

洗浄理論[6]：エントロピーと洗浄

(Ver.1.00, 2006.9.28)

横浜国立大学教育人間科学部 大矢 勝

エントロピーは、熱力学という分野で用いられる用語です。熱力学には基本法則があります。熱力学の第一法則は「エネルギーは、生成することも消滅することもありえない」とする、有名なエネルギー保存の法則です。熱力学第二法則は「宇宙のエントロピーは、自然に起こるあらゆる変化の過程で増加する」というもので、ここにエントロピーが登場します。

エントロピーの科学的な意味を正確に理解するのは大変なことで、化学系の多くの学生を泣かせています。しかし、「乱雑さ」との噛み砕いた意味合いで環境問題関連を中心に社会的な話題にもよく用いられます。ここで簡単に正確な意味を説明することなど不可能なのですが、少しだけ熱力学で用いられるエントロピーについて触れ、その後大雑把な「乱雑さ」の概念を用いて洗浄の意味を理解したいと思います。

(1) 熱力学でのエントロピー

熱力学のエントロピーを扱う式として重要なものに次に示す 1 式が挙げられます。

$$G = H - T \cdot S \cdots \cdots (1)$$

ここに G は自由エネルギー (ギブスの自由エネルギー)、H はエンタルピー、T は絶対温度 (単位はケルビン温度の K)、S はエントロピーを示します。記号は変化量を示すもので、G は自由エネルギー変化、H はエンタルピー変化、S はエントロピー変化ということになります。それぞれのパラメータについて簡単に説明しましょう。

G で表す自由エネルギーとは、ある物質の状態が何らかの仕事をするのできる能力を表します。例えば 10 階建てのビルからボールを落とすことを考えると、10 階と 5 階なら 10 階の方がエネルギーが高い位置にあることがわかります。

10 階から 5 階へは自然にボールは落ちますが、5 階から 10 階へはボールは自然には上がりません。この「階」に相当するものとして、物質のエネルギー単位である自由エネルギー G を捉えると、G は 10 階 5 階の場合は - 5 階の変化となります。よって、G は負の値であれば自発的に起こる変化であるとみなせます。

H で表すエンタルピーは H の記号で融解・蒸発等の物質の転移、燃焼・化学反応等での熱量の変化を示します。例えば、以下のような値をとります。

水の蒸発モルエンタルピー = 40.7kJmol^{-1}

氷の融解モルエンタルピー = 6.0kJmol^{-1}

H_2 (気体)の燃焼モルエンタルピー (25) = -286kJmol^{-1}

CH_4 (気体)の燃焼モルエンタルピー (25) = -890kJmol^{-1}

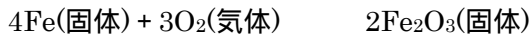
蒸発や融解は吸熱反応、燃焼は発熱反応です。よって、発熱反応のときは $H < 0$ 、吸熱反応のときは $H > 0$ となります。発熱反応の燃焼は、もともと有していた有効なエネルギーを無くしてしまうことになるので、エネルギーの放出とみなせます。その燃焼が $H < 0$ ですから、エンタルピー変化の正負は系のエネルギーの増減によることがわかります。

多くの反応では $H = T \cdot S$ なので、G と H の関係が成立します。つまり、エンタルピー変化から判断すると吸熱反応なのか発熱反応なのかで、反応の自発性が予想できます。

さて、エントロピー (S) ですが、これは分子や原子の乱れを表すものと考えればわかりやすいでしょう。固体、液体、気体で比較すると、エントロピーは 固体 < 液体 < 気体 の傾向があり、

エントロピーの変化 S は、固体 液体 気体の方向への変化時に増加し、気体 液体 固体の方向への変化時に減少する傾向があります。分子の様子を想像すると、固体は分子や原子が整然と並び、液体はやや流動的、気体は分子が不規則に飛び回っている様子が想像できるでしょう。

