

すべては熱になる：熱力学第二法則

「細胞工学」 vol.23 (2004) No.3 掲載

菊池誠 Macoto Kikuchi (大阪大学サイバーメディアセンター)

1 はじめに

「博士」と大声をあげて走ってきたのは、慌てものだが勇気と情熱なら誰にも負けない助手のケンイチ君である。

「おお、どうしたね、ケンイチ君」

「博士、ついに発明しました。これを見てください」とケンイチ君はフライホイールとコイルと磁石を組み合わせたらしい奇妙な装置を取り出した。「この装置を使えば、空間から無尽蔵にエネルギーが取り出せるんです。これさえあればエネルギー問題はすべて解決ですよ」

「ケンイチ君」博士はためいきをついた。「それはだね、第一種永久機関といって実現不可能な装置なのだよ。エネルギー保存則を忘れたのかね」

ケンイチ君は肩を落としてとぼとぼと戻っていったが、十分と経たないうちにまた元気溍刺で走ってきた。「博士、わかりました。エネルギー保存則は証明されていないんです。だから、エネルギー保存則に反する装置も不可能ではありません」

「ケンイチ君…(ためいき)、どうやらインターネットの怪しいサイトで妙なことを吹き込まれたようだな。たしかにエネルギー保存則は数学的に証明されてはいない。しかし、物理法則とはそういうものなのだ。これまでのあらゆる実験がエネルギー保存則の正しさを実証しているのではないか。そもそもエネルギー保存則は別名を熱力学第一法則といって、熱力学という巨大な理論体系の一番の基礎になる法則なのだ。それがそんな装置ごときでいちいち崩れていては困るだろう」

ケンイチ君はまた肩を落としてとぼとぼと戻っていった。

数日後、「博士」と大声をあげながら走ってきたのは、かなり頼りないが決してくじけることのない助手のケンイチ君である。

「博士、こんどこそ大発明です。これを見てください」と取り出したのは、やはりフライホイールとコイルと磁石を組み合わせた装置らしい。

「この装置は、磁力を使って、部屋の空気が持っている熱エネルギーを運動エネルギーに変えることがで

きるんです。だから、外からエネルギーを与えなくても勝手に回り続けるんです。これならエネルギー保存則に反しませんよ」

「ケンイチ君…(ためいき)、それならたしかにエネルギー保存則を破らないが、残念ながら第二種永久機関といってやはり実現不可能な装置だ。熱力学第二法則という法則があって、そんな永久機関は作れないのだよ」

ケンイチ君は肩を落としてとぼとぼと戻っていったが、十分と経たないうちにまた元気溍刺で走ってきた。「博士、熱力学第二法則も証明されていないんです。だから、第二種永久機関は不可能ではありません」

「ケンイチ君…(ためいき)、またしてもインターネットの怪しいサイトで妙なことを吹き込まれたね。熱力学は熱力学第一法則と第二法則のふたつを基礎に作られているのだよ。第二法則がそんなしょぼい装置ごときで崩れるようでは、熱力学が成り立たんと言うとるやないか！」

「しょぼいとはなんですか、博士。いくら博士でも許しませんよ。しかも、最後だけ妙な大阪弁やし」

「しょぼいもんはしょぼいんだからしょうがない。そんなことより、熱いお湯に氷をいれたらどうなるね」「話を逸らしてごまかそうとしたってだめですよ。そんな考えるまでもありません。氷が融けてお湯がぬるくなるに決まってるじゃないですか」

「そうだろう。必ずそうなるというのが熱力学第二法則なのだ。逆に言うと、熱力学第二法則が崩れるようなら、水の中に冷たい氷をほおりこんで、氷のエネルギーで水を沸騰させることだってできてしまうのだよ」

「そ、それは画期的な大発明ですね。早速作ってみます」

「ケンイチ君…(ためいき)、そやからそんな画期的な大発明はできんと言うとるやないか！」

2 熱・エネルギー・温度

国際的な標準である SI 単位系では長さ (m)・質量 (kg)・時間 (sec)・電流 (A) の四つが基本単位であり、他の量の単位はすべてこれらの組み合わせで書かれる。

では、絶対温度の単位であるケルビン (K) は基本単位をどのように組み合わせれば作れるかご存知だろうか。実は作れないのである。つまり K は (もちろん摂氏もだが) 普通の意味での単位とはだいぶ違った性格のものらしい。

