やさしく図式化した大学の熱力学
２．力学的平衡とエントロピー変化

名古屋工業大学　応用化学科
多賀圭次郎

1　はじめに

熱力学第一法則は，系に流出入するエネルギーに関するエネルギー保存則であるが，エネルギー流出入後の系内のエネルギーの分配状態については一切述べていない。そこで，圧力が異なる二つの気相系 Aと Bが，仕切り止めで固定された仕切り板で隔てられているとき，仕切り止めをはずしても，熱力学第一法則からは仕切り板は移動せず，高圧の系と低圧の系が別々に不均一に存在していてもかまわない。しかしながら，経験的には，仕切り板は二つの系の圧力が等しくなるように，高圧側から低圧側に向かって自発的に移動する。

そこで，ここではこの経験的な現象について，なぜ二つの系の圧力が等しくなるように仕切り板が移動するのかという理由を，エントロピー変化とヘルムホルツの自由エネルギー変化を用いて説明する方法を述べる。例題は，高校化学で気体の状態方程式を学習する際や，大学入試でよく出題される問題を参考にしたものである。

2　体積変化と圧力変化

例題　図1のように，内部を板で仕切られた箱を考える。温度300Kで，左の系Aは6.0atm，1.0mol，右の系Bは4.0atm，2.0molの理想気体がそれぞれ入っている。仕切り板を止めている仕切り止めをはずしたとき，系AとBのそれぞれの最終的な体積と圧力を求めよ。ただし，仕切り板が移動しても，二つの系は常に等温で変化するものとする。

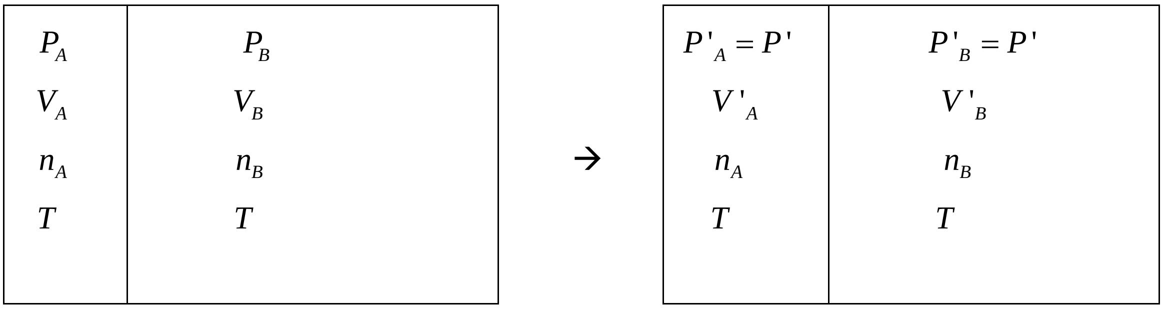

図1　圧力が異なる二つの気相系の状態変化

例題の解法は，状態変化前の気体の圧力をP_AとP_B，そのときの体積をV_AとV_B，状態変化後の気体の圧力は両方の系で等しいので$P'_A = P'_B = P'$，そのときの体積をV'_AとV'_Bとすると，$V_A + V_B = V'_A + V'_B$より，$P_A V_A + P_B V_B = P'V'_A + P'V'_B = P'(V'_A + V'_B) = P'(V_A + V_B)$となる。例題では，二つの系の物質量はそれぞれ$n_A = 1.0\mathrm{mol}$，$n_B = 2.0\mathrm{mol}$，また，温度は$T = 300\mathrm{K}$=一定であるので，理想気体の状態方程式$PV = nRT$を書きかえた$V = nRT/P$を用いると，$V_A = 1.0 \times 0.082 \times 300/6.0 = 4.1\mathrm{l}$，$V_B = 2.0 \times 0.082 \times 300/4.0 = 12.3\mathrm{l}$となる。したがって，$6.0 \times 4.1 + 4.0 \times 12.3 = P' \times (4.1 + 12.3)$　$\therefore P' = 4.5\mathrm{atm}$が得られ，系$A$と$B$の圧力が4.5atmのところで仕切り板は停止する。また，そのときの系AとBの体積は，それぞれ$V'_A = 1.0 \times 0.082 \times 300/4.5 = 5.47\mathrm{l}$，$V'_B = 2.0 \times 0.082 \times 300/4.5 = 10.93\mathrm{l}$となっている。

