

第5章 モノの集合の従う理

5.1 温度とは何か

汗ばむ夏の日にアイスコーヒーを飲むあなたも、秋が深まれば温かいコーヒーカップの感触を楽しみたくなる。ヒトは視覚や聴覚だけでなく触覚によっても情感をそそられる。冷たいとか温かいというのはいったい何なのだろうか。第2章で話したように、物質のありようは、構成要素がどのような構造を形作りそれらがどのように運動するかにかかっている。アルコール温度計は、物質中の原子や分子などの運動が激しいかおだやかであるかを計る。手で物質に触れば、熱のやり取りをして皮膚中の物質の動きが変化し、神経に伝えられて温かい冷たいという感覚が生じるのであろう。皮膚組織を構成する物質の運動が激しくなりすぎれば、細胞や組織が破壊されてやけどを負う。

モノの集合の状態を巨視的に(マクロに)特徴づける温度というものは、いったい何だろうか。身のまわりの物質は、固体か液体か気体かの状態にある。それぞれの物質を構成する原子や分子が、空間に配列をつくっているか、ゆるやかな局所的な結びつきであるか、それともバラバラであるかのちがいがあった。構成要素の運動は、振動的なものから空間を飛び動く運動までの幅がある。温度はその運動の仕方に関係しているだろう。

気体の状態変化と温度

まず温度を測るために温度目盛りを決めよう。1気圧の大気の下で、氷と水が共存する温度を0、水が沸騰して水蒸気に変化する温度を100と決め、アルコール温度計のようなものでその間を100等分するやり方をとろう。いわゆる摂氏温度であ

る。空気の入ったカンを熱すると、カンはふくらんで最後には破裂する。このように気体は、温度が上がると眼に見えるほど体積を変える。1気圧の大気の下で、容器のふたを可動式にして、温度を上げ下げして体積を測ることが可能である。測定してみると、温度が上昇すると比例して体積が増えるという結果が得られる。0 のときの体積 V_0 を基準にして体積 V (Volume) が温度 t (temperature) とともに増加するという式に表わすと、

$$\text{体積と温度の関係 } V = V_0(1 + \alpha t). \quad (5.1)$$

比例定数 α は温度 1 当たりの体積膨張率である。この温度は温度計の材料に依存しているかもしれないが、比例定数 α は一般に温度に依存すると考えておくべきである。しかし、測定してみると、気体の種類によらず体膨張率 α は、おおよそ 0.00366/ となる。つまり種々の気体について、横軸に温度 t 、縦軸に体積 V をとって測定値をグラフに描くと、おおよそ 1 本の直線に沿うのである。この直線を温度の低い方へ延長していくと、ついには $V = 0$ になるところへ至る。体積が負になるモノは考えられないからそれで行き止まりである。その温度は、0 から見て約 -273.2 になる。あなたの知っている絶対 0 度だ。約 -273.2 という数値は、一般的な気体の体膨張率の測定値の逆数 $1/0.00366$ から来るのである。

$\alpha = 1/273.2$ と書き、温度の基準点を $t = 0$ からずらして、 $T_0 = 273.2$, $T = 273.2 + t$ と表現すれば、(5.1) 式は $V/T = V_0/T_0 = \text{一定}$ と書ける。シャルルの法則と呼ばれるものだ。もう一つボイルの法則というものがある。温度 T を一定に保ち、容器のふたに加える圧力 p (pressure) を変えて体積 V を測定すると、体積 V はおおよそ圧力 p に反比例するという関係式が得られる。すなわち、 $pV = \text{一定}$ である。シャルルの法則とボイルの

法則をひとまとめにすると、ボイル・シャルルの法則と呼ばれる関係式が得られる。それは、1 モル (mol) の気体について次のように表わされる。

$$\text{気体の状態方程式 } pV = RT. \quad (5.2)$$

R は気体定数と呼ばれ、気体の種類によらない普遍的な定数である。

詳しく測定すれば、現実の気体は (5.2) 式を厳密には満たさない。しかし、(5.2) 式に従う気体を思考モデルとして採用すれば、(5.2) 式から温度 T を力学的な物理量 p や V と定数 R を用いて表わせるから、温度の本質を理解するのに役立つだろう。そのモデルとしての気体を理想気体と呼び、(5.2) 式を理想気体の状態方程式と呼ぶ。理想気体を想定すれば、(5.2) 式は絶対温度の定義式として機能する。熱力学的温度の最終的な定義は、熱力学第 2 法則まで待たなければならないのだけれど。

