

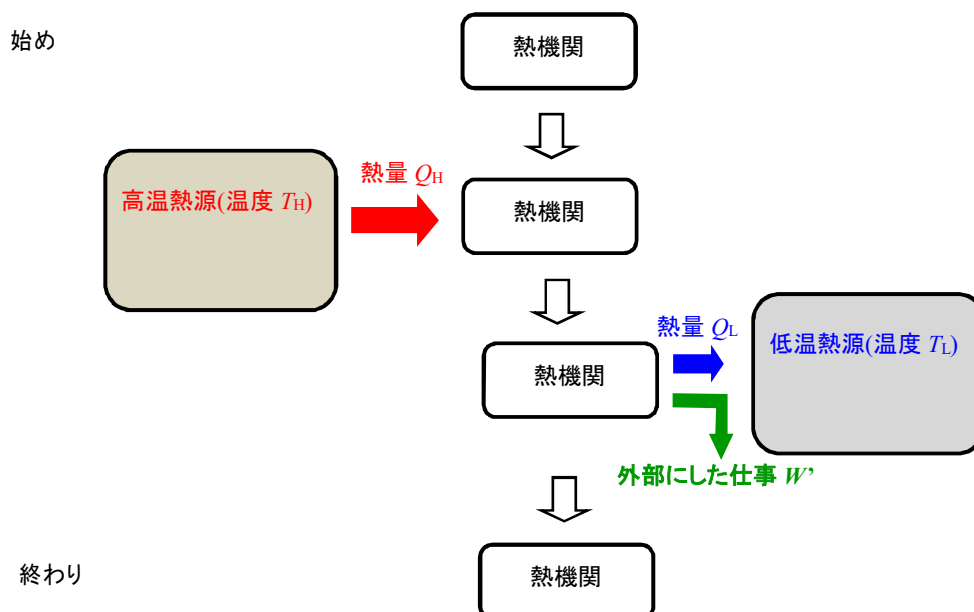
5. 熱力学第 2 法則 * 3 年生(対数の積分を既に学習していること)以上を対象

外部に仕事をすることができる装置を「**機関**」と呼ぶ。エネルギー源のないところから、外部に仕事をする機関を「第 1 種永久機関」と呼ぶが、**熱力学第 1 法則**より外部に仕事をする場合は、熱の吸収・放出か内部エネルギーの増加・減少させる必要がある¹ので、第 1 種永久機関は存在しない。

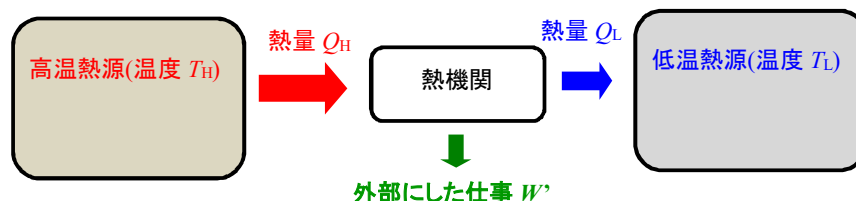
外部から吸収した熱を用いて、これを全て仕事に変換することができる装置を「第 2 種永久機関」と呼ぶ。しかし、第 2 種永久機関も存在しない。第 2 種永久機関が存在しないことは、**熱力学第 2 法則**より保証される。この章では、**熱力学第 2 法則**について扱う。

5-1. 熱機関と効率

外部との熱のやりとり(吸収・放出)を行って、外部に仕事をする**熱機関**においても、「熱量保存則」が成立するので、自然な状態¹では、熱は高温から低温に移動する。ある熱機関において、温度 T_H の高温の熱源から熱量 Q_H が吸収され、熱機関が外部へ仕事 W' を行い、温度 T_L の低温の熱源から熱量 Q_L を放出するとする。このような熱と仕事の関係を下に図で示す。通常、熱機関が外部へ行う仕事 W' が正で、低温の温度 T_L は環境(外界)の温度とし、高温の温度 T_H は熱機関が発生させる温度である。



さらに、上の図を簡略化した図を下に示す。



始めと終わりの熱機関の熱力学的状態が同じ場合、この過程は「循環過程(サイクル)」となり、内部エネルギーは状態量なので、「内部エネルギーの変化 $\Delta U = 0$ 」となる。従って、熱力学第 1 法則より、外から熱機関に入る熱量 Q と外から熱機関が受ける仕事 W の和は 0 となる。

¹ 外から仕事やエネルギーを受けない。

$$\Delta U = 0 = Q + W \quad (5-1-1)$$

外から熱機関に入る熱量 Q は、高温の熱源から移動する熱量 Q_H と低温の熱源から移動する熱量 Q_L (実際は、熱機関から低温熱源へ移動するので、**熱量 Q_L は負**となる)を用いると下の(5-1-2)式で表される。

$$Q = Q_H + Q_L = Q_H - |Q_L| \quad (5-1-2)$$

また、熱機関が外にする仕事 W' は熱機関が外から受ける仕事 W と符号が逆となり、(5-1-1)式より、移動する熱量 Q となるので、(5-1-3)式が成立する。

$$W' = -W = Q \quad (5-1-3)$$

熱機関の効率 η は、(5-1-4)式のように、高温熱源から熱機関が吸収した熱 Q_H に対する、熱機関が外にした仕事 W' の比として定義される。

$$\eta \equiv \frac{W'}{Q_H} = \frac{Q}{Q_H} = \frac{Q_H - |Q_L|}{Q_H} = 1 - \frac{|Q_L|}{Q_H}$$
(5-1-4)

第 2 種永久機関は、高温熱源から得た熱を全て仕事に変換できる熱機関なので、高温熱源から熱機関が吸収した熱 Q_H と熱機関が外にした仕事 W' は等しくなり、効率「 $\eta = 1$ 」となる熱機関である。

5-2. 可逆過程と不可逆過程

3 章において、系の状態(圧力 p 、体積 V 、温度 T などの物理量)を変化させる際、力がつり合うようにゆっくりとじわりじわり行うような状態の変化を「**準静的過程**」と呼んだ。その他に、重要な状態変化の過程として、「**可逆過程**」と「**不可逆過程**」がある²。

「**可逆過程**」とは、系の状態が状態 A から状態 B に変化したとし、その逆の過程(状態 B から状態 A へ変化)に関して、外部に何の変化を残さずに元の状態 A に戻すことができる過程のことを呼ぶ。このような現象を「可逆現象」、可逆過程で構成されている熱機関を「可逆機関」と呼ぶ。準静的過程の中で、「**準静的断熱過程**」は、「内部エネルギー変化 $\Delta U =$ 外部からされた仕事 $\Delta W = -p \Delta V$ 」が成り立ち、かつ、力のつり合いを保ったまま、体積変化させる過程なので、「**可逆過程**」である。また、「**準静的等温過程**」では、温度を一定に保ったまま、圧力や体積を変化させる過程なので(時間を逆向きに動かしても違和感がない)「**可逆過程**」である。可逆過程となる循環過程を持つ熱機関を可逆機関と呼ぶ。

一方、完全には元の状態に戻すことができない過程を「**不可逆過程**」と呼ぶ。例えば、高温の熱源から低温の熱源に熱が移動する過程は不可逆過程である(逆の変化はない)。多くの熱機関、たとえば、ガソリンエンジンは非可逆機関である。

5-3. カルノーサイクル

カルノー³ は効率が最大となる熱機関に関する研究を行い、「カルノーの定理」を発見した。さらに、思考実験装置として、効率が最大となる熱機関として、カルノーサイクルを提案した。カルノーサイクルは思考実験のための熱機関であり、温度 T_H の高温熱源から熱 Q_H を吸収し、温度 T_L の低温熱源へ熱 Q_L を放出して、外部へ仕事 W' を行う熱機関である。2 つの熱源は規模が大きいので、カルノーサイクルと熱のやりとりをしても 2 つの熱源の温度が変わらないと仮定する。

・カルノーの定理

カルノーは、「**効率が最大となる熱機関は可逆機関であり、効率は作業物質⁴の種類によらず、高温熱源と低温熱源の温度の**

² 「準静的過程」と「可逆・不可逆過程」は一般には異なる概念なので注意すること。

³ カルノー(Sadi Carnot)は 19 世紀のフランスの技術者・物理学者で特に、熱力学に関する研究を行い、熱力学第 2 法則へ大きな寄与を行った。

⁴ 熱機関を動かすのに用いる物質で、空気、水蒸気、混合気体、理想気体などがある。

みで与えられる⁵。さらに、可逆機関であるカルノーサイクルを越える効率を持つ熱機関はない」ことを証明した。これを「カルノーの定理」と呼ぶ。

カルノーは、カルノーの定理を証明するために、カルノーサイクルを提案した。カルノーサイクルは、4つの状態を考え、それらの4つの状態を循環する4つのゆっくりと変化させる準静的過程、かつ、可逆過程から構成されている。4つの過程とは、状態A(圧力 p_A 、体積 V_A)→状態B(圧力 p_B 、体積 V_B)→状態C(圧力 p_C 、体積 V_C)→状態D(圧力 p_D 、体積 V_D)→状態Aである。時計回りに1周循環することでカルノーサイクルは外に仕事 W をとりだすことができる。逆に、カルノーサイクルに外から仕事 W を加えることで反時計回りに1周循環させることができる。カルノーサイクルは、可逆機関である。

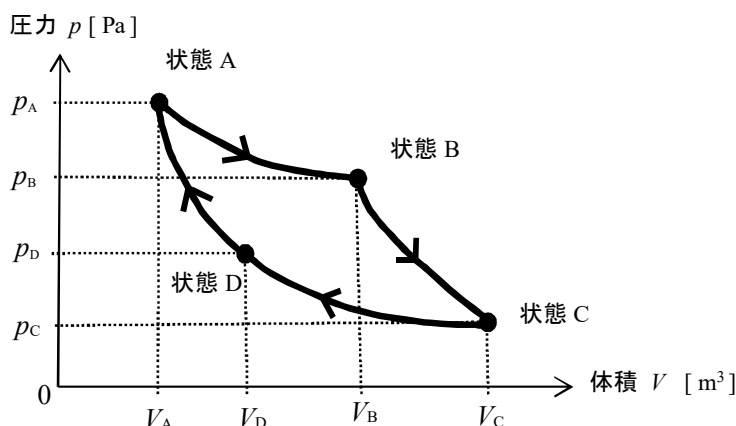
過程1：状態Aから状態Bの過程は、温度 T_H の準静的等温膨張過程 → 高温熱源から熱を吸収する過程

過程2：状態Bから状態Cの過程は、準静的断熱膨張過程(温度は T_H から T_L へ変化) → 断熱状態で低温にする過程

過程3：状態Cから状態Dの過程は、温度 T_L の準静的等温圧縮過程 → 低温熱源へ熱を放出する過程

過程4：状態Dから状態Aの過程は、準静的断熱圧縮過程(温度は T_L から T_H へ変化) → 断熱状態で高温にする過程

上の4つの過程を p - V グラフに表すと下の図のようになり、時計回りに循環し、グラフの囲まれた面積が外部にした仕事 W に相当する。



・理想気体のカルノーサイクル

カルノーの定理では、カルノーサイクルの効率は作業物質によらないことが示されているが、ここでは、具体的な作業物質として、理想気体を考えて、カルノーサイクルにおける効率を求めてみよう。吸収・放出した熱や外部に行った仕事について、

4つの過程に分けて具体的に計算する。

過程1：理想気体の準静的等温膨張過程なので、機関が持つ内部エネルギーの変化はない。熱力学第1法則より、高温熱源(外部)から熱機関に入る熱 Q_H と熱機関が外部にする仕事 $W'_{A \rightarrow B}$ は等しい。ここで、熱 Q_H と仕事 $W'_{A \rightarrow B}$ はともに正となる。

$$W'_{A \rightarrow B} = Q_H \quad (5-3-1)$$

また、準静的等温膨張過程なので、熱機関が外部にする仕事 $W'_{A \rightarrow B}$ は下の式のように求められる。

$$W'_{A \rightarrow B} = \int_{(A \rightarrow B)} p \, dV = n R T_H \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = n R T_H \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \quad (5-3-2)$$

過程2：準静的断熱過程なので、Poissonの関係式((4-3-5)式)が成り立ち、熱機関への熱の出入りはない。熱力学第1

⁵ カルノーの定理の証明は省略するが、ここでは、作業物質として理想気体を用いての計算例を挙げた。カルノーはカルノーの定理により、吸収・放出する熱の比が2つの熱源の温度の比($|Q_L|/Q_H = T_L/T_H$)となることを示した。

法則より、熱機関が外部にする仕事 $W'_{B \rightarrow C}$ は内部エネルギー変化 $\Delta U_{B \rightarrow C}$ に(-1)をかけたものに等しい。

$$T_H V_B^{\gamma-1} = T_L V_C^{\gamma-1} \quad (5-3-3)$$

$$W'_{B \rightarrow C} = -\Delta U_{B \rightarrow C} = -\frac{3}{2} n R \Delta T = -\frac{3}{2} n R (T_L - T_H) = \frac{3}{2} n R (T_H - T_L) \quad (5-3-4)$$

過程 3；準静的等温圧縮過程なので、機関が持つ内部エネルギーの変化はない。熱力学第 1 法則より、高温熱源(外部)から熱機関から出る熱 Q_L (熱機関では熱が減少)と熱機関が外部にする仕事 $W'_{C \rightarrow D}$ に(-1)をかけたものが等しい。ここで、**熱 Q_L と仕事 $W'_{C \rightarrow D}$ はともに負**となる。

$$W'_{C \rightarrow D} = Q_L = \int_{(C \rightarrow D)} p dV = n R T_L \int_{V_C}^{V_D} \frac{dV}{V} = n R T_L \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right) \quad (5-3-5)$$

過程 4；準静的断熱過程なので、Poisson の関係式が成り立ち、熱機関への熱の出入りはない。熱力学第 1 法則より、熱機関が外部にする仕事 $W'_{D \rightarrow A}$ は内部エネルギー変化 $\Delta U_{D \rightarrow A}$ に(-1)をかけたものに等しい。

$$T_L V_D^{\gamma-1} = T_H V_A^{\gamma-1} \quad (5-3-6)$$

$$W'_{D \rightarrow A} = -\Delta U_{D \rightarrow A} = -\frac{3}{2} n R \Delta T = -\frac{3}{2} n R (T_H - T_L) \quad (5-3-7)$$

(5-3-3)式と(5-3-6)式の比をとると、 $(V_B/V_A)^{\gamma-1} = (V_C/V_D)^{\gamma-1}$ が成り立つので、対数をとっても等号が成り立つ。

$$\ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) = \ln \left(\frac{V_C}{V_D} \right) \quad (5-3-8)$$

カルノーサイクルで 1 周した時、外部にした仕事 W' は次のように計算される。

$$\begin{aligned} W' &= W'_{A \rightarrow B} + W'_{B \rightarrow C} + W'_{C \rightarrow D} + W'_{D \rightarrow A} = n R T_H \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) + \frac{3}{2} n R (T_H - T_L) + n R T_L \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right) + \left(-\frac{3}{2} n R (T_H - T_L) \right) \\ &= n R (T_H - T_L) \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \end{aligned} \quad (5-3-9)$$

また、高温熱源(外部)から熱機関に入る熱 Q_H は、(5-3-1)式と(5-3-2)式より、

$$Q_H = n R T_H \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) > 0 \quad (5-3-10)$$

$$Q_L = n R T_H \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right) = -n R T_L \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) < 0, \quad |Q_L| = n R T_L \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \quad (5-3-11)$$