ここで，この状態変化後の系AとBの圧力が等しいところ

から，例題の最初の状態に変化させるためには，外部から力学的な力を加えて仕切り板を移動させなければならない。そうすると，系 A は圧縮により温度が上昇するので，周囲に熱を放出しながら等温圧縮される。一方，系 B は膨張により系の温度が下降するので，周囲から熱を受けとりながら等温膨張する。逆に例題の最初の状態からの変化では，系 A は膨張により温度が下降するので，周囲から熱を受けとりながら等温膨張し，系 B は圧縮により系の温度が上昇するので，周囲に熱を放出しながら等温圧縮される。

ところで，熱力学的には，周囲と系の間で熱と物質が移動可能なときは開いた系，熱の移動が可能で物質が移動できないときは閉じた系，熱も物質も移動できないときは孤立系と定義されている。したがって，例題は，周囲と系との間で熱の移動のみが可能であるので閉じた系となっている。次節では，例題をもとに，気体の力学的仕事量 w が非状態量であることを確認する。

3　状態量と非状態量

さて，気体の行う仕事は $\mathrm{d}'w = -P_{ex}\mathrm{d}V$ で定義されている。ここで P_{ex} は系の外圧である。可逆過程を考えて P_{ex} と系の圧力 P が等しいとして，体積 V_1 から V'_1 まで積分すると $w = -\int_{V_1}^{V'_1} P\mathrm{d}V$ となる。この式で P は T 一定では V の変化とともに変化するので，理想気体の状態方程式を書きかえた $P = nRT/V$ を代入して，$w = -\int_{V_1}^{V'_1} P\mathrm{d}V = -\int_{V_1}^{V'_1} nRT\mathrm{d}V/V = -nRT\int_{V_1}^{V'_1} \mathrm{d}V/V = -nRT\ln\left(V'_1/V_1\right)$ が得られる。

したがって，例題で系 A が行う仕事量 w_A は，$w_A = -1.0\times 8.31\times 300\times \ln\left(5.47/4.1\right) = -719\mathrm{J}$ であり，一方，系 B が行う仕事量 w_B は，$w_B = -2.0\times 8.31\times 300\times \ln\left(10.93/12.3\right) = 589\mathrm{J}$ である。二つの系で $\Delta V_A = 5.47 - 4.1 = 1.37\mathrm{l}$ と $\Delta V_B = 10.93 - 12.3 = -1.37\mathrm{l}$ と同じ体積変化であるにもかかわらず，$w_A = -719\mathrm{J}$ と $w_B = 589\mathrm{J}$ と仕事量の大きさが異な

っている。このことより，体積 V は状態量であるが，仕事量 w は同じ体積変化 ΔV を引きおこしても，系にかかっている圧力が異なると大きさが異なる非状態量であることがわかる。

可逆過程で，例題の最初の状態から二つの系の圧力が等しくなるまでに，それぞれの系で行われる仕事量の大きさの差，すなわち，$w = w_A + w_B = -719 + 589 = -130\mathrm{J}$ は，仕切り板が移動するときに，二つの系全体の内部エネルギーが減少する量である。そこで，仕切り板が移動するとき，二つの系全体を T 一定に，すなわち，内部エネルギーを一定 $(\Delta U = 0)$ に保つために，熱力学第一法則 $\Delta U = q + w$ より，$q + (-130) = 0 \quad \therefore q = 130\mathrm{J}$ の熱量が周囲から系に対して流入する必要がある。q は非状態量であるので，状態量に変換した熱エントロピー変化の式 $\Delta S = q/T$ を用いると，二つの系をあわせた系全体で，$\Delta S = 130/300 = 0.43\mathrm{JK^{-1}}$ のエントロピー増加があるということになる。