ミクロに見る

それでは (5.2) 式で決められた温度とはどんな量なのだろうか。物質を微視的な (ミクロな) 構成要素である原子や分子の集合が運動している系と見て、(5.2) 式の左辺の圧力 p を力学的に書き表わしてみよう。モノの運動を律する法則は運動方程式 (??) であったから、1 つ 1 つの構成要素に対して (??) 式を書いていけばよい。ところが、眼に見えるほどの物質中の原子や分子の数とはほろもない数であった。働いている力をどうやって知るかという問題を別にしても、そんな数の連立微分方程式を解くことはできない。しかし、センター入試の受験者数など無に等しいほど巨大な数が相手であれば、統計的な処方で平均値などを出すのが有

効であろう。モノの熱現象を扱う物理の分野を熱学（熱力学）と呼ぶが、それをミクロに統計的に扱う方法を統計力学と呼ぶ。

↓ 気体分子は互いに衝突を繰り返しながらさまざまな方向にさまざまな速度で運動している。とほもない数の分子が乱雑に運動しているとすると、衝突のことを忘れてさまざまな速度をもつ分子の運動と見なす取扱いが意味をもつだろう。質量 m の気体分子 1 モルすなわちアボガド口数 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ 個が、1 辺の長さ L の立方体の容器（体積 $V = L^3$ ）の中にあるとしよう。1 個の分子が速度をもって壁にぶつかれば壁に力を及ぼす。その力の総和を壁の面積で割り算すれば気体の圧力 p である。

分子が壁を押せば壁は同じ大きさの力で押し返す。1 個の分子が壁から押し返される力は、(??) 式に表現された運動方程式によれば、その分子の運動量 mv の変化率 $d(mv)/dt$ に等しい。分子が壁で跳ね返されるようすは、ビリヤードの玉が台のふちで反射するのと同じだとしよう。ある分子が壁面に垂直な方向 x に速さ v_x でぶつかるとき、壁面に平行な方向の速さ v_y, v_z は壁を押さない。跳ね返って壁に垂直な方向の速さが逆向きになって $-v_x$ になるから、運動量は $(-mv_x) - mv_x = -2mv_x$ ほど変化する。

この分子は単位時間に何回この壁にぶつかるだろうか。 y 方向や z 方向の運動を考えれば、他の壁にも衝突して分子の飛跡は複雑になるけれども、 x 方向には距離 L を隔てた 2 つの壁の間を往復（距離 $2L$ ）するのであるから、単位時間に $v_x/2L$ 回ほど最初考えた壁にぶつかることになる。1 回壁にぶつかりと分子の運動量変化が $-2mv_x$ であったから、単位時間に $(v_x/2L) \times (-2mv_x)$ ほど運動量が変化したことになる。それは、壁がこの分子を押す力である。符号を逆にすると分子が壁を押す力である。すなわち、壁が受ける力は、 mv_x^2/L である。この分子が壁に及ぼす圧力は、壁の面積 L^2 で割って mv_x^2/L^3 になる。 L^3 は壁の体積 V だから、速さ v_x をもつ 1 個の分子による圧力は mv_x^2/V と求まる。

ところでこの分子は y 方向に速さ v_y 、 z 方向に速さ v_z で飛んでいるのだから、速度ベクトルの大きさ v は 3 平方の定理 $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ の関係式を満たす。アボガド口数もの分子があらゆる方向にさまざまな速度をもって飛んでいると考えているので、統計的処理は妥当であろう。すると、 v_x^2 の平均値 $\overline{v_x^2}$ は v^2 の平均値 $\overline{v^2}$ の $1/3$ を受け持つと考えてよい。だから 1 分子が壁に及ぼす圧力の平均値は $m\overline{v^2}/3V$ と書ける。全分子が壁に及ぼす圧力 p は、アボガド口数 N_A を掛ければよい。圧力はこうして、 $p = N_A m \overline{v^2} / 3V$ ということになる。