と得られるので、**カルノーサイクルの効率 η** は下の(5-3-12)式より、高温熱源の温度 T_H と低温熱源の温度 T_L を用いて下の(5-3-12)式で表される⁶。

⁶ 効率を表す(5-3-12)式はカルノーサイクル(効率が最大となる熱機関)においてのみ成立する式である。

$$\eta = \frac{W'}{Q_H} = \frac{Q_H - |Q_L|}{Q_H} = \frac{n R (T_H - T_L) \ln (V_B/V_A)}{n R T_H \ln (V_B/V_A)} = \frac{T_H - T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (5-3-12)$$

カルノーサイクルに入る熱 Q_H と出る熱 $|Q_L|$ の比は(5-3-13)式のように高温熱源の温度 T_H と低温熱源の温度 T_L の比となる。このように、出入りする熱の比が温度の比となる機関はカルノーサイクルだけである。

$$\frac{|Q_L|}{Q_H} = \frac{T_L}{T_H} \quad (5-3-13)$$

上の(5-3-13)式が「カルノーの定理」を満たしている。ここでは、作業物質として理想気体を用いたが、他の物質をカルノーサイクルに用いても成立する。

$$\left\{ \begin{array}{l} * \text{カルノーサイクル以外の熱機関における関係式} \\ \text{効率が最大となるのがカルノーサイクルなので、一般の熱機関では下の関係式が成り立つ。} \\ \eta = 1 - \frac{|Q_L|}{Q_H} < \eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \rightarrow \frac{|Q_L|}{Q_H} > \frac{T_L}{T_H} \end{array} \right. \quad (5-3-14)$$

・熱力学第2法則への準備

上の(5-3-13)式を変形し、「 $Q_L = -|Q_L|$ 」に注意すると、下の(5-3-15)式となる。

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} = 0 \quad (5-3-15)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} * \text{カルノーサイクル以外の熱機関(不可逆機関)では、関係式は(5-3-14)式を変形し、下の(5-3-15)式が得られる。} \\ \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} < 0 \end{array} \right. \quad (5-3-16)$$

・冷却機関としてのカルノーサイクル(逆向きに循環するカルノーサイクル) <省略してよい>

熱機関としてのカルノーサイクルとは逆向きに機関を考えてみよう。この場合、外部からの仕事を機関に取り入れて、冷却器を作ることができる。

高温熱源の温度 T_H は環境(外界)の温度で、低温熱源の温度 T_L が冷却器で発生させた温度となる。冷却器では、サイクルを逆向き(p - V グラフでは反時計回り)に循環させて、低温熱源から熱 Q_L (正の量)を取り出し、高温熱源(外界)へ熱 Q_H (負の量)を移動させる。外部から機関にする仕事 W は正で、機関が外部にする仕事 W' ($W' = -W$)は負の量となる。

$$W' = |Q_H| - Q_L \quad (5-3-17)$$

上の式と(5-3-15)式から計算すると、低温熱源から取り出す熱 Q_L は外部からの仕事 W' を用いて下の式で表される。

$$Q_L = W' \frac{T_L}{T_L - T_H} = -W' \frac{T_L}{T_H - T_L} = |W'| \frac{T_L}{T_H - T_L} \quad (5-3-18)$$

冷却器では低温熱源からさらに熱を取り出すことが目的なので、仕事の効率 η ⁷ は「 $\eta = (\text{低温熱源から取り出すことができた熱})/(\text{冷却器に加えた仕事})$ 」と与えられ、下の式のように計算される。

⁷ 冷凍機の冷却効率は「性能係数」と呼ばれる。

$$\eta = \frac{Q_L}{W} = \frac{T_L}{T_H - T_L} \quad (5-3-19)$$

上の式から、低温熱源の温度 T_L が絶対零度に近づくと、効率 η は「0」に近づき、低温熱源から熱を取り出すことはむずかしくなる。また、熱機関とは異なり、冷却器の効率 η は「1」を超えることもある。

5-4. 熱力学第2法則

熱力学第2法則は、熱の移動の可逆・不可逆性に関する法則で、カルノーを始めとして、クラウジウス⁸、トムソン⁹などが表現しているが、それらは表現の仕方が異なるが、物理的意味は同じである。可逆・不可逆性は、物理現象が時間反転についての対称性と関係する(時間を反転させてもその現象が自然に生じる場合は可逆的な現象と言える)。

・クラウジウスによる表現

「何の痕跡も残さずに、低温熱源から高温熱源へ熱を移動させることはできない」

低温熱源から高温熱源への熱の移動は不可逆過程であることを言っている。外から系に仕事やエネルギーを与えると、このような熱の移動は実現可能である。

・トムソン(ケルビン卿)による表現

「ある熱源からの熱を、全て仕事に変換させる熱機関(循環過程(サイクル))はない」

第2種の永久機関はできないことを言っている。熱の一部を仕事に変換させることは実現可能である。カルノーの定理によれば、カルノーサイクルが熱機関としては最高の効率を持ち、高温熱源からの熱を全て仕事に変換することは不可能である。

・エントロピーを用いた表現(エントロピー増大則)

カルノーサイクルの考え方を発展させて、**エントロピー**という物理量を導入し、**熱力学第2法則**を表現しよう。

カルノーサイクル高温熱源と低温熱源の2つの熱源を用意したが、一般化して、温度 T_1, T_2, \dots, T_N となる N 個の熱源を用意する。これらの熱源と考えている系(熱機関)の間の移動した微少な熱を $\Delta Q_1, \Delta Q_2, \dots, \Delta Q_N$ とし、系が循環して最初の状態に戻る過程(循環過程)を考えよう。系が熱を受け取る場合、熱 ΔQ_i は正で、熱を放出する場合は負とする。(5-3-15)式と(5-3-16)式を一般化すると、下の関係式(5-4-1)式が成立する。

$$\sum_{i=1}^N \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (5-4-1)$$

(循環過程)

上の式の等号はこのサイクルが可逆的な循環過程で成立する。(5-4-1)上の式では、「 $\frac{\Delta Q_i}{T_i}$ 」というひとまとまりの量が系と熱源の

間を移動していると考えられる。新たな物理量「 $\frac{\Delta Q_i}{T_i}$ 」は、可逆的な循環過程でその総和が「0」になり、状態量として扱うことが可能

であると見なすことができる。そこで、新たな物理量「 $\frac{\Delta Q_i}{T_i}$ 」を、**エントロピー増大**¹⁰として定義すると、(5-4-3)式として表すことができる(等号は可逆機関において成立する)。

⁸ クラウジウス(Rudolf Clausius)は19世紀のドイツの物理学者。熱力学に関する研究を行った。

⁹ トムソン(William Thomson (Kelvin 卿))は19世紀-20世紀初頭のイギリスの物理学者。ケルビン卿とも呼ばれる。熱力学や電気学に関する研究を行った。絶対温度の単位(ケルビン)の由来となった物理学者。

¹⁰ 「**エントロピー(Entropy)**」の語源はギリシャ語で「変化」を意味し、クラウジウスが導入した。エントロピーを表す記号 S はカルノー(Sadi Carnot)の名前にちなんでいる。分子・原子運動から熱力学を再構成する「統計力学」の分野ではエントロピーは「系がもつ乱雑さ」を表す量であるが、ここで(熱力学)定義されたエントロピーと同義である。また、情報工学においても「エントロピー」という語句を用いているが、情報工学では「情報量」を表す。

$$\Delta S_i \equiv \frac{\Delta Q_i}{T_i} \quad (5-4-2)$$

$$\sum_{i=1}^N \Delta S_i \leq 0 \quad (5-4-3)$$

(循環過程)

エントロピー(Entropy)の単位は, (5-4-2)式から「 J/K 」である. さらに, 上の 2 つの式について, 系内で状態の 1 周積分(循環過程)を表す記号として積分記号「 \oint 」を用いて, 微分と積分を用いると下の式で表される.

$$dS \equiv \frac{dQ}{T} \quad (5-4-4)$$

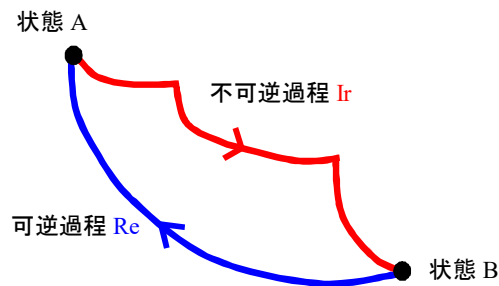
$$\oint dS \leq 0 \quad (\text{等号は可逆過程, 不等号は不可逆過程}) \quad (5-4-5)$$

可逆過程において 1 周積分が「0」となるので, エントロピー S は状態量となる. ある状態 A におけるエントロピー S_A は, 適当な状態 O を基準(状態 O のエントロピー $S_0 = 0$)として, 可逆過程の積分経路を用いて, 下の(5-4-6)式で定義する.

$$S_A = S_0 + \int_0^A dS = 0 + \int_0^A \frac{dQ}{T} \quad (5-4-6)$$

(可逆)

状態 A から状態 B の間の循環過程を考えてみよう. 先ず, 状態 A から状態 B へは不可逆過程(Irreversible process)で変化し, 次に, 状態 B から状態 A へは可逆過程(Reversible process)で戻る循環過程を考えよう. この循環過程は全体では不可逆過程なので(5-4-5)式における不等号の関係が成立する. 可逆過程では, 状態量となるので, エントロピーの差に等しい.



$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} + S_A - S_B < 0 \quad (5-4-7)$$

(Ir) (Re) (Ir)

上式を変形すると, 下の式が得られる. 下の式は状態 A から状態 B に変化するときには不可逆過程であることが不等式を生む原因となっている.

$$S_B > S_A + \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (5-4-8)$$

(Ir)

上の式で, 状態 A から状態 B への変化が可逆過程となっている場合も加えると, エントロピー変化は下の式で表される. この式が「エントロピーを用いて, 系の状態変化に伴う不等式」である.

$$S_B \geq S_A + \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (\text{等号は可逆変化の場合}) \quad (5-4-9)$$

または、状態 A から状態 B への変化に伴うエントロピー変化 ΔS は下の式で表される。

$$\Delta S = S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (5-4-10)$$

系全体が孤立しているか、外部と断熱状態にあるとすると、「 $dQ = 0$ 」となるので、状態 A から状態 B への変化の過程で(5-4-9)式は下の不等式となる。

$$S_B \geq S_A \quad (\text{状態 A} \rightarrow \text{状態 B への変化; 等号は可逆変化の場合}) \quad (5-4-11)$$

上式は、「断熱状態(孤立状態)では、系のエントロピーは一定、または、増大するように状態が変化する。」ことを表しており、「エントロピー増大則」と呼ばれ、熱力学第 2 法則を表す表現の 1 つである。上の関係はクラウジウスが導いた。エントロピー増大則は系の不可逆性(時間が経過するとともに、エントロピーが増加することはあり得ない)について、エントロピーを用いて表した法則である。熱力学第 2 法則を導く際、仮想実験装置として、カルノーサイクルを考え、エントロピーという概念を導入することで、熱機関(モデル)によらずに、熱力学全般の物理現象に適用できることとなった。

さらに、状態 A から状態 B への変化の際に、可逆過程における移動する熱量 dQ は(不可逆過程と比較すると)、(5-4-10)式の不等式では、最大値をとるので「 $dQ \rightarrow dQ_{\max}$ 」と表すと下の等式となる。

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{\max}}{T} \quad (5-4-12)$$

さらに、状態 A と状態 B の状態の違いが少なく、温度が同程度なら、積分を実行すると、状態の変化に伴う最大の熱の移動 ΔQ_{\max} とエントロピー変化 ΔS の関係は下の式で表される。

$$\Delta S = S_B - S_A = \frac{\Delta Q_{\max}(A \rightarrow B)}{T} \quad (5-4-13)$$

・理想気体のカルノーサイクルでの S - T グラフ

理想気体のカルノーサイクルの状態変化を示すために圧力 p を縦軸に、体積 V を横軸にした p - V グラフを 5-3. で示した。次に、このカルノーサイクルに対し、エントロピー S を縦軸に、温度 T を横軸にした S - T グラフを作成し、状態変化を見てみよう。

過程 1; 状態 A から状態 B の過程は、温度 T_H の準静的等温膨張過程 → 高温熱源から熱を吸収する過程

$$\text{温度 } T_H = \text{一定, エントロピー変化 } \Delta S_{A \rightarrow B} = \Delta Q_{A \rightarrow B} / T_H = Q_H / T_H$$

過程 2; 状態 B から状態 C の過程は、準静的断熱膨張過程(温度は T_H から T_L へ変化) → 断熱状態で低温にする過程

$$\text{エントロピー } S_B = S_C = \text{一定, 温度変化 } \Delta T = T_L - T_H$$

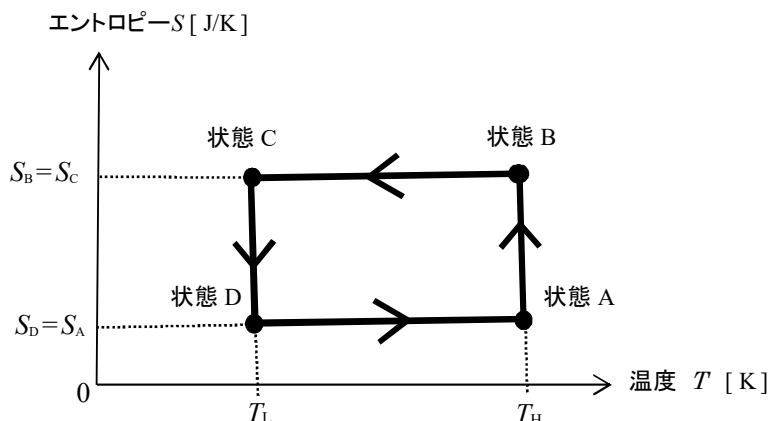
過程 3; 状態 C から状態 D の過程は、温度 T_L の準静的等温圧縮過程 → 低温熱源へ熱を放出する過程

$$\text{温度 } T_L = \text{一定, エントロピー変化 } \Delta S_{C \rightarrow D} = \Delta Q_{C \rightarrow D} / T_L = -Q_L / T_L$$

過程 4; 状態 D から状態 A の過程は、準静的断熱圧縮過程(温度は T_L から T_H へ変化) → 断熱状態で高温にする過程

$$\text{エントロピー } S_D = S_A = \text{一定, 温度変化 } \Delta T = T_L - T_H$$

グラフで表すと下のようになる。エントロピー $S_B = S_A + \Delta S_{A \rightarrow B} = S_A + Q_H/T_H = S_A + |Q_L|/T_L$ が成り立つ。



系が外にする仕事 W' はこの S - T グラフで囲まれた面積に等しい。ここで、(5-1-4)式とカルノーサイクルの効率 η_{Carnot} を用いた

$$W' = \Delta S_{A \rightarrow B} \Delta T = \frac{Q_H}{T_H} (T_H - T_L) = Q_H \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right) = Q_H \eta_{\text{Carnot}} \quad (5-4-14)$$

・エントロピー変化の計算例

例 1; 理想気体のエントロピー変化

単原子分子からなる理想気体について、エントロピー変化を計算してみよう。単原子分子からなる理想気体の内部エネルギー U は「 $U = 3nRT/2$ 」、圧力 p は「 $p = nRT/V$ 」と表される。これを(5-4-4)式に代入すると、微少エントロピー変化 dS は下の式で表される。

$$dS = \frac{dQ}{T} = (dU + p dV)/T = \frac{3}{2} n R \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V} \quad (5-4-15)$$

