

第 11 章

水の相転移 3 ～熱力学～

11.1 熱力学の第一法則

11.1.1 仕事と熱

地球の重力に逆らって物体を持ち上げるには力が必要である。力学では一定の力を加えたままある距離を移動したときに仕事をしたという。仕事は「力×距離」で定義される。また、仕事をする能力をエネルギーという。例えば、滑車の高い側にある 10 kg の物体は低い側にあるより質量の小さい物体を持ち上げる仕事が可能なエネルギーを持っている (図 11.1)。これを位置エネルギーという。図 11.2 のように、位置エネルギーを持ったおもりが落ちて行くときに、水中のプロペラが回るようにしておくと、位置エネルギーはプロペラを回す仕事となり、プロペラが最後に止まったときに水の温度がわずかに上昇する。ヒータで水を加熱して熱量を加えても温度は上昇するので、熱と同じように仕事も水の状態を変化させることが分かる。

11.1.2 内部エネルギー

物体の持つ全エネルギーから、物体全体の運動に関する力学的エネルギーを差し引いたものを内部エネルギーという。閉じた容器に入った水について考えてみよう。それが高速で飛んでいようと静止していようと、水の内部エネルギーに変化はない。水の内部エネルギーは個々の H_2O 分子の並進、回転、振動といった分子の運動に関わるエネルギー、 H_2O 分子同士の相互作用のエネルギーなどの総和である。水に仕事 w や熱量 q を与えると、温度が上昇し内部エネルギーが ΔU だけ変化する。 w や q の与え方は無数にあるが、初めと終わりの温度と体積が一定であれば $\Delta U = w + q$ が成り立つ (図 11.2)。これは熱力学の第一法則として知られている。

11.1.3 エネルギー—質量保存の法則

熱力学の第一法則は、力学的な仕事 w と熱量 q が共にある系 (前節の例では閉じた容器の中の水) の内部エネルギーを変化させられることを示している。内部エネルギーを低くすることで、逆に仕事や熱量を取り出すことができる。つまりエネルギーは無から生じたり、消えて無くなったりすることがない。熱力学の第一法則はエネルギー保存則の一部であり、自然界で普遍的に成り立っている基本的な原理である。アインシュタインはこれをさらに一歩進めて 1905 年の特殊相対性理論の中で、エネルギーと質量が等価なものであり、これらの総和が保存されることを主張した。これが成り立つことは核反応で生成する熱と質量の減少を比較することによって確かめられている (図 11.3)。

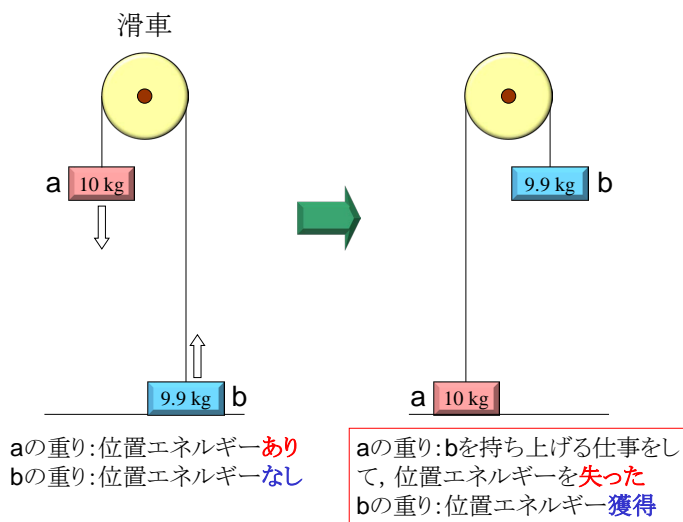


図 11.1 質量 10 kg の重り (赤色) が位置エネルギーを使って、質量 9.9 kg の重り (青色) を持ち上げる仕事をする様子。

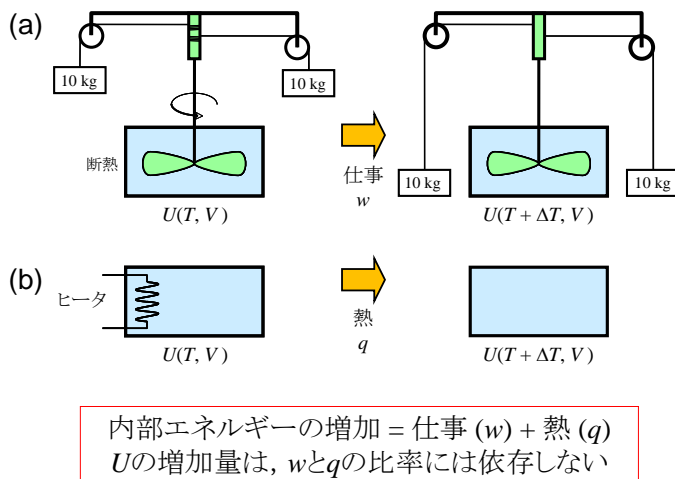


図 11.2 水の温度が T から $T + \Delta T$ に上昇し、内部エネルギーが増加の様子。(a) 重りが落下することでプロペラが回転し、プロペラと水の摩擦によって水温が上昇する。(b) ヒータで与えられた熱によって水温が上昇する。(a) と (b) の終わりの水の状態は区別できない。