ところで，熱力学第一法則からは，高圧の部分と低圧の部分が不均一に存在していてもかまわないが，例題では，経験的に系 A と B の圧力が等しくなるまで仕切り板が移動するとして解いている。この現象は不可逆過程であり，不可逆過程のエントロピー変化は計算できないので，次のような可逆過程を考えてエントロピー変化を計算する。

まず，二つの系 A と B を例題の最初の状態で定常的に保つためには，仕切り板に常に外から力を加えておく必要がある。そして，少し力を緩めて仕切り板を移動させるが，引きつづいて系 A と B の圧力が等しくなるまで力を緩めていく。さらに，二つの系の圧力が等しくなった後には，今度は逆方向に力を加えて，系 A の圧力が低く，系 B の圧力が高くなるように仕切り板を移動させる。次節では，この可逆過程のエントロピー変化について考察する。

4　体積変化に伴うエントロピー変化

さて，例題を内部エネルギーUを用いて考察する。UをVとTの関数$U=f(V,T)$とすると，全微分は$\mathrm{d}U=(\partial U/\partial V)_T\,\mathrm{d}V+(\partial U/\partial T)_V\,\mathrm{d}T$となる。ここで，$(\partial U/\partial V)_T$は内部圧とよばれ，液相系や固相系では無視できないが，気相系では非常に小さく，$(\partial U/\partial V)_T=0$が理想気体の定義となっている。したがって，$\mathrm{d}U=(\partial U/\partial T)_V\,\mathrm{d}T$となる。ところで，定容比熱$C_V$は$C_V=(\partial q/\partial T)_V=(\partial U/\partial T)_V$と定義され，$V$一定のときに系の温度を1℃上昇させるための$q$である。したがって，$V$一定では$\mathrm{d}U=C_V\mathrm{d}T$となる。しかしながら，例題は$T$一定$(\mathrm{d}T=0)$であるので，いずれにせよ$\mathrm{d}U=0$となる。

一方，系の組成が一定のときは，内部エネルギーの微小変化は$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-P\mathrm{d}V$であるので，$\mathrm{d}U=0$より$T\mathrm{d}S-P\mathrm{d}V=0$となる。状態変化は可逆過程で進行するとして，理想気体の状態方程式を書きかえた$P=nRT/V$を代入すると，$T\mathrm{d}S-nRT\mathrm{d}V/V=0$ $\therefore \mathrm{d}S=nR\mathrm{d}V/V$である。この式を体積$V_1$から$V'_1$まで積分すると，$\Delta S=\int_{V_1}^{V'_1}nR\mathrm{d}V/V=nR\int_{V_1}^{V'_1}\mathrm{d}V/V=nR\ln(V'_1/V_1)$となる。

これより，例題の系AとBをあわせた二つの系全体のエントロピー変化ΔSは，$\Delta S=\Delta S_A+\Delta S_B=n_AR\ln(V'_A/V_A)+n_BR\ln(V'_B/V_B)$ $=n_AR\ln\{(V_A+\Delta V_A)/V_A\}+n_BR\ln\{(V_B+\Delta V_B)/V_B\}$となる。ここで，$V'_A=V_A+\Delta V_A$と$V'_B=V_B+\Delta V_B$であり，$\Delta V_A$と$\Delta V_B$はそれぞれの系の体積変化を表している。ところで，$\Delta V_A$と$\Delta V_B$は互いに独立な変数ではなく，$V_A+V_B=V'_A+V'_B=V_A+\Delta V_A+V_B+\Delta V_B$より，$\Delta V_A+\Delta V_B=0$　$\therefore \Delta V_B=-\Delta V_A$の関係がある。したがって，仕切り板で隔てられた圧力が異なる二つの系AとBの，仕切り板の移動に伴う系全体のエントロピー変化の体積に関する一般式は次式で表される。

$$\Delta S=n_AR\ln\{(V_A+\Delta V_A)/V_A\}+n_BR\ln\{(V_B-\Delta V_A)/V_B\}\qquad\cdots\cdots(1)$$

