

四つの世界

物理学における四つの世界（槌田敦『熱学外論』より）

世界は四つあり、それぞれの世界で成り立つ原理・法則はまったく別のものである。

第一の世界は原子核の世界である。これは、陽子や中性子などの素粒子から構成される世界で、その原理・法則はまだはっきりと理解されていない。

第二の世界は、原子や分子の世界で、これは第一の世界の集まりであって量子力学が成立し、全ての現象は詳細均衡の法則により可逆的で、エントロピーの増大の原理はそもそも存在（通用）しない。

第三の世界はわれわれの世界である。これは第二の世界の集まりであって、物質、エネルギー、エントロピーという三つの原理が成立する世界である。この世界は星までを含み、全ての現象・変化は非可逆的である。

第四の世界は宇宙である。この世界は第三の世界の集まりであるが、その総体を示す法則として、物質、エネルギー、エントロピーの原理がそのまま使えるかどうかさだかでない。さらに、別の原理・法則があるかもしれない。しかし、これがわからなくても、現実のわれわれの第三の世界にはまったく関係のないことである。

私たち人間の住む世界は、槌田の分類によると第三の現象世界と考えらる。勿論、第三の現象世界の現象は、そこに含まれている第一、第二の現象世界の影響も受けてはいるが、あくまでも間接的な影響であって、私達の住む世界の物理現象は、主に第三の現象世界の因果律によって既定されている。

第三の現象世界（＝熱力学に律せられた不可逆な世界）

私たちの住む第三の現象世界は、原子や分子の巨大な集合体である「物質」と、熱エネルギー・力学的エネルギーに対する保存則とエントロピーの増大則によって既定された世界である。この第三の現象世界の物理現象を対象とするのが熱力学なのである。

第三の現象世界（＝熱力学的世界）を最も端的に表す言葉は「覆水盆に返らず」である。これは物理学的にはエントロピー増大の法則と呼ばれている。

これは、第三の現象世界のあらゆる現象は常に系全体のエントロピーを増加させる方向にのみ進行するということである。言い換えれば、熱力学的世界の現象は時間を逆行することはできない。現象には、時間的に先行する原因があり、これに引き続く結果は後から発現する。決して結果の後に原因が現われることはない。たとえ、元に戻ったように見える現象でも、その現象を含む系全体では必ず何らかの、過去の痕跡が残っている。

環境問題は第三の現象世界（＝熱力学的世界）の固有の問題

環境問題とは地球の表層環境におけるエントロピーの増加の問題である。

私達の住む熱力学的世界の生態系の活動は、生態系の物質循環と、生態系の活動によって増加したエントロピーを廃熱として宇宙空間に廃棄することによって定常性が維持されている。

問題は、生態系の物質循環を傷つけ、エントロピーを廃棄する機構を阻害することである。また、廃熱として宇宙空間に廃棄することの出来ない物エントロピーの増大（＝物質による表層環境の汚染）である。

これらは、主に熱力学的な世界の固有の問題である。（第三の現象世界の固有の問題）

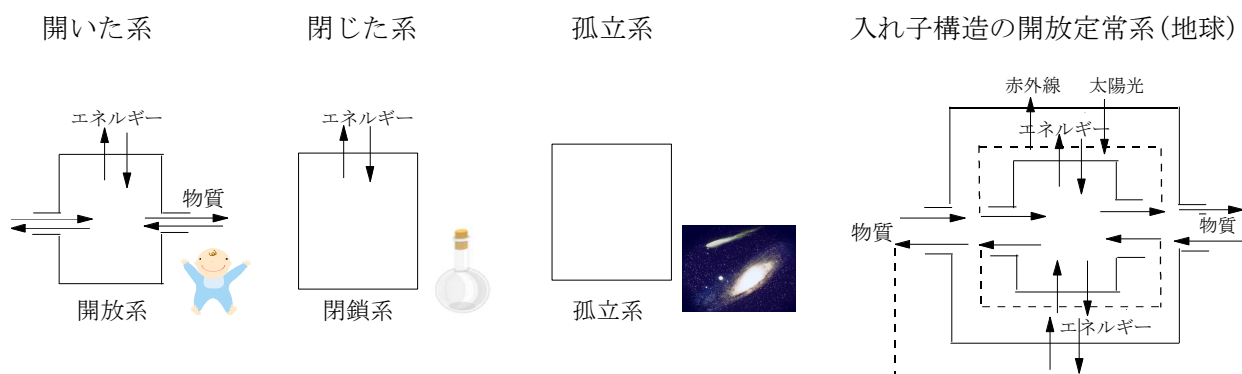
系について

熱力学で考える「系」には次の3つがある。

開いた系：エネルギー(熱量・仕事)や物質の出入りがある生物や細胞のような系。

閉じた系：エネルギー(熱量・仕事)の出入りはあるが、物質の出入りはない系。

孤立系：物質やエネルギーの出入りがない宇宙のような系。



大気循環と水循環が、地球の熱エントロピーを宇宙に捨て、生態系の循環が物エントロピーを熱エントロピーに変換する。動物は、栄養素を地球規模で補給し、陸地の生態系の循環を成立させている。この機能が地球の仕組みであり、これが健全であるかぎり、地球の生命は維持される。

