化学第一（12）

大学院理工学研究科
物質科学専攻
理学部化学科兼担
教授　市村　禎二郎

化学熱力学

熱エネルギー
仕事
エンタルピー
エントロピー

熱と仕事

図2.7に示すように、われわれが今関心を抱いているもの(たとえば化学反応が起きる容器内など)を系といい、それを取り巻くものを外界という。系と外界は、物質を交換したり、熱や仕事の形でエネルギーを交換したりする。物質のやりとりがある系を開いた系(開放系)、ない系を閉じた系(閉鎖系)とよび、物質もエネルギーも交換しない系を孤立系という。

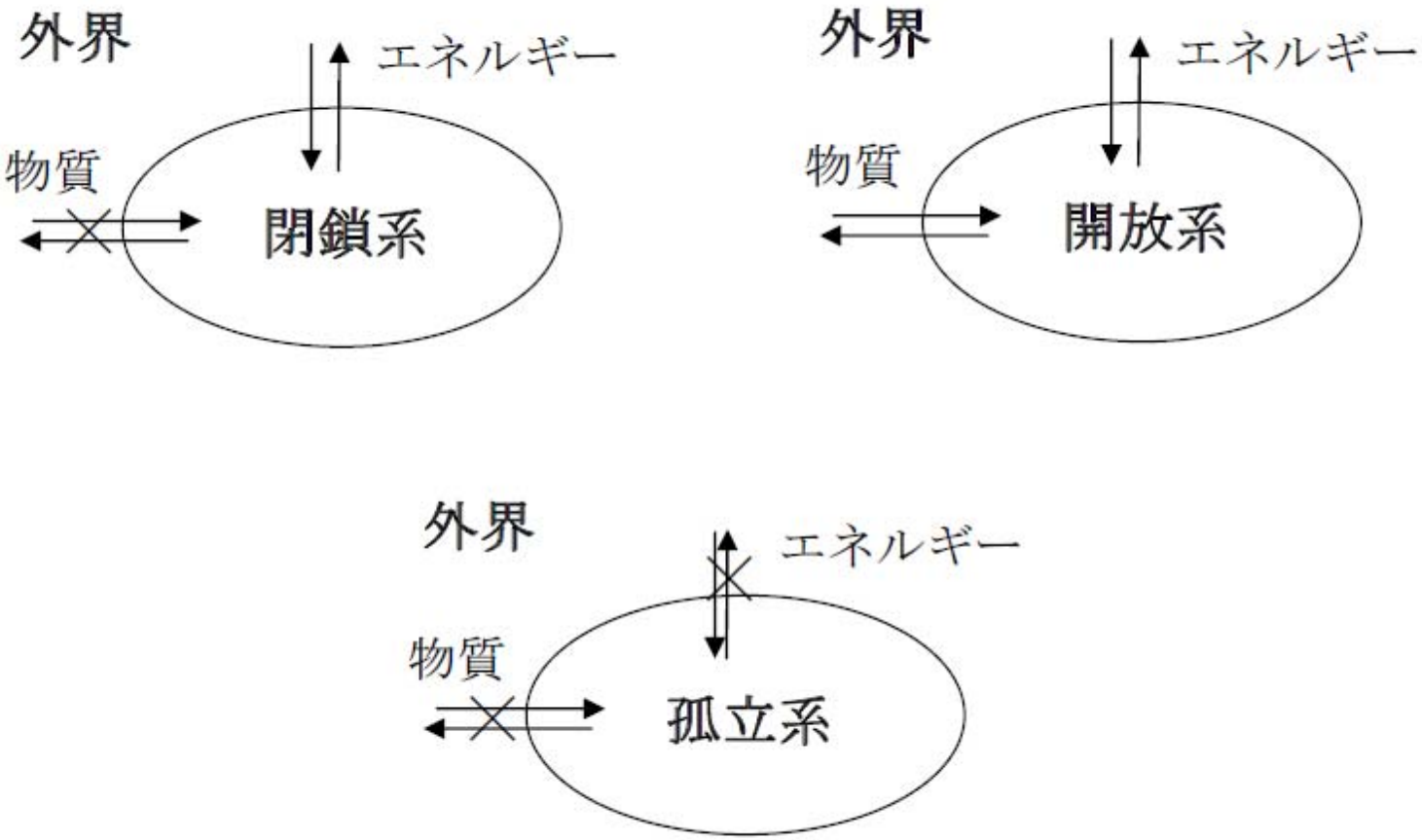
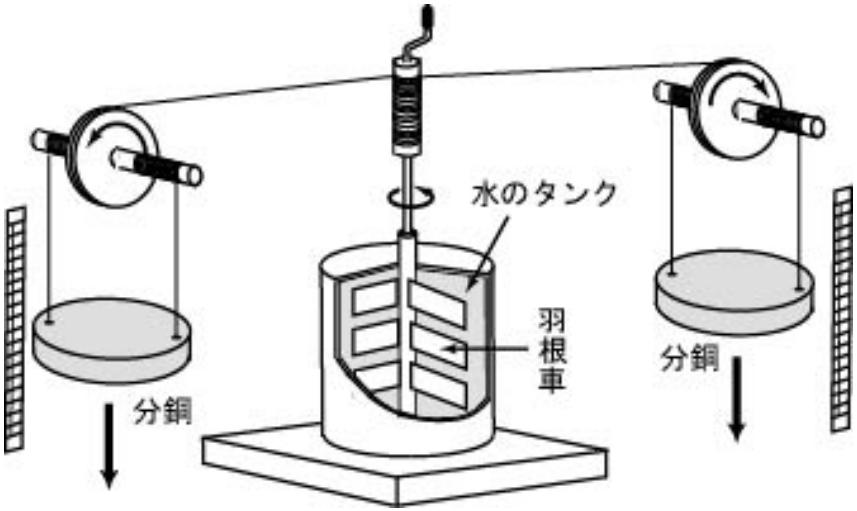