さて，例題にこの式を適用してみる。$n_A=1.0\mathrm{mol}$，$n_B=2.0\mathrm{mol}$，$V_A=4.1\mathrm{l}$，$V_B=12.3\mathrm{l}$より，$\Delta S=1.0\times8.31\times\ln\{(4.1+\Delta V_A)/4.1\}$ $+2.0\times8.31\times\ln\{(12.3-\Delta V_A)/12.3\}$となる。この式の$\Delta V_A$を変数として系$A$

と B の体積を少しずつ変えて計算した二つの系全体の ΔS を図 2 に示す。

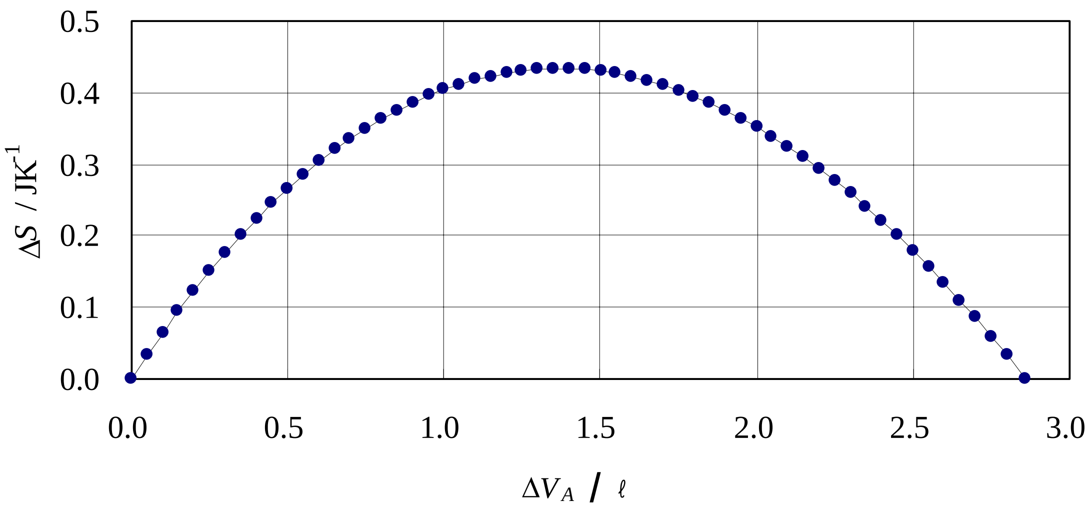

図 2　例題の体積変化に伴うエントロピー変化

図 2 より，ΔS は $\Delta V_A = 1.37\mathrm{l}$ のときに $\Delta S = 0.43\mathrm{JK^{-1}}$ の最大値を示しており，この値は熱エントロピー変化より得られた $\Delta S = 0.43\mathrm{JK^{-1}}$ と同じ値である。そして ΔS が最大のときの系 A と B の体積は $V'_A = V_A + \Delta V_A = 4.1 + 1.37 = 5.47\mathrm{l}$，$V'_B = V_B + \Delta V_B = V_B - \Delta V_A = 12.3 - 1.37 = 10.93\mathrm{l}$ であり，また，系 A と B の圧力は，ともに $P'_A = nRT/V'_A = 1.0 \times 0.082 \times 300/5.47 = 4.5\mathrm{atm}$，$P'_B = nRT/V'_B = 2.0 \times 0.082 \times 300/10.93 = 4.5\mathrm{atm}$ と等しくなっている。これらの体積と圧力の値は，力学的計算から得られた値と同じである。