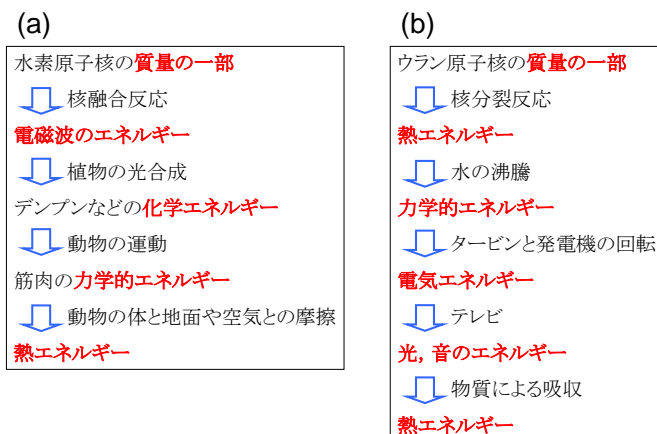


図 11.3 エネルギーの変遷とエネルギー質量保存の法則。(a) 太陽で起きる水素原子の核融合反応によって発生したエネルギーの変遷 (b) 原子力発電所で利用するウランの核分裂反応によって生成したエネルギーの変遷。いずれも最後は低質の熱エネルギーとなる。

11.2 熱力学の第二法則

11.2.1 不可逆過程

熱力学の第一法則は、ある過程の前後でエネルギーの形態が変化しても、エネルギーの総量は保存されることを示しているが、その過程が進む向きは示していない。しかし、我々はいろいろな現象がどの向きに進行するかを経験的に知っている。例えば、純粋な水に少量の食塩を混ぜたら、これらは均一に混ざり合い自然には元に戻らない。また、熱いお湯に氷を入れたら氷は融けて水になり、お湯の温度が下がるが、逆にぬるま湯から熱いお湯と氷が自然にできたりはしない。このように一方通行で逆のことが起きない過程を不可逆過程という (図 11.4)。不可逆過程が進む向きを決めているのは何だろうか？

11.2.2 エントロピー

温度 T で熱エネルギーが q 増加したとき、エントロピーの増加量 ΔS を次式で表す。

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

不可逆過程では ΔS は必ず正である。例えば温度 T_1 の熱い湯から温度 T_2 の冷水に熱量 q が移ると、湯のエントロピーは $\Delta S_1 = -q/T_1$ だけ減り、冷水のエントロピーは $\Delta S_2 = q/T_2$ だけ増加するので全体のエントロピー変化は次のようになる。

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{-q}{T_1} + \frac{q}{T_2} = q \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)$$

$T_1 > T_2$ なので $\Delta S > 0$ である (図 11.5)。孤立した系のエントロピーは常に $\Delta S \geq 0$ で、減少しない。これが熱力学の第二法則 (エントロピー増大の法則) である。

11.2.3 統計力学的エントロピー

エントロピー S は乱雑さの尺度だと考えられる。前節のエントロピーは巨視的な系に出入りする熱に関係した熱力学的エントロピーだが、微視的な描像を基にした統計力学的エントロピーは系が取り得る状態の数 W と関係し、次式で定義される。

$$S = k_B \ln W$$

$k_B = 1.38 \times 10^{-13} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ はボルツマン定数、 $\ln = \log_e$ は自然対数である。例えば、各小部屋に白玉と黒玉を 1 個ずつ入れられる図 11.6 のような箱を用意すると、(a) の場合は中央に壁があるので、 $W_a = 4$ 通りの状態が可能だが、(b) は $W_b = 16$ 通りが可能なので、 $S_2 = 2S_1 > S_1$ となり、(a) から (b) への変化 (混合) は不可逆であることが分かる。これはより多数の分子からなる二種類の気体の混合についても成り立つ。