≫ 以上のようにミクロな考察から、気体分子に対して次の関係式が得られる。

$$\text{気体分子運動論から } pV = \frac{1}{3} N_A m \overline{v^2}, \quad (5.3)$$

この式を (5.2) 式と比較すると、絶対温度 T のミクロな表現は次のようになる。

$$\text{絶対温度 } T = \frac{2}{3k} \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) \quad (k = R/N_A). \quad (5.4)$$

ここでは Ne のような回転運動をしない単原子分子を考えているから、右辺の $\frac{1}{2} m \overline{v^2}$ は、気体分子が空間を運動する平均運動エネルギーである。結局のところ、気体の温度 T は気体分子の平均運動エネルギーに比例するという結論に至った。物質の温度というのは、ミクロな構成要素の運動の激しさを示しているのだ。

(5.4) 式で $\overline{v^2}$ が負になることはないから、絶対温度 T が負になることはないのである。ニュートン力学の言葉でいえば、絶対 0 度とは、物質の構成要素の運動が停止して運動エネルギーが 0 になる温度である。しかし本当は、物質のミクロな構成要素である原子や分子の運動を律する法則は量子力学と呼ばれるもので、絶対 0 度で構成要素の運動エネルギーは 0 にならず、揺らぎのエネルギーをもつ。正しくは、ミクロな構成要素のすべてが許される最低エネルギーになるのが絶対 0 度である。いずれにしても、温度に上限はないけれども下限があることが理解されよう。ただし、現実には絶対 0 度を実現することはできず、近づくことができるだけである。

もう一つ付け加えれば、温度が下がれば物質は構造変化を起こし、液体へさらに固体へと変化するから、本当は気体で考えたことは修正が必要である。同様に、うんと高温になれば、激しい

運動で分子はバラバラの原子に戻るし、原子も電子を引きとめておくことができなくなり、さらには原子核もおとなしくしていることをやめる。

5.2 エネルギーは保存する — 熱力学第1法則 —

熱とは何か

かぜを引いたあなたは熱があると言って体温を測る。熱は温度とどうちがうのだろうか。同じ質量の氷と水は共に温度が0でもはっきりと異なる構造をしていて、氷を水に変えるには融解熱を供給しなければならぬ。氷と水の秘めている熱量に差があるということだ。この差は、第2章で見たように、 H_2O 分子の結合の仕方のちがいから来ているはずだ。氷と水の分子の結合のちがいは、分子間の力の働き方のちがいによっていて、ポテンシャル・エネルギーの差として現われる。簡単に言えば、水のポテンシャル・エネルギーは、氷のポテンシャル・エネルギーよりも融解熱の分大きい(高い)のだ。構成要素の運動エネルギーとポテンシャル・エネルギーの和を内部エネルギーと呼べば、同質量の氷と水がもっている内部エネルギーがちがうのである。だから、運動エネルギーの指標である温度が等しくても、ポテンシャル・エネルギーがちがえば、水と氷の内部エネルギーが異なる。その差を埋め合わせるために熱の出入りが必要なのである。今言ったことは、すでに第2章2節で先取りして話していた。原子や分子の結合をエネルギーの言葉で解釈したとき、それはここで出た内部エネルギーのことであった。

物質の構成要素の乱雑な力学的運動を簡単に熱運動と言うことが多い。その熱運動のエネルギーは、繰り返せば、物質内部の

全構成要素のエネルギーのことである。内部エネルギーには物体全体としての運動に伴うエネルギーは含まれない。たとえば、飛んでいるリンゴは速度を得て運動エネルギーをもち、重力のポテンシャル・エネルギーも増減しているが、リンゴの内部のエネルギーは変化せず、空気による摩擦を無視すれば温度や熱運動に変化はない。