図 2 において，仕切り板の移動は可逆過程を考えているので，系 A は膨張して体積が増加し，系 B は圧縮されて体積が減少していくが，系 A と B の圧力が等しくなっても，さらに系 A の体積を増加させ，系 B の体積を減少させて，最終的には二つの系全体の ΔS が再び 0 になるまでそれぞれの系の体積を変化させている。

現実の系では，二つの系の圧力が等しくなったところで仕切り板は停止する。したがって，T 一定のときに系 A と B を

あわせた二つの系全体の ΔS は，体積変化に対して可逆過程を考えることにより，系全体の ΔS が最大となるように変化は進行し，変化が停止したとき，すなわち，平衡状態になったときに，ΔS が最大になっていることがわかる。

ところで，この例題では系 A と B の体積が変化すると同時に，それぞれの系の圧力も変化している。そこで，次節では圧力の観点からこの現象を解析してみる。

5　圧力変化に伴うエントロピー変化

さて，例題をエンタルピー H を用いて考察する。H を P と T の関数 $H = f(P,T)$ とすると，全微分は $\mathrm{d}H = (\partial H/\partial P)_T\,\mathrm{d}P + (\partial H/\partial T)_P\,\mathrm{d}T$ である。理想気体では $(\partial H/\partial P)_T = 0$ であり，また，定圧比熱 C_P の定義は $C_P = (\partial H/\partial T)_P$ より $\mathrm{d}H = C_P\mathrm{d}T$ となる。ところが，例題では T 一定 $(\mathrm{d}T = 0)$ であるので，いずれにせよ $\mathrm{d}H = 0$ となる。

一方，系の組成が一定のとき，エンタルピーの微小変化は $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P$ であるので，$\mathrm{d}H = 0$ より $T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P = 0$ となる。状態変化は可逆的に進行するとして，理想気体の状態方程式を書きかえた $V = nRT/P$ を代入すると，$T\mathrm{d}S + nRT\mathrm{d}P/P = 0$ $\therefore \mathrm{d}S = -nR\mathrm{d}P/P$ となる。この式を圧力 P_1 から P'_1 まで積分すると，$\Delta S = -\int_{P_1}^{P'_1} nR\mathrm{d}P/P = -nR\int_{P_1}^{P'_1}\mathrm{d}P/P = -nR\ln(P'_1/P_1)$ となる

これより，例題の系 A と B をあわせた二つの系全体のエントロピー変化 ΔS は，$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = -n_A R\ln(P'_A/P_A) - n_B R\ln(P'_B/P_B) = -n_A R\ln\{(P_A+\Delta P_A)/P_A\} - n_B R\ln\{(P_B+\Delta P_B)/P_B\}$ となる。ここで，$P'_A = P_A + \Delta P_A$ と $P'_B = P_B + \Delta P_B$ であり，ΔP_A と ΔP_B はそれぞれの系の圧力変化を表している。ところで，ΔP_A と ΔP_B は互いに独立な変数ではなく，ボイルの法則 $P_A V_A = (P_A+\Delta P_A)(V_A+\Delta V_A)$ と $P_B V_B = (P_B+\Delta P_B)(V_B+\Delta V_B)$，および二つの系 A と B の間の体積変化の関係 $\Delta V_A + \Delta V_B = 0$ を用いると，$\Delta P_B = -(P_B V_A \Delta P_A)/\{P_A V_B + (V_A+V_B)\Delta P_A\}$ が得られる。したがって，仕切

り板で隔てられた圧力が異なる二つの系 A と B の，仕切り板の移動に伴う系全体のエントロピー変化の圧力に関する一般式は次式で表される。

$$\Delta S = -n_A R \ln\left\{\left(P_A + \Delta P_A\right)/P_A\right\} - n_B R \ln\left\langle\left[P_B - \left(P_B V_A \Delta P_A\right)/\left\{P_A V_B + \left(V_A + V_B\right)\Delta P_A\right\}\right]/P_B\right\rangle \cdots\cdots(2)$$