図2.7
閉鎖系（外界とエネルギー交換する、物質交換しない。）
開放系（いずれも出入り自由）
孤立系（外界とエネルギー・物質とも交換しない）

仕事と熱の関係

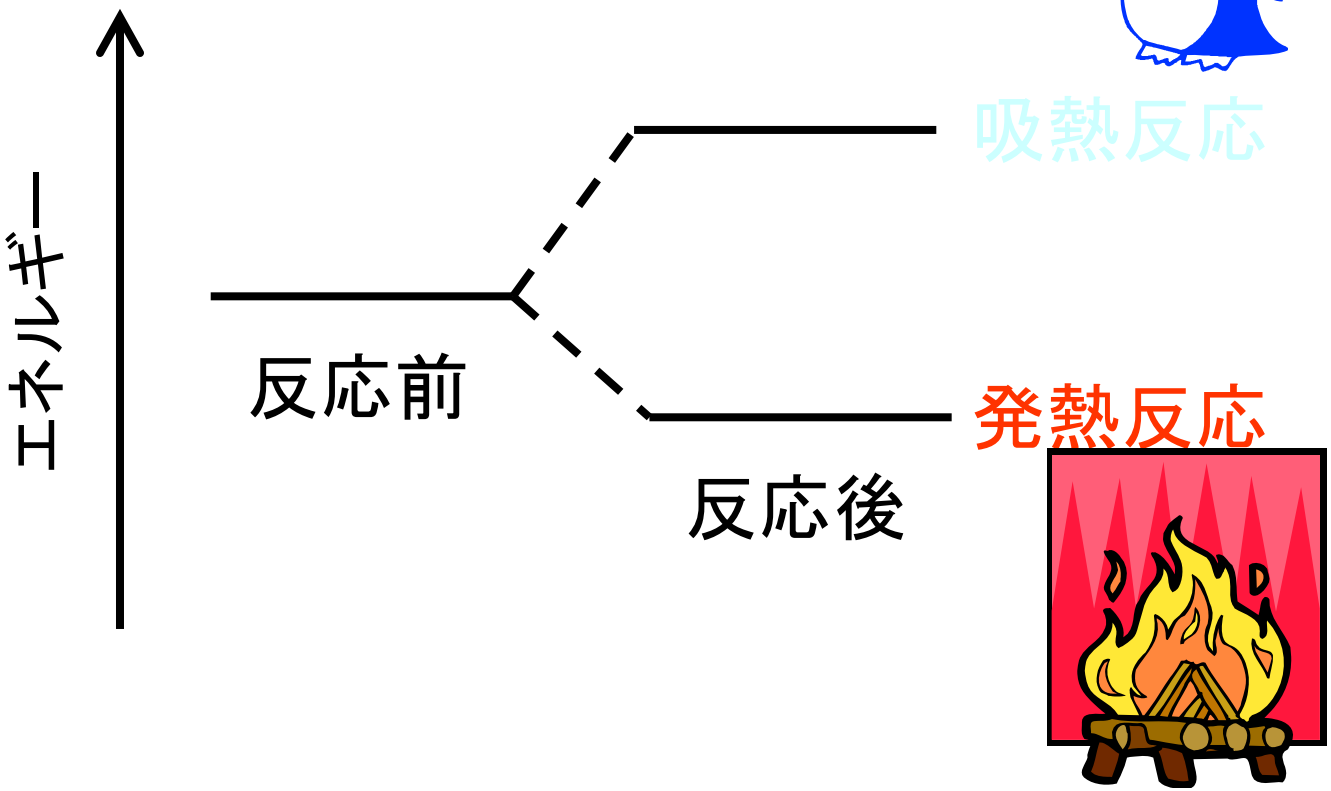
ジェームズ・P・ジュール
（1818～1889）



ジュールの実験装置
　分銅が下がってタンクの水中の羽根車をまわします。（仕事）
　分銅の位置エネルギーは羽根車の回転の運動エネルギーとなり、そのエネルギーをもらった水は温められて温度が上がります。（熱）

$$1\text{cal} = 4.18\text{J}$$

化学反応と熱の関係



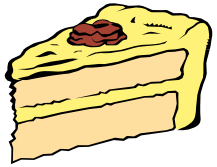
心臓の動きに必要なエネルギーは？

重さが約2 kgの心臓は1秒間に1回,
1 m/sの速さで鼓動する（脈拍）。

その仕事量（運動エネルギー）は
（1/2）x（重さ）x（速さ）x（速さ）なので、
（1/2）x（2 kg）x（1 m/s）x（1 m/s）
＝1 kg・m^2/s^2＝1 J = 1 cal /4.18となる。

すなわち、毎秒、0.24 cal (カロリー)が必要になる。

１日（24時間x60分x60秒）中、心臓を動かすためには、
24x60x60x1 cal/4.18＝20,670cal
＝21 kcal (キロカロリー)



ケーキの10分の１以下
のカロリー！！

ある容器内に理想気体を封入した系を考えよう。気体の圧縮や膨張は、系と外界との間の仕事としてのエネルギー交換である。また系に熱源を接することで熱エネルギーを交換することもできる。いずれの場合も、系の変化は常に平衡を保ったまま行うものとする。つまり、系内の温度や気体の組成は常に一定であると考える。このような約束が満たされた変化を可逆過程といい、満たされない場合を不可逆過程という(非可逆過程ともいう)。可逆過程での変化は、無限の時間をかけて準静的に行われる。今考えている系は理想気体を含んでいるので、その内部エネルギーは並進運動だけであり、

(2.16)式　$U = \frac{3}{2}RT$ で与えられる。

系の内部エネルギーは、外界との熱(q)または仕事(w)の交換によって変化するので、内部エネルギーの変化量ΔUは次式で与えられる。

$$\Delta U = q + w \tag{2.31}$$

この式はエネルギー保存則を表しており、これを熱力学第一法則という。ところで、理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数である。実在気体の場合は、振動や回転のエネルギー、相互作用のエネルギーなどがこれに加わるが、いずれも系の状態が決まれば一義的に決定でき、系の状態を作り上げる過程にはよらない。このように、系の現在の状態のみで決定されるものを状態量という。

