

第5章 熱と熱力学の法則

沸騰したやかんを持つとき熱いと感じます。このときやかんが熱を持っていると言いますね。また、氷を口に含むと冷たいと感じます。これが私たちの感覚としての温度です。それでは温度とはいったい、ミクロに見てどのようなものなのでしょうか？あなたは温度のイメージがイメージがわきますか？この章では、温度とは何か、科学において熱とは何かについて学んで行きましょう。

熱力学とは、熱を力学的エネルギーに変換することを研究する学問です。車は、燃焼などによる熱をピストンの運動に変えて、推進力となっています。また、我々の電力もまた、発電所のタービンにより、原子力や石油の燃焼によるエネルギーを力学的エネルギーに変換し、それを電力エネルギーに変えています。そのため、我々の利用するエネルギーのほとんどはこの熱力学に関係しています。

また、忘れてならないのは、より根本的な理解です。熱力学は私たちの生活におけるエネルギーの保存則を表しています。しかも、日常現象のほとんどの現象が、不可逆である原因にもなっているのです。これはどうしてでしょうか？これからこの熱力学を学んでみましょう。



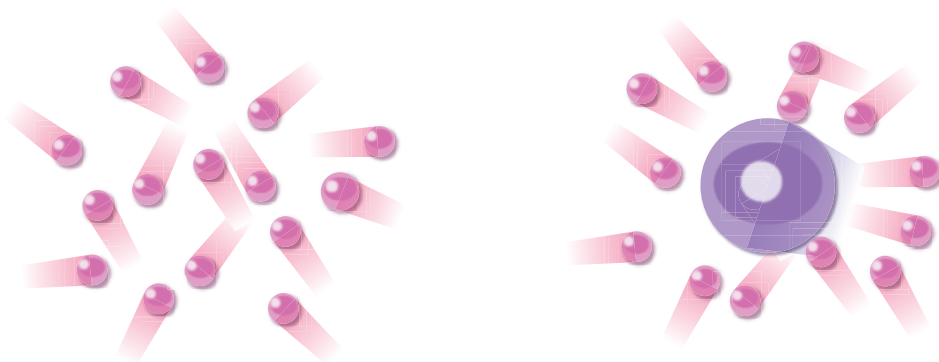
分子レベルでみた温度とは？

図は気体の状態の分子を表しています。空気では酸素や窒素といった2原子分子が主ですがここでは簡略化して単原子分子のように書いています。分子は飛び回っているですね。ここに100倍重い分子を入れてみましょう。暴れ回っている幼稚園児の中にお相撲さんが入っている感じです。すると、重い分子は動きにくいのですが、遅いので他の分子から衝突が多くまり、だいたい平均して他の分子の $1/10$ の速さで動きまわります。つまり、一回に押される力による加速は、ニュートンの法則より $1/100$ ですが、10倍くらい衝突がはげしくなり、結果的に $1/10$ くらいの平均の速さになります。運動エネルギーは質量×速度の二乗÷2なので、100倍大きな分子も、他の分子の平均運動エネルギーは変わりません。同様に、固体があるときでも、空気中の気体が衝突しますが、衝突回数のおかげで固体中の原子の運動エネルギーは同じものになります。つまり、お互いに乱雑に運動している状態では平均の運動エネルギーが等しいことになります。このような状態が温度が等しい状態です。それでは、分子の運動エネルギーがゼロとなる点はいつだろうか？これが -273°C です。分子の運動エネルギーが大きくなるほど温度が上がることになります。

私たちの知っている温度とは、温度計やさわったときの感じ方を頼りにしていますので、運動エネルギーと関係していると言われてもなかなかよくわかりませんね。それでは、やけどを説明してみよう。まず、温度の高い物質では分子が非常に激しく運動しています。これにさわると、指の表面の分子を振動させ、これを体内で電気信号に変えて熱いと感じるわけです。また、温度がさらに高い場合、振動により皮膚の組成を変えるだけのエネルギーを与えてしまいます。これがやけどというわけです。皮膚の振動と温度の関係がイメージできたでしょうか？

このように、絶対温度と分子の平均運動エネルギーには次の関係があります。

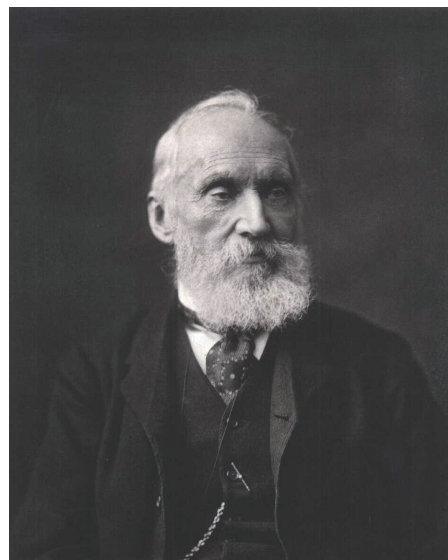
絶対温度と分子一つ一つの平均運動エネルギーは比例し、その比例係数は物質によらない。



乱雑な衝突により、分子の質量にかかわらず平均の運動エネルギーが等しくなる。 平均運動エネルギーと絶対温度は比例する

ウィリアム トムソン（ケルビン卿）(1824-1907)

トムソンは、通常ケルビン卿と呼ばれ、ビクトリア王朝時代の輝ける科学者でした。彼は、北アイルランドに位置するフェルフェストに生まれます。彼の父親はベルフェストの大学の教授であり、10歳まで主に家で徹底的な教育を受けます。10歳のときに彼の父親がグラスゴウの大学に移ったのを機に、彼はその大学に入ります。彼は、数学や論理学などにおいて常にトップの成績で、16歳のときに初めて論文を書きます。その後ケンブリッジ大学に移り理論物理学を卒業論文とします。また多歳で、ボート部にいましたし、ケンブリッジ大学の音楽協会の設立にも関与しました。パリにしばらく滞在したあと、グラスゴウの自然哲学の教授となり53年間その地位にとどまりました。

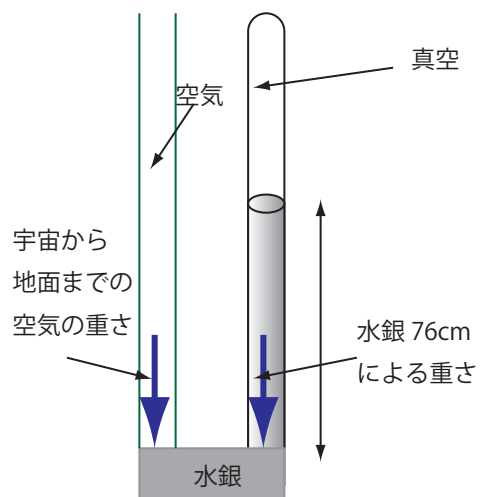


彼は生涯に660もの論文を書きました。彼の代表的な業績は、熱力学における第二法則や絶対温度の導入だけではありません。流体力学や電磁気学、力学などでも大きな成果をあげました。