では鉄が錆びる現象を事例として、 G 、 H 、 T 、 S の関係を考えてみましょう。鉄が錆びる現象は次のような反応式で表されます。



この反応の標準状態での H は $-1648.4 \text{ kJmol}^{-1}$ です。一方、標準状態での S は $-549.4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となります。 $T=298.15 \text{ K}$ を当てはめて $-T \cdot S$ を計算すると、 163.8 kJmol^{-1} が得られます。よって次のように G が計算できます。

$$G = -1648.4 \text{ kJmol}^{-1} + 163.8 \text{ kJmol}^{-1} = -1484.6 \text{ kJmol}^{-1}$$

G が負の値をとるので反応は自発的に進行します。これは、サビが自然にできる実体験と照らし合わせても納得できます。しかし、「エントロピーは常に増大する」ということと一見矛盾するような傾向がみられます。 S は $-549.4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であり、化学変化によってエントロピーが減少しているのです。気体状の酸素が固体の一部として凝縮されたため、鉄と酸素のみに注目したエントロピーは減少しているのです。

しかし、鉄と酸素からなる系の外部に注目すると、話は変わってきます。実は、系の外部でのエントロピー変化 S_{OUT} は系内部のエントロピー変化 H に関連付けて考えられます。ある系内でみたエントロピー変化は、系内と系外での熱量の出入りを系内を中心にしたものですが、系外を中心にこの熱量の変化を見た場合、蒸発や燃焼等の個別の反応に関連付けることはできないのでエントロピー変化として表すのではなく、熱に関連する総合的な概念としてのエントロピー変化として捉えるのです。よって、系の外部でのエントロピー変化 S_{OUT} は系内部のエントロピー変化の符号を変えて、単位を統一するために温度 T で割った $-H/T$ と等価であるとし、この場合は $1648.4 \text{ kJmol}^{-1}/298.15 \text{ K} = 5529 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ とな

ります。これは、系内部のエントロピー変化である S_{IN} (通常 S) の値、 $-549.4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ を打ち消すのに十分に大きな値です。そして全体のエントロピー変化つまり S_{ALL} は両者の和として次式で表されます。

$$S_{\text{ALL}} = S_{\text{OUT}} + S_{\text{IN}} \cdots \cdots (2)$$

この S_{ALL} が熱力学第 2 法則で用いられる宇宙のエントロピーであり、自然に起こるあらゆる変化の過程で増加するものなのです。

なお、 S_{OUT} は $-H/T$ 、 S_{IN} は通常 S のものですから、2 式は次のように書き直せます。

$$S_{\text{ALL}} = -H/T + S \cdots \cdots (3)$$

この両辺に $-T$ をかけると 4 式を得ます。

$$-T \cdot S_{\text{ALL}} = H - T \cdot S \cdots \cdots (4)$$

1 式と比べると右辺は同じなので、次の関係が理解できます。

$$G = -T \cdot S_{\text{ALL}} \cdots \cdots (5)$$

自由エネルギーとは宇宙のエントロピーと符号を逆にすると同じ次元で解釈できるもので、宇宙のエントロピーが増大するということは自由エネルギーが減少するということなのです。よって、自由エネルギーが減少するなら自発的に反応が進行することになるのです。

(2) 確率とエントロピー

エントロピーは、1 式のように熱の出入りに関連付けて扱い場合と、乱れの尺度として確率に関連付けて扱う場合があります。どちらも結局は同じものですが、環境問題や洗浄等と結び付けて考える材料としては確率に関連した考え方の方が有用です。以下、確率に関連付けたエントロピーの捉え方を説明します。

乱れを表す確立に関連したエントロピーは 6 式で表されます。

$$S = k \cdot \ln W \cdots \cdots (6)$$

ここに、 S はエントロピー、 k はボルツマン定数、 W は多重度です。 W はその状態が実現する確率に比例する値で、 k は求められた S が 1 式の S と等価にするための比例定数です。なお k はエントロピーと同じ単位で $1.3806 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となります。1 気圧 25 (298.15 K) における標準