状態１の内部エネルギーを U_1 、状態２の内部エネルギーを U_2 とすると、状態１から状態２への変化に伴う内部エネルギーの変化量 ΔU は変化前後の内部エネルギー差によって与えられる。

$$\Delta U = U_2 - U_1 \tag{2.32}$$

それに対して、熱や仕事は変化の道筋によって変化する量であり、移動量という。したがって、微小量の変化を表すときには、

$$\mathrm{d}U = \delta q + \delta w \tag{2.33}$$

として、状態量とそうでないものを区別することにする。

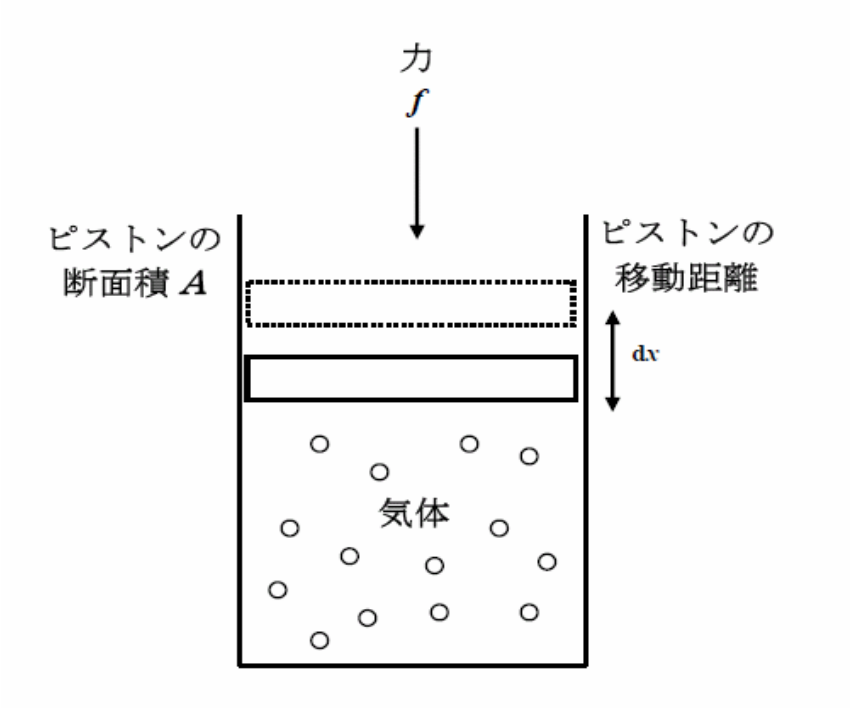


図5.4　気体の圧縮過程

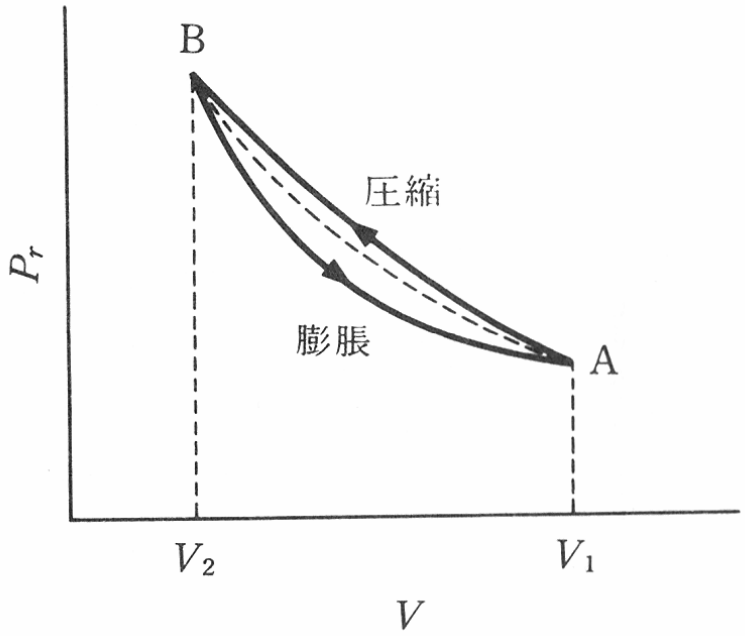


図5.5　理想気体の非可逆な圧縮と膨張.
AからBへの点線は系の圧力Pの変化を表す.

なめらかに動くピストン（断面積 A ）で圧縮や膨張が可能なシリンダー内に理想気体が入っているとする。ピストンを、一定の力 f に逆らって $\mathrm{d}x$ だけ動かして気体を膨張したとき、系に対してした仕事 δw は、