（開放定常系：槌田敦）

エントロピー

物エントロピー（廃物・汚染・ゴミ）……物質の存在する状態。拡散の程度によって決まる値

熱エントロピー（廃熱）……熱エネルギーの温度によって決まる値

地球上のあらゆる活動で生じたエントロピーは、最終的には熱エントロピーとして、大気上層から宇宙空間に、熱エネルギーとともに捨てられる。（廃熱を宇宙空間に捨てる。）

熱エントロピー（廃熱）の宇宙への放出は、大気・水循環システムが担っている。

生態系は、発生した余分の物エントロピー（汚染）を熱エントロピー（廃熱）に転化させている。
（生態系は、太陽光と水とを得て、廃熱と水蒸気を環境に放出する。）

熱力学第の法則

熱力学第0法則： 三つの物体 A, B, C があり、A と B および A と C とが互いに熱平衡にあるならば、B と C も互いに熱平衡にある。

熱力学第一法則： 熱力学でもエネルギー保存の法則は成り立つ。

熱力学第二法則： 力学的エネルギーから熱エネルギーへの変化は一般に不可逆である。

熱力学第三法則： 絶対0度では物体は最低エネルギーの状態にあり、乱雑な熱運動はなくなるからエントロピーは0となる。

熱力学第一法則……内部エネルギー変化 ΔU は、系が得た熱量 Q と、系に可逆的になされた仕事 W の和（または差）で表される。

自由エネルギー変化 ΔG

溶液中での化学反応 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ について

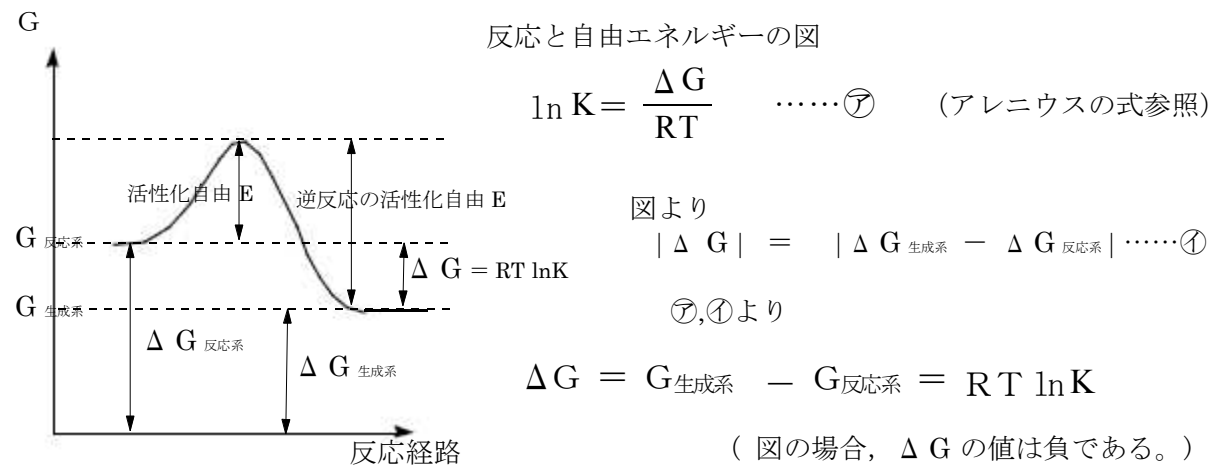
この反応における自由エネルギー G は、次のように表される。

$$G = G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

G : 自由エネルギー

G° : 生化学的標準状態 (1 atm, 25 °C, pH 7) での自由エネルギー

R : 気体定数 T : 絶対温度 \ln : 自然対数



自由エネルギー変化と基準

基準(標準状態における値)を決めて、状態間の差を式の中に組み入れなければならない。

例) 『1時間後』だけでは、何時何分なのかわからない。
(今現在の時刻を、基準にしているからわかるだけ)

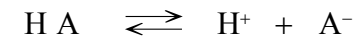
『100円少ない』だけでは、お釣りの金額がわからない。
(正確なお釣りの金額を、基準にしているからわかるだけ)

㉞式から $\Delta G = RT \ln K$ である。基準(標準状態における値 G°) を決めて、

$$G = G^\circ + RT \ln K \quad \text{とする。}$$

自由エネルギー変化 ΔG と ΔG° 標準自由エネルギー変化で考えると

例)



$$\Delta G = G_{H^+} + G_{A^-} - G_{HA} \quad \dots\dots\text{㉠} \quad (\text{自由エネルギー変化})$$

