

やさしく図式化した大学の熱力学

1. 熱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

二つの系 A と B の内部エネルギーをそれぞれ U_A と U_B とし、系 A と B を接触または混合するとき、二つの系をあわせた系全体が、周囲との間で物質移動も熱移動も伴わない孤立系の場合は、 $U_A + U_B = \text{一定}$ であるので、接触または混合の前後で $\Delta U = 0$ である。一方、それぞれの系のエンタルピーを H_A と H_B とすると、内部エネルギーと同様に二つの系全体が孤立系の場合は、 $H_A + H_B = \text{一定}$ であるので、二つの系の接触または混合の前後で $\Delta H = 0$ である。

ところで、熱量を q 、仕事量を w とすると、熱力学第一法則 $\Delta U = q + w$ は、系へ流入する q や w 、あるいは系から流出する q や w に関連するエネルギー保存則のことである。ところが、熱力学第一法則は、状態変化後の系内におけるエネルギーの分配状態については一切述べていない。したがって、温度が異なる二つの系 A と B を接触または混合するとき、高温の部分と低温の部分が、二つの系に別々に不均一に存在していても熱力学第一法則は成立している。

しかしながら、経験的には、温度が異なる二つの系 A と B を接触または混合するとき、二つの系の温度がそれぞれ異なった状態から、系全体の温度が均一な状態に向かって変化が進行していく。ちょうど熱い風呂に冷たい水を加えて適温にする、熱いお湯を放置しておくで冷める、暖かい部屋で氷が融けて水になるなど、我々の身のまわりでよく経験する現象である。

これらの現象は、「孤立系のエントロピーは、自発変化が起これば増加する」という熱力学第二法則に関連している。そこで、ここでは温度が異なる二つの系を接触または混合するとき、系全体でなぜ温度が等しくなるように変化が進行するのかという理由を、エントロピー変化を用いて説明する方法を述べる。ただし、エントロピー変化は、可逆過程の場合にのみ得られる状態量であるので、二つの系を接触または混合するときには、不可逆過程として周囲に熱が逃げることなく、移動する熱はすべて無駄なく可逆的に移動するものとする。また、系 A と B の中では温度勾配による対流は考慮せず、熱の移動の際のそれぞれの系の温度は、常に理想的に均一に変化するものとする。

次節では、温度が異なる二つの系 A と B を接触または混合するときの熱平衡について、エンタルピー変化をもとに、中学校理科で学習する内容を例題として取り上げる。

2 エンタルピー変化

例題 20 の水 90g (系 A) と 80 の水 90g (系 B) を混ぜ合わせた。外に熱が逃げないものとする。水の温度は何になるか。ただし、水の比熱は $1.0\text{cal}^{-1}\text{g}^{-1}$ とする。

例題 20 の水 90g (系 A) の中に 80 の銅 127g (系 B) を沈めた。外に熱が逃げないものとする。最終的に水の温度は何になるか。ただし、銅の比熱は $0.0936\text{cal}^{-1}\text{g}^{-1}$ 、水の比熱は $1.0\text{cal}^{-1}\text{g}^{-1}$ とする。

一般に液相系や固相系では、系に q を加えて系の温度 T を上昇させると、膨張率により系の体積 V が増加するので、 V 一定のときの比熱（定容比熱 C_V ）は実験的に求めることはできない。そのかわりに、圧力 P 一定のときの比熱（定圧比