熱力学第 1 法則

結論として、熱とはエネルギーであり、モノが熱量を吸収したり放出すると、その分モノのもつ内部エネルギーが増減する。物質が原子から構成されていることが明らかでなかった時代にこの結論に至るには、長い歴史的経緯があった。物理の教科書に載っている J.P. ジュールの実験は、液体をかき混ぜるという力学的な仕事によって、液体の温度がどれだけ上昇するかを観測して、力学的エネルギーと熱量とを比較したものである。彼は、熱量を cal で測ると、物質の種類によらず 1cal が力学のエネルギーの単位ジュール (J) に換算していつも一定の値になることを示して、熱 = エネルギーという結論を得たのである。すなわち、1cal は約 4.2J である。

したがって、ある物理系が外から熱量 Q を受け取り外へ W ほど仕事をして、内部エネルギーが U_1 から U_2 に変わったとすると、次の関係が成り立つ。

$$\text{熱力学第 1 法則} \quad Q - W = U_2 - U_1. \quad (5.5)$$

熱を含めたエネルギーの出入りで、帳尻が合わなければならないのである。これを、力学の体系にならって、熱力学第 1 法則と呼ぶ。

われわれは、物質を原子や分子の集合体として力学的に考察したので、すぐに熱が物質の内部エネルギーであることを知ることができた。物質を構成要素の集合体として力学的にとらえれば、原子核反応も化学反応と異なるわけではない。すべての熱が力学的な意味でのエネルギーに他ならない(力学を相対論的力学や量子力学まで拡張した意味で)。少し毛色のちがう電磁気の現象も、電気的あるいは磁氣的な力を考えるのだから、電磁氣的エネルギーも力学的エネルギーと別のものではない。それゆえ、それらのエネルギーの出入りも、(5.5)式に含めて考えることができる。そうすると、力学的エネルギー保存の法則を拡張して次のように言うことができる。すなわち、「すべての出来事で、エネルギーが無から生まれたり消失することはない、いつも種々の形態のエネルギーの総和は保存する」。熱力学第1法則は、つまり、広い意味のエネルギー保存の法則に他ならない。ヒトはこの法則に反する出来事に会ったことがない。モノとコトの世界における大法則である。

永久機関

昔からいつまでも仕事をしてくれる機械を作ることが人々の夢であった。そういう機械ができたと言って人集めや金もうけに利用した人間もあった。現代の日本でも二十年ぐらい前、夢のモーターが出来たという話に乗って大金を投資した人があった。しかし、動力がないと称したそのモーターから電気コードがぼろりと出て詐欺は露見した。2008年にも「無風力発電システム」を“開発した”人物が1億円集めたそうだ。熱力学第1法則を知っていればだまされなかつただろう。このような機械を第1種永久機関という。熱力学第1法則は、そのような夢をあきらめるといふ宣言であり、第1種永久機関不可能の原理と呼ばれることがあ

る。外からエネルギーを供給せずにヒトに有用な仕事(力学的仕事)をする機械を作ることはできない。モノやヒトが利用できるのは、高いエネルギー状態にあるモノやコトが低いエネルギー状態に変わるとき出る余分のエネルギーだけである。そういうわけで、利用可能な高いエネルギー状態の資源の少ない日本は、外国から石油や天然ガスを輸入することになる。

5.3 出来事は不可逆である — 熱力学第 2 法則 —

マクロに見る

コーヒーを飲もうとしてミルクを入れたあなたは、ミルクが踊りながら広がっていくのを眺めている。今日の失敗を後悔してぼんやりと考えごとをしていたら、いつの間にかミルクがすっかりカップに広がったのに気づく。コーヒーのこげ茶色をミルクの乳白色がやわらかく染め上げたのを苦く味わいながら、今日の失敗は取り返すことができないと自分を納得させるほかはない。このミルクの混ざったコーヒーをミルクを入れた時点まで戻すことができたなら、ミルクはまた別の踊りを見せただろう。しかしあなたは、「覆水盆に返らず」ということを身にしみて知っている。人事において出来事は繰返しを許さないこととして起きる。実に、モノとコトの世界においてすべての出来事が不可逆なのだ。

熱が逃げていかない理想的な場合には、ミルクがコーヒー中に広がってもカップの中のエネルギー総量は保たれる。待てばいつかミルクがコーヒーから分離する可能性があるのではないか。だが、「覆水盆に返らず」という言葉は、待っても無駄だと宣告する。それを受け入れることは、熱力学第 1 法則とは別にもう一つの大法則を受け入れることである。熱力学第 2 法則である。