モルエントロピー、すなわちある物質の単位質量あたりのエントロピーは、以下のような数値を示します。

$$\text{H}_2\text{O} (\text{液体}): 69.95 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Fe} (\text{固体}) : 27.3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$\ln W = S/k = \ln(e^{S/k})$ なので、 $W = e^{S/k}$ です。 S/k が $69.95 / 1.3806 \times 10^{-23} = 5.067 \times 10^{24}$ なので、 W ははとてつもなく大きな数値になります。そこで、より理解しやすい情報理論のエントロピーの式より理解することにしましょう。

$$S = \log_2 W \cdots \cdots (7)$$

例えば8個のコインを投げてその表の出る個数と場合の数 (W) を考えるとします。全体の場合の数は $2^8 = 256$ ですが、表の数が0から8のそれぞれの場合についての S とコインの表裏の出かたとの関連を次図に示します。

8個のコインを投げた時の表の出る個数、場合の数 (W) とエントロピー (S)			
表の数			
0 or 8	$W = 1$		$S = 0$
1 or 7	$W = 8! / 7! = 8$		$S = 3$
2 or 6	$W = 8! / (2! \cdot 6!) = 28$		$S = 4.807$
3 or 5	$W = 8! / (3! \cdot 5!) = 56$		$S = 6$
4	$W = 8! / (4! \cdot 4!) = 70$		$S = 6.129$
コインの表と裏を で表わすと			
	や		$S = 0$
	や		$S = 3$
	や		$S = 6.129$

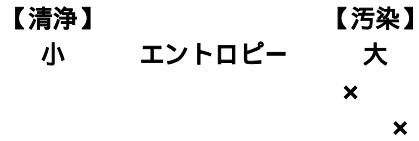
情報理論でのエントロピー

特にコインの表裏を図示したものはわかりやすいでしょう。確率的に整然とした状態のエントロピーは小さく、乱雑な状態のエントロピーは大きくなります。

(3) 洗浄とエントロピー

洗浄は汚染された状態を清浄な状態に戻す作業です。清浄な状態と汚染された状態とはどういうものか、コインの表裏と同じようなイメージで水の清浄度を考えましょう。すると、図 5-15 に示すように、清浄な状態とは混ざりものない水分子のみの状態であり、汚染された状態とは水分子に別物の分子・イオン等が混合された状態です。図からのイメージで明らかのように、清浄な状態はエントロピーが小さく、汚染された状態がエン

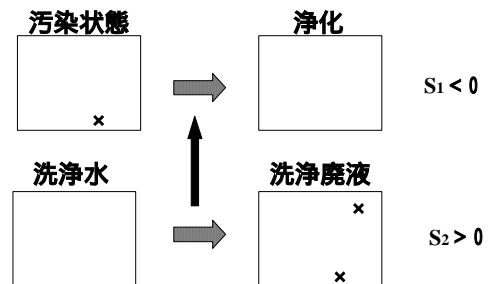
トロピーが大きい状態です。洗浄とは、汚染物質を系から除去して清浄な状態を取り戻すもので、系のエントロピーを小さくする作業なのです。



: 水分子、 × 等: 溶質

水の清浄度とエントロピー

このように、ある系のエントロピーを小さくするためには系外から仕事を加えなければなりません。一般に言われる「エネルギーを投入する」という操作、すなわちより正確に言えば、系外の有用なエネルギーを使い物にならないエネルギーに変えるという操作が必要になります。例えば、次図は水で汚れを洗い流す操作でのエントロピーの変化を表していますが、洗浄によって汚染状態は清浄な状態に変わり、その部分でのエントロピーは小さくなります。しかし、洗浄に用いた清浄な水が汚れを含ん汚染されることになり、この水のエントロピーは大きくなります。



エントロピーからみた洗浄の意味

清浄な状態に変わり、その部分でのエントロピーは小さくなります。実際レベルの洗浄で非常に重要なのが、この系外に及ぼす影響です。上記のような理屈から、ある対象の汚れを除去する場合、その対象以外の部分で汚染等の何らかの負荷をかけることが洗浄の宿命です。環境を一切汚さない洗浄などありえません。汚れを除去する効果とともに、洗浄操作による環境負荷等を重視せねばならないことがわかります。