熱 C_p) が求められている。そこで、 C_p に関連するエンタルピー H を用いて以下考察する。中学校理科で習う比熱は、暗黙に C_p のことをさしている。

さて、 H を P と T の関数とすると $H=f(P,T)$ より、全微分は $dH=(\partial H/\partial P)_T dP+(\partial H/\partial T)_P dT$ となり、 P 一定 ($dP=0$) では $dH=(\partial H/\partial T)_P dT$ となる。ところで、 P 一定のときに系の温度を 1 上昇させるための q が C_p であるので、 C_p の定義は $C_p=(\partial q/\partial T)_P=(\partial H/\partial T)_P$ である。したがって、 P 一定では、エンタルピーの微小変化は $dH=C_p dT$ と表される。これより、系の温度を T_1 から $T_1+\Delta T_1$ に変化させるための熱量 ($=\Delta H$) は、 T_1 と $T_1+\Delta T_1$ の温度範囲では C_p は定数として積分すると、 $\Delta H=\int_{T_1}^{T_1+\Delta T_1} C_p dT=C_p \int_{T_1}^{T_1+\Delta T_1} dT=C_p \{(T_1+\Delta T_1)-T_1\}=C_p \Delta T_1=n C_{p,m} \Delta T_1$ となる。この式で、 n は系の物質量、 $C_{p,m}$ はモル定圧比熱、また、 ΔT_1 は系の温度変化である。

ここで、系 A と B をあわせた二つの系全体は、周囲とエネルギーのやりとりのない孤立系であるが、系 A と系 B の間は、それぞれ熱の移動が可能な閉じた系であるとする。系 A と B のそれぞれの物質量を n_A と n_B 、モル定圧比熱を C_{p_A} と C_{p_B} とすると、系 A のエンタルピーの微小変化は、 $dH_A=n_A C_{p_A} dT_A$ 、系 B は $dH_B=n_B C_{p_B} dT_B$ と表される。さらに、二つの系全体は孤立系であるので、系全体のエンタルピー変化は一定であり、 $dH=dH_A+dH_B=n_A C_{p_A} dT_A+n_B C_{p_B} dT_B=0$ となる。そして、 C_{p_A} と C_{p_B} が定数とおける T_A と $T_A+\Delta T_A$ 、および T_B と $T_B+\Delta T_B$ の温度範囲で積分すると、 $\Delta H=\Delta H_A+\Delta H_B=n_A C_{p_A} \Delta T_A+n_B C_{p_B} \Delta T_B=0$ となる。ただし、 ΔT_A と ΔT_B はそれぞれの系の温度変化である。書きかえると、 $n_A C_{p_A} \Delta T_A=-n_B C_{p_B} \Delta T_B$ 、あるいは、 $\Delta T_B=-\left(n_A C_{p_A}/n_B C_{p_B}\right) \Delta T_A$ が得られ、これを中学校理科で学習することになる。

この式を例題 に適用すると、 $T_A=20=293\text{K}$ 、 $T_B=80=353\text{K}$ 、水の分子量は 18 であるので、 $n_A=n_B=90/18=5.0\text{mol}$ 、また、 $C_{p_A}=C_{p_B}=1.0\text{cal}^{-1}\text{g}^{-1}=75.3\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ より、最終温度を T とすると、

$5.0 \times 75.3 \times (T - 293) = -5.0 \times 75.3 \times (T - 353) \quad \therefore T = 323\text{K} = 50$ が得られ、系 A と B の最初の状態のちょうど中間の温度となる。一方、例題は、 $T_A = 293\text{K}$ 、 $T_B = 353\text{K}$ 、 $n_A = 5.0\text{mol}$ 、銅の原子量を 63.5 とすると、 $n_B = 127/63.5 = 2.0\text{mol}$ 、また、 $C_{P_A} = 75.3\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 、 $C_{P_B} = 0.0936\text{cal}^{-1}\text{g}^{-1} = 24.87\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ より、最終温度を T とすると、 $5.0 \times 75.3 \times (T - 293) = -2.0 \times 24.87 \times (T - 353) \quad \therefore T = 300\text{K} = 27$ が得られる。

例題とは、熱力学第一法則からは、系 A と B の温度が不均一であってもかまわないが、経験的には、二つの系全体は均一な温度を示すようになる。次節では、なぜ系全体の温度が均一になるように変化が進行するのかという理由を、エントロピー変化を用いて説明する。