この式を例題に適用すると，$P_A = 6.0\mathrm{atm}$，$P_B = 4.0\mathrm{atm}$，$V_A = 4.1\mathrm{l}$，$V_B = 12.3\mathrm{l}$ より，$\Delta P_B = -\left(4.0\times4.1\times\Delta P_A\right)/\left\{6.0\times12.3+\left(4.1+12.3\right)\times\Delta P_A\right\}$ $= -\left(16.4\times\Delta P_A\right)/\left(73.8+16.4\times\Delta P_A\right)$ である。これと $n_A = 1.0\mathrm{mol}$，$n_B = 2.0\mathrm{mol}$ を (2) 式に代入すると，$\Delta S = -1.0\times8.31\times\ln\left\{\left(6.0+\Delta P_A\right)/6.0\right\}$ $-2.0\times8.31\times\ln\left[\left\{4.0-\left(16.4\times\Delta P_A\right)/\left(73.8+16.4\times\Delta P_A\right)\right\}/4.0\right]$ となる。この式の ΔP_A を変数として，ΔP_A を少しずつ変えて得られた二つの系全体の ΔS を図 3 に示す。

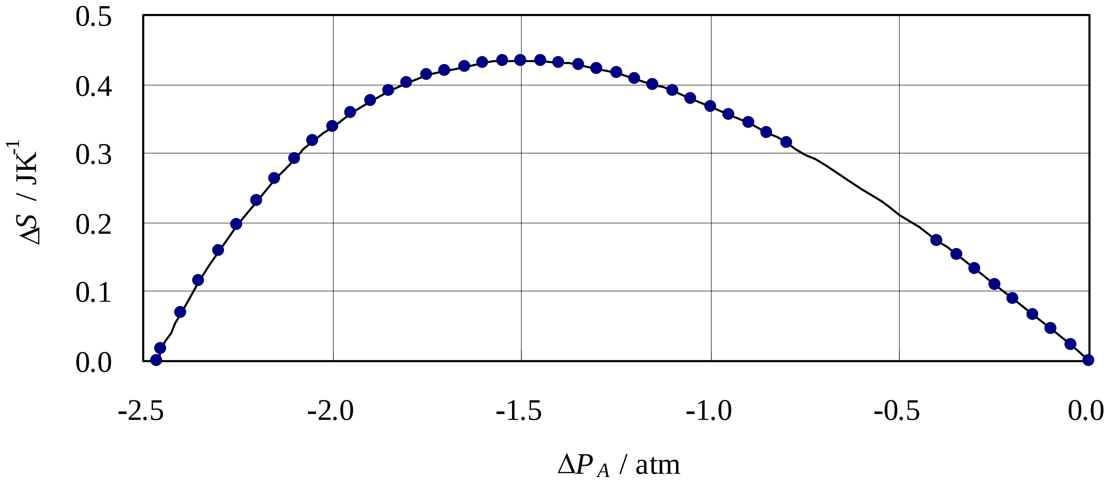

図 3　例題の圧力変化に伴うエントロピー変化

図 3 は，体積変化から得られた図 2 と異なって曲線は非対称であるが，ΔS は $\Delta P_A = -1.5\mathrm{atm}$ のときに $\Delta S = 0.43\mathrm{JK^{-1}}$ の最大値を示している。この値は熱エントロピー変化の値と体積変化に伴う ΔS の値と同じ値である。また，ΔS が最大のときの系 A と B の圧力は，$P'_A = P_A + \Delta P_A = 6.0-1.5 = 4.5\mathrm{atm}$，および $\Delta P_B = -\left(16.4\times\Delta P_A\right)/\left(73.8+16.4\times\Delta P_A\right) = -\left\{16.4\times\left(-1.5\right)\right\}/\left\{73.8+16.4\times\left(-1.5\right)\right\} = 0.5\mathrm{atm}$ より，$P'_B = P_B + \Delta P_B = 4.0+0.5 = 4.5\mathrm{atm}$ と等しく，この値は力学的計算