熱力学第2法則は2人の物理学者によって定式化され、それぞれクラウジウスの原理とトムソン(ケルビン)の原理と呼ばれる。R.J.E. クラウジウスは、「熱機関が1つのサイクルを行うとき、低温の物体から熱を受取り高温の物体に熱を与えるほかに何らの変化を伴わないようにすることはできない」と表現し、W. トムソン(後のケルビン卿)は、「1つの熱源から熱を取り出してそれを全部仕事に変えることはできない」と表現した。2つの原理は等価であることが論理的に証明できる。

この原理は2つとも否定文で書かれていて分かりにくいかもしれない。逆の命題を考えれば身近な問題として理解しやすい。クラウジウスの原理に反することが起こりうるとすれば、低温の物体から高温の物体へ熱をたやすく移せるはずだ。何の手助けも要らない冷蔵庫ができるはずだ。しかし、電気料金を取られない冷蔵庫の話は聞いたことがない。可能なのは、外からエネルギーを供給して冷蔵庫内や室内から高温の外へ熱を出す冷蔵庫やエアコンだけだ。あなたが望むなら、ガスを燃やして庫内を冷やす冷蔵庫をつくることができる。家庭用冷蔵庫は、冷媒物質である気体を電気コンプレッサーで圧縮して液化し、その液体が気化するとき周囲から蒸発熱を奪う性質を利用して物体を冷やす。冷媒を循環させて、蔵内で気化した気体を蔵外に導いて熱を放熱板から放出させる。昔の冷蔵庫は放熱板が見えていたから分かりやすかった。今の冷蔵庫は外観を気にして、放熱板が見えないようにしてある。エアコンは、管でつながった放熱部を室外に置くから、この事情が分かりやすい。クーラーは地球を暖める暖房器で、電気代はそのエネルギーをまかなう。

トムソンの原理に反することができれば、熱を全部仕事に変えてその仕事をまた熱に戻すという過程を永久に繰り返す機械(第

2 種永久機関) をつくるのが可能だ。それが不可能であることをトムソンの原理は宣言している。水を熱して動力を得る蒸気機関は、燃料を燃やして得た熱エネルギーの全部をヒトに有用な仕事に変えることはできないのである。熱エネルギーの一部を必ず利用できずに放出せざるをえない。取り出した熱量 Q の何 % を仕事 W に利用できたか、その比率を熱効率と呼ぶ。熱力学第 2 法則は、熱効率が 100% になることがないという次の式に表現できる。

$$\text{熱効率についての熱力学第 2 法則} \quad \frac{W}{Q} < 1. \quad (5.6)$$

ヒトが現に使用している熱機関の効率はせいぜい 50% 程度である。残りは使いきれなかった熱として捨てることになる。わたしが自動車に乗れば、高いエネルギーの資源 (太陽の太古の生物への恵み) を消費するだけでなく、使えない熱を放出する。

ミクロに見る

われわれは、熱現象はなぜ不可逆かという問いに進まなければならぬ。前々節と前節で熱現象をミクロに見ることが有効であった。物質を構成要素からなる力学系としてとらえたら、熱力学第 2 法則のいわれを知ることができないだろうか。

力学の法則であるニュートンの運動方程式 (??) は、位置座標を時間で 2 度微分するようになっている。時間の符号を反転 ($t \rightarrow -t$) させても運動方程式は不変である ($-\frac{d}{dt} \frac{dx}{dt} = \frac{d^2x}{dt^2}$)。つまり原理的には、力学で時間を反転させた運動が可能であり、出来事をさかのぼる運動をさせることができる。ところが、熱運動はミクロに言えば構成要素の力学的運動であった。この力学系はなぜ可逆な変化をしないのか。