$$\delta w = -f\mathrm{d}x = -PA\mathrm{d}x = -P\mathrm{d}V \tag{2.34}$$

である。したがって、(2.33)式は

$$\mathrm{d}U = \delta q - P\mathrm{d}V \tag{2.35}$$

と書くことができる。

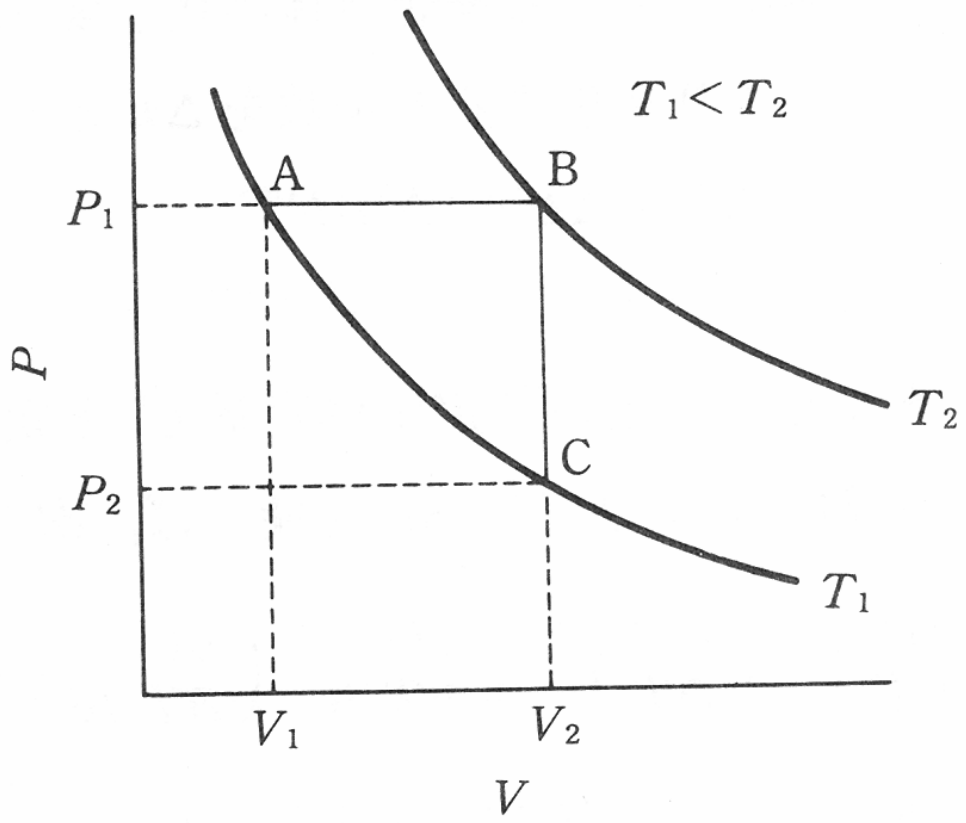


図5.7　理想気体における種々の可逆過程

定圧過程　A→B

定容過程　B→C

等温過程　A→C

系に体積変化がない場合($dV=0$)、 $dU=\delta q$ あるいは $\Delta U=q$ となる。つまり定容変化では、内部エネルギーの変化は系の熱エネルギーの変化に等しい。系に熱を加えると温度が上昇するだろう。そのときの温度変化(ΔT)が小さいときには、ΔT は系に加えた熱に比例すると考えられる。

$$q = C_V \Delta T \tag{2.36}$$

$$dU = C_v dT \tag{2.37}$$

C_vは定容熱容量とよばれ、次の微分形で定義される。

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{2.38}$$

次に定圧の場合を考えてみる。次の形でエンタルピーHを定義する。

$$H=U+PV \tag{2.39}$$

圧力一定で、(2.39)式の微分をとると、

$$\mathrm{d}H=\mathrm{d}U+P\mathrm{d}V \tag{2.40}$$

(2.33)式と比較すると、$\mathrm{d}H=\delta q$であることに気づく。つまり、圧力一定では系の熱エネルギーの変化がエンタルピーの変化、すなわち$q=\Delta H$である。(2.36)、(2.37)式同様に、熱による温度変化を表すことができる。

$$q = C_{\mathrm{P}} \Delta T \tag{2.41}$$

$$\mathrm{d}H = C_P \mathrm{d}T \tag{2.42}$$

$$C_{\mathrm{p}} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\mathrm{P}} \tag{2.43}$$

で定義される C_P を、定圧熱容量という。

1 molの理想気体では、(2.16)式で内部エネルギーが与えられた。したがって、

$$C_V = \frac{3}{2}R \tag{2.44}$$

となる。また、5.1.3項で示すように、

$$C_{\mathrm{P}} - C_{\mathrm{V}} = nR \tag{2.45}$$

の関係がある。1 molの理想気体では、

$$C_P = \frac{5}{2}R \tag{2.46}$$

である。

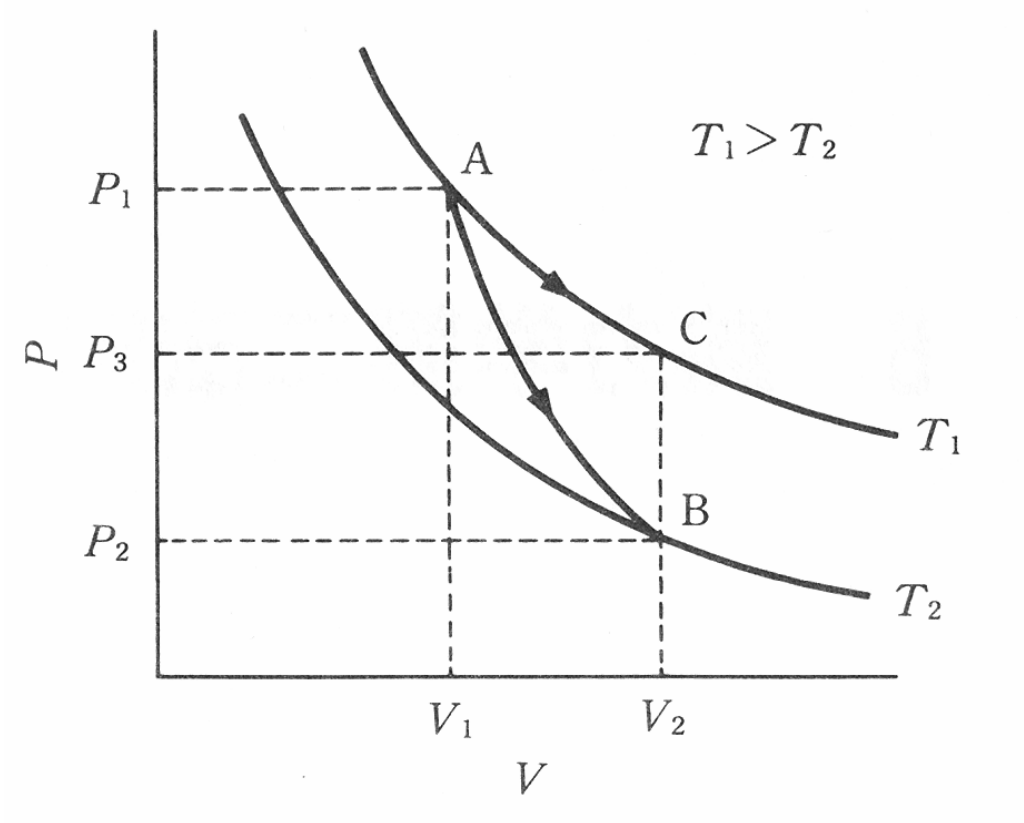


図5.8　断熱膨張（A→B）
と等温膨張（A→C）

次に理想気体の等温膨張（収縮）について考えてみる。理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数であり、気体分子間の相互作用がないものとしているので、一定温度では体積が変化しても内部エネルギーは変化しない。したがって、等温膨張（収縮）では、

$$\mathrm{d}U=0 \tag{2.47}$$

であり、(2.33)式より

$$\delta q=-\delta w=P\mathrm{d}V \tag{2.48}$$

である。この式に理想気体の状態方程式を代入すると、

$$q=-w=\int pdV=\int\frac{nRT}{V}dV=nRT\ln\frac{V_2}{V_1}=nRT\ln\frac{P_1}{P_2} \tag{2.49}$$