の結果と同じ値となっている。

さらに，図3は可逆過程で仕切り板の移動を考えているので，系 A の圧力は下がり，系 B の圧力は上がって二つの系の圧力が等しくなっても，つづけて系 A の圧力を下げ，系 B の圧力を上げることにより，最終的には二つの系全体の ΔS が再び 0 になるまでそれぞれの系の圧力を変化させている。

現実には，系 A と B の圧力が等しくなったところで仕切り板は停止する。したがって，体積変化と同様に圧力変化からも，可逆過程で仕切り板の移動を考えることにより，二つの系全体の ΔS が最大となるように変化は進行し，変化が停止したとき，すなわち，平衡状態になったときに ΔS が最大になっていることがわかる。

ところで，温度と体積が一定の系における状態変化の自発性は，ヘルムホルツの自由エネルギー変化 ΔF から判定することができる。そこで，次節では例題の状態変化を ΔF から解析してみる。

6　ヘルムホルツの自由エネルギー変化

系の組成が一定のとき，ヘルムホルツの自由エネルギーの微小変化は $\mathrm{d}F = -P\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T$ である。T 一定 $(\mathrm{d}T = 0)$ では $\mathrm{d}F = -P\mathrm{d}V$ となるので，理想気体の状態方程式を書きかえた $P = nRT/V$ を代入すると $\mathrm{d}F = -nRT\mathrm{d}V/V$ となる。この式を体積 V_1 から $V_1 + \Delta V_1$ まで積分すると，$\Delta F = -\int_{V_1}^{V_1+\Delta V_1} nRT\mathrm{d}V/V = -nRT\int_{V_1}^{V_1+\Delta V_1}\mathrm{d}V/V = -nRT\ln\left\{\left(V_1 + \Delta V_1\right)/V_1\right\}$ となる。したがって，系 A と B をあわせた二つの系全体では，$\Delta F = \Delta F_A + \Delta F_B = -n_A RT\ln\left\{\left(V_A + \Delta V_A\right)/V_A\right\} - n_B RT\ln\left\{\left(V_B + \Delta V_B\right)/V_B\right\}$ となる。ところで，先に述べたように ΔV_A と ΔV_B は互いに独立な変数ではなく，$\Delta V_B = -\Delta V_A$ の関係がある。これを代入すると，仕切り板で隔てられた圧力が異なる二つの系 A と B の，仕切り板の移動に伴う系全体のヘルムホルツの自由エネルギー変化の一般

式は次式で表される。

$$\Delta F = -n_A RT \ln\left\{\left(V_A + \Delta V_A\right)/V_A\right\} - n_B RT \ln\left\{\left(V_B - \Delta V_A\right)/V_B\right\} \cdots\cdots(3)$$

一方，ヘルムホルツの自由エネルギーは，$F = U - TS$で定義されるので，その微小変化は $\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$ となる。また，4節で述べたように $\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T$ であるので，T一定 $(\mathrm{d}T = 0)$では $\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T = 0$ より，$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T = -T\mathrm{d}S$ となる。したがって，例題の系 Aと Bの二つの系全体のヘルムホルツの自由エネルギーの微小変化は，$\mathrm{d}F = \mathrm{d}F_A + \mathrm{d}F_B = -T\mathrm{d}S_A - T\mathrm{d}S_B = -T\left(\mathrm{d}S_A + \mathrm{d}S_B\right)$となり，積分すると，$\Delta F = -T\left(\Delta S_A + \Delta S_B\right) = -T\Delta S$が得られる。すなわち，$(1)$式に $-T$をかけると (3)式となる。

さて，(3)式を例題に適用してみると，$\Delta F = -1.0 \times 8.31 \times 300 \times \ln\left\{\left(4.1 + \Delta V_A\right)/4.1\right\} - 2.0 \times 8.31 \times 300 \times \ln\left\{\left(12.3 - \Delta V_A\right)/12.3\right\}$ となる。この式の ΔV_Aを変数として、系 Aと Bの体積を少しずつ変えて得られた二つの系全体の ΔFを図４に示す。