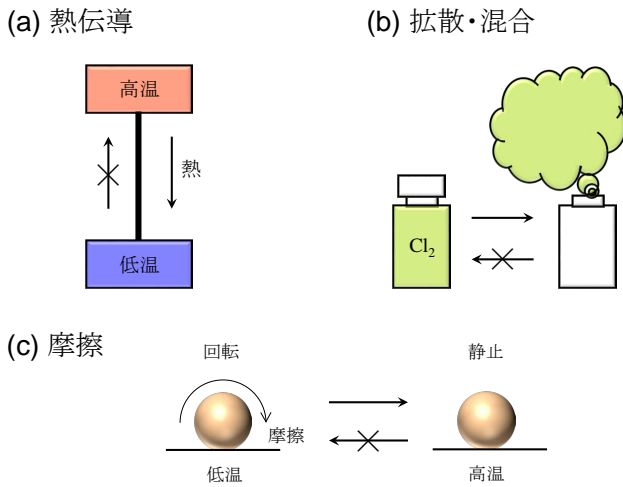


図 11.4 不可逆過程 (逆の過程が起こらない) の例. (a) 熱伝導. 熱は常に高温から低温に移動し温度は均一になる. (b) 拡散・混合. ビンの中の塩素ガスが空気中に拡散 (空気と混合) する. (c) 摩擦. 床の上で回転する球の運動エネルギーは床との摩擦によって失われ, 床の温度がわずかに上昇する.

エントロピー は系の無秩序さを表す量

$$\Delta S = \frac{q}{T} \quad \begin{array}{l} q: \text{熱エネルギーの増加量} \\ T: \text{絶対温度} \end{array}$$

例 熱伝導のエントロピー変化 ($T_1 > T_2$)

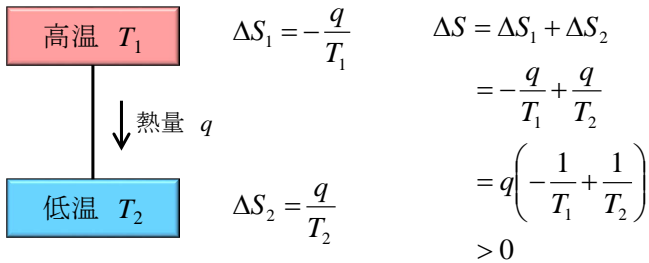


図 11.5 エントロピー変化の定義と熱伝導における例.

統計力学的エントロピー

$$S = k_B \ln W \quad \begin{array}{l} k_B: \text{ボルツマン定数} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \\ W: \text{統計的重率} \\ \text{原子・分子の配列の仕方} \end{array}$$

ミクロな状態から決まる

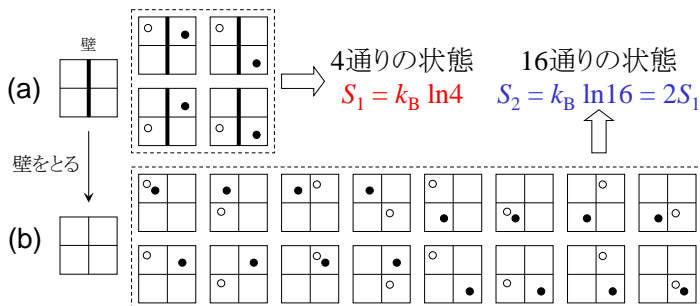


図 11.6 統計力学的エントロピーの定義と計算例. 箱を (a) 壁で仕切った場合と (b) 仕切りを取った場合の状態数と統計力学的エントロピー.

11.3 水の熱力学

11.3.1 熱容量

ある量の水からなる系に熱量を加えるとその温度は上昇する。系の温度を 1 K 上昇させる熱量を熱容量，1 mol あるいは 1 g 当たりの熱容量をそれぞれモル熱容量，比熱という。水のモル熱容量は 1 気圧・0 °C で $75.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。これはアンモニア NH_3 を除くと全ての液体の中で最も大きい値で， H_2O 分子同士の水素結合を切って分子の運動エネルギーを増やすために大きい熱量を必要としているからである。水素結合の様子や分子の運動状態は温度によって変化するので，熱容量は温度によって変わる。0 K からの熱容量の温度依存性と相転移の潜熱がわかれば，水を 0 K からある温度にするのに必要な熱量がわかるので，エントロピーの温度依存性を計算することができる (図 11.7)。0 K では純物質結晶のエントロピーは 0 になる。これを熱力学の第三法則という。

11.3.2 自由エネルギー

ある温度で不可逆過程が進み，エントロピーが最大になった最終状態が熱平衡状態である。熱平衡状態では熱伝導も混合も起こらず系は均一である。与えられた温度で水がどのような平衡状態になるかを知るには自由エネルギーと呼ばれる量を考える。自由エネルギー F は内部エネルギー U ，絶対温度 T ，エントロピー S を使って

$$F = U - TS$$

と定義される。自由エネルギーは熱力学第一法則に関係した内部エネルギーから，第二法則に関係したエントロピーの寄与を差し引いた形をしており，熱平衡状態を知る指針を与える。ある温度で最も安定な状態では，自由エネルギーが最小となる (図 11.8)。