彼は、エネルギーの保存を大変尊重していた反面、ダーウィンの進化論を嫌っていました。確率や突然変異などが、自然界の最も崇高な生命にかかわるというのが信じられなかったのです。彼は、太陽が化学反応で燃焼を続けているとして、エネルギー保存則より太陽の寿命を1000万年くらいと見積もります。これはダーウィンの進化の始まりとする年齢に比べて非常に小さいことから進化論は間違いであると結論づけます。エネルギー保存則は決して破れることがないので、この進化論への反論はダーウィンの進化論を覆す論拠として50年以上にもわたって使われてきました。もちろんその後、核エネルギーの発見と共にこの論拠は崩れました。結果を知っている私たちからみるとなんか当たり前のようですが、現在でも似たような現象がどこかに潜んでいるのかもしれません。

気圧と圧力

圧力は、1平方メートルあたりの面積に加えられる力のことです。位置平方メートルあたりに1Nの力がかったときの圧力を1 **パスカル (Pa)** と言います。地上での空気の場合、気圧または大気圧と言います。私たちは気圧を感じることはありません。しかし、空気の中の窒素や酸素、二酸化炭素などの分子は、目に見えないながらも大気中に存在しています。いったいどれくらい上空まで空気があるのでしょうか？圧力が小さくなると、空気の密度まで小さくなります。そのため上空で低温になり圧力が小さくなると空気の密度は小さくなります。筋雲は上空約10kmのところにあります。20kmの上空に行きますと、それ以上には1割くらいの空気しかないようになります。地球の半径が6400kmですから大気層は地球に比べると非常に小さいですね。それでも我々にとっては20kmは大きな数です。仮に上空20kmまで高いペットボトルを用意します。このペットボトルの底面にかかる圧力はこの上空20kmまでの空気の重さによるものです。そのため、空気自体は軽くても私たちは私たちの上空の空気にかかる重力を圧力として受けているわけです。このようにして受ける力を見積もってみましょう。地上での空気の密度はおよそ1立方メートルあたり1kgです。しかし20km上空まで行くとほとんど空気がありません。そこで平均して密度は1立方メートルあたり0.5kgとしてみましょう。地上底面積1平方メートルで高さ20kmでは体積は20000立方メートルです。この中に空気は10000kgです。これによる重力は1kgで10Nであったことを思い出すと100000Nです。これが1平方メートルの部分に力としてかかっているのだから圧力（単位面積あたりの力）は100kPaとなります。実際の大気圧は101.3kPaですからこの見積もりはほぼ正しかったのです。大気の平均的な圧力を**気圧**と言い、これを単位にすることがあります。たとえば2気圧では大気圧の2倍です。空気の重さもたいしたもの。10000kgというと、水で言うと10mの高さに相当します。水深が10m深くなると1気圧宇宙空間から地上までの空気の重さと水銀の重さの釣り合い



また、天気予報では100Paを**ヘクトパスカル**と呼び、1気圧が1013ヘクトパスカルとなる単位が使われています。それではなぜ通常聞き慣れないヘクト（100を表す）などという言い方が使われているのでしょうか？これには多少ややこしい事情があります。気象研究の世界ではかつて、国際単位系ではないミリバールという単位系が使われていました。しかし、科学者全体として、パスカルという国際単位系にそろえるようにという要請があり、そこで今まで使っていたミリバールがヘクトパスカルと同じ大きさであることから、ヘクトパスカルが使われるようになったのです。こうすると、気象学者は今まで1000ミリバールをただ1000ヘクトパスカルと言い直すだけで、一応国際単位を使うことになります。このように、科学者全体で単位をそろえるのも苦労したのです。

よく使う圧力の単位 mmHg

大気圧を測る器具を**バロメータ**と呼びます。体脂肪率は健康のバロメータなどのように、今では大気圧を測るというより、「測る」ことの意味に使われますね。この大気圧を測るのに古来水銀 (Hg) が使われてきました。水銀中に真空のガラス管を入れますと、760mm 上昇します。この原理は図のように同じ水面では同じ圧力になります。外側の水面の圧力は**大気圧**で、これが内側の同じ高さの圧力と同じでなければなりません。このためには、同じ圧力になるだけ水銀が上昇しなければなりません。水ですと 10 m あがってしまっていて測るには大変ですが、比重が大きい水銀ですと 76cm でするので測るのに便利です。このため大気圧を 760mmHg として **mmHg** という単位が使われています。健康診断のときの**血圧**の単位がこれです。通常使う血圧などは大気圧からどれだけ増加したかを計っています。血圧 100mmHg などというのがそれです。これは、気圧はどの部分にもかかるので日頃は気にしなくてもいいためです。このように大気圧からのずれの圧力を**ゲージ圧**といい、それに対して気圧まで含めたものを**絶対圧**と言います。この本で出てくる圧力はこの絶対圧を言います。血圧は大気圧そのものは感じないため、ゲージ圧を測定しています。

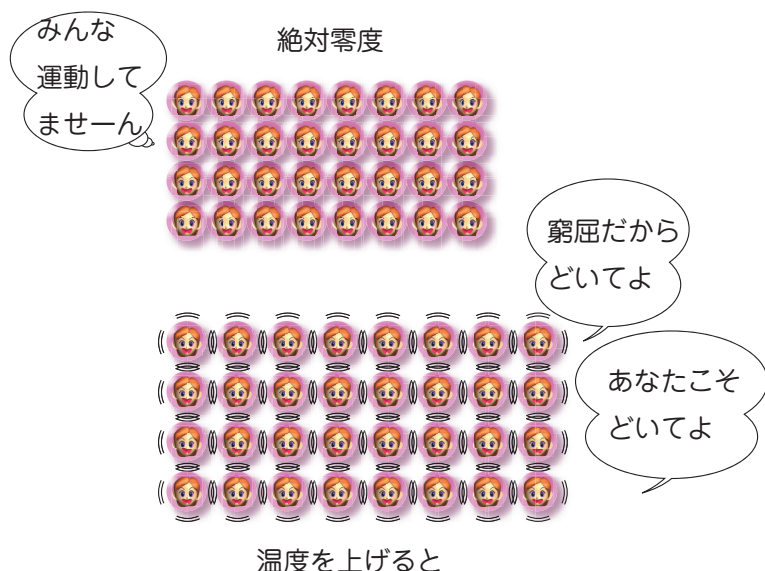


家庭用血圧計
ゲージ圧を mmHg の単位で表示する

熱膨張はどうして起こる？

ほとんどの物体は温度が高いほど体積が大きくなります。このように熱によって膨張し、密度（単位体積あたりの質量）が小さくなることを**熱膨張**と言います。この熱膨張はどうしておこるのでしょうか？ 固体の場合を考えてみましょう。

満員電車の中で暴れている人がいたら、距離を置きたくなるでしょう。物質中でも同じことが起きます。物質中の分子は、温度が高くなると運動エネルギーが大きくなり、暴れ回ります。そのため、お互いの間隔を大きくしようとし、全体としては膨張することになります。多くの物体では、温度が上昇すると体積が大きくなり、単位体積あたりの物質の質量、すなわち密度は小さくなります。気体のほうが、液体や固体よりも自由に動くことができますね。。また、液体の方が固体より動けます。そのため、**同じ圧力の元では、熱膨張の度合いは一般に、気体 > 液体 > 固体の順となります。**