各成分の自由エネルギーは、

$$G_{H^+} = G^\circ_{H^+} + RT \ln[H^+], \quad G_{A^-} = G^\circ_{A^-} + RT \ln[A^-], \quad G_{HA} = G^\circ_{HA} + RT \ln[HA]$$

㉠式は

$$\Delta G = (G^\circ_{H^+} + RT \ln[H^+]) + (G^\circ_{A^-} + RT \ln[A^-]) - (G^\circ_{HA} + RT \ln[HA]) \quad \text{となる。}$$

標準自由エネルギーの部分をもとめると

$$\Delta G = (G^\circ_{H^+} + G^\circ_{A^-} - G^\circ_{HA}) + RT \ln[H^+] + RT \ln[A^-] - RT \ln[HA] \quad \text{となり、}$$

さらに、対数部分を整理して

$$\begin{aligned} \Delta G &= (G^\circ_{H^+} + G^\circ_{A^-} - G^\circ_{HA}) + RT \ln \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{となる。} \end{aligned}$$

よって、自由エネルギー変化 ΔG は、次のように表される。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

ΔG : 自由エネルギー変化

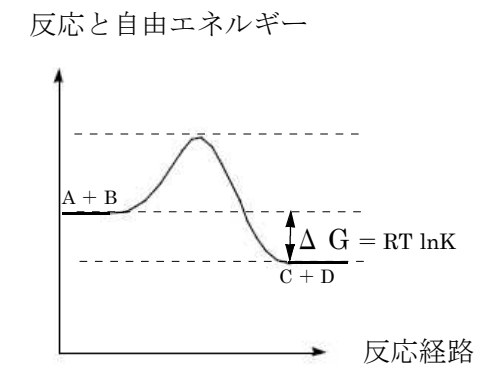
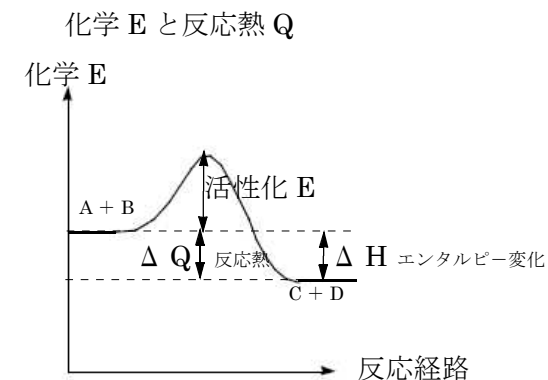
ΔG° : 標準自由エネルギー変化 (反応の種類によって決まっている)

(生化学的標準状態 (1 atm, 25 °C, pH 7) での自由エネルギー変化)

R : 気体定数

T : 絶対温度

\ln : 自然対数



ΔQ は、固定された値 (ヘスの法則より) なのに対し、 ΔG は、刻々と変化する値である。
 $\Delta G = 0$ (平衡状態) になったとき、見かけ上、反応は停止する。
反応と自由エネルギーのグラフは、『ある瞬間の写真的なもの』と考えればよい。