積分を実行すると状態 A から状態 B への変化に伴うエントロピー変化 $\Delta S = S_B - S_A$ は次のように求めることができる。

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B dS = \int_A^B \left(\frac{3}{2} n R \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V} \right) = \frac{3}{2} n R \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + n R \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \quad (5-4-16)$$

したがって、等温過程ではエントロピー増大則より、自然な状態では系の体積は膨張する($V_B > V_A$)。

例 2; 理想気体の混合によるエントロピー変化

同じ圧力、温度を持ち、体積と物質量が異なる 2 つの理想気体を混合させた時のエントロピー変化 ΔS を計算してみよう。状態 1(圧力 p , 体積 V_1 , 温度 T , 物質量 n_1)と状態 2(圧力 p , 体積 V_2 , 温度 T , 物質量 n_2)の理想気体を混合させると、状態は、圧力 p , 体積 $V = V_1 + V_2$, 温度 T , 物質量 $n = n_1 + n_2$ となる。物質量 n_1 について混合によるエントロピーを ΔS_1 , 物質量 n_2 について混合によるエントロピーを ΔS_2 とすると、全体のエントロピー変化 ΔS は下の式のように求めることができる。これより、混合した理想気体のエントロピーは増大する。

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_1^{\text{混合}} n_1 R \frac{dV}{V} + \int_2^{\text{混合}} n_2 R \frac{dV}{V} = n_1 R \ln \left(\frac{V}{V_1} \right) + n_2 R \ln \left(\frac{V}{V_2} \right) \\ &= n_1 R \ln \left(\frac{n}{n_1} \right) + n_2 R \ln \left(\frac{n}{n_2} \right) = n_1 R \ln \left(\frac{n_1 + n_2}{n_1} \right) + n_2 R \ln \left(\frac{n_1 + n_2}{n_2} \right) > 0 \end{aligned} \quad (5-4-17)$$

6. 熱力学関数と自由エネルギー

熱力学第2法則では、「断熱条件」の下での孤立した系において、「エントロピーが増大する」方向に系の状態が変化することがわかった。そこで、様々な条件の下で、系の状態がどのように変化するかについて考えよう。

・力学系での仕事

力学系を考えよう。系が状態 A から状態 B へ変化する際、状態 A での力学的エネルギー E_A 、状態 B での力学的エネルギー E_B 、系が外にする仕事 W' の間には、下の関係式が成り立つ。

$$E_B = E_A + (-W') \quad \rightarrow \quad W' = -E_B + E_A = -(E_B + E_A) = -\Delta E \quad (6-1)$$

系が外にする仕事 W' は系の力学的エネルギー変化 ΔE に「-1」をかけ符号を逆にしたものである。この関係を熱力学に適用させてみよう。

・状態を表す変数

理想気体では、(1-6-4)式のような状態方程式が成立する。一般の物質においても状態方程式が存在すると考えられている。系の状態を表す物理量としては、圧力 p 、体積 V 、温度 T 、物質質量 n がある。これらの物理量の間には、状態方程式としての条件式が1個存在する。このため、4個の物理量は独立でなく、3個の物理量を与えられると、残りの1個の物理量は状態方程式を満たすような値をとるので、自由にとることができる(自由度)物理量は3個となる。さらに、化学反応等がなく物質質量 n の変化を考慮しなくともよい場合は、物質質量 n が固定され、自由な変数としての物理量ではなくなる。従って、状態を表す自由な変数(自由度)としての物理量は2個となる。

6-1. 内部エネルギー

・熱力学系での仕事(エントロピーが一定の場合)

次に、熱力学系を考えよう。系が外にする仕事 $\Delta W'$ は、外から受ける仕事 ΔW と符号が逆となる。これに、熱力学第1法則を表す(3-2-5)式、および、最大の熱の移動とエントロピー変化を表す(5-4-13)式より、下の式で表される。

$$\Delta W' = -\Delta U + \Delta Q \leq -\Delta U + \Delta Q_{\max} = -\Delta U + T \Delta S \quad (6-1-1)$$

従って、エントロピー S が一定となる場合は、系が外にする仕事 $\Delta W'$ は、内部エネルギー変化 $\Delta U = U_B - U_A$ を用いて下の不等式が成立する。

$$\Delta W' \leq -\Delta U = -(U_B - U_A) \quad (6-1-2)$$

エントロピー S が一定の条件(断熱変化)で、系が外にする仕事 $\Delta W'$ を最大にする(「エントロピー一定の下での系が行う最大仕事」)のが内部エネルギー変化 ΔU に「-1」をかけ符号を逆にしたものである(内部エネルギーが減少した分が外にできる最大の仕事)。この関係は、不等号を除けば、(6-1)式で表された力学系と同じ関係となっている。系が外に仕事をしない場合(孤立系)は、仕事 $\Delta W' = 0$ なので、

$$0 \leq -\Delta U = -(U_B - U_A) \quad \rightarrow \quad U_B \leq U_A \quad (6-1-3)$$

となり、孤立系では状態 A から、より内部エネルギーが低い状態 B へ変化するのが自然な変化となる。系は、最も低い内部エネルギーの状態に遷移する(あるいは、内部エネルギーが最低となる状態が安定な状態となる)。

・微分形

系に外から与える微小な熱 dQ は、微小エントロピー変化 dS を表す(5-4-4)式より、変形して下の式で表される。

$$dQ \leq T dS \quad (6-1-4)$$

上の関係式を用いると、熱力学第 1 法則を表す(3-2-6)式は下の式で表される(等号は可逆変化)。

$$dU = dQ - p dV \leq T dS - p dV \quad (6-1-5)$$

内部エネルギー U に対し全微分 dU を計算すると内部エネルギーの微小変化 dU が得られる。(6-1-5)式より、内部エネルギー U は、エントロピー S と体積 V の関数(変数)として表現できる。

$$U = U(S, V) \quad (6-1-6)$$

上式の全微分 dU と(6-1-5)式と比較すると、温度 T と圧力 p は内部エネルギー U から、変数 S と V で偏微分して得られた(6-1-8)式が得られる。

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (6-1-7)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (6-1-8)$$

6-1-5)式でエントロピー S が一定($dS = 0$)の場合は、下の式のように、系の内部エネルギー変化 dU の最大値は外から系に加えた仕事 $dW = -p dV$ に等しい。

$$dU \leq -p dV \quad (6-1-9)$$

・理想気体(エントロピー S と体積 V の関数として)の内部エネルギー U

(6-1-6)式から、内部エネルギー U は変数 S と V の関数となる。ところが、単原子分子の理想気体の内部エネルギー U は(4-2-5)式で与えられ($U = 3 n R T/2$)、エントロピー S の直接の関数ではない。さらに、2 原子分子の理想気体の内部エネルギー U は、単原子分子よりも、運動する自由度が2つ増え、 $U = 5 n R T/2$ と表される。これらをまとめて、理想気体の内部エネルギー U を下の式で表す。

$$U = c n R T = \begin{cases} \frac{3}{2} n R T & \text{単原子分子} \\ \frac{5}{2} n R T & \text{2 原子分子} \end{cases} \quad (6-1-10)$$

そこで、(4-2-5)式について、 S と V の関数として表してみよう。理想気体のエントロピー S は(5-4-16)式より、下の式のように表され、変形すると内部エネルギーは(6-1-11)式のようにエントロピー S と体積 V の関数として表される。ここで、温度 T_0 、体積 V_0 におけるエントロピーを S_0 とした。

$$\begin{aligned} S(T, V) &= S_0 + c n R \ln(T/T_0) + n R \ln(V/V_0) \\ &= S_0 + n R \ln((T^c V)/(T_0^c V_0)) \end{aligned} \quad (6-1-11)$$

$$\rightarrow (T^c V)/(T_0^c V_0) = \exp((S - S_0)/(n R)) \quad \rightarrow T = T_0 (V_0/V)^{1/c} \exp((S - S_0)/(c n R))$$

$$U = U(S, V) = c n R T = c n R T_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{1/c} \exp\left(\frac{S - S_0}{c n R} \right) \quad (6-1-12)$$

さらに、上式を(6-1-8)式のようにエントロピー S で偏微分すると下の式が得られ、理想気体では右辺が温度 T となることが確認できる。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \frac{1}{cnR} U = T \quad (6-1-13)$$

同様に(6-1-12)式を体積 V で偏微分すると下の式が得られ、理想気体の状態方程式「 $pV = nRT$ 」を用いると、圧力 p と関係づけられることが確認できる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= -\frac{1}{c} cnRT_0 V^{-(1/c+1)} V_0^{1/c} \exp\left(\frac{S-S_0}{cnR}\right) = -nR \frac{1}{V} T_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{1/c} \exp\left(\frac{S-S_0}{cnR}\right) \\ &= -nR \frac{1}{V} \frac{1}{cnR} U = -nR \frac{1}{V} T = -p \end{aligned} \quad (6-1-14)$$

・等積モル比熱

体積が一定の場合、等積モル比熱の式である(3-4-2)式を再度、表すと下の式で表される(「 $dU = dQ$ 」となる)。

$$c_V = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (6-1-15)$$

6-2. ヘルムホルツの自由エネルギー

・熱力学系での仕事(温度が一定の場合)

次に、**温度が一定の下で系が外部に行うことができる最大仕事**を考えてみよう。系が熱源と接触していて、熱のやりとりを行い、系は状態 A から状態 B へ変化したとすると、熱力学第 2 法則を表す不等式の(5-4-9)式より、下の関係式が得られる。

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S_B - S_A \quad (6-2-1)$$

上式から、**熱源と系の温度 T が一定となる場合**、熱源から移動する熱 ΔQ は下の式のように計算することができる。

$$\Delta Q = \int_A^B dQ \leq T(S_B - S_A) \quad (6-2-2)$$

上式について、熱力学第 1 法則を表す(3-2-5)式に代入すると、系が外にする仕事 $\Delta W'$ は、内部エネルギー変化 $\Delta U = U_B - U_A$ を用いて、下の不等式で表される。

$$\Delta W' = -\Delta U + \Delta Q \leq -(U_B - U_A) + T(S_B - S_A) = -(U_B - T S_B) + U_A - T S_A \quad (6-2-3)$$

ここで、**ヘルムホルツ¹¹の自由エネルギー F ¹²**を下の式で定義する。

$F \equiv U - TS$
(6-2-4)

系が外にする仕事 $\Delta W'$ と自由エネルギー変化 ΔF の間に次の不等式が成立する。

$$\Delta W' \leq -(F_B - F_A) = -\Delta F = -(\Delta U - T \Delta S) \quad (6-2-5)$$

¹¹ ヘルムホルツ(Hermann von Helmholtz)は 19 世紀後半のドイツの物理学者・生理学者で、主に熱力学への寄与が大きい。

¹² 「自由エネルギー」という名称は、(6-1)式のように、**エネルギーの中から最大仕事を得られる(自由に仕事に使える)エネルギー**という意味で名付けた。

温度 T が一定の条件(等温変化)で, 系が外にする仕事 $\Delta W'$ を最大にする(「温度一定の下での系が行う最大仕事」)はヘルムホルツの自由エネルギー変化 ΔF に「-1」をかけ符号を逆にしたものである(ヘルムホルツの自由エネルギーが減少した分が外にできる最大の仕事)。この関係は, 不等号を除けば, (6-1)式で表された力学系と同じ関係となっている(ただし, 温度一定の条件で)。さらに, 系が外に仕事をしない場合(孤立系)は, 仕事 $\Delta W' = 0$ なので,

$$0 \leq -(F_B - F_A) = -\Delta F \rightarrow F_B \leq F_A \quad (6-2-6)$$

となり, 孤立系では状態 A から, より自由エネルギーが低い状態 B へ遷移する。すなわち, 系は最も低い自由エネルギーの状態に遷移する(あるいは, 温度 T が一定の条件下でヘルムホルツの自由エネルギーが最低となる状態が安定な状態となる)。

・微分形式

ヘルムホルツの自由エネルギー F は(6-1-6)式で表される。この式を微分形式で表し, 内部エネルギー変化 dU について(5-5-2)式を用いて変形すると下の式が得られる(等号は可逆変化)。

$$\begin{aligned} dF &= d(U - TS) = dU - d(TS) = dU - (dT)S - T dS \leq T dS - p dV - (dT)S - T dS \\ &= -S dT - p dV \end{aligned} \quad (6-2-7)$$

(6-2-9)式より, 自由エネルギーの微小変化 dF に寄与する微小変化は微小温度変化 dT と微小体積変化 dV の 2 つなので, 自由エネルギー F は温度 T と体積 V の関数となる。

$$F = F(T, V) \quad (6-2-8)$$

自由エネルギー F に対し全微分 dF を計算すると下の式で表され, (6-2-7)式と比較すると, エントロピー S , および, 圧力 p と自由エネルギー F の関係は(6-2-10)式として表される。

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV \quad (6-2-9)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (6-2-10)$$

(6-2-7)式で温度 T が一定($dT=0$)の場合は, 下の式のように, 系の自由エネルギー変化 dF の最大値は外から系に加えた仕事 $dW = -p dV$ に等しい

$$dF \leq -p dV \quad (6-2-11)$$

・理想気体(温度 T と体積 V の関数として)のヘルムホルツの自由エネルギー F

ヘルムホルツの自由エネルギーの定義式である(6-2-4)式を用いて, 理想気体の自由エネルギー F を求めてみよう。理想気体の内部エネルギー U は(6-1-10)式, エントロピー S は(5-4-16)式より, ヘルムホルツの自由エネルギー F は下の式のようになる。

$$\begin{aligned} F(T, V) &= U - TS = cnRT - TS = cnRT - T(S_0 + cnR \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)) \\ &= nRT \left(c - c \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \right) - TS_0 \end{aligned} \quad (6-2-12)$$

$$= F^0(T) - nRT \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad (6-2-13)$$