気体では圧力一定で絶対温度と体積が比例するのはなぜ？

風船などを熱くしていくと膨張しますね。絶対温度で見たように圧力が一定では絶対温度と体積は比例します。これはどうしてでしょうか？

体積が一定で、分子の平均速度が2倍だとどのようなことが起こるでしょうか？まず壁に衝突するときの力も見てみましょう。分子の平均速度が2倍なら一回の衝突で壁に与える力は2倍になりますね。しかも1秒間に衝突する分子は2倍の距離を飛べるわけですから単位時間あたりに衝突する分子の数も2倍になります。そのため1秒間に加えられる力は4倍になります。つまり圧力は4倍になりますね。運動エネルギーは速さの2乗に比例しましたので、平均の速さが2倍では絶対温度は4倍です。したがって、体積一定では、絶対温度と体積は比例します。

また、同じ速さで質量が2倍の分子の場合にはどうなるのでしょうか、運動エネルギーは質量に比例しますので全体で絶対温度が2倍ですね。また、一回に加

等得る力は2倍で回数は同じです。よって圧力は2倍となり、やはり絶対温度と圧力とは比例します。

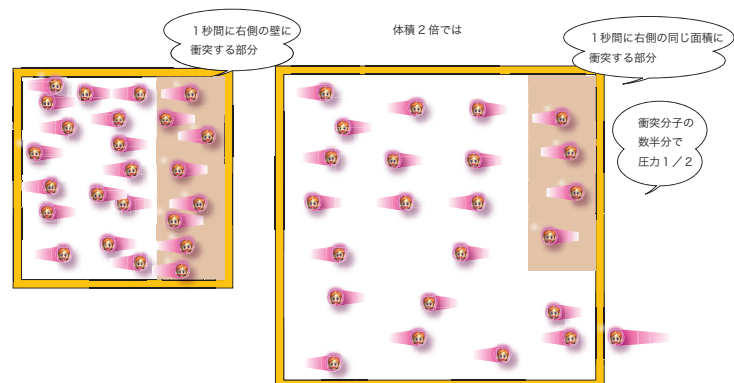
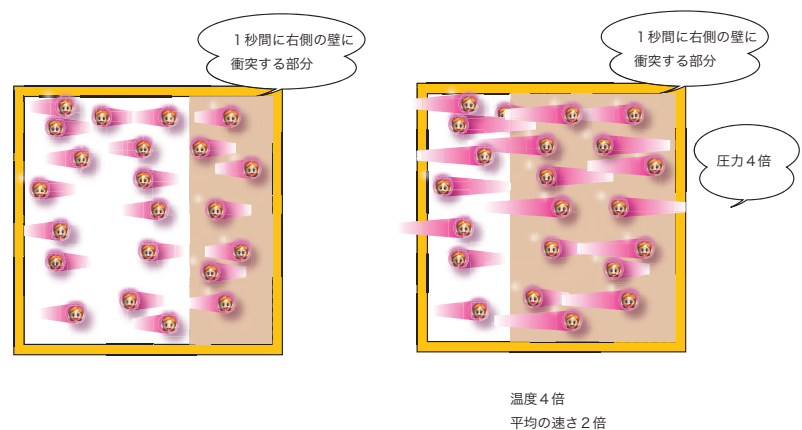
それでは今度は、絶対温度はそのまま、体積を2倍にしてみます。すると、密度が半分になるので、1秒間に壁に衝突する粒子の数が半分になり、そのために圧力が半分となります。つまり、同じ絶対温度では体積と圧力とは反比例するわけです。ただし通常分子間には分子

間引力が働きます。そのために低温では液化しますね。したがって、先に述べた性質はこうした分子間力の影響が無視できるくらいの運動エネルギーのときに成り立つということも気をつけましょう。こうしたことを無視できる気体を**理想気体**と言います。逆に一般に、分子間力が無視できない分子では理想気体からのずれが大きくなります。

2つの性質をまとめると

理想気体では圧力と体積の積は絶対温度に比例し、その係数は分子の数だけにより、分子の種類にはよらない。

となります。これを**理想気体の状態方程式**と言います。今の関係は、結局分子の質量によりませんので、同じ数の分子ならどの分子でも同じ関係が成り立つことがわかりますね。



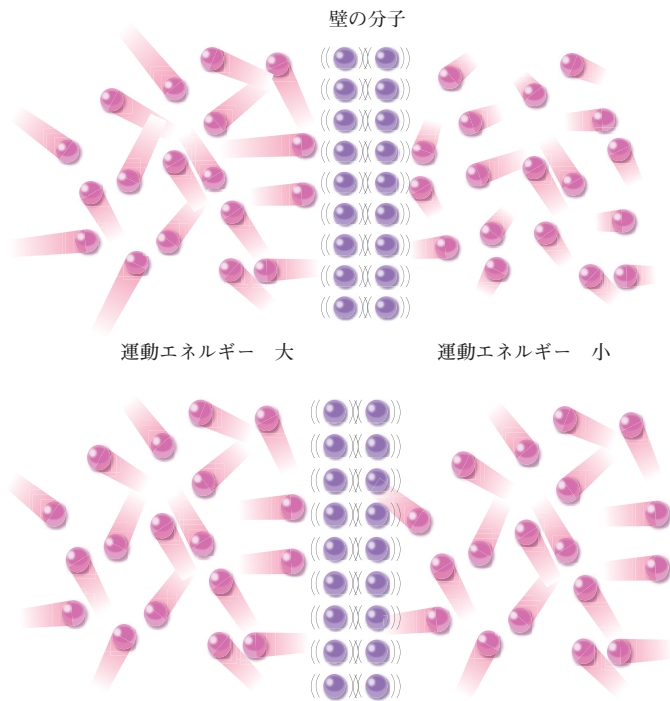
非常に大きな数と熱

図のように熱が移動するという図を書くと、分子は衝突をするわけなので、たまたま平均エネルギーの低い方から高い方にエネルギーが移動する場合も皆無ではないと思うかもしれませんが、ここで注意して欲しいのは、分子の数が十の23乗個くらいあることです。つまりゼロが23個もつくという数えられないくらい多いということです。

非常に大きな数では何がおこるかについてイメージしてみましょう。たとえば、コインを4つ用意します。補おり投げると、それぞれ表と裏が出る確率が $1/2$ であることを知っています。しかし、投げてみますと、

必ずしも表と裏が2つずつ出るとは限りませんね。表ばかりのこともあるでしょう。それでは、コインが10個ではどうでしょうか？およそ1000回なげれば1回くらい全部が表になります。それでは100個ではどうでしょう。

答えは1267650600228229401496703205376回に一回です。それではアボガドロ数くらいあったらどうでしょう？100個でもこの通りですからそうしたことはほとんど望めませんね。こうしたことは熱でも同じです。熱が温度の低い方から高い方に移動する確率はほとんどないのはこのように、非常に大きな数の分子があるためです。



熱平衡状態とは？

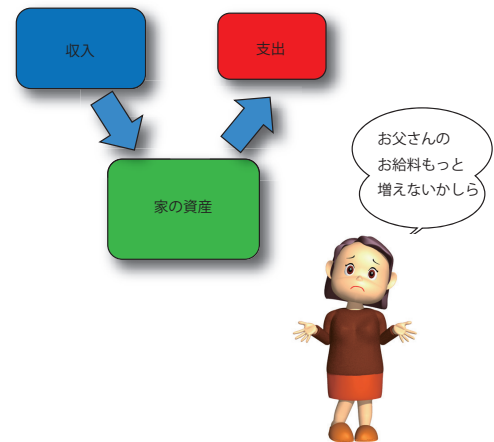
2つのものを熱的接触させたとき、次第に同じ温度になる。最終的に同じ温度になった状態を**熱平衡状態**と言います。先に見たように、熱的に接触させた系は、熱の伝わりによって最終的に熱平衡状態になります。