3 温度変化に伴うエントロピー変化

例題とは、逆の変化が自然におこらない不可逆過程であるが、変化は可逆的に行われるものとする。すなわち、系 A は系 B から熱量 ΔH_B を受けとるが、系 A と B が等しい温度になっても、さらに、系 B から ΔH_B を受けとって、系 A の温度は上昇し、系 B の温度は下降するものとする。

さて、系の組成が一定のときは、エンタルピーの微小変化は $dH = VdP + TdS$ であり、 P 一定 ($dP = 0$) のときは $dH = TdS$ となる。したがって、エントロピーの微小変化は $dS = dH/T$ であり、先に得られた $dH = C_p dT$ とあわせると、 $dS = dH/T = C_p dT/T$ となる。この式を用いて、 T_1 と $T_1 + \Delta T_1$ の温度範囲では C_p は定数として積分すると、 $\Delta S = \int_{T_1}^{T_1 + \Delta T_1} C_p dT/T = C_p \int_{T_1}^{T_1 + \Delta T_1} dT/T = C_p \ln \{(T_1 + \Delta T_1)/T_1\} = nC_{P,m} \ln \{(T_1 + \Delta T_1)/T_1\}$ となる。

この式で、系の温度が $T_1 = 0\text{K}$ のときには、 $\Delta S = nC_{P,m} \ln \{(0 + \Delta T_1)/0\}$ は計算することはできない。しかしながら、 $T_1 = 0\text{K}$ に近づくと C_p の値も 0 に近づいていくので、 $T_1 = 0\text{K}$ では $S_0 = n \cdot 0 \ln 0$ となり、熱力学第三法則が成立する。

これより，二つの系 A と B において， C_{P_A} と C_{P_B} が定数とおける T_A と $T_A + \Delta T_A$ ，および T_B と $T_B + \Delta T_B$ の温度範囲では，それぞれの系のエントロピー変化 ΔS_A と ΔS_B をあわせた二つの系全体のエントロピー変化 ΔS は， $\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A C_{P_A} \ln\{(T_A + \Delta T_A)/T_A\} + n_B C_{P_B} \ln\{(T_B + \Delta T_B)/T_B\}$ と表される。ところで，この式の中の ΔT_A と ΔT_B は互いに独立な変数ではなく，先に得られた $\Delta T_B = -(n_A C_{P_A} / n_B C_{P_B}) \Delta T_A$ の関係がある。したがって，温度が異なる二つの系 A と B を接触または混合するとき，二つの系全体の ΔS の一般式は次式で表される。

$$\Delta S = n_A C_{P_A} \ln\{(T_A + \Delta T_A)/T_A\} + n_B C_{P_B} \ln\left[\left\{T_B - \left(n_A C_{P_A} / n_B C_{P_B}\right) \Delta T_A\right\} / T_B\right] \quad \dots\dots(1)$$

この式を例題に適用する。 $T_A = 293\text{K}$ ， $T_B = 353\text{K}$ ， $n_A = n_B = 5.0\text{mol}$ ， $C_{P_A} = C_{P_B} = 75.3\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ，また， $\Delta T_B = -(n_A C_{P_A} / n_B C_{P_B}) \Delta T_A = -(5.0 \times 75.3) / (5.0 \times 75.3) \times \Delta T_A = -\Delta T_A$ より，二つの系全体の ΔS は， $\Delta S = 5.0 \times 75.3 \times \ln\{(293 + \Delta T_A)/293\} + 5.0 \times 75.3 \times \ln\{(353 - \Delta T_A)/353\}$ となる。この式の ΔT_A を変数として，系 A と B の温度を少しずつ変えて計算した二つの系全体の ΔS を図 1 に示す。