が得られる。

断熱膨張（収縮）についても同様に考えてみよう。断熱変化では、q=0 である。

$$\mathrm{d}U = -P\mathrm{d}V$$

$$\mathrm{d}U + P\mathrm{d}V = 0 \tag{2.50}$$

(2.37)式を代入すると

$$C_v\mathrm{d}T + P\mathrm{d}V = 0 \tag{2.51}$$

$$C_V \frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V} = 0 \tag{2.52}$$

$$C_V \ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1} = 0 \tag{2.53}$$

を得る。

(2.45)式

$$C_{\mathrm{P}} - C_{\mathrm{V}} = nR$$

と理想気体の状態方程式を用いて(2.53)式

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

を変形すると、

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma} \tag{2.54}$$

$$\gamma = \frac{C_{\mathrm{P}}}{C_{\mathrm{V}}} \tag{2.55}$$

が得られる。

水の面白い性質

- エタノールは燃える。
- 水は燃えない。
- エタノールと水を混ぜたらどうなるでしょうか？

熱容量：1℃の温度上昇に必要なエネルギー

$$\mathrm{H_2O}(\text{液}) \longrightarrow \mathrm{H_2O}(\text{液}) - C\Delta T$$

$$C(298.15\mathrm{K})$$

$$= 0.07527\,\mathrm{kJ/Kmol}$$

$$\Delta q(273.15\,\mathrm{K} \longrightarrow 373.15\,\mathrm{K})$$

$$= 7.5\,\mathrm{kJ/mol}$$

潜熱：状態変化に必要なエネルギー

$$\mathrm{H_2O}(\text{固}) \longrightarrow \mathrm{H_2O}(\text{液}) - \Delta H$$

(ΔH：融解熱)

$$\Delta H(273.15\mathrm{K}) = 6.01\,\mathrm{kJ/mol}$$

$$\mathrm{H_2O}(\text{液}) \longrightarrow \mathrm{H_2O}(\text{気}) - \Delta H$$

(ΔH：蒸発熱)

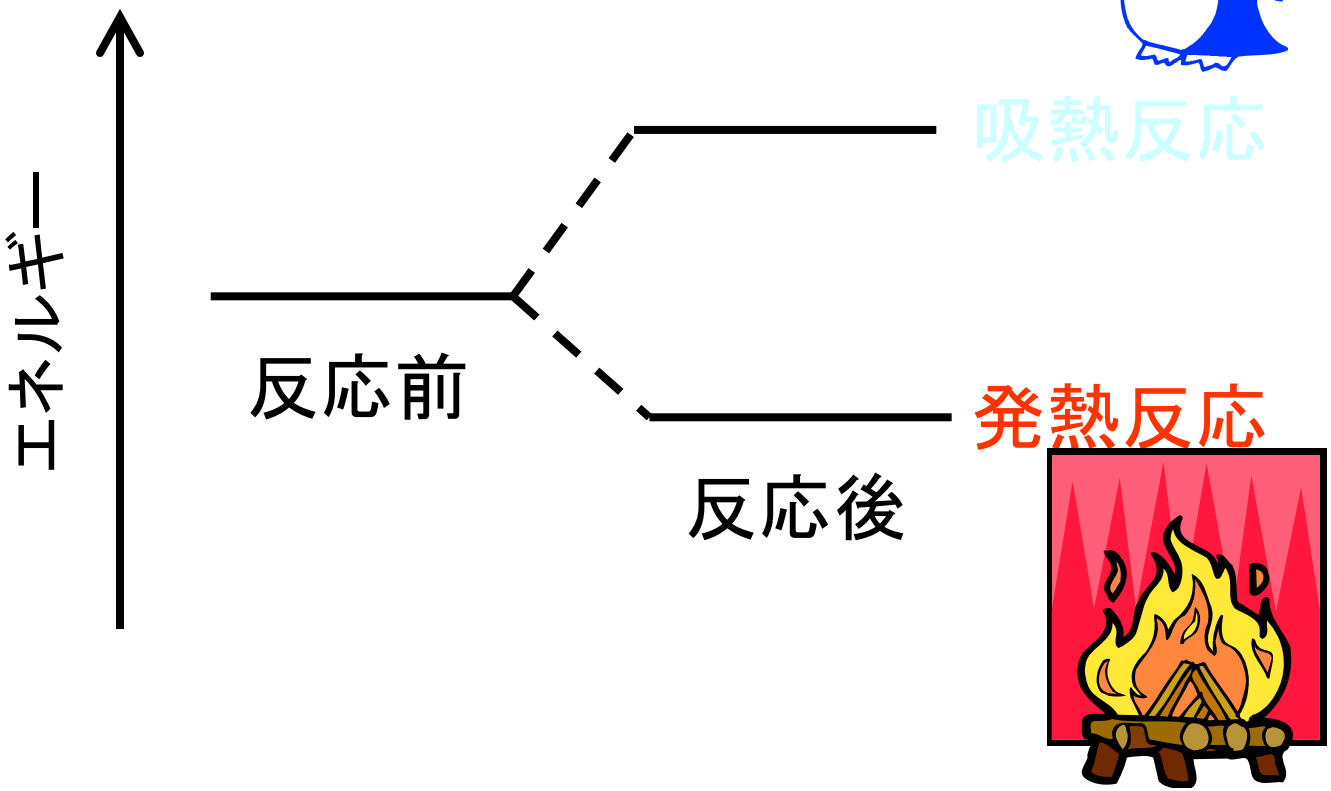
$$\Delta H(373.15\mathrm{K}) = 40.66\,\mathrm{kJ/mol}$$

エントロピー

図5.10　密閉容器中における液体の蒸発

エネルギーが低い系は安定である。これは一般に正しい。これを単純に熱エネルギーに当てはめると、発熱反応は自発的に進み、吸熱反応は進まないことになる。LiClとKClはいずれも水によく溶ける。しかし、実際にこれらを水に溶かすと、前者は発熱して熱くなるのに対し、後者は吸熱して温度が下がる。後者は吸熱反応であるが、KClは水に良く溶ける。つまり、一概に吸熱反応が進まないとはいえないことがわかる。そのほかにもこのような例はたくさんある。たとえば、気体は利用できる体積全体に広がるが、小さな体積に押し込めるにはエネルギーを投入しなければならない。熱は高温から低温には自発的に移動するが、その逆を行うには冷房や冷蔵庫のようになんらかのエネルギー投入が必要である。

化学反応と熱の関係



いずれの例も自発的に進行する変化が起きた結果、系のエネルギーが小さくなったとはいえず、自発的な変化を決めているなんらかの要因があるように思える。高温と低温の熱源があると、その両者の差を利用して発電などが可能である。それに対し、高温から低温に熱が流れ両者の温度差がなくなった状態では、熱を利用することはできない。したがって、自発的な変化が起きる前と後を比べると全エネルギーは変化しておらず、エネルギーは保存されている。しかし、その質には差があり、変化が起きることによってエネルギーの質が低下していることがわかる。