ここで、体積 V が基準とした体積 V_0 ($V = V_0$) に一致する場合の自由エネルギーを F^0 とした ($F^0(T) = cnRT (1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)) - T S_0$). (6-2-13)式は、体積 V が含まれる項とそれ以外の項に分けて表した。さらに、基準とした体積 V_0 も物質質量 n によってかわるので、1 モルあたりの基準体積を v_0 として、 $V_0 = n v_0$ と物質質量を含めると、(6-2-13)式は下の式で表される。

$$F(T, V) = F^0(T) - nRT \ln \left(\frac{V}{n v_0} \right) \quad (6-2-14)$$

・理想気体の混合によるヘルムホルツの自由エネルギー F

同じ温度を持ち、体積と物質質量が異なる 2 つの理想気体を混合させた時のヘルムホルツの自由エネルギー F を求めてみよう。状態 1 (圧力 p , 体積 V_1 , 温度 T , 物質質量 n_1) と状態 2 (圧力 p , 体積 V_2 , 温度 T , 物質質量 n_2) の理想気体を混合させると、状態は、圧力 p , 体積 $V = V_1 + V_2$, 温度 T , 物質質量 $n = n_1 + n_2$ となる。2 種の気体の混合によるエントロピー変化 $\Delta S_{\text{混合}}$ は(5-4-17)式で与えられるので、混合気体のヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, V)$ は、(6-2-14)式で表される状態 1 の自由エネルギー $F_1(T, V_1)$ と状態 2 の自由エネルギー $F_2(T, V_2)$ の和と混合のエントロピー $\Delta S_{\text{混合}}$ から、次のように求めることができる。ここで、基準状態の体積 V_0 は気体の種類により異なるので、理想気体 1 の基準の体積 $V_{0;1} = n_1 v_{0;1}$ とし、理想気体 2 の基準の体積 $V_{0;2} = n_2 v_{0;2}$ とする。体積 v_0 は 1 モルあたりの基準体積とする。また、 c_1 と c_2 は(6-1-10)式による理想気体 1 と理想気体 2 に対する定数である。

$$\begin{aligned} F(T, V) &= F_1(T, V_1) + F_2(T, V_2) - T(S_0 + \Delta S_{\text{混合}}) \\ &= n_1 R T (c_1 - c_1 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \ln \left(\frac{V_1}{n_1 v_{0;1}} \right)) + n_2 R T (c_2 - c_2 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \ln \left(\frac{V_2}{n_2 v_{0;2}} \right)) \\ &\quad - T(S_0 + n_1 R \ln \left(\frac{V}{V_1} \right) + n_2 R \ln \left(\frac{V}{V_2} \right)) \\ &= n_1 R T (c_1 - c_1 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \ln \left(\frac{V}{n_1 v_{0;1}} \right)) + n_2 R T (c_2 - c_2 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \ln \left(\frac{V}{n_2 v_{0;2}} \right)) - T S_0 \quad (6-2-15) \\ &= R T \left\{ n_1 c_1 - n_1 c_1 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - n_1 \ln \left(\frac{V}{n_1 v_{0;1}} \right) + n_2 c_2 - n_2 c_2 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - n_2 \ln \left(\frac{V}{n_2 v_{0;2}} \right) \right\} - T S_0 \\ &= n R T \left\{ \frac{n_1 c_1}{n} - \frac{n_1 c_1}{n} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \frac{n_1}{n} \ln \left(\frac{V}{n_1 v_{0;1}} \right) + \frac{n_2 c_2}{n} - \frac{n_2 c_2}{n} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \frac{n_2}{n} \ln \left(\frac{V}{n_2 v_{0;2}} \right) \right\} \\ &\quad - T S_0 \quad (6-2-16) \end{aligned}$$

(6-2-15)式の 1 項目は圧力 p と温度 T は同じで、体積が V_1 から体積 V となった、物質質量 n_1 の 1 番目の理想気体の自由エネルギー $F_1(T, V)$ に相当し、2 項目は圧力 p と温度 T は同じで体積が V_2 から体積 V となった、物質質量 n_1 の 2 番目の理想気体の自由エネルギー $F_2(T, V)$ に相当するので、自由エネルギー $F(T, V)$ は 2 つの自由エネルギーの和となる。

$$F(T, V) = F_1(T, V) + F_2(T, V) \quad (6-2-17)$$

6-3. エンタルピー

エンタルピー H を下の式で定義する。

$H \equiv U + p V$	(6-3-1)
--------------------	---------

この式を微分形式で表し、内部エネルギー変化 dU について(5-5-2)式を用いて変形すると下の式が得られる。

$$dH = d(U + pV) = dU + (dp)V + p dV = dQ - p dV + V dp + p dV = dQ + V dp$$

$$\leq T dS + V dp \quad (6-3-2)$$

圧力 p が一定で、断熱変化($dS = 0$)では、エンタルピー変化 $\Delta H = H_B - H_A \leq 0$ なので、状態 A と比べて、エンタルピーが低い状態 B へ遷移する($H_B \leq H_A$)。 (6-3-2)式より、エンタルピーの微小変化 dH に寄与する微小変化は微小エントロピー変化 dS と微小圧力変化 dp であるので、エンタルピー H はエントロピー S と圧力 p の関数となる。

$$H = H(S, p) \quad (6-3-3)$$

さらに、エンタルピー H に対し全微分 dH を計算すると下の式で表され、(6-3-2)式と比較すると、温度 T 、および、圧力 p とエンタルピー H の関係は(6-3-5)式として表される。

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp \quad (6-3-4)$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \quad (6-3-5)$$

(6-3-2)式で圧力 p が一定($dp = 0$)の場合は、下の式のように系のエンタルピー変化 dH は外から系に加えた熱 dQ に等しい。

$$dH = dQ \leq T dS \quad (6-3-6)$$

例えば、圧力が一定(例えば、1 気圧)の条件の下での化学反応の熱の収支には、エンタルピー変化 ΔH を用いる。

・等圧モル比熱

微小エンタルピー変化は下の(6-3-7)式が成り立ち、圧力が一定($dp = 0$)の場合は、「 $dH = dQ$ 」が成立し、等圧モル比熱の式である(3-3-4)式を再度、エンタルピー H を用いて下の(6-3-8)式で表される。

$$dH = dQ + V dp \quad (6-3-7)$$

$$c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (6-3-8)$$

6-4. ギブスの自由エネルギー

ギブス¹³の自由エネルギー G を、ヘルムホルツの自由エネルギー F を用いて、下の式で定義する。

$$G \equiv F + pV \quad (6-4-1)$$

・微分形式

ギブスの自由エネルギーの微小変化 dG について計算しよう。ヘルムホルツの自由エネルギーの微小変化 dF を表す(6-2-7)式を用いて変形すると下の式が得られる(等号は可逆変化)。

$$dG = d(F + pV) \leq -S dT - p dV + (dp)V + p dV = -S dT + V dp \quad (6-4-2)$$

¹³ ギブス(Willard Gibbs)は 19 世紀後半のアメリカの物理学者で、熱力学(特に、化学平衡や自由エネルギー)・統計力学への寄与が大きい。

(6-4-2)式より、自由エネルギーの微小変化 dG に寄与する微小変化は微小温度変化 dT と微小圧力変化 dp であるので、自由エネルギー G は温度 T と体積 V の関数となる。

$$G = G(T, p) \quad (6-4-3)$$

自由エネルギー G に対し全微分 dG を計算すると下の式で表され、(6-4-1)式と比較すると、エントロピー S と体積 V は自由エネルギー G の偏微分として、(6-4-5)式で表される。

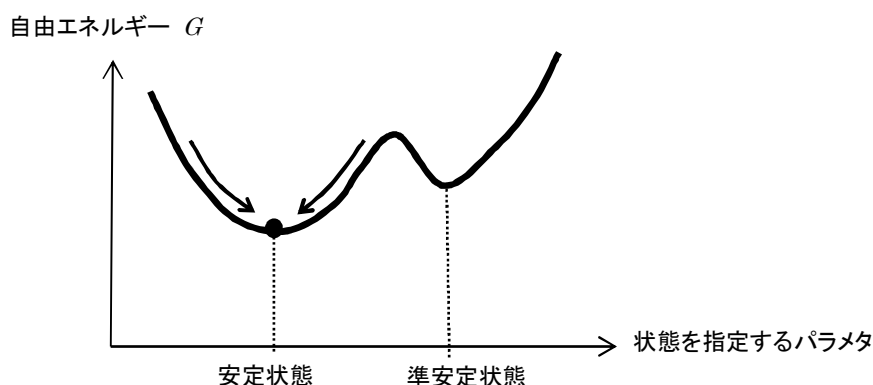
$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (6-4-4)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (6-4-5)$$

(6-4-2)式で温度 T が一定($dT = 0$)で、かつ、圧力 p が一定($dp = 0$)の場合は、ギブスの自由エネルギー変化が下の条件式の時、ギブスの自由エネルギーが低い状態 B へ遷移する。

$$\Delta G = G_B - G_A \leq 0 \quad (6-4-6)$$

あるいは、温度 T と圧力 p が一定の条件下では、ギブスの自由エネルギーが最低となる状態が安定な状態となり、最終的にこの状態に遷移する。これを図示すると、下の図のようになる。



・理想気体(温度 T と圧力 p の関数として)のギブスの自由エネルギー G

(6-2-12)式より、理想気体でのギブスの自由エネルギー G ($\equiv F + pV$) は下の式のように表すことができる。(6-4-8)式は、圧力 p が含まれる項とそれ以外の項に分けて表した。

$$\begin{aligned} G(T, p) &= F^0(T) - nRT \ln \left(\frac{V}{n v_0} \right) + p \frac{nRT}{p} = nRT \left(c + 1 - c \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \ln \left(\frac{V}{n v_0} \right) \right) - TS_0 \\ &= nRT \left(c + 1 - c \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \ln \left(\frac{T/p}{T_0/p_0} \right) \right) - TS_0 \\ &= nRT \left(c + 1 - (c + 1) \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \right) - TS_0 \\ &= G^0(T) + nRT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \end{aligned} \quad (6-4-7)$$

ここで、圧力 p が基準状態の圧力 p_0 ($p = p_0$)における自由エネルギー $G^0(T)$ は下の式で与えられる。

$$G^0(T) = (c+1) n R T \left(1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) - T S_0 \quad (6-4-8)$$

・理想気体の混合によるギブスの自由エネルギー G

同じ温度と圧力を持ち、物質量が異なる 2 つの理想気体を混合させた時のギブスの自由エネルギー G を求めてみよう。状態 1(圧力 p , 体積 V_1 , 温度 T , 物質量 n_1)と状態 2(圧力 p , 体積 V_2 , 温度 T , 物質量 n_2)の理想気体を混合させる。混合の体積 $V = V_1 + V_2 = n_1 R T / p_1 + n_2 R T / p_2 = n R T / p = (n_1 + n_2) R T / p$ となり、(6-2-15)式を用いて、自由エネルギー $G \equiv F + pV$ は下の式のように求めることができる。また、基準状態の状態方程式は $p_{0,1} v_{0,1} = R T_0$, $p_{0,2} v_{0,2} = R T_0$ とする。

$$\begin{aligned} G(T, p) &= F + p \cdot \frac{n R T}{p} = (c_1 + 1) n_1 R T - n_1 R T \left(c_1 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \ln \left(\frac{V}{n_1 v_{0,1}} \right) \right) \\ &\quad + (c_2 + 1) n_2 R T - n_2 R T \left(c_2 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \ln \left(\frac{V}{n_2 v_{0,2}} \right) \right) - T S_0 \\ &= n_1 R T \left\{ c_1 + 1 - c_1 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \ln \left(\frac{n R T}{p n_1 v_{0,1}} \right) \right\} + n_2 R T \left\{ c_2 + 1 - c_2 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \ln \left(\frac{n R T}{p n_2 v_{0,2}} \right) \right\} - T S_0 \\ &= n_1 R T \left\{ (c_1 + 1) \left(1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) - \ln \left(\frac{p_{0,1} n}{p n_1} \right) \right\} + n_2 R T \left\{ (c_2 + 1) \left(1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) - \ln \left(\frac{p_{0,2} n}{p n_2} \right) \right\} - T S_0 \\ &= n_1 R T \left\{ (c_1 + 1) \left(1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) + \ln \left(\frac{p}{p_{0,1}} \right) + \ln \left(\frac{n_1}{n} \right) \right\} \\ &\quad + n_2 R T \left\{ (c_2 + 1) \left(1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) + \ln \left(\frac{p}{p_{0,2}} \right) + \ln \left(\frac{n_2}{n} \right) \right\} - T S_0 \end{aligned} \quad (6-4-9)$$

$$\begin{aligned} &= n R T \left\{ \frac{n_1(c_1+1) + n_2(c_2+1)}{n} \left(1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) + \frac{n_1}{n} \ln \left(\frac{p}{p_{0,1}} \right) + \frac{n_1}{n} \ln \left(\frac{n_1}{n} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{n_2}{n} \ln \left(\frac{p}{p_{0,2}} \right) + \frac{n_2}{n} \ln \left(\frac{n_2}{n} \right) \right\} - T S_0 \end{aligned} \quad (6-4-10)$$

6-5. 化学ポテンシャルと熱力学関数

ここまでは、系内の原子(分子)の個数 N が一定となる場合を扱ってきた。化学反応のように反応の前後で物質量であるモル数 n が変化する場合や外部から系に物質を流入させる場合もある。系内の物質量(モル数)が 1 モル変化する過程で、変化する内部エネルギーを化学ポテンシャル(Chemical Potential) μ と呼び下の式で定義する。

$$\Delta U = \mu \Delta n \quad (6-5-1)$$

(6-1-5)式に化学ポテンシャルによる寄与を含めると下の式で微少内部エネルギー変化 dU を表すことができる。

$$dU = dQ - p dV + \mu dn \leq T dS - p dV + \mu dn \quad (6-5-2)$$

上の式から、内部エネルギー U は物質量 n の関数とも表されるので、「 $U = U(S, V, n)$ 」と表すことができる。

同様に、ヘルムホルツの自由エネルギー F も、「 $F = F(T, V, n)$ 」と表すことができ、微少自由エネルギー変化 dF も下の式のように表すことができる。

$$dF \leq -S dT - p dV + \mu dn \quad (6-5-3)$$

ギブスの自由エネルギー G も、「 $G \equiv F + pV = G(T, p, n)$ 」と表すことができ、微少自由エネルギー変化 dG も下の式のように表

することができる。

$$dG \leq -S dT + V dp + \mu dn \quad (6-5-4)$$

一方、ギブスの自由エネルギー G は、温度 T 、圧力 p 、物質(モル数) n の熱力学的関数となるが、温度と圧力が等しくて、物質 n となる系を b 個用意しよう。その時、 b 個全体の系のギブスの自由エネルギーは1個の場合の b 倍となる。次に、仕切られているしきり取り除くと、系は等温・等圧過程で、 b 個の系は合体し、系全体の物質量は b 倍の' $n b$ 'となる。この過程では、系は外から、あるいは外へ仕事をしないので、2つの状態におけるギブスの自由エネルギーは下の式で表されるように、一致する(ギブスの自由エネルギーの加算性)。

$$b G(T, p, n) = G(T, p, b n) \quad (6-5-5)$$

上の式の両辺を変数 b で微分すると、下の式が成立し、さらに、この式で変数 $b=1$ とし、(6-5-4)式から、(6-5-6)式のように、ギブスの自由エネルギー G は化学ポテンシャル μ と物質(モル数) n の積として表すことができる。

$$G(T, p, n) = \frac{\partial G(T, p, b n)}{\partial (b n)} \frac{\partial (b n)}{\partial b} = \frac{\partial G(T, p, b n)}{\partial (b n)} n \quad \rightarrow (b=1 \text{ を代入})$$

$$G(T, p, n) = \frac{\partial G(T, p, n)}{\partial n} n = \mu n \quad (6-5-6)$$

従って、化学ポテンシャル μ はギブスの自由エネルギー G と下の式で関係づけられる。

$$\mu = \frac{\partial G(T, p, n)}{\partial n} \quad (6-5-7)$$

・ギブス-デュエムの関係式

(6-5-6)式の両辺で微少量をとり、(6-5-4)式と比較すると(6-5-8)式で表されるギブス-デュエム(Gibbs-Duhem)の関係式が得られる。

$$dG = d\mu n + \mu dn = -S dT + V dp + \mu dn \quad \rightarrow \quad S dT - V dp + n d\mu = 0 \quad (6-5-8)$$

上のギブス-デュエムの関係式は、温度 T 、圧力 p 、化学ポテンシャル μ が独立な変数でなく、この拘束条件式のため、3つの量のうちの2つが決まれば、もう一つが決定される。例えば、化学ポテンシャル μ は温度 T と圧力 p の関数となる「 $\mu = \mu(T, p)$ 」。この関係を(6-5-6)式に代入すると、ギブスの自由エネルギー G は、「 $G(T, p, n) = n \mu(T, p)$ 」と表現できる。