この問題について思考実験をしてみよう。仕切り板で2つの同じ広さの分室 A, B に分けることのできる箱を作る。3匹の小蠅を分室 A に入れて仕切り板をはずすと、蠅は箱全体を飛びまわるようになるだろう。しかし、しばらく待てば蠅が3匹とも元のように A の側に来ることがあるだろう。そのとき仕切り板をおろせば最初の状態に戻る。可逆な出来事が起きたと言える。小蠅の数を10匹に増やして同じことをすると、10匹の蠅が全部元の A の側に来ることが起きるか心配だが、大金が賭けられていたらあなたはその機会をじっと待つだろう。しかし、100匹の蠅を入れて同じことをしなさいと言われたら、あなたはあきらめる。蠅は動物で砂糖水を A の側に置けばそちらに集まるから、無目的で乱雑に飛びまわるものでなければ、純粋な物理現象を考えていることにならないと、あなたは言うだろうか。

それでは、蠅の代わりに酸素分子 O_2 を入れることにしよう。そのときも同じことである。1つの O_2 分子が A の側に来る確率は $1/2$ だ。分子の数を10個にすると、10個の分子全部が A の側に集中する確率は $(1/2)^{10} = 1/1024$ になる。さっきの蠅10匹の賭けもあなたが負けたのかもしれない。分子数が100個なら確率は $(1/2)^{100}$ 、およそ100万分の1だ。普通の人をあきらめる。もっともあなたが宝くじ愛好家ならまだ望みをもつかもれない。ところが、22.4ℓの箱に入る分子の数は約 6.0×10^{23} 個だ(22.4ℓの液体や固体中の原子や分子の数はさらにずっと多い)。それだけの分子が A の側に集中する確率は $(1/2)^{6 \times 10^{23}}$ 、ヒトの感覚では0である。宝くじ愛好家のあなたはまだ望みを持つだろうか。宝くじ100枚を仮に1秒で売れるとしよう。100万人もの販売員を雇って昼夜別なく売ると、1秒で1億枚売れるから、 6×10^{23} 枚全部売するのに $6 \times 10^{23-8}$ 秒およそ700億年かか

る。この宇宙の歴史よりも長い時間が必要だ。出来事に時間の要素を入れるために、買う人が何人要るか、印刷する紙がどれだけ要るかなど考えてみればとほうもないことには触れなかった。こんな宝くじは実現できないのだ。

これが熱力学第2法則のミクロな理解だ。物質の熱運動は構成要素の力学的な運動であるが、物質は確率的に最大の状態をとろうとし、変化はその方向に起きる。コーヒーに広がっていったミルクも同じ確率の問題と理解される。あなたがコーヒーの一部分に入れたミルクは、しだいにコーヒーの占めていたあらゆる場所に割り込んでいこうとする。そのようすは、2つの部屋に分けられた箱のどちら側に分子が来るかという上の話よりもさらに桁違いに複雑な組み合わせになるだろう。いったんコーヒーカップに広がったミルクが元の場所に集合する確率は0と言ってかまわない。熱現象で拡散したエネルギーが元のように特殊な集まり方をすることはなく、この変化は元に戻ることはない。こうして、すべての出来事は不可逆である。

エントロピー

力学の体系は自然科学のお手本であったから、熱力学を体系化した物理学者たちは力学にならって第1法則・第2法則という呼び名をつけた。熱力学第2法則を力学のように完成するには、数理的な取扱いができるようにすることが残っている。熱現象はある秩序だった状態から無秩序(乱雑)の方へ起きるのであるから、秩序-無秩序の指標である物理量を取り出さなければならぬ。熱力学がまだマクロな表現にあった段階で、理想気体の状態方程式を援用して、物理学者たちはまず熱力学的温度¹を定義し直し、エントロピーという物理量に到達した。一定温度 T の下

¹理想気体のところで出た絶対温度はこの熱力学的温度に等しい。

で可逆な経路を想定して、熱量が ΔQ 増加するとき、 $\Delta Q/T$ をエントロピーという量の増加であると考えよう。エントロピーを S と表わして、 $\Delta S = \Delta Q/T$ という関係式で定義するのである。熱力学第2法則は、「熱現象の変化はエントロピーの増大する方向に向かう、あるいは、関与するすべてのモノを含んだ閉じた系のエントロピーは増大する」と言い換えることができる。