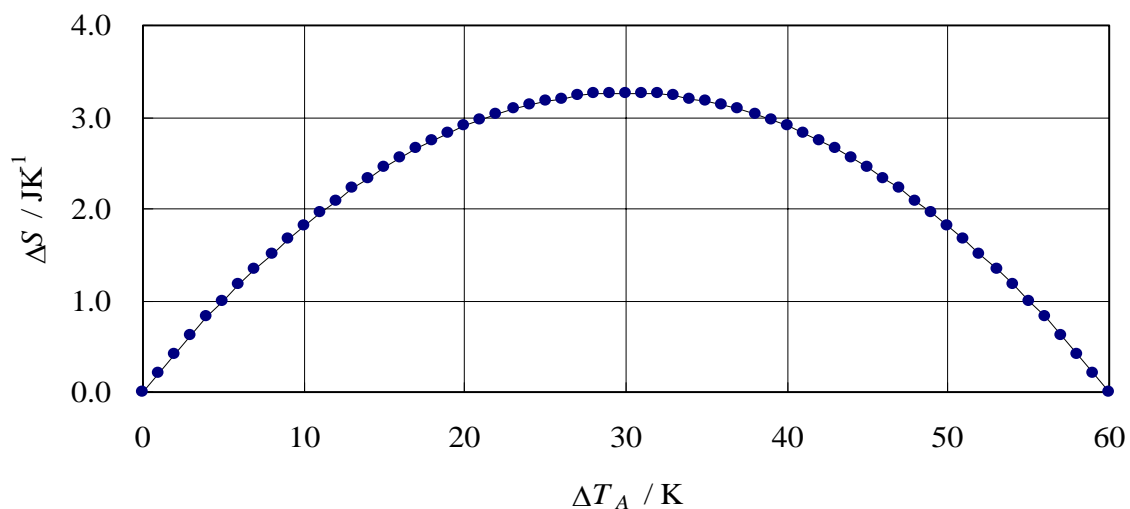


図 1 例題の水 - 水系のエントロピー変化

図 1 より， ΔS が最大になる温度は $\Delta T_A = 30\text{K}$ であり，そのとき $\Delta S = 3.26\text{JK}^{-1}$ である。また，二つの系は，ともに

$T_A + \Delta T_A = 293 + 30 = 323\text{K}$, $T_B + \Delta T_B = T_B - \Delta T_A = 353 - 30 = 323\text{K}$ となって, エンタルピー変化から得られた温度に等しくなっている。そして, 可逆過程を考えているので, 系 A と B の温度が等しくなった後でも, 系 A の温度はさらに上昇し, 系 B の温度はさらに下降するとして ΔS を計算している。図 1 に示すように, ΔS は曲線を描くように変化するが, 現実の系では, ΔS が最大になる $\Delta T_A = 30\text{K}$ で平衡状態となって温度変化は停止する。

一方, 例題 は, $T_A = 293\text{K}$, $T_B = 353\text{K}$, $n_A = 5.0\text{mol}$, $n_B = 2.0\text{mol}$, $C_{P_A} = 75.3\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $C_{P_B} = 24.87\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, また, $\Delta T_B = -(n_A C_{P_A} / n_B C_{P_B}) \Delta T_A$ の関係より, $\Delta T_B = -(5.0 \times 75.3) / (2.0 \times 24.87) \times \Delta T_A = -7.57 \times \Delta T_A$ となり, これを (1) 式に代入すると, 二つの系全体の ΔS は, $\Delta S = 5.0 \times 75.3 \times \ln\{(293 + \Delta T_A) / 293\} + 2.0 \times 24.87 \times \ln\{(353 - 7.57 \times \Delta T_A) / 353\}$ となる。この式の ΔT_A 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。