・理想気体(温度 T と圧力 p の関数として)の化学ポテンシャル μ

理想気体におけるギブスの自由エネルギーは(6-4-7)式、(6-4-8)式で表された。(6-5-6)式より、理想気体の化学ポテンシャル μ は下の式のように表すことができる。圧力 p が基準状態の圧力 p_0 ($p = p_0$)における基準化学ポテンシャル $\mu^0(T)$ は(6-5-10)式で与えられる。

$$\mu(T, p) = \frac{\partial G}{\partial n} = R T \left\{ (c+1) \left(1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) + \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \right\} = \mu_0(T) + R T \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (6-5-9)$$

$$\mu^0(T) = R T (c+1) \left(1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) \quad (6-5-10)$$

・実在気体(温度 T と圧力 p の関数として)の化学ポテンシャル μ

理想気体における化学ポテンシャル μ は(6-5-9)式で表されるが、実在気体では、化学ポテンシャル μ は圧力 p の代わりに、**フガシティ(fugacity; 逃散能, または散逸能)** f を用いて下の式のように表す。

$$\mu(T, p) = \mu^0(T) + RT \ln \left(\frac{f}{p_0} \right) \quad (6-5-11)$$

理想気体ではフガシティ f は圧力 p と一致する。

・理想気体の混合による化学ポテンシャル

混合した 2 種類の理想気体の化学ポテンシャルを考えよう。化学ポテンシャルは(6-5-7)式で示されたように、物質 1 モル当たりの自由エネルギー変化なので、気体の種類によって異なる。1 番目の理想気体の化学ポテンシャル μ_1 は(6-4-9)式を(6-5-7)式に代入することにより、下の式で表すことができる¹⁴。

$$\mu_1(T, p) = \frac{\partial G}{\partial n_1} = RT \left\{ (c_1+1) \left(1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) + \ln \left(\frac{p}{p_{0,1}} \right) + \ln \left(\frac{n_1}{n} \right) \right\} \quad (6-5-12)$$

$$= RT \left\{ (c_1+1) \left(1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) + \ln \left(\frac{p_1}{p_{0,1}} \right) \right\} \quad (6-5-13)$$

(6-5-13)式は 1 番目の理想気体の分圧 $p_1 = p (n_1/n)$ を用いた。同様に、2 番目の理想気体の化学ポテンシャル μ_2 は、2 番目の理想気体の分圧 $p_2 = p (n_2/n)$ を用いて、次のように表すことができる。

$$\mu_2(T, p) = \frac{\partial G}{\partial n_2} = RT \left\{ (c_2+1) \left(1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) + \ln \left(\frac{p}{p_{0,2}} \right) + \ln \left(\frac{n_2}{n} \right) \right\} \quad (6-5-14)$$

$$= RT \left\{ (c_2+1) \left(1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) + \ln \left(\frac{p_2}{p_{0,2}} \right) \right\} \quad (6-5-15)$$

まとめると、 i 番目の理想気体の化学ポテンシャル $\mu_i(T, p)$ は分圧 p_i を用いて、次の式のように表すことができる。分圧 p_i が基準の分圧 $p_{0,i}$ となるときの基準化学ポテンシャルを μ_i^0 とした。理想気体では基準化学ポテンシャル μ_i^0 は他の物質の状態にはよらない。

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p_{0,i}} \right) \quad (6-5-16)$$

$$\mu_i^0(T) = RT (c_i+1) \left(1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) \quad (6-5-17)$$

この化学ポテンシャル μ_i を用いて、ギブスの自由エネルギー $G(T, p, n_1, n_2)$ を表すと次の式のように表すことができる。

$$G(T, p, n_1, n_2) = n_1 \mu_1(T, p) + n_2 \mu_2(T, p) - TS_0 \quad (6-5-18)$$

7. 相平衡と相転移

1 章の「物質の状態」では、多数の(アボガドロ数程度の巨視的な数)の分子・原子が存在する時、温度や圧力などの条件で原子・分子の集合体の構造が決まることを紹介した。集合体の構造の代表的な例として、「固体」、「液体」、「気体」の構造について 1

¹⁴ (6-4-9)式の 2 項目の中括弧の物質 n に物質 n_1 が含まれるので、微分の計算に注意すること。

章で説明した。この章ではまず、原子・分子の集合体の構造としての「相(Phase)」について説明し、2つの相の「相平衡(phase Equilibrium)」と「相転移(相変態) (Phase Transition)」について考えよう。

7-1. 相

原子・分子の集合体がある構造となって「相」となる。「相」とは、次のように定義される。「**原子・分子の集合体の全体から任意の一部を切り取った際に、元の構造や状態と(形、体積、粒子数が異なるだけで)、同じ構造・状態をとっている時**」、その集合体は「**単一の相**」からなっていると呼ぶ。単一の相の中では構造が同一である。

したがって、「相」という語句を用いると、固体は「固相」、液体は「液相」、気体は「気相」と呼ばれる。固相において、原子・分子の結晶構造が異なる状態は異なる相であると言うこともできる。例えば、原子が立方体の8つの角と立方体の中心に配置している体心立方(Body Centerd Cubic = BCC)、立方体の8つの角との8個の正方形からなる面の中心に配置している面心立方体(Face Centerd Cubic = FCC)など、原子配置が異なっている場合は、異なる「相」となる。さらに、固体中の電子構造が異なり、その影響で集合体の磁気的性質や電気的性質が異なる「強磁性体」や「超伝導体」なども巨視的に見て同じ(磁気的・電気的)構造をとるので「相」とみなすことができる。

7-2. 相平衡

・2つの系の間の平衡条件

温度 T_1 、圧力 p_1 、体積 V_1 、物質量 n_1 となる系1と温度 T_2 、圧力 p_2 、体積 V_2 、物質量 n_2 となる系2の2つの系の間の平衡条件について考えよう。平衡となる条件は3つある。1番目は2章で述べたように「**熱的平衡**」、2番目は2つの系の間で力がつり合っている「**力学的平衡**」、3番目は2つの系の間で物質が移動しない「**物質量的平衡**」である。なお、この3つの平衡を「**熱力学的平衡**」と呼ぶ。

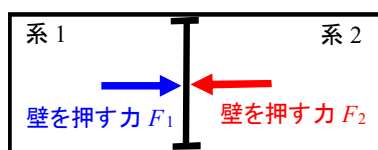
1) 熱的平衡条件

2章で述べたように熱平衡状態では、2つの系の温度が等しい。逆に言うと、2つの系の温度が等しくなるまで熱が移動する。

$$T_1 = T_2 \quad (7-2-1)$$

2) 力学的平衡条件

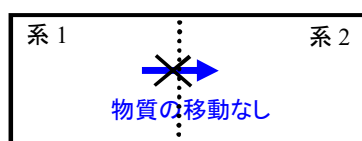
2つの系が自由に動く壁で仕切られているとしよう。仕切りが動かないでつり合いを保つためには、系1の物質が壁を押す力 F_1 と系2の物質が壁を押す力 F_2 がつり合う必要がある($F_1 = F_2$)。仕切りとなる壁の面積は等しいので、力のつり合い(平衡)を保ち、壁が移動しないためには、系1と系2の圧力が等しい¹⁵ という条件が必要である。



$$p_1 = p_2 \quad (7-2-2)$$

3) 物質量的平衡条件

2つの系を接触させても、系1から系2へ(あるいは、その逆)物質が移動しないで物質量が不変で、物質量のつり合いが成立する必要がある($n_1 = \text{一定}$, $n_2 = \text{一定}$)。



¹⁵ 物質の境界において、表面張力の影響ある場合を除く。

化学ポテンシャル μ は系内の物質(モル数)が 1 モル変化する過程で、変化する内部エネルギーなので、物質量が変化しない ($\Delta n = 0$) となるためには、系 1 と系 2 の化学ポテンシャルが等しいという条件が必要である。

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (7-2-3)$$

* 熱力学的平衡条件の導出

2つの系は混合せず独立であるが、熱力学的には接触しているとする。系全体のエントロピー S は、系 1 のエントロピー S_1 と系 2 のエントロピー S_2 の和となり、熱力学第 2 法則より、(5-4-11)式で表されるように系全体のエントロピー S が最大となるように遷移する。

$$S = S_1 + S_2 \rightarrow \text{最大} \quad (7-2-4)$$

条件として、系 1 と 2 の内部エネルギー U_1, U_2 として、系全体の内部エネルギー $U = U_1 + U_2 = \text{一定}$ 、系全体の体積 $V = V_1 + V_2 = \text{一定}$ 、全体の物質 $n = n_1 + n_2 = \text{一定}$ とする。これらの条件の下で、系全体のエントロピー S を最大にする。

内部エネルギーの微小変化 dU は(6-5-2)式より、 $dU = dQ - p dV + \mu dn \leq T dS - p dV + \mu dn$ を変形して、次の関係式が成り立つ。

$$dS \geq (dU + p dV - \mu dn)/T \quad (7-2-5)$$

エントロピーが最大となるような状態が平衡状態として実現するので、平衡状態ではエントロピー変化 $dS = 0$ となる。(7-2-5)式に 3 つの拘束条件 $dU = 0$ ($dU_1 = -dU_2$), $dV = 0$ ($dV_1 = -dV_2$), $dn = 0$ ($dn_1 = -dn_2$) を代入すると、次の(7-2-6)式が成立し、可逆過程では、相平衡の条件となる(7-2-1)式~(7-2-3)式が得られる。

$$0 \geq \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right) dn_1 \quad (7-2-6)$$

$$\rightarrow T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2$$

・ある環境の下での相平衡の条件と自由エネルギー

系が様々な環境の下にあるときの、相平衡の条件をまとめると、下のようなになる。いずれの条件(環境)下においても、2 つの相の間の化学ポテンシャル μ が等しいことが、相平衡の条件となる($dn_1 = -dn_2$)。

- 1) エントロピー $S = \text{一定}$ 、体積 $V = \text{一定}$ の環境下 \rightarrow 平衡条件; $\mu_1 = \mu_2 \rightarrow$

$$\text{内部エネルギー変化 } dU = dQ - p dV + \mu dn \leq T dS - p dV + \mu dn = (\mu_1 - \mu_2) dn_1 = 0 \quad (7-2-7)$$

この条件下では、内部エネルギー U が極小で、最小化するように状態が変化する。

- 2) エントロピー $S = \text{一定}$ 、圧力 $p = \text{一定}$ の環境下 \rightarrow 平衡条件; $\mu_1 = \mu_2 \rightarrow$

$$\text{エンタルピー変化 } dH \leq T dS + V dp + \mu dn = (\mu_1 - \mu_2) dn_1 = 0 \quad (7-2-8)$$

この条件下では、エンタルピー H が極小で、最小化するように状態が変化する。

- 3) 温度 $T = \text{一定}$ 、体積 $V = \text{一定}$ の環境下 \rightarrow 平衡条件; $\mu_1 = \mu_2 \rightarrow$

$$\text{ヘルムホルツの自由エネルギー変化 } dF \leq -S dT - p dV + \mu dn = (\mu_1 - \mu_2) dn_1 = 0 \quad (7-2-9)$$

この条件下では、ヘルムホルツの自由エネルギー F が極小で、最小化するように状態が変化する。

- 4) 温度 $T = \text{一定}$ 、圧力 $p = \text{一定}$ の環境下 \rightarrow 平衡条件; $\mu_1 = \mu_2 \rightarrow$

$$\text{ギブスの自由エネルギー変化 } dG \leq -S dT + V dp + \mu dn = (\mu_1 - \mu_2) dn_1 = 0 \quad (7-2-10)$$

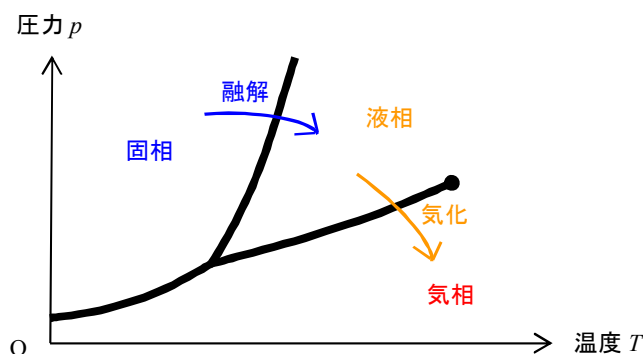
この条件下では、ギブスの自由エネルギー G が極小で、最小化するように状態が変化する。

化学ポテンシャル μ は(6-5-7)式より, $\mu = (\partial G / \partial n)$ と 1 mol 当たりのギブスの自由エネルギーと定義されるので, 化学ポテンシャルが等しいことは, 系 1 と系 2 の間の 1 mol 当たりのギブスの自由エネルギーが等しいことを意味する。

7-3. 相転移

熱力学的状態を表す量として温度 T , 圧力 p , 体積 V , 物質質量 n などがある。これらの物理量を変化させたとき, 異なる「相」が出現する現象を「相転移」現象と呼ぶ。相転移が発生する物理量の組を「相転移点」と呼ぶ。特に, 温度の場合は「相転移温度」と呼ぶ。相転移(相転移点)はその現象の性質の違いからいくつかの呼び名がある。例えば, 固相, 液相, 気相の間の相転移(相転移点)は以下のように呼ばれる。

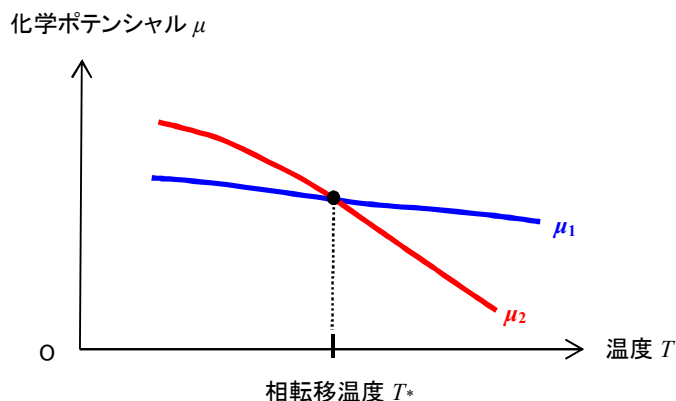
「固相→液相」を融解(融点), 「液相→気相」を蒸発, または気化(沸点), 「気相→液相」を液化, または凝縮, 「液相→固相」を凝固(凝固点), 「固相→気相」を昇華(昇華点), 「気相→固相」を昇華と呼ぶ。1 章で示したように, 縦軸に圧力 p , 横軸に温度 T をとった「相図¹⁶」で融解と気化を示すと次の図のようになる。



さらに, 磁気的性質が異なる相に遷移する相転移を「磁気相転移」, 電気伝導の電気的性質が劇的に遷移する相転移を「超伝導相転移」と呼ぶ。その他にも様々な「相転移現象」が存在する。

・相転移と化学ポテンシャル

温度 T , 圧力 p の下での相 1 と相 2 における化学ポテンシャルを $\mu_1 = \mu_1(T, p)$ と $\mu_2 = \mu_2(T, p)$ とする。相平衡状態では, 温度 T , 圧力 p が一致するとき, 化学ポテンシャルが等しくなる「 $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$ 」。圧力 p を一定にした条件で, 縦軸に化学ポテンシャル μ , 横軸に温度 T をとったグラフで示すと, 相転移が起こる場合は下の図のようになる。この図で, 化学ポテンシャル μ_1 と μ_2 が交差する温度が相転移温度となり, 温度 T が上昇させると, 相転移温度 T^* で, 相 1 から相 2 へ相転移が起こる。