Troutonの法則

$$q = kT_b$$

表 5.2　有機化合物の標準沸点T_bにおける蒸発熱q

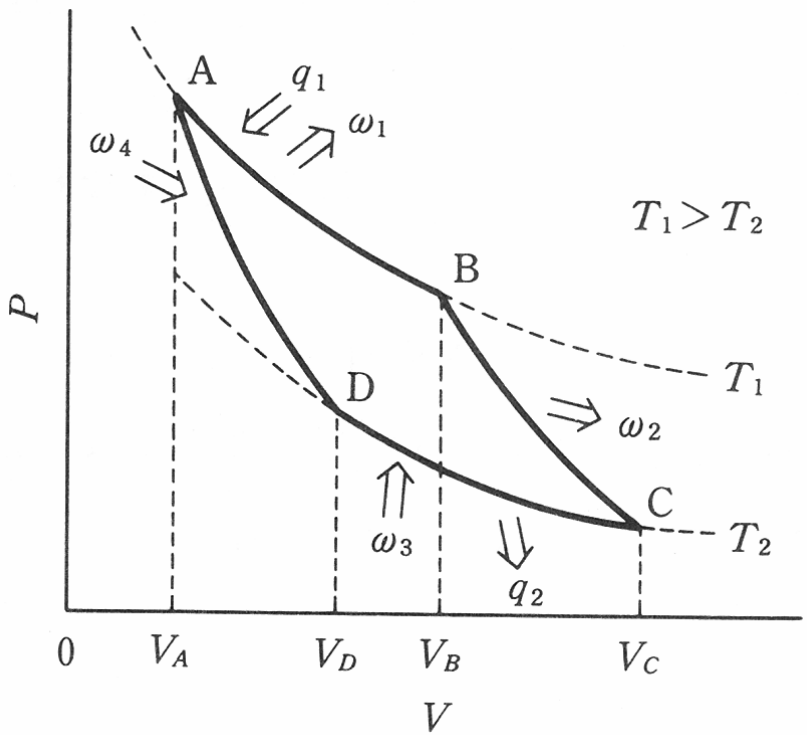
化合物	T_b[K]	q[kJmol^{-1}]	q/T_b [kJ^{-1}mol^{-1}]
アセチレン	191.7	17.6	91.6
アセドアルデヒド	293.3	27.2	92.9
アセトニトリル	354.7	32.8	92.5
アセトン	329.7	29.0	87.9
アニリン	457.6	41.8	91.6
アントラセン	615	60.2	97.9
エタノール	351.7	38.6	109.6
エタン	185.3	14.7	79.5
オクタン	398.8	35.0	87.9
クロロエタン	285.4	24.7	86.6
クロロベンゼン	405.4	37.2	92.0
ジクロロメタン	313	28.0	89.5
ヘキサン	341.9	28.9	84.5

このようなエネルギーの質を表すものとして、エントロピー(S)を以下のように定義することができる。

$$dS = \frac{\delta q_{\mathrm{rev}}}{T} \tag{2.56}$$

ここで、δq_{rev}は可逆的過程における熱の微小量を表す。不可逆過程を含めると$dS \geq \frac{\delta q}{T}$と書くことができる。エントロピーが$U$や$H$同様状態量であることは、カルノーサイクルによって証明することができる(5.2.2項参照)。

図5.11　理想気体のカルノーサイクル *P-V* 曲線



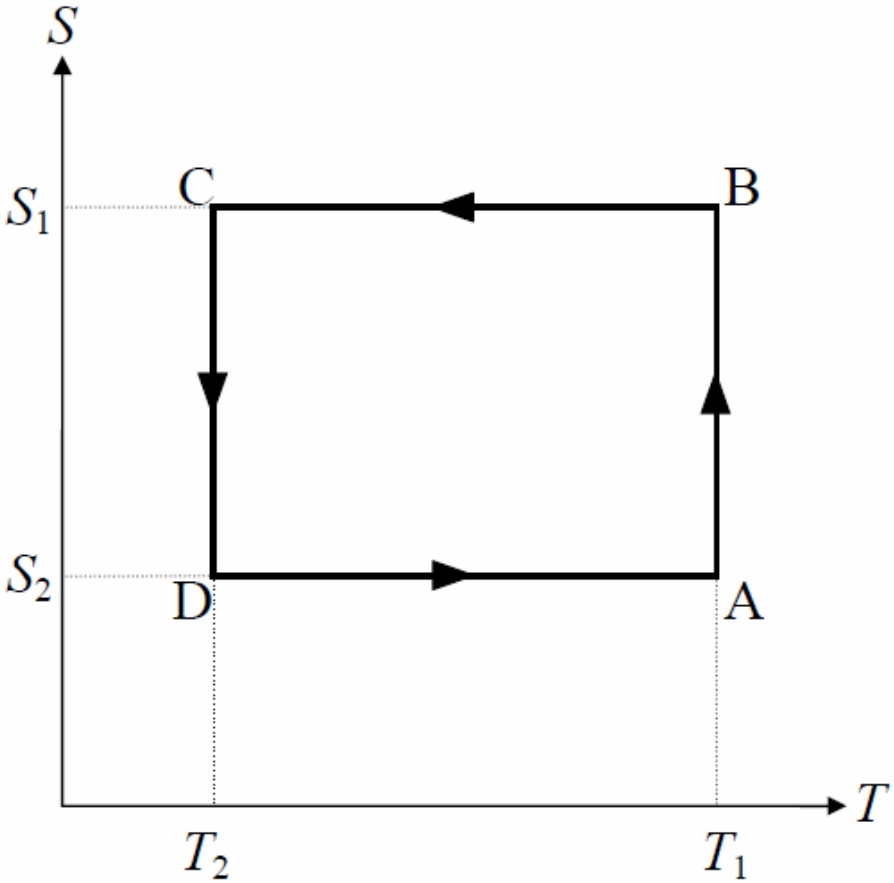
1）等温膨張：A→B
理想気体は温度T_1の高い熱源からq_1の熱を吸収して膨張し、外界にw_1の仕事をする。