熱力学の第一法則

熱力学の第一法則は、ミクロな意味での力学的なエネルギーの保存則をマクロつまり全体的に表現したものです。すなわち、

系に熱のエネルギーが与えられると、それはかならず他の形のエネルギーの増加分の和に等しい。

というものです。他の形というのはどのようなものでしょうか？外から熱が加えられて、たとえばピストンなどで外に対して仕事をしたとしましょう。この分のエネルギーは内部からは無くなります。残ったエネルギーは、系の分子の回転や運動などのエネルギーになります。これを**内部エネルギー**と言います。



もう少し自分のこととして考えるとわかりやすくなります。家庭では働いたり奨学金をもらったりして、何らかの収入がありますね。それに対して、買い物などによる支出があります。その差が家の資産の増加になります。つまり

家の資産の増加 = 収入 - 支出

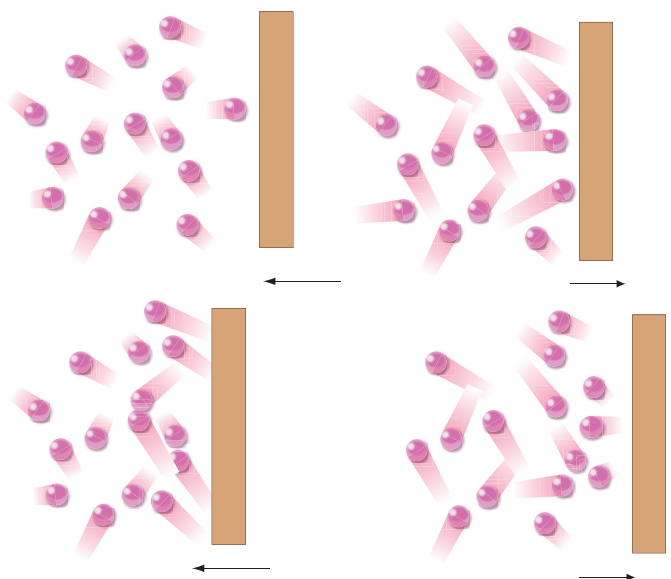
ということです。

エネルギーに戻りましょう。内部エネルギーの増加は外部からの収入に当たる熱から、支出にあたる外部への仕事をひいたものになります。つまり、

内部エネルギーの増加 = 外部からの熱 - 外部にした仕事

となります。

図のように分子が壁を外に押し出すると、跳ね返ったあとの分子の速度はゆっくりになります。これは、ちょうど野球でバントをするとき、バットを引きながら打つと、ボールの勢いを殺すことができるのと同じです。運動エネルギーと絶対温度は比例するので、これは、外に仕事をすると、内部エネルギーが減少し、温度が下がることになります。また逆に壁が向かってきて、衝突すると衝突後の速さは速くなります。これはテニスなどでラケットを思いっきり振ると遠くまで飛んで行ってしまうのと同じですね。このため、外部から仕事をされると、運動エネルギーは増加し、温度は上がることになります。



抽象的な解釈だけでは解った気になりませんので、このようなイメージを大切にしましょう。

壁を分子に押しつけると衝突後の分子の平均速度が大きくなり、温度が上がる。右図はその逆

熱力学の第一法則の本当の意味は？

熱力学の第一法則は、熱力学を利用する熱機関に関係するだけの概念と思いがちです。しかし、これにはもっと大きな意味があります。まず、エネルギーというのはどのようなものがあつたかを思い出してみましょう。

まず、物体を投げたときのように物体の運動によるエネルギー、運動エネルギーがあります。また、ダムに水を蓄えるとか、携帯電話の電池を充電するなどその後に仕事に変えられる、位置エネルギー（ポテンシャルエネルギー）がありますね。また、燃焼など化学変化のための化学的エネルギーもあります。これはポテンシャルエネルギーの一種です。音はこれに含まれますが、波のエネルギーとしては、地震や津波のように大きなエネルギーを持ったものもありますね。また、忘れてならないのは、光のエネルギーです。私たちのエネルギーは、本をただせばこの太陽のエネルギーを利用しています。化石燃料も元は植物で、これは太陽のエネルギーによって出来たものです。そして、原子力エネルギーもあります。質量とエネルギーの等価性により、質量に匹敵するエネルギーは膨大なものであることを思い出しましょう。これは原子力発電などで用いられています。このエネルギーという概念は、仕事への換算を元に何百年にわたって理解を深められてきたものです。そして、熱力学の法則は、そのエネルギーは熱エネルギーというものを加えるといつでも保存するということを表しているのです。

エネルギーは形を変えていく

たとえば自動車では、ガソリンの化学的エネルギーを燃焼により、熱エネルギーに変えます。それを、車の移動の運動エネルギーに変えていくのです。また、エネルギーの一部はバッテリーの充電に使われ、電気的エネルギーとしてライトなどによる光のエネルギーに変換されます。それらのエネルギーは最終的には光の吸収や摩擦などにより熱エネルギーに変わってしまいます。また、振り返ってみると、ガソリンも化石燃料の一部ですから、植物が化石かしたものです。植物は太陽の光のエネルギーによって増殖しました。太陽の光のエネルギーは、14章で詳しくみるように、質量のエネルギーによって作られます。このように、エネルギーは形を変えていきます。

熱は特殊なエネルギー？

数あるエネルギーの中で熱は特別扱いされます。それはなぜでしょうか？言ってみればこれがこの章の主題です。たとえば、本を机の上を滑らせてみます。手から力を加えられ、エネルギーを与えられた本は滑り出しますが、摩擦力のために止まります。このとき本の運動のエネルギーは、分子の微少な運動による熱に変わったわけです。ボールを床に落としますと跳ね返ってそのうち止まります。これは、音のエネルギーに変わったりしますが、結局は分子レベルでの運動エネルギーに変わってしまい、熱となります。また、本を押している体内でも、ブドウ糖などを化学反応させてその熱を使い、筋肉を動かしたり体内を暖めたりしていますね。しかし、結局そのほとんどが外部に出て行くとき熱となっていくます。

このように、熱力学の第一法則は、このように熱を加えてみるとエネルギーは保存するということを言っているのです。つまりエネルギー保存則を日常での現象に当てはめると熱力学の第一法則となりますね。

熱力学の第2法則とは？

熱力学の第2法則にはいろいろな言い方が 있습니다。なかでも一番シンプルなのは

熱は温度の低いものから高いものに決して伝わらない

というものです。たとえば、冷蔵庫から冷たいミルクをコップにつぐと外気に触れて次第に暖まってきますね。ミルクが外部に熱を放射し、より温度が下がるということはありません。

エネルギーには量だけでなく質がある

この熱力学の第2法則は、分子レベルでも見たらどういったことに起因しているのでしょうか？科学とはこうした好奇心と基本を突き詰めることから生まれますので今回少しじっくり考えてみましょう。