エントロピーという物理量をマクロな定義式で理解するのは、隔靴搔痒のきらいがある。われわれはミクロな考察に踏み込んできたから、端的にミクロな表現を見よう。それに成功したのは L. ボルツマンである。物質を構成要素の集合として記述し、区別できるミクロな状態の数を数え上げていく。マクロに見れば温度や圧力などの定まった1つの状態と見えても、ミクロに見れば区別できる多数の状態があってそれらの状態のあいだを刻々と移り変わっているであろう。あるマクロな状態にあるとき、そのマクロな状態に属するすべてのミクロな状態の数 W を数え上げれば、エントロピー S は

$$\text{エントロピーとミクロな状態の数} \quad S = k \log W, \quad (5.7)$$

というのがボルツマンの発見である。ここで k はボルツマンの定数と呼ばれ、物理学で重要な普遍定数である。実は、先に温度を分子の運動エネルギーで表現する (5.4) 式にも出ていた。エントロピー S の定義の \log は自然対数で、ネイピア数 $e = 2.718\dots$ を底とする対数である ($\log W = \alpha$ とすると W は指数関数 e^α)。

先ほど考えた 1mol の気体分子が箱の片側 A にいるか2倍の体積の箱全体にいるかという問題をふたたび例にとろう。1個の分子が箱の A, B 部分のどちらにいるかは2通りである。片側に限られているのを1つの状態と数えれば、気体が箱全体を動きまわるときミクロに区別できる状態の数は2である。すべての分子が A

にいる状態数が1なのに対して、アボガドロ数 $N_A = 6.0 \times 10^{23}$ 個の分子が箱全体を動きまわっている状態の総数は $2^{6.0 \times 10^{23}}$ である。分子が箱全体を動きまわっているマクロな状態のエントロピーは、 $S = k \log 2^{N_A}$ で、分子がAの側にしかいない状態のエントロピー $S = k \log 1 = 0$ に比べて、エントロピーが $k \log 2^{N_A}$ ほど大きい。したがって、エントロピーの大きい前者が実現される。

系が複数の部分に分かれるときは、各々の部分のミクロな状態の数 W_1, W_2, \dots を数えればよい。系全体のエントロピーは、 $S = k \log(W_1 \times W_2) = k \log W_1 + k \log W_2$ のように、それぞれの部分のエントロピーの和で表わされる(対数 \log の演算規則によって保証される)。全系のエントロピーが増大する方向に変化が起きるのであるが、部分系でエントロピーが減少することは禁止されていない。このように定義されたエントロピーは、マクロに定義されたエントロピーに一致することが示せる。

ウィーンにあるボルツマンの墓標には $S = k \log W$ という式が刻まれている。科学者冥利につきることだろう。

自由エネルギー

エントロピーを物理量として表現できたから、さまざまの出来事ですれを実際に書き下して変化を考えることができる。ある系の変化がどの方向に向かうか、どこで平衡状態が実現されるかを見ると、エネルギーとエントロピーの両方を考えればよいのである。先にふれたように、可逆過程を想定して温度 T で熱量が ΔQ 増加するとき、エントロピーは $\Delta S = \Delta Q/T$ ほど増加する。この関係式から、熱量変化 ΔQ をエントロピーを用いて $\Delta Q = T\Delta S$ と書くことができる。そこで、物理系の変化を論じるのに、内部エネルギー U に熱の出入りに当たるこの項を加え

た自由エネルギーという物理量が導入される。内部エネルギーとエントロピーはミクロに数理的に表現することができるから、自由エネルギーを数理的に取り扱って状態変化や熱平衡を調べることができる。ヘルムホルツの自由エネルギーとギブスの自由エネルギーの2つがある。

