「高温反応の熱力学」講義雑感

永田 和 宏*

筆者は金属工学科2年生に「高温反応の熱力学」を講義している。参考書にはY. K. Rao著“Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes”, Cambridge Univ. Press, 1985を推奨している。この参考書は高温反応に関する事例から作成した例題を使って説明を進め、さらに各章末に多くの練習問題を入れている。熱力学は系の巨視的な状態を3つの法則で表し普遍性があるが、様々な対象に実際に適用しないと使えるようにはならない。講義ごとに毎回2問ずつ宿題を出したり試験を行って見ると、学生が混乱する点が見えてくる。これらを以下に述べ、化学熱力学を教えるポイントを考えてみる。

学生が最初に混乱するのが熱力学第一法則に出てくる系に出入りする熱と仕事の符号である。熱は系に入る方向を正の符号とするが、仕事は逆に負の符号としている教科書が多い。これは風船のようにふくらむと系が外界に仕事をするところから、系から出る方向を正の符号としている。これはやはり、物理の教科書で取り扱っているように、系に入るエネルギーを正とする方が分かり易い。仕事は $-P\Delta V$ である。この圧力 P は、系に作用する外界の圧力であり、系はこれに逆らって仕事をすることになるので負の符号を付ける。

ここで次の混乱が生ずる。系がする仕事、として系から出る方向を正の符号とすると、学生は系の圧力が仕事をする理解する。そこで、次の質問をする。部屋をピストンで2つに仕切って片方の部屋にはガスを充満させ、もう一方の部屋を真空にしておくとする。ピストンを自由にすると、ピストンは真空側に移動してガスは膨張する。この時ガスのする仕事はどれだけか。答えは、仕事をしない、である。なぜなら系は外界の圧力に抗して仕事をするからであり、今、外界の圧力は $P=0$ である。講義では「のれんに腕押し、ぬかに釘」と教えるが、のれんやぬかが学生に通じない時があるので困る。

* 東京工業大学教授；工学部金属工学科(〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)

Some Points for the Lecture “Metallurgical Thermodynamics for High Temperature”; Kazuhiro Nagata (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Keywords: thermodynamics, lecture, work, enthalpy, entropy, free energy

1994年5月9日受理

298 Kにある水分を含む石灰石をばい焼して、ガスは473 Kで排出させ、CaOは1173 Kで取り出す場合に必要熱量を求めさせる。水分を473 Kまで加熱するのは容易に計算できるが、 CaCO_3 が分解してできる CO_2 はどうするのか。298 Kで完全に分解反応を起こさせ、その後、生成物をそれぞれの温度にまで加熱することを考えれば良いのであるが、これがなかなか思いつかない。たいていは1173 Kで反応させることを考えるのでお手上げになってしまうことが多い。これはエンタルピーが状態量であることを理解していないからである。

エントロピーは増大するというを理解するのはなかなか大変である。カルノーサイクルで可逆過程を考えて1サイクル回すとエントロピーはゼロになる。したがって、エントロピーは状態量であると説明し、系のエントロピー変化 ΔS は系が吸収した熱 Q を絶対温度 T で割った値 Q/T に等しいとする。そして次に突然、不可逆過程では $\Delta S > Q/T$ 、という式が説明抜きで現われる。ここで起こる混乱は、 ΔS と Q/T の区別である。実際に金属の過冷却凝固の例で計算してみると不可逆過程でのこれらの区別が良く分かる。 ΔS は状態量であることから可逆変化を考えて一義的に決定できる。一方、凝固潜熱を T で割った値は ΔS より必ず小さくなる。この差を示してエントロピーの生成を具体的に教えることにしている。熱力学の教科書では断熱系を例にして、不可逆過程では系のエントロピーが増大するとしている。そのため、生成するエントロピーと混同して理解されることが多い。エリンガム図で、金属の酸化反応の標準生成自由エネルギーの温度依存性は正なので、系のエントロピー変化が負になっている。しかし、金属の酸化反応は自然に起こる。これをどう説明するか。 Fe_2O_3 をコークスで還元する反応ではエントロピーの生成量は負になり、自発的に反応は起こらないことになる。しかし、溶鉱炉では実際に還元反応が起こっている。この場合、コークスの燃焼によって大量の熱が発生し、エントロピーが生成する。この生成量が Fe_2O_3 の還元におけるエントロピーの減少を補い、溶鉱炉全体としてエントロピーを生成していることになる。さらに鉄皮を冷却する水の蒸発も考慮する必要がある。すなわち、現実の反応の多くは2つ以上の反応のカップリングにより、エントロピーの生成が起きている。

反応の自由エネルギー変化 ΔG と反応の標準自由エネルギー変化 ΔG° はどう違うか。 ΔG° と平衡定数の関係だけを教えられていると、この「へそ」のあるなしが理解できない。 ΔG が反応の駆動力になっており、この符号によって反応の進行方向を示し、ゼロで反応が平衡になる。ここで混乱が生ずる。平衡の条件を $\Delta G^\circ = 0$ としてしまうのである。また、電池の起電力は電池がする仕事の駆動力の大きさを表しているが、ネルンストの式を $\Delta G^\circ = -nEF$ としてしまう。電池は非平衡状態にあるが、これと平衡状態が混乱するのである。「へそ」は反応に関与する物質が標準状態にあることを意味している。

以上、学生が混乱する主な点を述べたが、要するに平衡と非平衡の区別、エントロピーの生成、反応の駆動力の意味を正確に理解させることが重要であろう。