大学受験科目として物理を選んだかたなら、絶対温度 $T(K)$ の気体 (酸素や窒素などの 2 原子分子気体としよう) 1 モルが持つエネルギーは T に比例し、

$$E = \frac{5}{2}RT$$

と表わされることをおぼえているだろう。アルゴンなどの 1 原子分子気体なら係数が $5/2$ ではなく $3/2$ となる。

ここに出てきた R は気体定数と呼ばれるもので、その大きさは $R = 8.3$ (J/mol·K) 程度である。これをアボガドロ数 (6.02×10^{23}) で割って気体分子一個あたりになおしたものはボルツマン定数と呼ばれ、その値は $k_B = 1.4 \times 10^{-23}$ (J/K) くらいである。この単位に注目してほしい。ジュール (J) とケルビン (K) がボルツマン定数を介して結びついている。実はボルツマン定数はケルビンという "便宜的な単位" をエネルギーに換算するための比例係数にすぎない。物理的意味を持つ定数ではなく、例えていうなら長さの単位を尺からメートルに変換するための比例係数程度の意味しかないのである。

それなら、尺貫法は使わずにメートル法に統一することにして $k_B = 1$ としてしまってもなんら問題はないのではないだろうか。すると気体分子 1 個あたりの平均エネルギーは

$$E = \frac{5}{2}T$$

となる。エネルギーの単位は「質量×速度の 2 乗」と物理的に決まっているから勝手には変更できないので、この変更は温度をエネルギーと同じ単位で計ると決めたことに相当する。言い換えると、温度の単位はジュール (J) でもいっこうにかまわない。というより、物理的にはむしろそのほうが自然である。温度というのはどうやらなんらかの意味で物体がもつエネルギーの大きさを表わすものらしい。

3 温度が表わすもの

では、温度が表わしているエネルギーとはどのようなエネルギーのことなのだろう。ここで、ボール投げ

を考えてみる。ボールの運動エネルギーは質量 m と速度 v を使って

$$E = \frac{1}{2}mv^2$$

と表わされるから、ボールの温度はこれを k_B で割ったものだと言っているのだろうか。なんだか妙だ。

問題をはっきりさせるために、箱の中に閉じ込められた気体を考えよう。気体の場合、エネルギーといえば個々の分子の運動エネルギーを合わせたものだと思ってよい。したがって、 $5/2$ や $3/2$ などという係数はどうでもよいと考えるなら (この違いは、2 原子分子では分子の回転運動も考慮しなくてはならないことになっている)、「温度は分子 1 個の平均運動エネルギーを表わす」と言える。

ここで再びケンイチ君に登場してもらおう。ケンイチ君と博士は電車に乗ってどこかへ向かう途中である。

と、外の風景を眺めていたケンイチ君が大声をあげた。「博士、大発見です。電車の中では気体の分子がランダムに運動していますよね。だけど、そう見えるのは僕たちが電車に乗っているからでしょう。電車の外にいる人から見れば、気体は電車と一緒に一斉に動いているのだから、気体はランダム運動のほかに電車の速度ぶんの運動エネルギーを余分に持っていることになります。それなら、その分だけ温度が高くなるはずですよ。つまり、電車の中から観測するか外から観測するかで、車内の温度が違って見えるというわけです。すごいでしょう」

「ケンイチ君…(ためいき) 落ち着きなさい。ものすごく速く走る電車の中でペットボトルの水を飲むことを想像してみたまえ。電車の中では冷たい水を飲んでいるのに、外の人からは沸騰しているように見えたりするとも言うのかね。そんなはずはないだろう。電車に乗っていようがいまいが、気体の温度は同じだよ。つまり、気体分子が一斉に同じ方向に動いているときは、その分の運動エネルギーは温度に関係ないのだ」

たしかに、静止した箱の中の気体分子がそろって動いているとは想像しがたい。実際には箱の中の気体分子はあらゆる方向にランダムに動いている。温度が表わしているのは、そのようなランダムな運動が持つエネルギーの大きさである。それを私たちは「熱エネルギー」などと呼ぶ。投げたボールの速度はボールの温度と無関係なのだ。

結晶内の原子のように自由に飛びまわれない場合も同じである。原子はいわば結晶格子にバネでとりつけ

られたようなものなので、安定位置の近くで振動する。この場合、熱エネルギーはランダムな振動として姿を現す。

4 熱力学第二法則

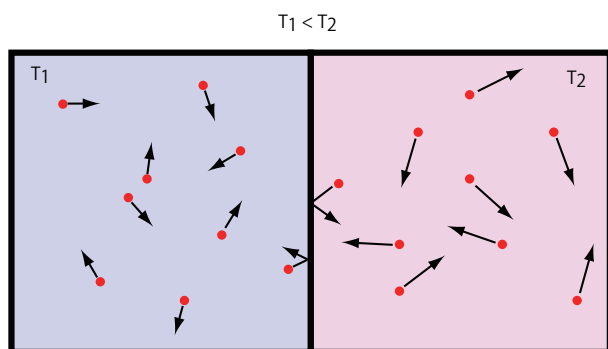
通常、室温は 300K 程度である。気体分子 1 モルは体積が約 20 リットルだから、一般的な 6 畳間の空間に含まれる空気中の気体分子は 1000 モル程度だろう。ということは、6 畳間の空気は約 600 万 J のエネルギーを持っているはずである。これはだいたい 1500Kcal だから、摂氏 25 度の水 60kg を摂氏 50 度まで加熱できる程度にはなるはずだ。ケンイチ君なら、またまた大発見をしまいそうだが …。

