29: 53–71.
- Stock, John T. 1997. The pathway to the Ostwald dilution law. *Journal of Chemical Education* 74: 865–867.
- Wheeler, Lynde Phelps. [1951, renewed 1979]1998. *Josiah Willard Gibbs: The history of a great mind*. Woodbridge, Connecticut: Ox Bow Press.
- 山本義隆 . 2009 年 . 『熱学思想の史的展開 3: 熱とエントロピー』東京 : 筑摩書房 .  
[ 現代数学社版 ( 1987 年 ) を全面的に改稿したもの ]
- 広重徹 . 1968 年 a . 『物理学史 I』東京 : 培風館 .
- . 1968 年 b . 『物理学史 II』東京 : 培風館 .