たとえばコインを１０個机の上に並べてみます。左側５つはすべて表向きにして、もう５つは裏向きにして左側におきます。これは整った状態です。次にこのコインを投げてしまうと、落ちたとき表と裏が乱雑に混じった状態になります。これも机の上に上にある限り同じエネルギーですが、投げるだけでは何回投げてもすべて最初の状態に戻すことは難しいでしょう。それでも１０個の濃いんなら偶然そうなる確率はゼロではありません。しかし、分子くらいの数のコイン、たとえば１０００００００００００００００００００００００００個投げることを想像してみてください。こうなるとすべて表になることなど宇宙の年齢くらい時間をかけても望み薄となります。

また、コップの水の中に赤いインクを入れると次第にインクの分子は水の中に一様に混ざっていきます。インクを落としたときのような状態に戻るはありませんね。どちらもエネルギーとしては同じですが、整った状態が乱雑な状態であるかの違いがあります。

また別の例として、江戸時代の小判を考えてみます。江戸時代初期の頃には、金が大量に産出されていましたが、中盤になると金がほぼ枯渇し、経済の発達に伴う貨幣の流通量が減ってきました。そのため、小判に含まれる金の含有量を減らして、多くの金貨を作る必要がでてきました。それでは金の含有量の多い金貨と少ない金貨では、どちらの価値が大きいのでしょうか？これは一概に言いにくいものですね。公で通用する価値としては1両小判の値打ちはどちらも同じです。しかし、金の含有量が少ない金貨から多い金貨に作り替えるとなると、より多くの金貨と労力が必要です。そのため、同じ価値でもいざ交換しようとするときに変換にあるレートが必要になります。

このように、一般に整った状態と乱雑な状態があります。分子でもでも同様です。温度が異なる物体を接触させると、それらは乱雑に平均的な値になり、もう一度温度が高い部分と低い部分に戻りません。つまり、熱力学の第2法則は、非常に分子数が大きな現実の世界では、絶えず一番乱雑な状態になるということの一つの現れになります。このように、熱力学の第2法則というのは、覆水盆に返らずという法則なのです。

2つの温度の異なる気体を一つにしても、内部のエネルギーは変わりません。しかし、また最初の状態に戻せないということで質が落ちていることになります。このようにエネルギーには量だけでなく質があるのです。

熱による仕事

故障した車を 10 人くらいで押したら車は動きます。みんな一斉に押したら車を動かすという仕事が簡単にできますが、みんなバラバラで押さない人がいたりすると、車を動かすににくくなりますね。

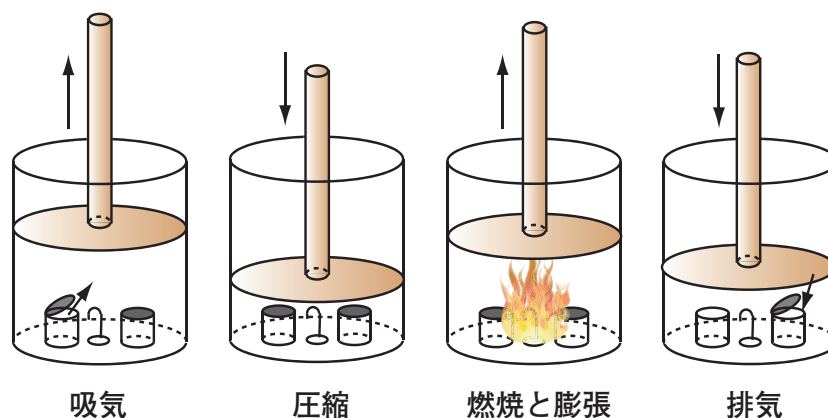
熱により運動している分子が、ピストンの壁を押して膨張しようとする場合を考えてみましょう。分子はバラバラな方向に飛び回っているので、分子全部が壁をしっかりと押した状態とはなりません。分子がすべてピストンの壁の方向に飛んでいれば、壁を動かす力は強いのですが、そうはなっていません。そのため、熱によるエネルギーというのは、仕事に変換するときに効率が落ちるのです。

熱機関

熱エネルギーを仕事として取り出すものを**熱機関**と言います。熱機関としては、たとえば、車のエンジンや発電所や飛行機のタービンなどがあります。ここでは実際のガソリンエンジンで具体的にみてみましょう。

エンジンではまず空気を外部から取り込みます。次にガソリンと空気の混合気体を圧縮し高圧、高温にした状態で、爆発させます。このとき熱エネルギーが発生し、ピストンを押しだしますそして、シリンダー内部の体積を大きくし、残った空気を排気します。

このように実際のエンジンでは吸気や排気があるため複雑なので、エンジンを少し単純に考えてみます。まず、排気と吸気を熱の出入りで代用します。また、ガソリンの爆発を外からの熱の吸収として考えてしまいましょう。このとき熱源が必要です。熱機関ではこの熱源から熱を吸収するものとします。つぎにこの熱は、熱力学の第一法則より、ピストンを押すなどの仕事と内部のエネルギーの和になります。そして残った余分の内部エネルギーを外に熱として排出します。



典型的なエンジン 吸気して圧縮した後燃焼による爆発で膨張し排気する。これを繰り返す。

熱機関での理想的な熱効率

1824年にフランスの技術者カルノーは、排気する熱をゼロにするのは不可能であることを示しました。また、その加えられた熱に対する、外にした仕事の比の上限は次のように与えられます。外部にした仕事÷加えた熱を**熱効率**と言います。つまり、外から与えた熱エネルギーのうち、使えるエネルギーのレートのことです。熱エネルギーとは、燃焼のエネルギーと言ってもいいでしょう。

カルノーの結果は、爆発時の絶対温度と排気時の温度で与えられます。

理想的な熱効率 = (爆発時の絶対温度 - 排気時の絶対温度) ÷ 爆発時の絶対温度です。

たとえば、爆発時の温度 600K で排気は 300K とすると、

$$\text{理想的な熱効率} = (600 - 300) \div 300 = 0.5$$

となり、約半分が利用可能となります。ただこれは、現実にはあり得ないような非常に理想的な熱機関の場合の値で実際のガソリンエンジンではさらに悪くなり、効率は 28 パーセント程度となります。

それでは、熱効率を上げるにはどうしたらよいのでしょうか？カルノーの熱効率から熱効率を上げるには爆発時の温度と排気の温度の差を大きくすればよいので、燃焼時の温度を高くすればいいのですが、ガソリンの燃焼温度は決まっているためそんなに高温にはできません。これを改良したのがディーゼルエンジンです。ディーゼルエンジンでは、圧縮された後からガソリンを吹き込んで高温で燃焼させ、ガソリンエンジンよりも効率を改善できます。このように効率を上げると二酸化炭素の排出量を減少させ、地球温暖化抑制に寄与しますが、高温高圧では有毒な窒素酸化物などが作られやすくなります。

また効率を上げるには、排気の温度を下げればよいことが考えられますが、気温以下に温度を下げるにはクーラーなどが必要になり、全体のエネルギー効率は悪くなります。

サディ カルノー (1796-1832)

フランスの軍事的指導者の息子として生まれ、16歳のときエコール・ポリテクニークに入学、熱の研究に興味を持ちますが卒業後軍隊に入ります。1815年にナポレオンが負けた後、軍隊を後にします。