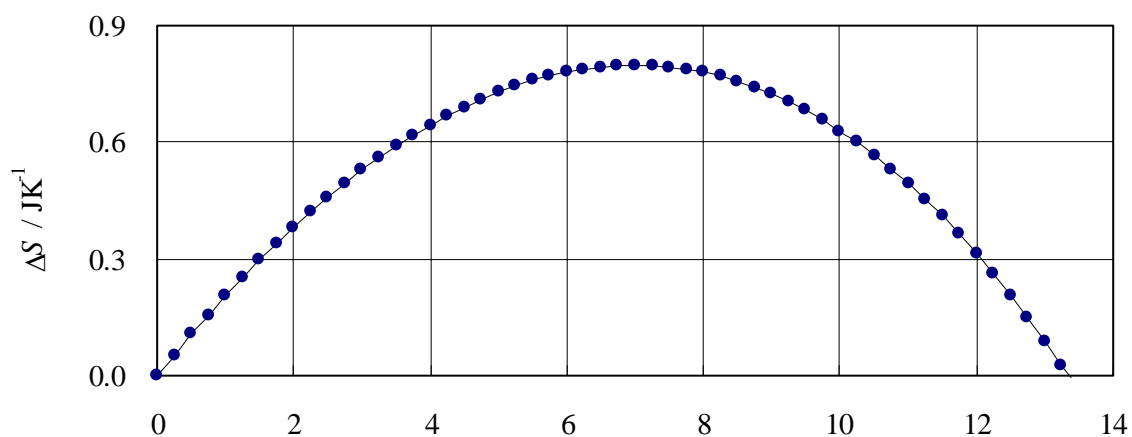


図 2 例題 の水 - 銅系のエントロピー変化

図 2 では, 系 A の水と系 B の銅の物質量とモル定圧比熱がそれぞれ異なっていることから, ΔS の曲線は非対称となっている。そして, ΔS は $\Delta T_A = 7\text{K}$ のときに最大値 $\Delta S = 0.80\text{JK}^{-1}$ をとっている。また, 二つの系は, とともに $T_A + \Delta T_A = 293 + 7 = 300\text{K}$,

$T_B + \Delta T_B = T_B - 7.57 \times \Delta T_A = 353 - 7.57 \times 7 = 300\text{K} = 27$ となって，エントロピー変化から得られた温度に等しくなっている。

これより，温度が異なる二つの系を接触または混合するとき，二つの系全体が孤立系のときは，系全体の ΔS が最大になるように温度変化が進行し，変化が停止して熱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。

次節では，コップの中の熱いお湯を部屋に放置しておくとき，いつのまにか冷めてしまうという現象をエントロピー変化から調べてみる。

4 水 - 空気系のエントロピー変化

例題 80 の水 90g (系 A) を，大気圧 1.0atm，気温 20 で，幅 4.0m，奥行き 6.0m，天井までの高さ 3.0m の部屋 (系 B) に放置しておいた。熱は水と空気の間しか移動しないものとするとき，最終的に水の温度は何になるか。ただし，空気は理想気体とし，空気の比熱は $0.24\text{cal}^{-1}\text{g}^{-1}$ ，水の比熱は $1.0\text{cal}^{-1}\text{g}^{-1}$ とする。また，水の入っているコップの比熱は無視する。

部屋の中の空気の体積は， $V_B = 4.0 \times 6.0 \times 3.0 = 72.0\text{m}^3 = 72000\text{l}$ より，空気の物質量は $PV_B = n_B RT$ を用いて， $1.0 \times 72000 = n_B \times 0.082 \times 293$ $\therefore n_B = 3000\text{mol}$ となる。そして， $n_A = 5.0\text{mol}$ ， $C_{P_A} = 75.3\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ，空気の平均分子量を 28.8 とすると， $C_{P_B} = 0.24\text{cal}^{-1}\text{g}^{-1} = 28.9\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ である。 $\Delta T_B = -(n_A C_{P_A} / n_B C_{P_B}) \Delta T_A$ の関係より， $\Delta T_B = -(5.0 \times 75.3) / (3000 \times 28.9) \times \Delta T_A$ $\therefore \Delta T_B = -0.00434 \times \Delta T_A$ となり，最終温度を T とすると， $T_A = 353\text{K}$ ， $T_B = 293\text{K}$ より， $T - 293 = -0.00434 \times (T - 353)$ $\therefore T = 293.3\text{K}$ が得られる。