しかし、湯飲みのお茶が冷めることはあっても、摂氏 25 度の室内に置いたコップの水の温度が勝手に 50 度になったなどという話は聞いたことがない。どうやら、熱エネルギーを取り出して使うには、それなりの作法が必要らしい。その理由となるのが熱力学第二法則である。この法則を最も簡単な形で表現しておこう。

熱は温度の高い物体から低い物体へ流れる

あまりに当たり前の事実で拍子抜けしてしまうかもしれないが、その内容は世界の成り立ちの極めて深い部分を表現している。なにしろこれは、ものごとが起きる「方向性」を表現する唯一の物理法則なのである。

具体的なイメージを思い浮かべるために、再び箱に詰めた気体を考えよう。箱の真ん中に仕切りをつけて、その両側に温度の異なる気体をいれておくとする。個々の気体分子はそれぞれの温度に相当する運動エネルギーを持ってランダムに飛び回っている。



さて、気体分子は仕切りに衝突して跳ね返されるが、その際に、気体分子と仕切りとのあいだで運動エネル

ギーのやりとりが起きる。それが仕切りの両側で起きるので、結局両側の気体分子が仕切りを介して互いに運動エネルギーをやりとりすることになる。仕切りを構成する原子もランダムに振動しているから、個々の衝突では気体分子が仕切りからエネルギーをもらうこともあれば、その逆も起きるだろう。

しかし、高温側の気体分子は低温側の分子よりも激しく動いているから、たくさんの衝突を平均すれば高温側の気体分子が仕切りに与える運動エネルギーのほうが低温側の分子が与える運動エネルギーより大きくなるに違いない。その結果として、高温側から低温側へ運動エネルギーが流れることになる。それにより、高温側の気体は温度が下がり、低温側の気体は温度が上がる。

このプロセスは、エネルギーのやりとりの収支がちょうど釣り合って、それ以上エネルギーが変化しなくなるまで続く。この収支が釣り合う状態が「熱平衡状態」である。熱力学第二法則によれば、この熱平衡が実現するのはふたつの気体の温度が等しくなったときである（もちろん、仕切りも同じ温度になる）。

熱力学第二法則が方向を規定しているのは、あくまでも熱エネルギー、つまりランダム運動に関わるエネルギーの流れだけであることに注意する必要がある。

たとえば、重い物体を持ち上げて床に落とすことを考えてみよう。物体はいったんは跳ね返るかもしれないが、いずれは床の上に静止する。落下前の物体は重力による位置エネルギーを持っていたはずだが、いったんそのエネルギーはどこへ行ってしまったのだろうか。

床に落ちるまでのあいだに、物体の位置エネルギーは運動エネルギーに変化する。床と衝突すると、床はたわんだり揺れたりしてその運動エネルギーを受け止める。それが振動として床全体に広がってゆき、最終的には床を構成する原子のランダムな振動の運動エネルギーへと変化する。つまり、ちょっとだけ床の温度が上がる。落下した物体のほうも原子の振動がちょっとだけ激しくなって、物体の温度がちょっとだけ上がるはずだ。つまり、位置エネルギーは最終的に熱に変化して、床と物体両方の温度を上げたわけである。

ところがこの逆の現象は起きない。多数の原子のランダムな運動が、たまたま息を合わせて「せーの」とばかりに物体を飛び上がらせるなどということはありえないからである。いったん熱になってしまったエネルギーは、より温度の低い物体に流れてゆくだけで、勝手に位置エネルギーに戻ることはない。

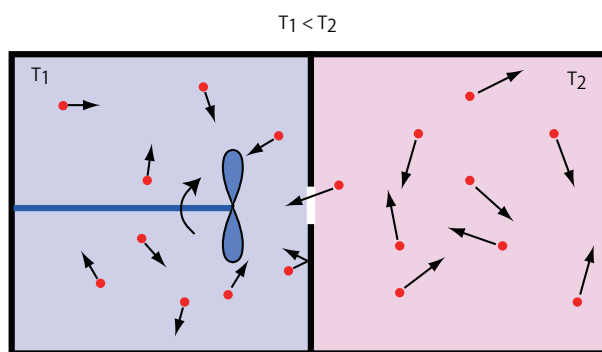
自動車がブレーキをかけたときに発生する摩擦熱も自動車の運動エネルギーが熱に変わったものである。このように様々な種類のエネルギーが熱に変わってしまうとき、私たちはしばしば「エネルギーが散逸する」と表現する。もちろん、エネルギーが消えてしまうという意味ではないが、熱になってしまったエネルギーは元のエネルギーのように簡単には利用できないので、利用できるエネルギーとしては失われたも同然ということだ。熱は最も質の低いエネルギーなのである。