¹⁶ 金属工学や機械工学の分野では, 「状態図」と呼ばれる。

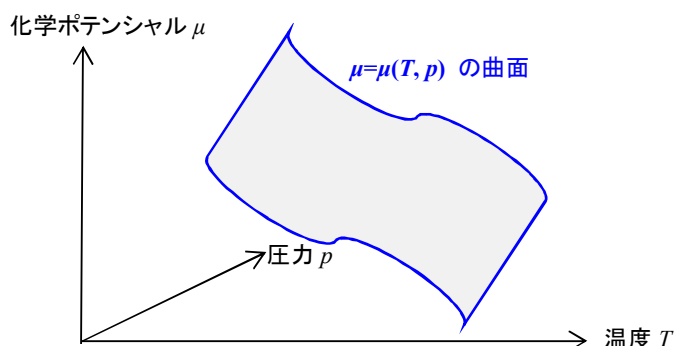
ここでは簡単のために、一成分からなる系を考えよう。相 1, 相 2 におけるギブスの自由エネルギー G_1 と G_2 とすると、系全体のギブスの自由エネルギー G は、 $G = G_1 + G_2 = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2$ と表される。温度と圧力が定められると、(7-2-10)式で示したように系全体はギブスの自由エネルギーの変化 $dG \leq 0$ となる相が安定的に出現する。

$$dG \leq -S dT + V dp + \mu dn = (\mu_1 - \mu_2) dn_1 \quad (7-3-1)$$

(7-3-1)式より、化学ポテンシャル μ が低い相が安定な相として実現する。上の相図では、低温側では $\mu_1 < \mu_2$ となり、相 1 が安定な状態となり(相 1 が安定な状態となるために、相 1 の物質が増加し、 $dn_1 \geq 0$ となる)、「 $dG \leq 0$ 」が成立する、高温側では $\mu_1 > \mu_2$ となり相 2 が自由エネルギーの低い安定な状態となり(相 2 が安定な状態となるために、相 2 の物質が増加し、 $dn_2 = -dn_1 \geq 0$ となる)、「 $dG \leq 0$ 」が成立する。

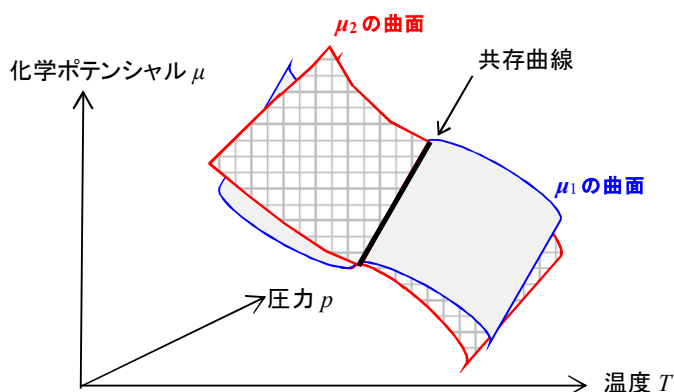
・相転移とクラペイロン-クラウジウスの関係式

化学ポテンシャル μ は温度 T と圧力 p の関数なので、底面に温度 T と圧力 p をとり、縦軸に化学ポテンシャル μ をとると下の図のように曲面で化学ポテンシャル μ を表すことができる。

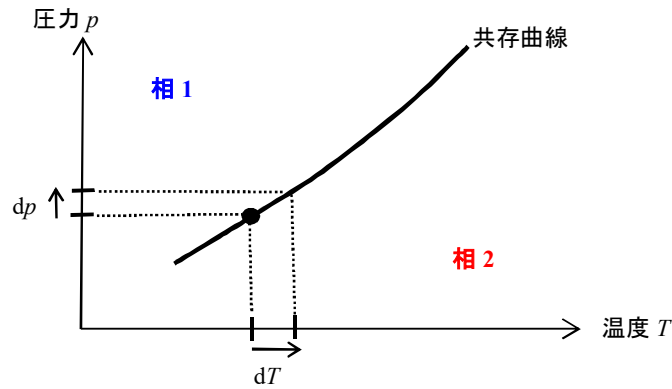


相 1 と相 2 の間でおこる相転移では 2 つの曲面が交差して、より低い化学ポテンシャルを持つ相が安定な相として出現する。また、2 つの曲面が交差する曲線を**共存曲線**(液相と気相の間の相転移では蒸気圧曲線)と呼び、共存曲線上での状態が相転移点となる。状態がこの曲線上にある場合は相 1 と相 2 が共存する。2 つの平面の交差した様子を下の図に示す。共存曲線上では 2 つの相の化学ポテンシャルが一致する。

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \quad (7-3-2)$$



共存曲線について横軸を温度 T 、縦軸を圧力 p にとって、2 次元平面上に射影する下の図のようになる。



上の図より、高温・定圧では相 2 が、低温・高压では相 1 が、より化学ポテンシャルが低くなり、安定な相として出現する。共存曲線に沿って、温度と圧力が微量変化させると、化学ポテンシャルも微量 $d\mu$ だけ変化する。共存曲線に沿って微量温度 dT と微量圧力 dp だけ変化させた場合、相 1 と相 2 の化学ポテンシャルの微量変化 $d\mu_1$ と $d\mu_2$ は共存曲線に沿った変化なので、等しい。

$$d\mu_2 = d\mu_1 \quad (7-3-3)$$

一方、化学ポテンシャルの微小変化 $d\mu_1$ と $d\mu_2$ は、ギブス-デュエムの関係式(6-5-8)式より次の式のように表すことができる。

$$n_1 d\mu_1 = -S_1 dT + V_1 dp \quad (7-3-4)$$

$$n_2 d\mu_2 = -S_2 dT + V_2 dp \quad (7-3-5)$$

(7-3-3)式に(7-3-4)式と(7-3-5)式を代入すると、共存曲線上で下の関係式が得られる。

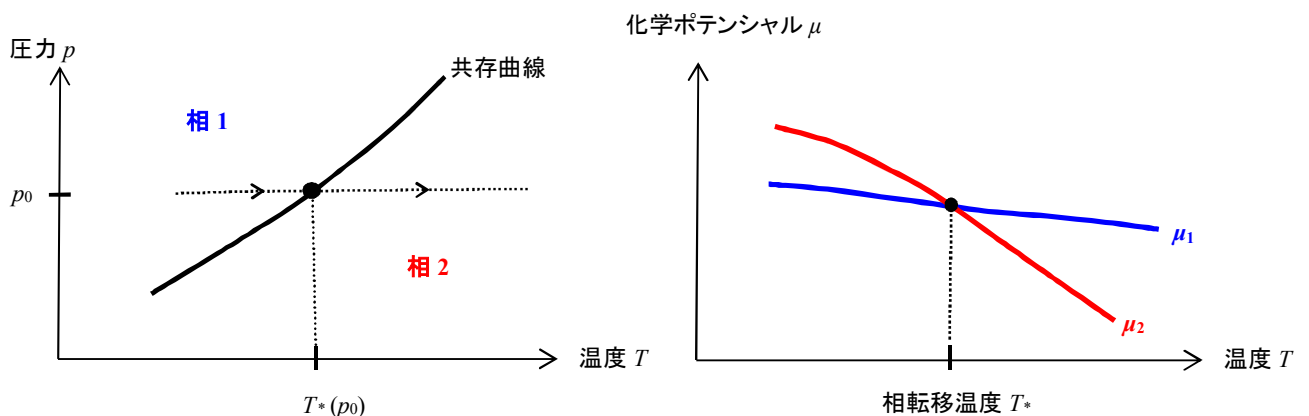
$$-\frac{S_2}{n_2} dT + \frac{V_2}{n_2} dp = -\frac{S_1}{n_1} dT + \frac{V_1}{n_1} dp \rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{S_2/n_2 - S_1/n_1}{V_2/n_2 - V_1/n_1} \quad (7-3-6)$$

単位物質質量当たりのエントロピー s 、単位物質質量当たりの体積 v は、 $s = S/n$ 、 $v = V/n$ と表されるので、上の式は次のように表すことができる。この関係式をクラペイロン-クラウジウス(Claperyon-Clausius)の関係式と呼ぶ。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (7-3-7)$$

1) 圧力が一定となる場合の相転移

共存曲線を 2 次元平面上に射影した相図において、圧力を p_0 に保ったまま、温度 T を上昇させる過程を考えてみよう。その過程を下の左の図に表す。温度が上昇し、共存曲線を横切るときに相転移が起こる。圧力 p_0 の状態で、縦軸に化学ポテンシャル μ を横軸に温度 T をとった図を下の右の図に表す。

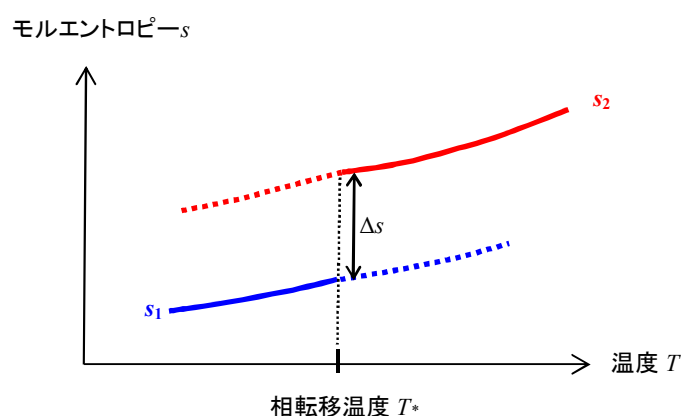


(7-3-4)式と(7-3-5)式より、相 1 と相 2 での相転移点近傍でのモルエントロピー s_1 と s_2 は下の式のように化学ポテンシャル μ を温度 T で偏微分して求めることができる。モルエントロピー s_1 と s_2 は上の右の図の化学ポテンシャル μ と温度 T のグラフの傾きとして表される。相転移点では化学ポテンシャル μ_1 と μ_2 の傾きが異なる(図のような場合は、「 $s_1 < s_2$ 」となり、高温側の相のエントロピーが高い)。

$$s_1 = \frac{S_1}{n_1} = - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p \leftarrow \text{低温側から転移温度に近づけたときの傾き} \quad (7-3-8)$$

$$s_2 = \frac{S_2}{n_2} = - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p \leftarrow \text{高温側から転移温度に近づけたときの傾き} \quad (7-3-9)$$

下の図に、縦軸にモルエントロピー s と横軸に温度 T の図を示す。相転移温度でエントロピーに跳び $\Delta s = s_2 - s_1$ ができる。



可逆過程では、系に与える熱量の変化 ΔQ はその間のエントロピー変化 ΔS を用いて、「 $\Delta Q = T \Delta S$ 」と表すことができるので、相転移点において、相 1 と相 2 の間でのエントロピーの跳びは、相転移の際、系が熱量を吸収(発生)することによる。吸収(発生)するモル当たりの熱量 Δq は、「 $\Delta q = T \Delta s = T(s_2 - s_1)$ 」と表すことができ、このように相転移に伴って吸収(発生)する熱量 Δq を潜熱と呼ぶ。例えば、温度を上昇させて、固相から液相(相 1 が固相で、相 2 が液相)へ融解する際は「融解熱」、液相から気相(相 1 が液相で、相 2 が気相)へ気化する際は「気化熱」と呼ばれ、相転移する際に系が吸収する熱となる。

モル当たりのエンタルピー変化 Δh は(7-3-10)式のように、エントロピー変化 Δs と圧力変化 Δp を用いて表すことができる。

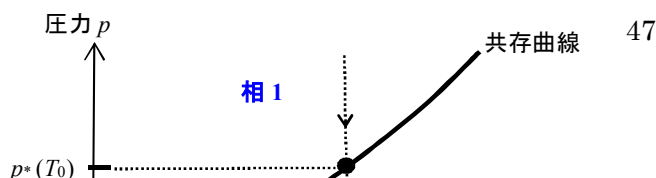
$$\Delta h = T \Delta s + v \Delta p \rightarrow \Delta h = T \Delta s = \Delta q \quad (7-3-10)$$

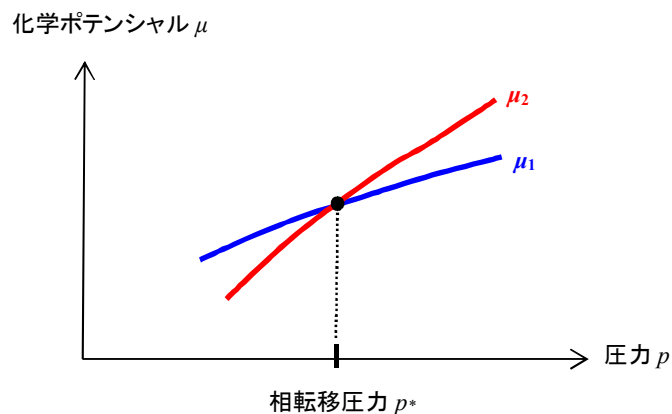
相転移点では、圧力 p_0 が一定として、相転移温度 $T^*(p_0)$ に低温から近づいた場合と高温から近づいた場合のエントロピーの差、則ち、エントロピーの跳び $\Delta s = s_2 - s_1$ を扱うので、エントロピーの跳び Δs は(7-3-11)式のようにエンタルピー変化 Δh を用いて表すことができる。

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \frac{\Delta q}{T} = \frac{\Delta h}{T} \quad (7-3-11)$$

2) 体積が一定としたときの相転移

次に、共存曲線を 2 次元平面上に射影した相図において、温度を T_0 に保ったまま、圧力 p を下降させる過程を考えてみよう。その過程を下の左の図に表す。圧力が下降し、共存曲線を横切るときに相転移が起こる。温度 T_0 の状態で、縦軸に化学ポテンシャル μ を横軸に圧力 p をとった図を下の右の図に表す。



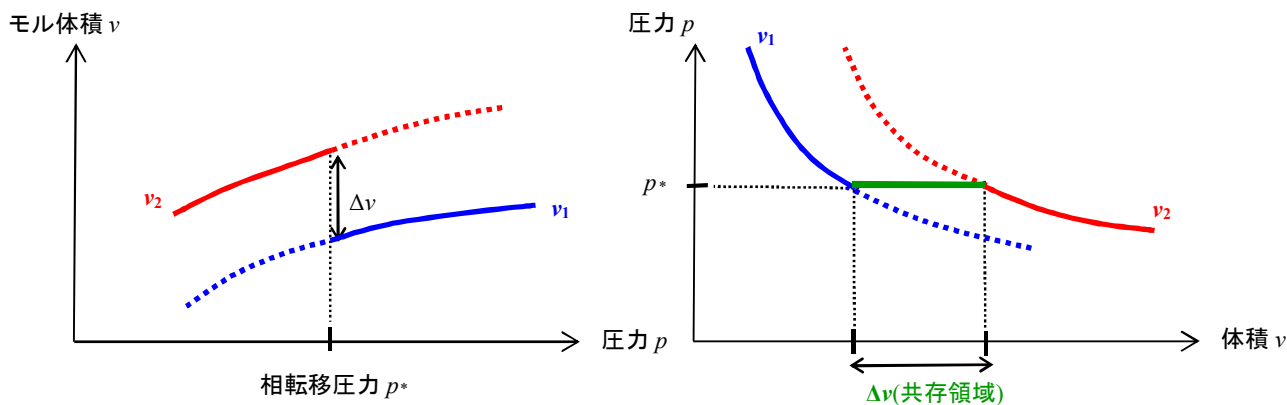


(7-3-4)式と(7-3-5)式より、相 1 と相 2 での相転移点近傍でのモル体積 v_1 と v_2 は下の式のように化学ポテンシャル μ を圧力 p で偏微分して求めることができる。モル体積 v_1 と v_2 は上の右の図の化学ポテンシャル μ と圧力 p のグラフの傾きとして表される。相転移点では化学ポテンシャル μ_1 と μ_2 の傾きが異なる(図のような場合は、「 $v_1 < v_2$ 」となり、低圧側の相の体積が増加する)。

$$v_1 = \frac{V_1}{n_1} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T \leftarrow \text{高圧側から転移圧力に近づけたときの傾き} \quad (7-3-12)$$

$$v_2 = \frac{V_2}{n_2} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T \leftarrow \text{低圧側から転移圧力に近づけたときの傾き} \quad (7-3-13)$$