一方，二つの系全体の ΔS は，上のそれぞれの値を (1) 式に代入して， $\Delta S = 5.0 \times 75.3 \times \ln\{(353 + \Delta T_A) / 353\} + 3000 \times 28.9 \times \ln\{(293 - 0.00434 \times \Delta T_A) / 293\}$ が得られる。この式の ΔT_A を少しずつ変えて計算した二つの系全体の ΔS を図 3 に示す。

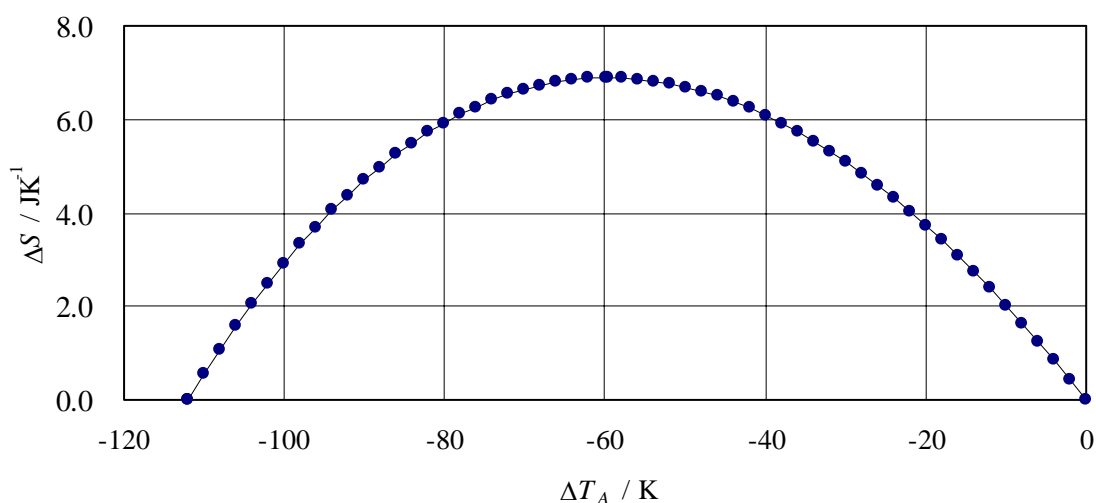


図 3 例題 の水 - 空気系のエントロピー変化

図 3 より , $\Delta T_A = -59.7\text{K}$ で ΔS が最大 ($\Delta S = 6.88\text{JK}^{-1}$) となり , 二つの系は , とともに $T_A + \Delta T_A = 353 - 59.7 = 293.3\text{K}$, $T_B + \Delta T_B = 293 + (-0.00434) \times (-59.7) = 293.3\text{K}$ となって , エンタルピー変化から得られた温度に等しくなっている。これより , 放置しておいた熱いお湯が冷める現象は , 熱いお湯と室内の空気との間で , エントロピー変化が最大になるように温度変化が進行するためであることがわかる。次節では , 氷と水を接触させたときの相変化に伴うエントロピー変化を解析してみる。

5 相変化に伴うエントロピー変化

例題 0 の氷 90g (系 A) と 80 の水 90g (系 B) を混ぜ合わせた。外に熱が逃げないものとする。最終的に水の温度は何になるか。ただし , 氷の融解熱は 80calg^{-1} , 水の比熱は $1.0\text{cal}^{-1}\text{g}^{-1}$ とする。