11.3.3 水の相転移

我々は高いところにあるものよりも低いところにあるものの方が，エネルギーが低くて安定であることを知っている。また，エントロピー増大の法則によって，系は乱雑さを増す傾向があることも知っている。水の場合，エネルギーが低いのは結晶の状態であり，乱雑さの度合いが高いのは気体の状態である。ある温度で結晶・液体・気体のどの相が熱平衡状態として実現するかを知るには自由エネルギー F が小さくなる条件を考えればよい。すなわち高温では $-TS$ が F を小さくするので気体が，低温では U が小さい結晶が，中間の温度では U も $-TS$ もそこそこ小さい液体が安定であることが理解できる (図 11.9)。

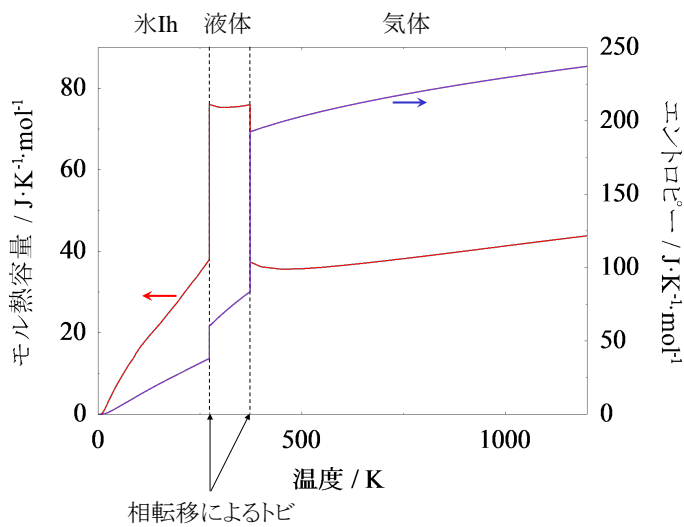
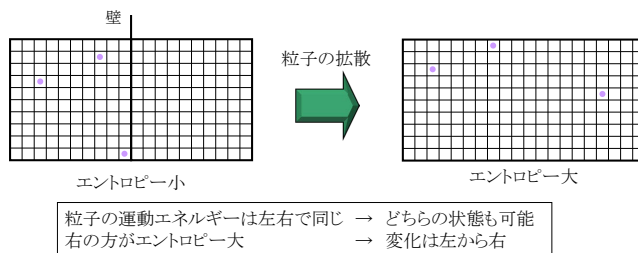


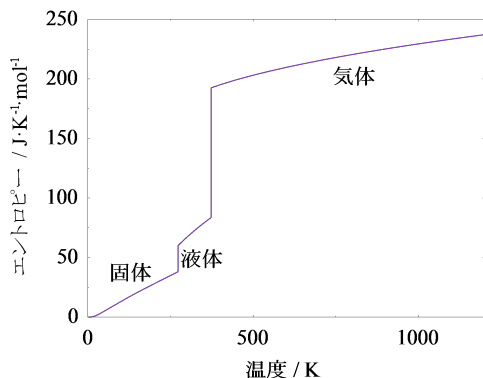
図 11.7 水のモル熱容量 (赤線) およびエントロピー (青線) の温度依存性. いずれも固体-液体, 液体-気体の相転移温度で不連続になる.

- ・熱力学第一法則 エネルギー保存 → 可能な変化を教える
- ・熱力学第二法則 エントロピー増大 → 変化の向きを教える



- ・自由エネルギー $F = U - TS$
- U : 内部エネルギー T : 絶対温度 S : エントロピー
- ・熱平衡状態では自由エネルギー最小 = 第1, 第2法則の結合
- ・ F を小さくするためには... U を小さくする TS を大きくする

図 11.8 自由エネルギーの概念. 各温度で自由エネルギー最小の状態が実現する.



各温度で自由エネルギーが最小の相が出現

	結晶	液体	気体
U	小	中	大
TS	小	中	大

図 11.9 内部エネルギー U は固体・液体・気体の順に大きくなる. 乱雑さの尺度エントロピー S も高温ほど大きくなる. 自由エネルギー $F = U - TS$ は, 低温では固体が最小, 高温では気体が最小, 中間の温度では液体が最小になる.



城山日出峰から
濟州島
(韓国)
2008年4月