縦軸にモル体積 v と横軸に圧力 p の図を下の左の図に示す。相転移する際、体積に跳び $\Delta v = v_2 - v_1$ ができる。さらに、一般には、縦軸に圧力 p を横軸に体積 v をとったグラフで表すので、その図を下の右の図に示す。圧力 p^* で相 1 から相 2 へ相転移する共存領域で体積に跳び Δv が現れる。共存領域では相 1 と相 2 が共存する。

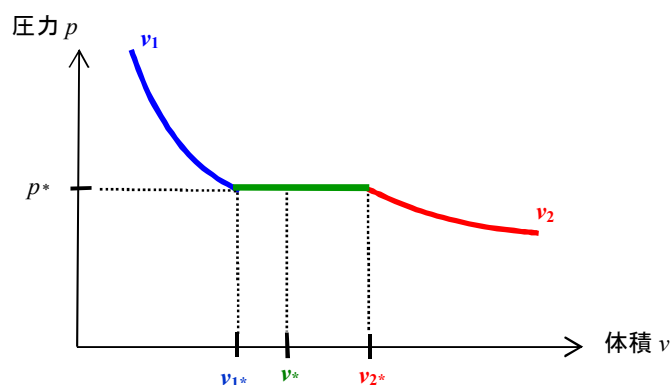


例えば、液相から気相への相転移では、高圧力側では液相となる相 1 が実現し、圧力を低下させると、圧力 p^* で相転移が起こり、気相となる相 2 が表れ、体積が膨張する($\Delta v > 0$)。

* 共存領域での 2 つの相の割合

上の右図の共存領域において、相 1 と相 2 が存在する割合を求めよう。圧力 p^* において、相 1 のみが現れる体積を v_{1^*} 、相 2 のみが現れる体積を v_{2^*} とする。共存領域においての体積が v^* となる場合、相 1 と相 2 の共存の割合(物質量の比)を $x_1 : x_2$ とすると、その比は次の式で表される。この関係を「てこの原理」と呼ぶ。

$$x_1 : x_2 = v_{2^*} - v^* : v^* - v_{1^*} = \frac{v_{2^*} - v^*}{v_{2^*} - v_{1^*}} : \frac{v^* - v_{1^*}}{v_{2^*} - v_{1^*}} \quad (7-3-14)$$



3) 体積と圧力が変化するときの相転移

さらに、体積と圧力が変化する過程では、**クラペイロン-クラウジウス(Clapeyron-Clausius)の関係式**(7-3-7)式は相転移の際に
関係する潜熱 Δq ($= \Delta h$ ¹⁷)を用いて表すと、下の式のようにになる。共存曲線 $p = p(T)$ はこの方程式を満たす。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta q}{T \Delta v} = \frac{\Delta h}{T \Delta v} \quad (7-3-15)$$

4) 液相から気相(理想気体)への相転移

液相から気相への相転移では、体積変化 Δv はほぼ、気相の体積 v_{gas} に近似される。特に、**気体を理想気体**と見なすことができる場合は、理想気体の状態方程式「 $p v_{\text{gas}} = RT$ 」が成立し、上式に代入すると、下の式で表すことができる。

$$\frac{dp}{dT} = p \frac{\Delta h}{R T^2} \rightarrow \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta h}{R T^2} \quad (7-3-16)$$

さらに、潜熱 Δh が、圧力と温度によらず一定となる場合は、この式を積分して、共存曲線の関数を下の式のように得ることができる。

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = - \frac{\Delta h}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (7-3-17)$$

$$\rightarrow p = p_0 \exp \left(- \frac{\Delta h}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right)$$

上式で、 $p_0' = p_0 \exp(\Delta h/(R T_0))$ とおくと、下の式が得られる。

$$p = p_0' \exp \left(- \frac{\Delta h}{R T} \right) \quad (7-3-18)$$

圧力 $p = p_0 + \Delta p$ 、温度 $T = T_0 + \Delta T$ と基準点より、圧力と温度が微少量だけ増加した場合は(7-3-17)式の1次の近似式として、共存曲線上で下の比例式が成立する。

$$\frac{\Delta p}{p_0} \sim \frac{\Delta h}{R} \frac{\Delta T}{T_0^2} \quad (7-3-19)$$

¹⁷ 共存領域では圧力が一定となる変化なので、潜熱 Δq をエンタルピー変化 Δh と見なしてよい。

この関係式より、圧力が増加すると相転移温度は上昇する。例えば、一般には、高山では海拔 0 m より圧力が下がるので水の沸騰温度も下がる。

・1 次相転移と 2 次相転移

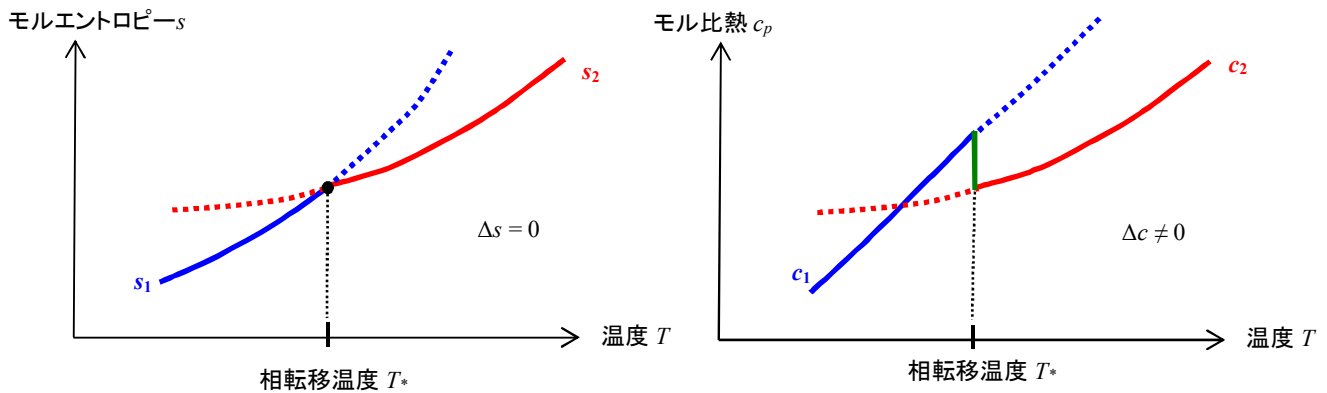
潜熱 Δq が関係する相転移では、相転移前後でエントロピーに跳び Δs が現れる。モルエントロピー s は 1 モル当たりのヘルムホルツの自由エネルギー f を用いると、(6-2-7)式より、 $s = -(\partial f / \partial T)$ 、または、1 モル当たりのギブスの自由エネルギー g ¹⁸ を用いると、(6-4-5)式より、 $s = -(\partial g / \partial T)$ と自由エネルギーを温度で 1 階の偏微分を用いて表される。自由エネルギーに対し、温度や圧力などの物理量で 1 階微分して得られた物理量が相転移点で不連続になって、跳びが現れる相転移を **1 次相転移** と呼ぶ。

$$\Delta q = T \Delta s = -T \Delta \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -T \Delta \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p \neq 0 \quad (7-3-20)$$

さらに、相転移に伴って、潜熱 Δq はない(エントロピーは連続に変化する)が、比熱 c に跳びが発生する相転移もある。比熱はエントロピーを温度に対する勾配である。比熱が相転移前後で不連続になり、跳びが現れる相転移もある。比熱は自由エネルギーに対し、温度で階微分して得られた物理量である。このように、自由エネルギーに対し、温度や圧力などの物理量で 2 階微分した値が相転移点で不連続になって、跳びが現れる相転移を **2 次相転移** と呼ぶ。

$$\Delta c_p = \Delta \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p = T \Delta \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = -T \Delta \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_p = -T \Delta \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p \neq 0 \quad (7-3-21)$$

下の図に 2 次相転移のモルエントロピー s と定圧モル比熱 c の温度変化の様子を示す。



1 次相転移では、化学ポテンシャルの微小変化が共存曲線上で一致する($d\mu_1 = d\mu_2$)ことから、共存曲線の関数を決める微分方程式 (7-3-7)式を導出した。化学ポテンシャルの微小変化 $d\mu = -s dT + v dp$ と表されるので、2 次相転移ではエントロピー s と体積 v の微小変化が、相転移点上で連続であるという条件が成立する。

$$ds_1 = ds_2 \rightarrow \left(\frac{\partial s_1}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s_1}{\partial p} \right)_T dp = \left(\frac{\partial s_2}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s_2}{\partial p} \right)_T dp \quad (7-3-22)$$

$$dv_1 = dv_2 \rightarrow \left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial v_1}{\partial p} \right)_T dp = \left(\frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial v_2}{\partial p} \right)_T dp \quad (7-3-23)$$

¹⁸ 1 モル当たりのギブスの自由エネルギーは化学ポテンシャルと等しい。

共存曲線は上の2つの式が独立でないという条件から得られる。解として、一般に、 $dT \neq 0$, $dp \neq 0$ となる解が得られるために、下の式(行列式 = 0)を満たすことが必要となる。下の(7-3-24)式を満たす条件式から、共存曲線が得られる。

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (7-3-24)$$

ここで、4つの成分は、 $a_{11} = \left(\frac{\partial s_1}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial s_1}{\partial T}\right)_p = \Delta\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$, $a_{12} = \left(\frac{\partial s_2}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial s_1}{\partial p}\right)_T = \Delta\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$, $a_{21} = \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_p = \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$, $a_{22} = \left(\frac{\partial v_2}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial v_1}{\partial p}\right)_T = \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ である。

7-4. ファン・デル・ワールスの状態方程式

理想気体の状態方程式「 $p v = R T$ 」は、高温・低圧において、実在気体(実際の気体)の状態をよく表している。しかし、低温・高圧のように気体が凝縮した液体の状態に近づくにつれて、理想気体からのずれが大きくなる。実在気体の様子を表す状態方程式が数多く提出されたが、その中の1つにファン・デル・ワールス¹⁹の状態方程式がある。

ファン・デル・ワールスは気体の分子運動論に基づき、体積を気体分子自身の体積を排除される効果を考慮し、圧力については気体分子間に働く力を考慮し、2つの効果を繰り入れた修正された状態方程式を提案した。その状態方程式を下に表す。

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R T \quad (7-4-1)$$

定数 a は分子間に働く引力の効果を、定数 b は分子の排除体積の効果を表している。定数 $a = b = 0$ の場合は理想気体の状態方程式となる。(7-4-1)式を変形した下の式を基に、縦軸を圧力 p 、横軸を体積 v とした図(p - v グラフ)を作図しよう。

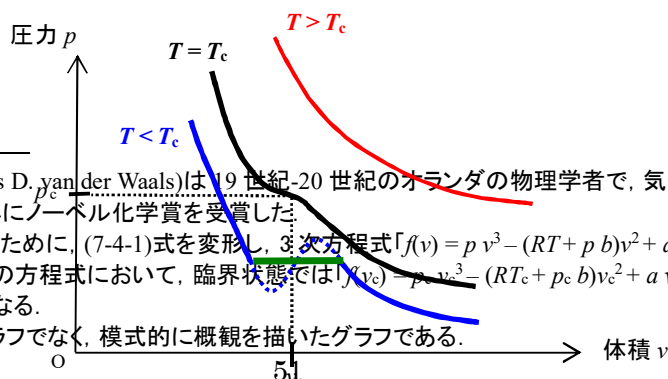
$$p = \frac{R T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (7-4-2)$$

p - v グラフを作成するために、(7-4-2)式について、圧力 p に対し、体積 v で1階偏微分し、極値を求め、さらに1階偏微分し、変曲点を求める。そして、極値でもあり、変曲点でもある体積 v_c 、温度 T_c 、圧力 p_c は、(7-4-4)式で与えられる。

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{R T}{(v - b)^2} + 2 \frac{a}{v^3} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 2 \frac{R T}{(v - b)^3} - 6 \frac{a}{v^4} = 0 \quad (7-4-3)$$

$$\rightarrow v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (7-4-4)$$

ファン・デル・ワールスの状態方程式である(7-4-2)式は、温度 T が高温($T \gg T_c$)で体積が大きい($v \gg b$)場合は、理想気体の状態方程式「 $p \sim RT/v$ 」へと近似できる。また、温度 $T = T_c$ では、体積 $v = v_c$ で極値と変曲点になり、圧力 $p = p_c$ となる。温度 T が低温($T < T_c$)では、極値が2つできる²⁰。ファン・デル・ワールスの状態方程式に従う p - v グラフを下に示す²¹。

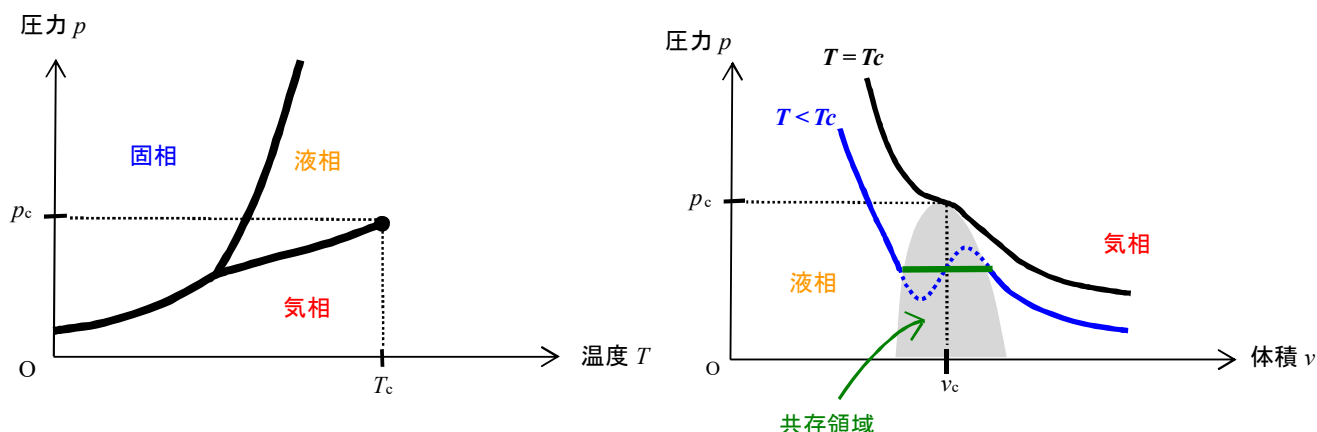


¹⁹ ファン・デル・ワールス(Johannes D. van der Waals)は、19世紀-20世紀のオランダの物理学者で、気体の状態方程式や分子間に働く力について研究した。1910年にノーベル化学賞を受賞した。