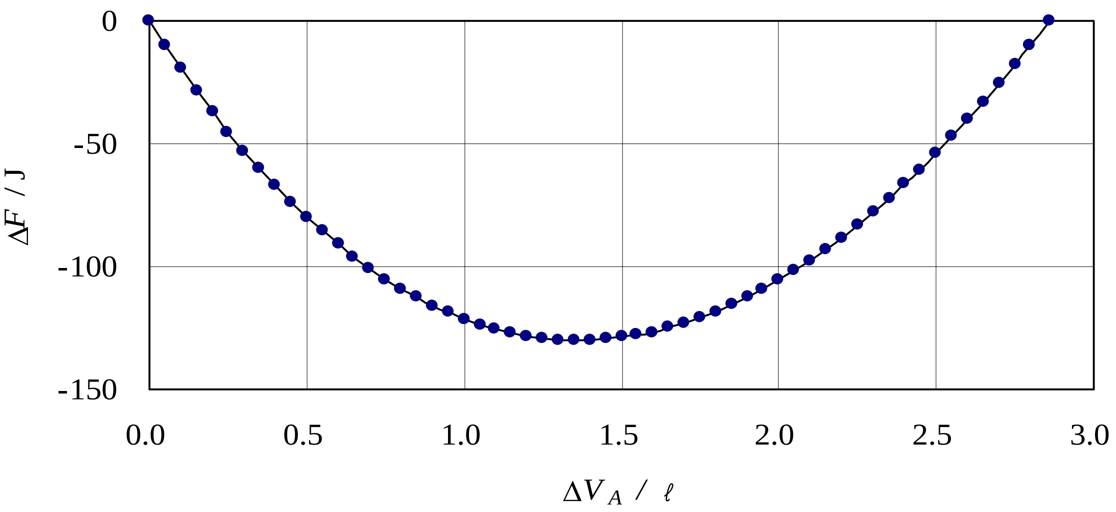

図４　例題のヘルムホルツの自由エネルギー変化

ところで，温度と体積が一定の系における状態変化は，$\Delta F \langle 0$のときに自発的に進行する。図４では $\Delta V_A = 1.37\mathrm{l}$で ΔFが最小 $(\Delta F = -130\mathrm{J})$であり，$\Delta V_A = 1.37\mathrm{l}$までの ΔV_Aの変化に伴う状態変化は $\Delta F \langle 0$であるので，この体積変化まで仕切り板は自発的に

移動する。また，ΔFが最小のときの系AとBの圧力はともにに4.5atmであり，二つの系AとBの圧力が4.5atmに等しくなるように，自発的に仕切り板は移動，すなわち平衡状態に向かって変化が進行することがわかる。

7　おわりに

圧力が異なる二つの気相系AとBが，仕切り止めで止められた仕切り板で隔てられていて，仕切り止めをはずしたとき，熱力学第一法則からは仕切り板は移動する必要はないが，経験的には，仕切り板は二つの系の圧力が等しくなるまで移動する。このとき，二つの系をあわせた系全体で内部エネルギーの減少があり，等温可逆的に仕切り板が移動するためには，周囲から系へ熱量qの流入が必要となる。その結果として，等温可逆過程では二つの系全体で$\Delta S = q/T$のエントロピー増加があることを示した。さらに，温度と体積が一定のとき，系の状態変化の自発性を示すヘルムホルツの自由エネルギー変化も，仕切り板の移動後の二つの系の圧力が等しいときに最小となることを示した。

以上，圧力が異なる二つの系の仕切り板の自発的な移動は，仕切り板が停止したときに，二つの系全体のエントロピー変化ΔSが最大に，また，ヘルムホルツの自由エネルギー変化ΔFが最小になるように状態変化が進行するためであることを，ΔSとΔFの変化を図式化することにより説明する方法を述べた。