5 熱を使う

では、熱エネルギーを使ってなにか意味のある仕事をするにはどうしたらいいのだろうか。気体からエネルギーを取り出す方法はいくつか考えられる。熱力学の教科書ではたいていピストンが使われるが、ここでは目先を変えて風車を使ってみよう。もちろん、一定温度の気体の中に風車を置いても、風車に当たる気体分子はあらゆる方向からランダムにやってくるので、プロペラが一定の方向に回ったりはしない。逆回転を防止する仕掛けをつけておけばよさそうなものだが、残念ながらそれではうまくいかない。

温度の違う物体をくっつけると熱が一定方向に流れるのだから、それを利用すれば風車を一定方向に回せそう。実際、熱エネルギーに意味のある仕事をさせるためには、ふたつ以上の温度の違う物体が必須なのである。

たとえば、上で使ったのと同じ箱を使って、やはり仕切りの両側に温度の違う気体をいれておく。ただし、今回は仕切りに小さな穴を開けて、低温側の穴の近くに風車を置いてみよう。穴を通して気体が互いに出入りするが、高温の気体のほうが速く動いているので、風車にあたる気体分子のうちで穴を通してやってきた分子だけがほかの分子よりも速いはずだ。その結果、風車は一定方向に回転する。あとは風車に発電機をつけるなりして、その回転エネルギーを取り出せばよい。



もちろん、時間が経つにつれて気体がまじりあっていくので、分子の平均速度は高温側と低温側とでだんだん差がなくなっていく。つまり、両者の温度差はだんだん小さくなる。最終的に温度が等しくなると、穴を通して流れる気体の収支が釣り合ってしまうので、もはや風車を使ってエネルギーを取り出すことはできない。

仕事を続けさせたいければ、箱の外から熱を加えたり冷水で冷やしたりして、それぞれの箱の温度を一定に保つようにすればよい。さらに気体の量も変化しないように適宜循環させる仕掛けも必要だろう。この場合、高温側の気体が外部から得た熱を使って仕事をするわけである。

だが、同時に低温側からは余分な熱を絶えず水に "捨てる" いる。つまり、せっかく外から熱として与えたエネルギーを全部使うのではなく、一部を無駄に捨てていることになる。もったいない話だが、残念ながら、どんな装置にせよこれを避ける方法はないというのが熱力学第二法則の帰結である。熱をエネルギー源とする装置は必ず廃熱を出す。これが環境汚染に結びついていることは言うまでもないだろう。

6 自由エネルギー

では、そのようにして一定温度の物体から最大限どれだけのエネルギーを意味のある仕事として取り出すことができるのだろうか。一般にそれは、物体に生じる変化によって物体の "自由エネルギー "

$$F = E - TS$$

が減少する分と等しい。 S は "エントロピー " と呼ばれる量で、物体の "ランダムさ " と関係している。物体のもつエネルギーのうちでエントロピーに比例する TS はいわば温度 T のランダム運動を維持するために

必要な対価であり、自由に使うことはできない部分なのである。

エントロピーの解釈には統計的な議論が欠かせないのだが、それについては次回触れることにしよう。ここでは、仕事として使えるのは物体のエネルギーではなく "自由エネルギー" であることだけを注意しておく。

7 おわりに

熱力学がわかりにくいと言われる理由は、それがあまりに一般的に成り立つ理論だからである。しかし、そのおかげで、考えているシステムの詳細を知らなくてもいくつかの結論を導くことができる。

熱力学第二法則の観点から興味深いのは、アクトミ

オシン系に代表される生体分子モーターの運動である。ATP のエネルギーを使ってミオシンが首を動かし、それによって力を発生する、といういわゆる "首振り説" タイプの "力学的" メカニズムは一見わかりやすいが、それだけでは説明したことにはなっていない。仮にモーター分子と ATP や ADP を含む全体が熱平衡状態にあるとすれば、ATP のエネルギーを意味のある仕事に変換することはできないからだ。

熱平衡ではない部分をどこにどう作ってどのように使っているかまでの説明があって初めて、メカニズムが理解できたことになるのである。

分子モーターに限らず、熱力学第二法則は生命現象のあらゆる部分に関わっているのだが、本稿ではとりあえずここでまでとしておこう。