相変化において , ΔH_m をモル融解熱 , dn_A を系 A の氷から水

へ変化する物質質量とすると，系 A の氷が水に変わる融解のエントルピーの微小変化は $dH_A = \Delta H_m dn_A$ であり，これを $n_A = 0$ から $n_A = \Delta n_A$ まで積分すると， $\Delta H_A = \int_0^{\Delta n_A} \Delta H_m dn_A = \Delta H_m \int_0^{\Delta n_A} dn_A = \Delta H_m \Delta n_A$ となる。ここで，系 A の融けた水の温度は，氷の融解が終わるまで 0 を保つとする。一方，系 B の水のエンタルピー変化は，2 節で述べたように $\Delta H_B = n_B C_{P_B} \Delta T_B$ より，二つの系全体が孤立系の場合は， $\Delta H = \Delta H_A + \Delta H_B = \Delta H_m \Delta n_A + n_B C_{P_B} \Delta T_B = 0 \quad \therefore \Delta T_B = -(\Delta H_m / n_B C_{P_B}) \Delta n_A$ となる。例題 にこの式を適用すると， $\Delta H_m = 80 \text{ cal g}^{-1} = 6025 \text{ J mol}^{-1}$ ， $\Delta n_A = 5.0 \text{ mol}$ ， $C_{P_B} = 75.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ より， $\Delta T_B = -\{6025 / (5.0 \times 75.3)\} \times 5.0 = -80 \text{ K}$ が得られる。このとき，系 A は $0 = 273 \text{ K}$ ，系 B も $353 + \Delta T_B = 353 - 80 = 273 \text{ K}$ と等しくなっている。

ここで，例題 において，系 A の氷の物質質量が $n_A = 5.0 \text{ mol}$ よりも多いか，系 B の温度が 80 より低い場合には，系 A の氷はすべて融けることはできず，最終的に氷 - 水の共存系になる。一方，系 A の氷の物質質量が $n_A = 5.0 \text{ mol}$ よりも少ないか，系 B の温度が 80 より高い場合には，氷が融けた後の二つの系の温度はまだ異なっているので，温度が等しくなるまでさらに変化が進行する。

さて， P 一定で系の組成が一定のとき，エンタルピーの微小変化は $dH = TdS$ であるので， $dH = \Delta H_m dn = T_m dS \quad \therefore dS = (\Delta H_m / T_m) dn$ となる。ここで， T_m は融点である。 ΔS_m を融解のエントロピー変化として，この式を $n = 0$ から $n = \Delta n_A$ まで積分すると，系 A のエントロピー変化は， $\Delta S_m = \Delta S_A = \int_0^{\Delta n_A} (\Delta H_m / T_m) dn = (\Delta H_m / T_m) \int_0^{\Delta n_A} dn = (\Delta H_m / T_m) \Delta n_A$ となる。また，二つの系全体が孤立系の場合の式， $\Delta H_m \Delta n_A + n_B C_{P_B} \Delta T_B = 0$ を書きかえた $\Delta n_A = -(n_B C_{P_B} / \Delta H_m) \Delta T_B$ より， $\Delta S_A = -(\Delta H_m / T_m) (n_B C_{P_B} / \Delta H_m) \Delta T_B = -(n_B C_{P_B} / T_m) \Delta T_B$ となる。一方，系 B のエントロピー変化は，3 節で述べたように $\Delta S_B = n_B C_{P_B} \ln \{(T_B + \Delta T_B) / T_B\}$ である。これより相変化を伴う二つの系 A と B 全体のエントロピー変化の一般式は次式で表される。

$$\Delta S = -\left(n_B C_{P_B} / T_m\right) \Delta T_B + n_B C_{P_B} \ln \left\{ \left(T_B + \Delta T_B\right) / T_B \right\} \quad \cdots(2)$$

例題 に (2) 式を適用すると、氷では $T_m = 0 = 273\text{K}$ より、 $\Delta S = -(5.0 \times 75.3 / 273) \times \Delta T_B + 5.0 \times 75.3 \times \ln \left\{ (353 + \Delta T_B) / 353 \right\}$ となる。この式の ΔT_B を変数として、 ΔT_B を少しずつ減少させて得られた二つの系全体の ΔS を図 4 に示す。