2）断熱膨張：B→C
熱を吸収することなく外界にw_2の仕事をし、系の温度はT_1からT_2に下がる。

3）等温圧縮：C→D
温度T_2の低い熱源に熱q_2を与え、外界からw_3の仕事をされる。

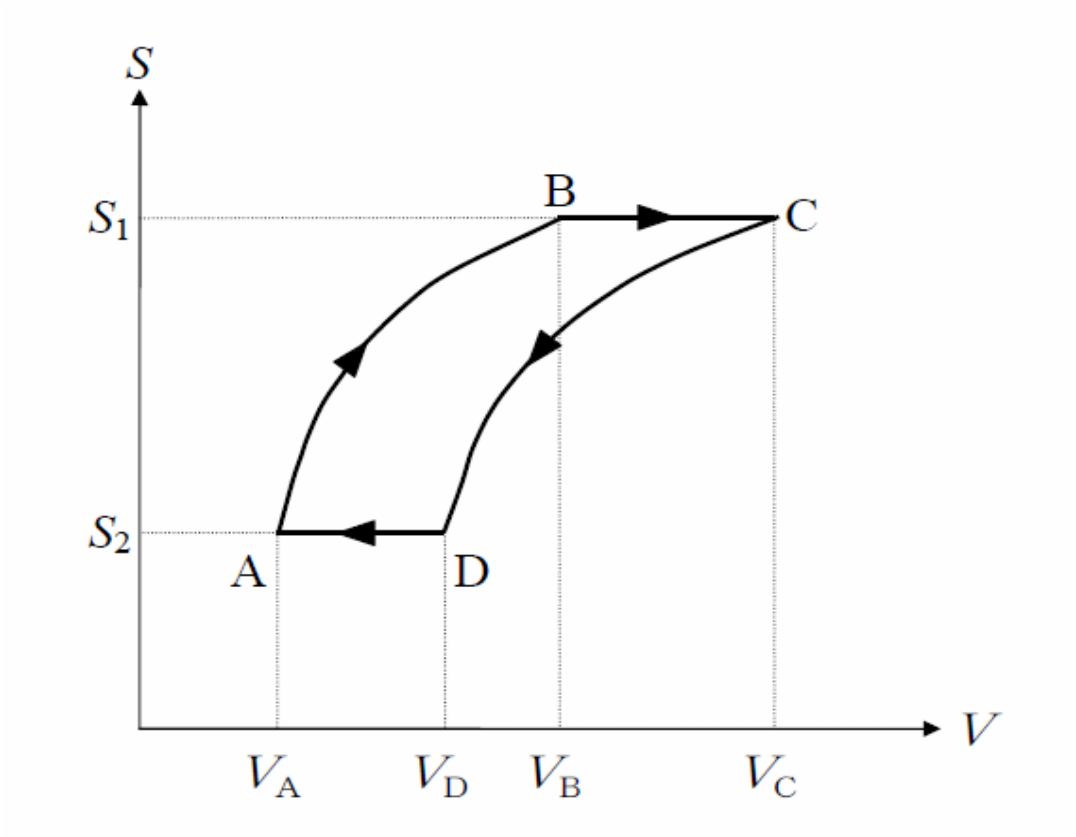
4）断熱圧縮：D→A
熱の出入りなしに、系は仕事w_4をされる。

理想気体のカルノーサイクル
S-*T* 曲線



$$\Delta S = \oint \mathrm{d}S = \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0$$

理想気体のカルノーサイクル
S-*V* 曲線



$$S_1 = nR\ln\frac{V_B}{V_A}$$

$$S_2 = -nR\ln\frac{V_D}{V_C}$$

熱機関の効率

$$e_C = -\frac{w}{q}$$

$$e_C = \frac{q_1 + q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

例題：蒸気機関車の効率を計算してみよう。

T_1=373 K（100℃）

T_2=298 K（25℃）

e_c=（373-298）/373=0.20

(2.37)式

$$\mathrm{d}U = C_v \mathrm{d}T$$

を用いると

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta q}{T} = \frac{\mathrm{d}U}{T} + \frac{P}{T}\mathrm{d}V = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \frac{nR}{V}\mathrm{d}V \tag{2.57}$$