カルノーの主な業績は最も理想的な熱機関を見つけ、その熱効率には限界があることを示したことです。それにより、すべての熱を仕事に変えるような熱機関は存在しないが明らかになります。また、カルノーの熱機関自身は温度を一定にして体積を変化させるという、

高速でピストンを動かす熱機関では現実ではあり得ない変化を含んでいます。このため、この熱機関には実用的な価値はないが、その効率の上限を示したことに価値があるのです。

この熱に関するは 25 歳のときに発表されたが、反響は極めて少ないものでした。それは、その頃は、現実的に効率の良い蒸気機関の発展が求められていたため、理想的な場合は、現実とはほど遠かったからです。

カルノーは、1832年、わずか36歳のときに、コレラの流行により死亡しました。そしてこのカルノーの研究の価値は彼の死後、クラウジウスやケルビンによって明らかにされました。



体内のエンジン 筋肉

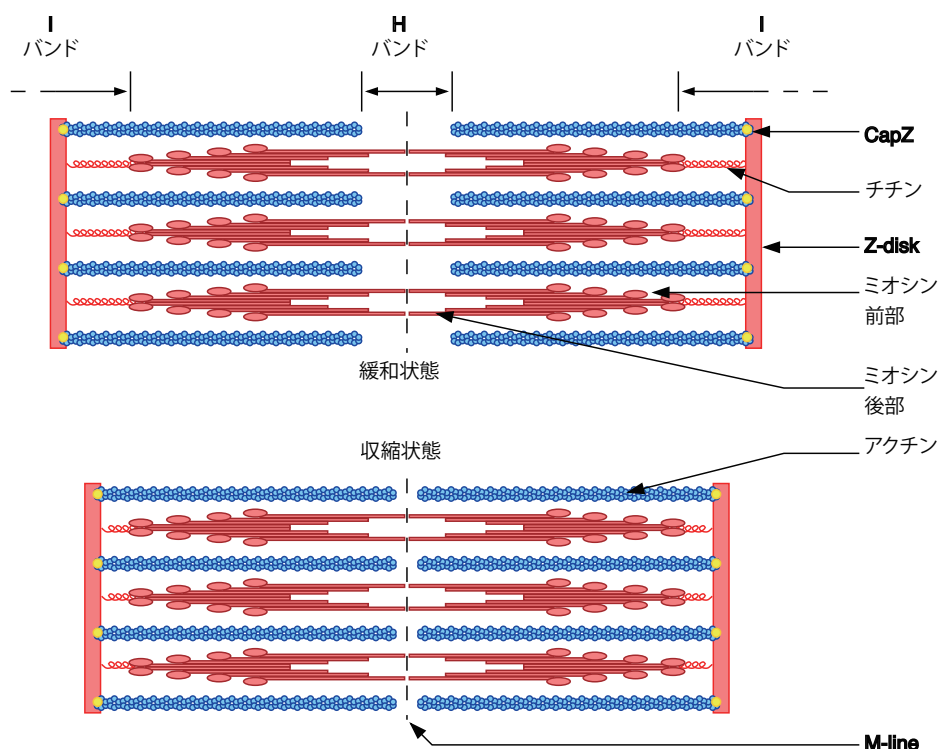
燃焼などの化学的エネルギーを仕事に変えるのは、通常のエンジンではありません。動物の体内では摂取した食料により運動します。このため動物の体も熱機関であると言っていいでしょう。特に運動をつかさどる組織が筋肉です。

筋肉の細胞は約2マイクロメートルから4マイクロ程度の大きさです。図のように、筋肉細胞はアクチンとミオシンという2つのフィラメントから構成されています。ミオシンでは、ATPと呼ばれる物質が加水分解され、そのときの化学的エネルギーにより収縮します。この作用については後の章で詳しく説明します。

あまり使われないミオシンは、硬くなっていきます。そして急激な運動や過度な運動をするとこのミオシン繊維が破損します。体内ではこの破損したミオシンを分解し、また合成していきますが、分解するときに放出される化学物質が、筋肉痛への刺激を引き起こすのです。このように筋肉痛とは、破断したミオシンフィラメントの修復の過程で起こるのです。新たに作られた筋肉は、正常に作動します。このため、しばらく運動していない状態から、あまり筋肉痛を起こさないで正常な筋肉を作るには、数日間かけて少しずつ運動をして、筋肉を作り替える必要があります。

体のなかの仕事も、熱力学の法則に従っています。ATPの発する化学的エネルギーのうち約20パーセントが筋肉の収縮に使われ、残りは熱となります。

筋肉の細胞はほとんどの動物に共通です。そのため、筋肉によって引く力はその断面積に比例します。ゾウなどの足の筋肉も私たちの筋肉も同じだとはには信じられませんね。



筋肉は化学的エネルギーで仕事をする。そのため熱機関よりも効率がよい。

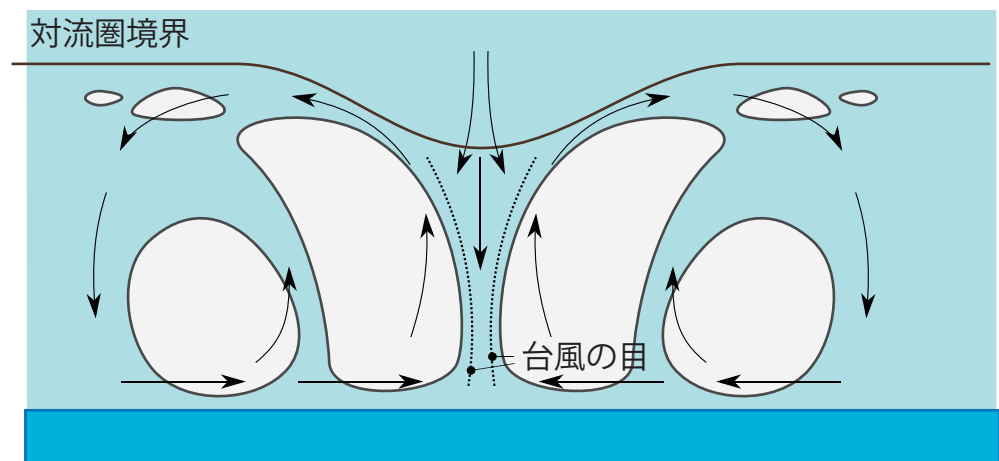
自然現象の巨大な熱機関 台風

日本に住み私たちにとって、台風は身近な自然現象です。またその驚異的な破壊力も良く知っていますね。台風は、海水の熱を暴風という空気の運動エネルギーに変えています。このため、台風は自然現象が起こす巨大な熱機関です。

蒸発するときに、外部から熱を奪うことを見ました。これを潜熱と言います。台風のエネルギー源は、海水から蒸発した空気中の水分が、水に戻るときに発生する潜熱です。この熱によって膨張した空気は、中心に気圧の低いところを作ります。このためこの部分に向かって周囲から空気が流れ込み対流を起こします。また、海面付近では、気圧が低くなると蒸発するときのじゃまな空気が少なくなるためより蒸発がしやすくなります。したがって、海水の温度が高いと蒸発が進み台風は次第に発達していきます。逆に、海水からの水蒸気の供給が止まるとエネルギー源がなくなりますので、勢力は衰えます。