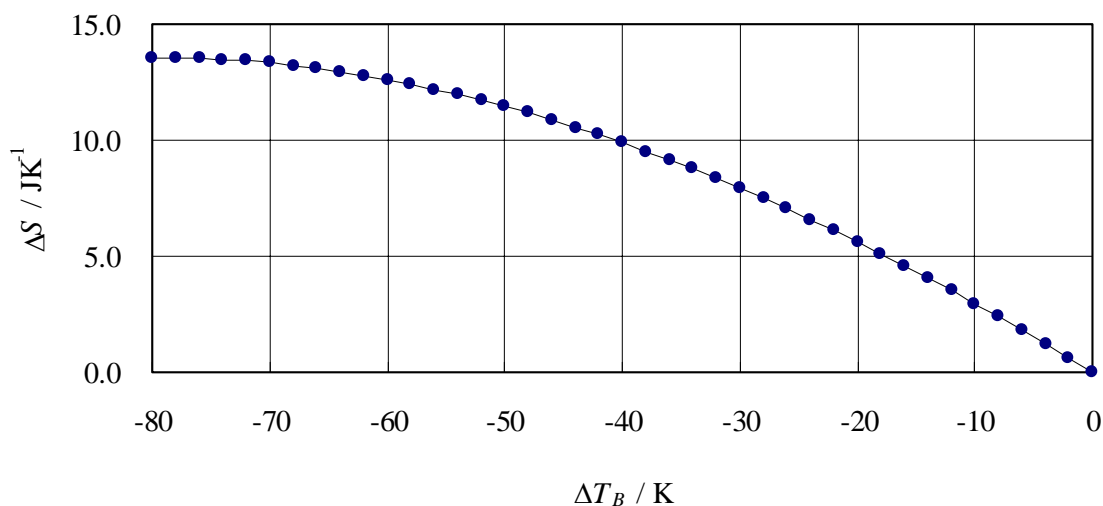


図 4 例題 の相変化を伴うエントロピー変化

図 4 より、系 B の水の温度降下による ΔS_B の減少と、系 A の氷から水への相変化による ΔS_A の増加との兼ね合いで、二つの系全体の ΔS は増加していき、 $\Delta T_B = -80\text{K}$ のところで最大値 $\Delta S = 13.6\text{JK}^{-1}$ をとっている。可逆過程を考えると、相変化が終わる $\Delta T_B = -80\text{K}$ からは系 A は昇温していくが、同時に系 B は水から氷へと相変化をおこすので、系 B の温度は $T_B = T_m = 273\text{K}$ で一定のままとなり、これ以上 ΔT_B の減少を続けて ΔS を図示することはできない。

以上のことより、熱力学第一法則からは、氷と水が不均一に存在していてもかまわないが、熱力学第二法則からは、二つの系全体の ΔS が増加するように、氷から水への相変化が進行することがわかる。

6 おわりに

微視的な系で出てくる統計エントロピー $S = k \ln W$ は乱雑さを表しているが、巨視的な系で出てくる熱エントロピー変化 $\Delta S = q/T$ のイメージはつかみにくい。しかしながら、例題のように、温度が異なる二つの系 A と B を混合するとき、高エネルギーの分子と低エネルギーの分子が、それぞれ二つの系全体に拡散し、さらに、エネルギーが平均化されれば、結果的に二つの系全体の乱雑さが増大することから、熱エントロピーと統計エントロピーが微視的なレベルでは同じものであることがわかる。

以上、中学校理科で学習する簡単な例題を用いて、温度が異なる二つの系を接触または混合するとき、なぜ二つの系の温度が等しくなるように変化が進行するのかという理由を、二つの系全体の温度が等しくなったときに、エントロピー変化 ΔS が最大になるためであることを、 ΔS の変化を図式化する方法により説明する方法を述べた。