が得られる。積分すると、

$$\Delta S = C_V \ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{2.58}$$

となる。

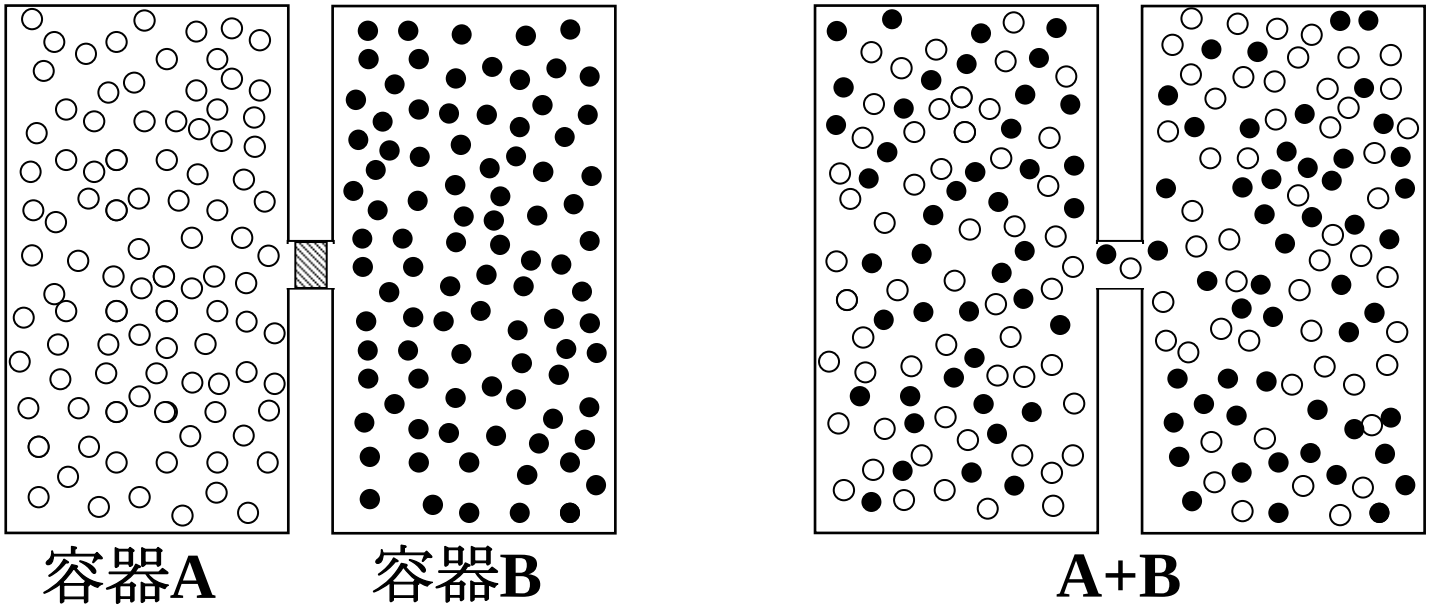


図5.15　混合による乱雑さ
と
エントロピーの増加

エントロピーは自発的変化の指標であると述べた。自発的に起きると考えられる現象について、エントロピー変化を計算してみよう。コックでつながれた２つの容器（体積は V_A と V_B）に、理想気体Ａと Ｂがそれぞれ n_A mol と n_B mol 詰められている。コックを開けると２種類の気体が混じり合い、全体が均一のＡとＢの混合気体になるはずである。温度が一定のとき、混合によるエントロピー変化は式(2.58)式から、

$$\Delta S = n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}$$

となる。$(V_A+V_B) > V_A$、V_B であることは自明なので、$\Delta S>0$ である。

次に、高温 (T_1) の物体と低温 (T_2) の物体が接していることを考えてみる。自発的現象として、高温側から低温側への熱の移動が起きる。いま、δqだけ熱が移動したとすると、熱の移動に伴うエントロピー変化は、

$$\Delta S = \frac{\delta q}{T_2} - \frac{\delta q}{T_1} > 0$$

となり、やはりエントロピーが増大している。これらの例は、不可逆で自発的に起きる現象はエントロピーの増大を伴うことを示唆している。

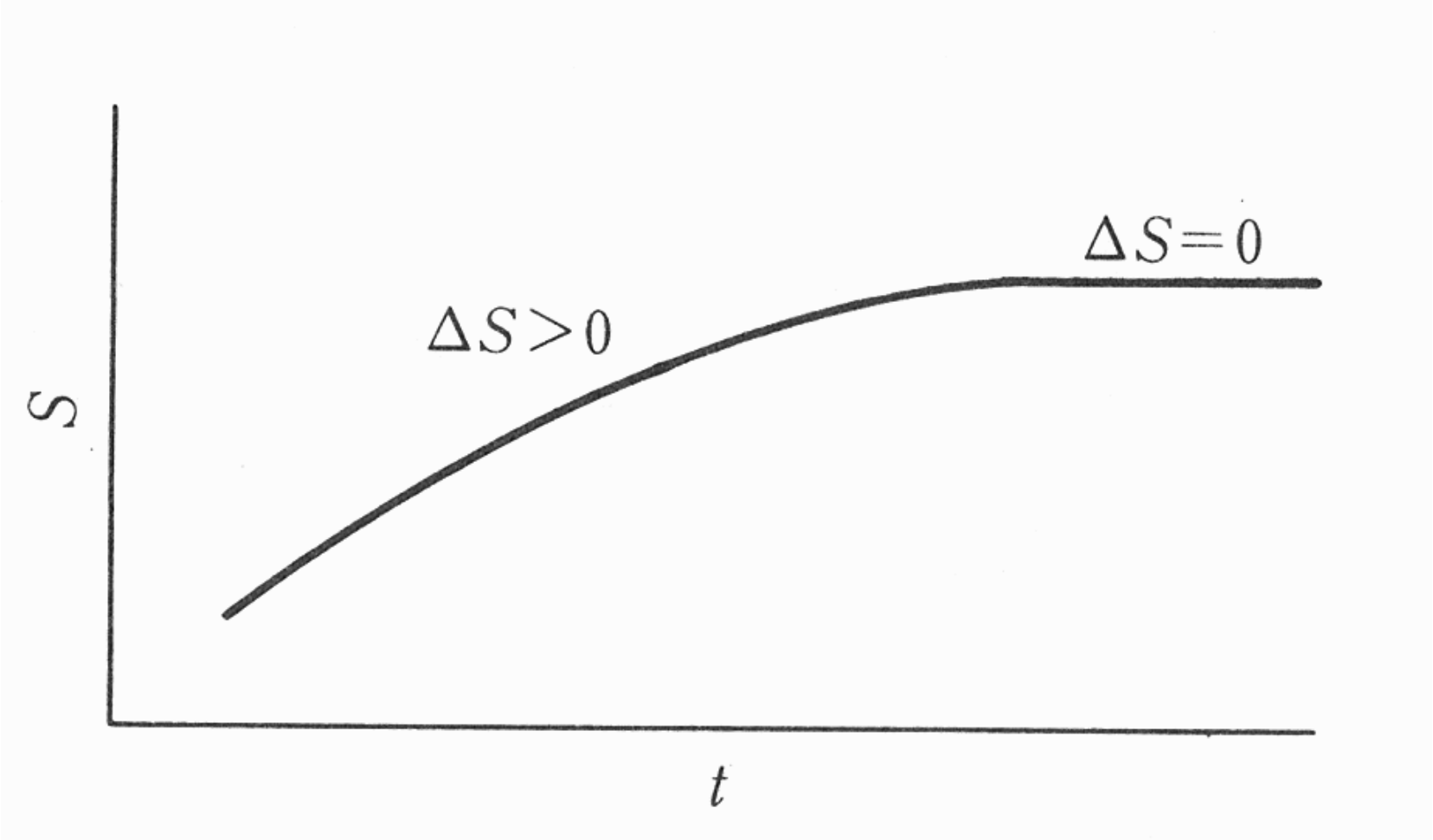


図5.14　孤立系でのエントロピーの時間変化。
非平衡状態では不可逆過程が起こり
ΔS>0となる。

上述の一連の議論により、不可逆過程を含む自発的変化はエントロピーの増加を伴うことがわかった。これを、熱力学第二法則という。熱が低温側から高温側に流れることや、気体が自発的に収縮することなどは熱力学第一法則には反しないが、熱力学第二法則には反する。エントロピーは、確率的に起きやすい状態に向かって変化することを意味しており、分子論的に解釈することができる。詳細は、5章に示す。