2004年にアメリカ合衆国に大きな被害を出した、ハリケーンカトリナ



台風は巨大な熱機関である

熱力学の第2法則と時間の方向性

皆さんは、ビデオの逆回しを見たことがありますか？たとえばギャングに追われた主人公が窓ガラスをわって外に転がりてたりします。これを逆回転させると奇妙です。割れていた窓ガラスが元に戻りますね。こんなことは実際には起こりません。また、自動車はガソリンの燃焼で車を動かしています。しかし、車が逆回りしてガソリンが出来てくるということはありませんね。このように一般に日常のは時間の逆回転で対称ではないんです。

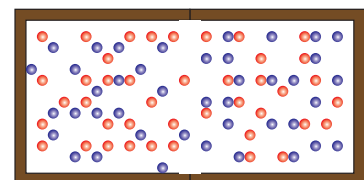
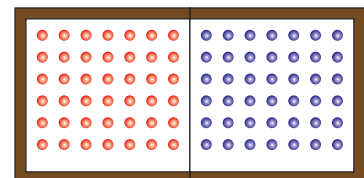
しかし、長い間科学者たちはこの宇宙の法則に対して対称性を追い求めてきました。そのうちの一つが時間反転対称性です。たとえば、放物運動をみてみると、これをビデオで撮影して逆に再生してみても違和感はありません。これは、ニュートンの法則や後の章で現れる電気や磁気の法則などすべてがこの時間反転に対して変わらないようにできているからです。にもかかわらず、日常的にはそうしたことが起こらないのはなぜでしょうか？

たとえば、先ほどのボールを投げた場合でも、空気抵抗があると失速して落ちてくるような運動になるので逆回しをすると変に思います。空気抵抗は熱に関係しますね。また、机の上の本が摩擦で止まる現象も、逆回しは奇妙ですが、これも熱に関係します。つまり、熱に関係すると時間に関しての対称性を失うのです。

この時間に関しての反転対称性の破れを端的に表現しているのが熱力学の第2法則です。熱力学の第2法則によれば、2つ異なる温度を接触させておくと熱は温度の高い方から低い方に流れるというものです。この現象は時間を逆回しにしてみると一つの温度のものが2つの温度のものに分かれていくということですから、こうしたことが起こらないということは時間の逆回しに関しての対称性を失っているということです。つまり、熱力学の第2法則は、時間に関して方向性を与えているといっていいいでしょう。

秩序状態と無秩序状態

箱のなかに白いボール1個と赤いボール1個を入れておきます。箱を振ってボールを移動させるとボールはいつたり来たりします。右側半分の中に白いボールがあり左側半分に赤いボールがあるというときがあります。それでは、赤と青のボールを2個ずつ入れてみます。箱を振ってみると、赤と青とがわかれるときがあるが、そうになっている時間は短いでしょう。つぎに赤と青のボールが10個づつとすると、赤と青とに分かれる瞬間を待つのにかなり時間がかかるはずですが、それでは、10の23乗個では、いくら振ってももうくっきり分かれることは望めませんね。宇宙の年齢でもたりないくらいです。これは、2つの異なる気体を混合させるときも同様です。2つの異なる物体を混合させる前には、2つの状態を区別するという秩序があります。しかし、混合させたあとは2つの温度が同じになった状態がもっとも乱雑な状態になります。温度の異なる物質を混ぜ合わせた場合も同様ですね。そこで、熱力学の第2法則は、次のように言い換えることができます。



混じり合うと元に戻らない

自然は、秩序のある状態から無秩序な状態に向かって行く。

エネルギーが同じでも整った状態から乱雑な状態に向かいます。つまり、状態は放っておくとどんどん質が低下していくことになります。

エントロピーとは？

秩序のある状態から無秩序な状態を区別する指標となるのが**エントロピー**です。

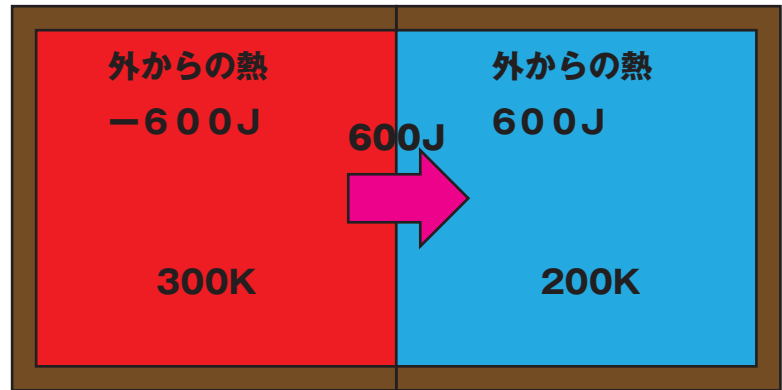
熱力学では、熱によるエントロピーの変化は、外部から吸収した熱を絶対温度で割ったもので定義します。つまり、

$$\text{熱によるエントロピーの増加} = \text{外部からの熱} / \text{絶対温度}$$

です。

こんな定義でどうして乱雑さがはかれるのか不思議ですね。そこで、具体的な例を見てみましょう。

図のように、300Kの物体と200Kの物体があり、熱は温度が高い方から低い方に600Jだけ伝わるとしましょう。すると、温度の高い方は外からの熱は-600J増加し、温度の低い方は外からの熱として600Jとなります。すると全体のエントロピーの増加は



熱の伝わりによりエントロピーは？

$$\text{全体のエントロピーの増加} = 600\text{J}/200\text{K} - 600\text{J}/300\text{K} = (3-2)\text{J/K} = 1\text{J/K}$$

となりますね。つまり熱が温度が高い方から低い方に伝わると全体のエントロピーは増加しています。

このことから、熱力学の第2法則は

熱力学的に接触する全体の系のエントロピーはいつも増大する

ということになります。

このエントロピー増大の法則は、一部の系にのみ当てはめると成り立たなくなります。たとえば上の例では温度の高い部分などではエントロピーは減少していましたね。一般には外から仕事をされたり、熱を放出したりするとエントロピーは減少します。たとえば、われわれ人間などの生命現象では、人間を形作するという秩序をもたらしているので結果的には乱雑さが減少しているように見えます。しかし、食べ物を熱などのエネルギーに変えるところではエントロピーは増大させています。また、食べ物の大本となる太陽の燃焼まで考慮すると太陽は熱を伝えることでエントロピーを増大させているわけです。そのため、宇宙全体のエントロピーは増大しています。このように人間が整理整頓して、部分的に秩序を作ったりしても、それは私たち人間がからエネルギーを受けて活動していることから全体の乱雑さは常に増大することになります。

乱雑さとエントロピーの関係は？

外部からの熱を絶対温度で割った量をエントロピーとしましたが、このままではあまり乱雑さとの関係がよくわかりませんね。そこで図のように再びピストンをひいたり押ししたりしてみます。ピストンをひきますと、温度が下がりますので、外から熱が入ってきますね。エントロピーの定義により、これはエントロピーが増加したことになります。ミクロに見るとこれは内部の分子にとっては暴れ回る体積が増えたわけですから乱雑さが増えたと言えますね。