太陽・地球・エントロピー

地球の定常状態を保つためには、エントロピーの増大 ($\Delta S > 0$) を、そのまましておくことはできない。

喩えるならば、乱雑な部屋を掃除し、整理・整頓することで、今日も気持ちよく勉強ができる。

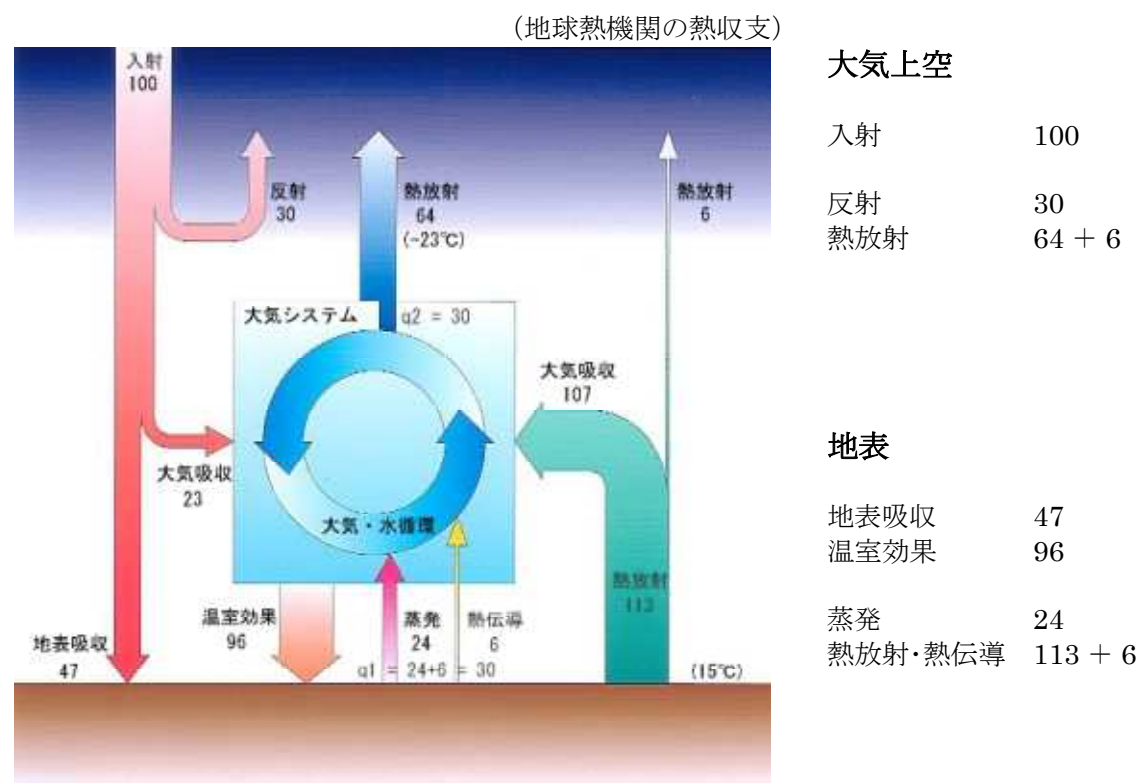
太陽からのエネルギー（エントロピー小の質の高い光）を使って、地球上では、**※不可逆な仕事**をたくさん行う。そして、エネルギー（地球から放射される質の低い光）とともに、『エントロピーの増大』を、宇宙へ放出（排出）する。『エントロピーの増大』を、宇宙へ放出することで、今日の地球が明日の地球へと繋がっていく。

喩えるならば、太陽は1万円札（エントロピー小のE）で、エネルギーを地球に与え、地球は1円玉（エントロピー大のE）で、エネルギーを宇宙へ返す。それを許すところの寛大な宇宙に感謝。

※ 可逆的な仕事 $\left(\text{熱効率} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \right)$ を行った場合は、エントロピーの増大はない。

効率問題のプリントを参照し、確認しなさい。

地球は、太陽輻射を受けて駆動されている一種の熱機関である。



地球熱機関の熱収支（植田敦著『熱学外論』（朝倉書店）p.127 図 7.2）

廃熱の宇宙への放出は、大気・水循環システムが担っている。
生態系は、物エントロピー（廃物）を熱エントロピー（廃熱）に変える。このことは、極めて重要なことである。

太陽光の平均入射量を、100 とする。

$$257 \text{ K cal/cm}^2 \cdot \text{year}$$

地球大気は、熱を吸収して再放出するが、このうちの (96) が再び地球に吸収される。
(107 + 23)

『地球大気の温室効果』

温室効果ガス……水蒸気（75%～90%の効果）・メタン・二酸化炭素・一酸化窒素・フロンなど

$$(96 + 47) \quad 143 \dots\dots\dots \text{地表温度} \quad 31^\circ\text{C}$$

143 を放射エネルギーとみなして、シュテファン・ボルツマンの式より温度を求めると 31°C だが、実際の地表温度は、 15°C である。

$$(143 - 30) \quad 113 \dots\dots\dots \text{地表温度} \quad 15^\circ\text{C}$$

地表温度を気温と考えることは妥当である。

地表温度は、シュテファン・ボルツマンの法則より求まる。

$$E = \sigma T^4$$

E : 黒体の総放射エネルギー

σ : シュテファン・ボルツマン定数 $5.67 \times 10^{-8} \text{ (J} \cdot \text{S}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4})$

T : 絶対温度

差 (143 - 113 =) の 30 が、大気循環システムの駆動力として使われる。

- 6 ……大気を暖める
- 24 ……蒸発の潜熱(水が水蒸気になるのに使われる)

人為的な化石燃料の燃焼による二酸化炭素の排出と同時に熱が放出される。
(石油・石炭を燃やすと二酸化炭素が、熱と一緒に出てきます。)

気温の上昇に伴い、水（海・湖・川・雨……）に溶解している二酸化炭素が、溶けていられなくなる。よって、大気中の二酸化炭素濃度は増加する。

気温の上昇と二酸化炭素濃度の増加は、連動している。（連動しているように見える。）だからといって、二酸化炭素濃度の増加が、気温上昇の原因だとは言えない。

気温上昇の主原因

太陽活動・天文学的な地球の運行（長期的な変動についてはこの影響が大きい）
局所的には、地表で生み出される熱量（廃熱）の増加等である。