$$\text{ヘルムホルツの自由エネルギー} \quad F = U - TS, \quad (5.8)$$

$$\text{ギブスの自由エネルギー} \quad G = U + pV - TS. \quad (5.9)$$

2つの式で、エントロピーが増大すれば自由エネルギーが小さくなる。系の変化は自由エネルギーが減少する方向に進み、自由エネルギーが極小になれば、その付近でどの方向にも変化しないことになる。そこが熱平衡状態である。これは、力学現象が運動エネルギーとポテンシャル・エネルギーの和である力学的エネルギーの小さい状態になろうとし、安定状態は力学的エネルギーが極小になることと対応する(安定な状態は、ポテンシャル・エネルギーが極小になるところで静止するか、その付近で振動している状態である)。第3章4節の変分原理について話したところと図??を思い出してほしい。どんぶりに入れたビー玉がどんぶりの底付近でする運動である。化学変化を扱うとき、図??をイメージして自由エネルギー F や G について同様に考え、変分原理を適用すれば平衡状態を求めることができるのである。ヘルムホルツの自由エネルギーの極小条件 $\delta F = 0$ は、温度が一定で体積変化のない閉じた系の平衡状態を与え、ギブスの自由エネルギーの極小条件 $\delta G = 0$ は、温度と圧力が一定だが体積変化がある系の平衡状態を与える。

開かれた系は秩序ある構造をつくる

熱力学第2法則すなわちエントロピー増大の法則は、われわれの宇宙全体が無秩序に向かうことを宣告する。それで、書物の中でしばしば、宇宙つまり世界が乱雑へと進んでいるという悲観的な調子の強い文に出会う。しかし、モノとゴトの世界は価値中立的である。mortal という異名をもつヒトがそのことに感傷的になる必要はない。世界の無常と人事の無情を誰よりもかみしめた理性の人々の中に楽天主義を意志した人がいた。

1つのタンパク質はバラバラのアミノ酸ではなくてアミノ酸の特別な配列によってつくられ、色づけをして表現されたりするあの整然とした2重らせんのDNAは、塩基の特定の並び方によって生命の維持と継承を図る。それらは、ある基本的諸条件の下で自由エネルギーが極小になる範囲をもち、そこで準安定的な活動をすることができる。それが許容される有限な時間の中で活動する無常で無情なモノの在り方である。熱力学第2法則の理の下で存続するそれらに依拠して、ヒトは存続しモノゴトを考えることができる。モノゴトに意味を付与するのはヒトである。そのささやかな意味を大切に生きることが、ヒトをモノに終わらせない唯一の道だろう。

現代の宇宙論は、感嘆するほど詳しく、ビッグバン以後の長大な歴史を物語る。それによれば、天の川銀河で、周辺部のほど近く多種の元素を含んだ渦流が太陽系を形作ったことや、煮えたぎっていた惑星の一つが高分子の形成を許容する程度まで冷えた物理的状态に落ち着いたことなど、ヒトにとってかけがえのない出来事すべては、宇宙のエントロピーが増大する中で起きたのだ。この秩序をもつ構造の創生は、その部分に注目すればエントロピーの減少である。その出来事は宇宙の一角、太陽系の局所で

生じた。その局所は閉じた系ではない。地球は外部をもつ開かれた系である。外部との交渉は不可逆だろう、しかし、その開かれた系は、熱とエネルギーの出入りによってエントロピーを減少させることができたのだ。こうして秩序ある構造がつくられる。

あなたが関心を抱かざるをえない環境問題はこの問題だ。開いた系という代わりに環境という言葉を使えば、生き物の生態系は地表付近の外部と内部を環境として、エントロピーを減少させて生き物という構造体をつくり出す。個体は生態系を環境としてもち、個体の中で細胞は器官の集合したシステムを環境として活動を行なう。秩序ある活動はある許容範囲の物理的環境の下で試みられる。環境がその許容範囲を越えればその活動は成り立たない。

ヒトはときどき忘れてしまうけれども生き物の1つにすぎない。生き物は食物連鎖の連環をなして生存を許されている。一言で言えば、植物の葉緑素による光合成で生きている。その光合成反応は、地球の外部にある太陽からそそぐ光のエネルギーによって成就される。ところで、すべての物質は非常に幅広い波長域の電磁波を放射する(第7章で見よう)。真冬の晴れた夜が明けた朝あなたは寒さにふるえるだろう。それは地表面から電磁波となって熱が逃げていくからだ。熱が地球の外へ逃げて行く、それこそがエントロピーを地球外に放出して地表付近のエントロピーを減少させるのだ。ヒトがこの開いた系の物理的環境を破壊すれば、活動条件を悪化させることになる。環境問題とはそういう問題である。