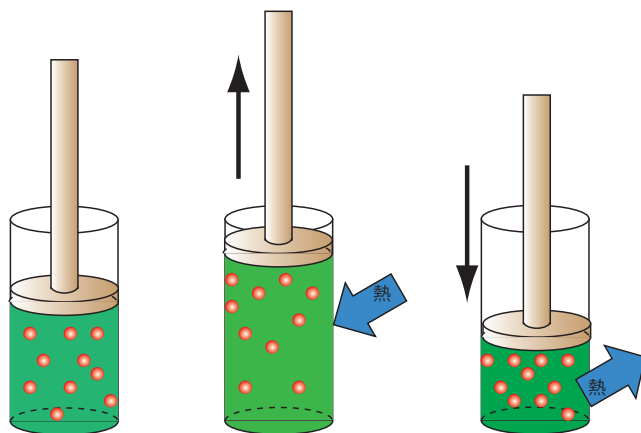
一方ピストンを押し込みますと温度が上がるため外部に熱を放出してエントロピーは減少します。これは、ミクロにみると分子の居場所が減ったので内部の気体の乱雑さ減少したわけです。

このようにエントロピーの増減は、乱雑さの増減と関係するのです。

上の関係をもっと正確に表現すると

**エントロピーは分子の
取り得る状態数の対数
に比例する**

ということが解ります。これを**ボルツマンの関係式**と言います。

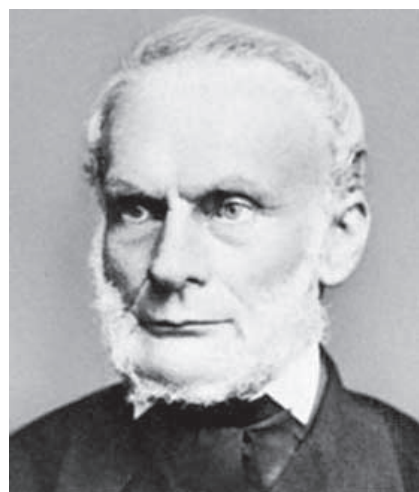


熱の出入りと乱雑さの関係

体積を増加させると温度が下がり外から熱が入る。体積が増加すると乱雑さが増加

ルドルフ クラウジウス (1822-1888)

ドイツポメラニア地方に生まれました。ベルリン大学で化学や物理学を学びます。ベルリンの大学の教員になりその後、ベルリン大学やスイスのチューリッヒ大学に移った後、ドイツに戻ります。1870年に普仏戦争が起こると救急隊を組織し参戦しました。しかし、そこで負傷し生涯身体が悪くなりました。1875年には彼に妻が出産時に死亡し、6人の子供を彼が育てることになります。彼は、教鞭をとり続けましたが、残念ながらそれ以後研究の時間が少なくなっていました。1888年ボンで死去。



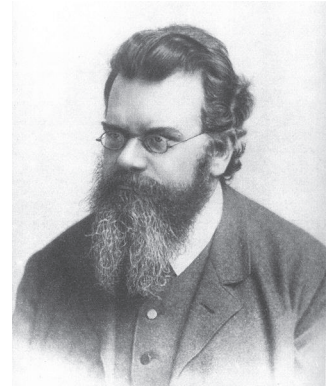
彼は熱力学の第一法則、第2法則を定式化し、エントロピーの概念を導入しました。エントロピーはギリシャ語で、内容変換を意味する言葉です。また、ガスのミクロな分子運動による性質の導出などを手がけます。

ルートヴィヒ・ボルツマン (1844-1906)

オーストリアの理論物理学者。熱力学をミクロな統計的な力学から導出する統計力学の創始者の一人です。少年時代には作曲家のブルックナーからピアノを習い、生涯ピアノ演奏が好きでした。1866年にウィーン大学で学位を取得後、物理学者シュテファンの助手となります。分子の力学的考察によりエントロピーの増大を証明しました。また1877年には系の取り得る状態数とエントロピーの関係式を求めます。その間の係数はボルツマン定数と呼ばれ、現在では温度とエネルギーの換算のための基本的定数であることが知られています。

また熱的な運動をしていると、個々の粒子は衝突などで様々なエネルギーを持ちますが、ボルツマンは温度によってどのくらいその状態の粒子があるのかの分布を決定しました。これは現在ボルツマン分布と呼ばれています。これによると、ある温度ではその温度に相当するエネルギーの分子以上では指数関数的にその数が減っていくことが確認できるので

す。ボルツマンは原子論を盛んに展開しますが、その当時、原子は存在しないとする研究者との論争に疲れていってしまいます。今では当たり前と思っている原子の存在も、20世紀の初頭にも同意しない人がいたのは不思議に思うかもしれません。しかし、その頃は原子説の状況証拠はあっても、直接的な証拠はなかったのです。そして晩年は鬱病に苦しむようになり、自殺してしまうのです。皮肉にも彼の死の前後にはアインシュタインによる原子論によるブラウン運動の説明がなされ、またアボガドロ数の精密測定が可能となり、急速に原子論が普及していくことになりました。



老化とエントロピー増大

人間の老化ほど身近なものはありません。自分たちも成長していますし、両親や祖父母も老化していています。この老化を見るにつれて乱雑さの増大という熱力学の第2法則を深刻に受け止めざるを得ません。人類の歴史の中で、不死こそ大きな目標であったといっているでしょう。例えば秦の始皇帝は不死のために様々な薬を飲み、逆に死期を早めたと言われています。

現代の生物学者の老化に関しては次のように解釈されます。生物はその子孫が独り立ちさせて子孫を残すことが最大の目標であり、そうした生物のみが現在まで種として生き延びられてきたわけです。逆に言うと、子孫が独り立ちしてしまった後は、その生存する意義が失われるということになります。実際に、20世紀になるまで人間の平均寿命は40歳程度であったわけです。そのため老化というのは生物にとってはあまり大きな意味を持たなかったといってもいいでしょう。



老化はどのようにして起こるのでしょうか？最近の研究では、細胞の複製の際にDNAの複製がすこし欠陥を受けることから起こるという説が有力です。つまり古くなってきた細胞は分裂して代わりを残しますが、それが完全には複製されないことから起こるということです。また、DNAの中には老化を制御する遺伝子コードが発見されています。つまり老化そのものを促進させることも遺伝子に組み込まれているのです。将来これらのコードの解明により人間の平均寿命が延びていくことになるかもしれませんね。

エントロピーの増大と生命現象

宇宙全体のエントロピーは増大しています。つまり、宇宙は最終的に完全に乱雑な状態になり、生命も死に絶えてしまうということになりますね。これは本当でしょうか？実はこのことは完全にはよく解っていません。エントロピーが全体で増加していくのにもかかわらず、生命現象の様に局所的には秩序を作り出そうとすることがあります。これは、温度が定義できないような非平衡系において起こることが研究されています。つまり、絶えず外部からエネルギーを供給しまたはき出し続けているような生命現象では部分的に秩序を作り出すことができるのです。宇宙がどう発展していくかについては生命現象の進化とも関係します。またこのことは、生命の起源とも関係しますが、これについてはまだよく解っていません。どのようなプロセスで、RNAやDNAが作られるようになったのでしょうか？宇宙にはまだまだ謎が多いのです。

キーワード

絶対温度、ケルビン、絶対零度、圧力、パスカル、mmHg、気圧、バロメータ、ゲージ圧、絶対圧、熱膨張、理想気体、熱力学の第一法則、熱力学の第二法則、エントロピー、熱効率、