²⁰ 極値が2つあることを確認するために、(7-4-1)式を変形し、3次方程式「 $f(v) = p v^3 - (RT + p b)v^2 + a v - a b = 0$ 」より、変曲点の数が2個あるとわかる。なお、この方程式において、臨界状態では「 $f(v_c) = p_c v_c^3 - (RT_c + p_c b)v_c^2 + a v_c - a b = p_c (v - v_c)^3 = 0$ 」のように3重根の解が臨界体積 v_c となる。

²¹ 数値計算して正確に求めたグラフでなく、模式的に概観を描いたグラフである。

ファン・デル・ワールスの状態方程式は、実在する気体のふるまいをよく再現すると言われている。特に、液相と気相の間の相転移(凝縮・気化)についても対応できる状態方程式となっている。1章や7章の始めにも表したが、固相・液相・気相からなる物質の相図を再度、下の左の図に表す。この図で、温度 T_c を臨界温度、圧力 p_c を臨界圧力、体積 v_c を臨界体積と呼ぶ。温度 T が、 $T > T_c$ の領域では、気体は圧縮しても液化しない。さらに高温にすると、理想気体に近づく。温度 T が臨界温度以下($T < T_c$)となり、気体を圧縮すると液化する。液相と気相が共存する「共存領域」では、ファン・デル・ワールスの状態方程式では2つの極値を持つが実在気体では平坦になる(このとき、相転移のための潜熱が必要となる)。この平坦な領域に対し、体積 v が小さい領域では液相、大きい領域では気相となる。液相、共存領域、気相を下図の右に示す。点線内の薄い灰色で示した領域が共存領域で、それより体積が小さい領域では液相となり、体積が大きい領域で気相となる。



定数 a, b は気体の種類によって変わるが、臨界状態で無次元化した圧力 $\hat{p} = p/p_c$ 、温度 $\hat{T} = T/T_c$ 、体積 $\hat{v} = v/v_c$ を用いると、ファン・デル・ワールスの状態方程式は下の式のように定数 a, b を含まない気体の種類によらない状態方程式が得られる。

$$\left(\hat{p} + \frac{3}{\hat{v}^2}\right)(3\hat{v} - 1) = 8\hat{T} \quad (7-4-5)$$

8. 化学平衡と化学反応

熱力学を化学の領域に応用しよう。まず、希薄溶液について自由エネルギー等の熱力学的量を求める。次に、熱力学を化学反応における化学平衡と電池に適用する。

8-1. 希薄溶液

溶液(Solution)とは、2つ以上の物質から構成される液体状の混合物で、溶媒(Solvent)と溶質(Solute)からなる。一般には溶媒は液体で溶液の主要な成分で、溶質は気体・液体・固体の場合があるが、溶液中では溶質は局所的でなく一様に分布している。溶液と溶質の量的な比率は濃度と呼ばれる。

6章「熱力学関数と自由エネルギー」では、2種類の理想気体を混合させた場合の、内部エネルギー、ヘルムホルツの自由エネルギー、エンタルピー、ギブスの自由エネルギー、化学ポテンシャルを導出した。希薄溶液は、近似的に理想気体と見なすことができ、1番目の理想気体を溶媒、2番目の理想気体を溶質と見なす。また、希薄溶液なので、物質量の大小として、 $n_1 \gg n_2$ の関係が成

り立つ。さらに別な種類の溶質がある場合は、その溶質の物質量を n_3, n_4, \dots と表す。特に、化学平衡と化学反応ではギブスの自由エネルギー G と化学ポテンシャル μ が重要となるので、 i 番目の成分のモル分率を x_i とし、自由エネルギー G に対し、(6-4-10)式から変形した式を下に示す。以下では、ギブスの自由エネルギーの基準を「 $-T S_0$ 」とする。

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i}{n} \quad (8-1-1)$$

$$G(T, p, n_1, n_2, \dots) = n R T \left\{ \left(\sum_i x_i c_i + 1 \right) \left(1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) + \sum_i x_i \ln \left(\frac{p}{p_{0,i}} \right) + \sum_i x_i \ln x_i \right\} \quad (8-1-2)$$

ギブスの自由エネルギー G について、 i 番目の成分の化学ポテンシャル μ_i を(6-5-7)式より求め、(8-1-2)式に代入すると(8-1-4)式のように表される(分圧 $p_i = x_i p$)。

$$\mu_i(T, p) = \frac{\partial G(T, p, n_1, n_2, \dots)}{\partial n_i} = R T \left\{ (c_i + 1) \left(1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) + \ln \left(\frac{p}{p_{0,i}} \right) + \ln x_i \right\} \quad (8-1-3)$$

$$= R T (c_i + 1) \left(1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) + R T \ln \left(\frac{p_i}{p_{0,i}} \right) \quad (8-1-3)'$$

$$G(T, p) = \sum_i n_i \mu_i(T, p) \quad (8-1-4)$$

さらに、(8-1-3)式で示された化学ポテンシャル μ_i に対し、モル分率に関する項とその他の項の2つの部分に分けると次の式のように表すことができる。化学ポテンシャル μ_i を(8-1-5)式のように表すことができる溶液を理想溶液と呼ぶ。

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T, p) + R T \ln x_i \quad (8-1-5)$$

$$\mu_i^0(T, p) = R T \left\{ (c_i + 1) \left(1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) + \ln \left(\frac{p}{p_{0,i}} \right) \right\} \quad (8-1-6)$$

基準化学ポテンシャル μ_i^0 はモル分率 $x_i = 1$ の場合(単一物質)の場合の化学ポテンシャルである。理想溶液では、基準化学ポテンシャル μ_i^0 は他の物質に関する物理量によらず、 i 番目の物質の性質のみによる。

・2 成分からなる理想溶液の化学ポテンシャル

簡単のために、2成分からなる系を考える。2成分からなるギブスの自由エネルギーの微少量 dG は下の式で与えられる。

$$dG = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = -S dT + V dp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (8-1-7)$$

ギブス-デュエムの関係式は「 $-S dT + V dp = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2$ 」と表されるが⁸、温度 T と圧力 p が一定となる変化の場合は、関係式「 $n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$ 」が成立する。この式に対し、両辺を全体の物質量 $n = n_1 + n_2$ で割り、モル分率 $x_1 = n_1/(n_1 + n_2)$ を用いると、下の式が成り立つ。

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (8-1-8)$$

ここで、1番目の物質の化学ポテンシャル μ_1 が理想溶液のように、「 $\mu_1 = \mu_1^0 + R T \ln x_1$ 」と表現できる場合は、「 $d\mu_1 = R T dx_1/x_1$ 」と全体の物質量が一定なので「 $dx_1 = -dx_2$ 」から、下の式が成り立つ。

$$d\mu_2 = -R T \frac{dx_2}{x_2} \quad (8-1-9)$$

上の式を積分すると、積分定数を μ_2^0 として、下の式が得られる。これは、物質 2 を理想溶液と仮定しなくとも、理想溶液における化学ポテンシャルと同じ関係式が成立することを意味し、同様に、他の物質でも同じ形式で化学ポテンシャル表すことができる。

$$\mu_2 = \mu_2^0 + R T \ln x_2 \quad (8-1-10)$$

・実在溶液の化学ポテンシャル

実際の溶液は、理想溶液からの補正²²が必要で、モル分率 x_i の代わりに**活量**、または、**活動度(Acitivity) a_i** を用いる。活量は温度や圧力の複雑な関数となるが、具体的な関数形はここでは扱わない。理想溶液では活量はモル分率に等しい。

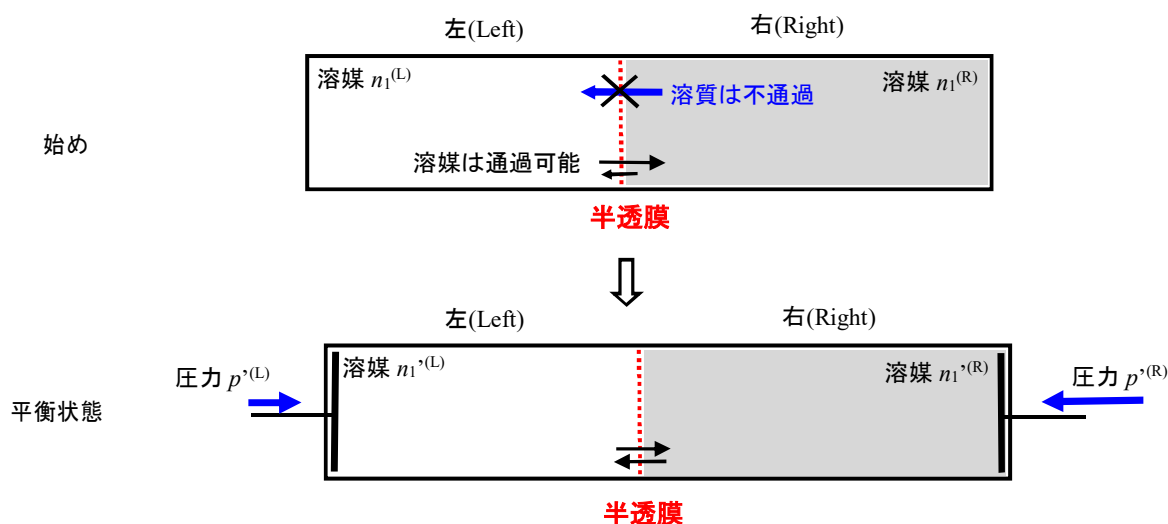
$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T, p) + R T \ln a_i \quad (8-1-11)$$

一般には、化学平衡や化学反応で用いられるのはこの活量である。また、電解質の溶液は希薄溶液でも理想溶液からのずれが大きい。

・浸透圧

下の図のように、半透膜によって左右に 2 分された系を考えよう。左の容器には溶媒のみ、右の容器には(左の容器にある溶媒と同じ種類の)溶媒とある溶質からなる溶液(混合物)が置かれてある。半透膜は、溶媒を通過させることができるが、溶質を通過させることができないものとする。右の容器内は、混合物からなり、物質 1 を溶媒、物質 2 を溶質として扱う。左右の容器全体の溶媒の物質量を n_1^{tot} 、右の容器内の溶質の物質量を n_2 とするが、2 つの物質の混合溶液は理想溶液として扱う。

始め、左の容器内の溶媒の物質量が $n_1^{(L)}$ 、右の容器内の溶媒の物質量が $n_1^{(R)}$ であったとする。その後、ギブスの自由エネルギーを最小化(あるいは、エントロピーを最大化)するように、溶媒が左から右に移動しようとするが、各々の容器の体積が一定となるよう、外から左の容器に圧力 $p^{(L)}$ 、右の容器に圧力 $p^{(R)} = p^{(L)} + \pi$ を加え、右の容器の圧力をより高くすることで、溶媒の移動が起きないようにして平衡状態が保たれる。この左右の容器の間の**圧力差 π** を**浸透圧**と呼ぶ。平衡状態での左の容器内での溶媒の物質量を $n_1'^{(L)}$ 、右の容器内での溶媒の物質量を $n_1'^{(R)}$ とし、平衡状態の条件式を考えよう。



平衡状態では、物質の流れが起きないように、溶媒の化学ポテンシャルは左右の容器で一致するので、下の(8-1-12)式が成立する。また、左の容器内では、溶媒のみが存在し、混合されていないので、(8-1-5)式の右辺の 2 項目はない(または、 $x_1'^{(L)} = 1.0$ より、 $\ln x_1'^{(L)} = 0$ となる)。(8-1-5)式を用いて変形すると、(8-1-12)式が得られる。右の容器内の溶媒のモル分率は $x_1'^{(R)} = n_1'^{(R)} / (n_1'^{(R)} + n_2) = 1 - n_2 / (n_1'^{(R)} + n_2)$ である。ここで、 $n_1'^{(R)} \gg n_2$ である。また、微量 δ とすると、「 $\ln(1 + \delta) \sim \delta$ 」とした 1 次近似を用いた。

²² 実在気体の場合、化学ポテンシャル μ_i は(6-5-11)式で表されたように、**フガシティ f_i** を用いて表される($\mu_i = \mu_i^0 + R T \ln f_i$)。理想気体では、フガシティは気体の分圧と等しい。

$$\mu_1^{(L)}(T, p^{(L)}) = \mu_1^{(R)}(T, p^{(R)}) \quad (8-1-12)$$

$$\rightarrow \mu_1^{(L)}(T, p^{(L)}) = \mu_1^{(R)}(T, p^{(R)}) + RT \ln x_1^{(R)} \quad (8-1-12)'$$

$$\rightarrow RT \ln \left(\frac{p^{(L)}}{p^{(L)} + \pi} \right) = RT \ln \left(1 - \frac{n_2}{n_1^{(R)} + n_2} \right)$$

$$\rightarrow (1 \text{ 次近似}) \quad \frac{RT}{p^{(L)}} \pi = RT \frac{n_2}{n_1^{(R)} + n_2} \sim RT \frac{n_2}{n_1^{(R)}} \rightarrow \pi v^{(L)} = RT \frac{n_2}{n_1^{(R)}} \quad (8-1-12)''$$

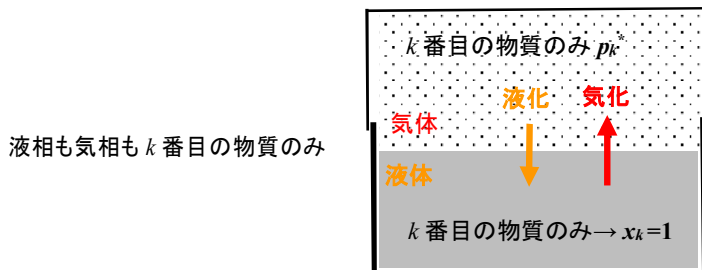
左の容器内での溶媒の 1 モル当たり体積を $v^{(L)}$ とし、左辺は理想気体の状態方程式を用いた。左右の容器は同じ溶媒なので、近似的に右の容器内の溶媒 1 モル当たりの体積 $v^{(R)}$ と等しい ($v^{(L)} \sim v^{(R)}$)。右の容器の体積 $V^{(R)}$ は、 $V^{(R)} = n_1^{(R)} v^{(R)}$ と表されるので、上の式は下の(8-1-13)式に近似される。

$$\pi V^{(R)} = n_2 RT, \quad \pi = \frac{n_2}{V^{(R)}} RT \quad (8-1-13)$$

(8-1-13)式は浸透圧に関するファント・ホッフ²³の式である。理想溶液を理想気体とみなしたので、浸透圧に関する式(1 次近似で)は理想気体の状態方程式と同じ式となる。溶液の圧力の上昇分(浸透圧 π)は、溶液中の溶質のモル濃度 $n_2/V^{(R)}$ に比例する。

・ラウールの法則(希薄溶液と気相の間の平衡)

始めに、図のようにある単一の物質を考える。この物質は温度 T で通常、液体であるが、気化し、気体になり、液相と気相との間で平衡状態となっている。この物質を k 番目の物質とする。このときの気相の気圧 p_k^* を k 番目の物質の飽和蒸気圧と呼ぶ。平衡状態では、液体状態の化学ポテンシャル $\mu_k^{(liq)}(T, p)$ と気体状態の化学ポテンシャル $\mu_k^{(gas)}(T, p_k^*)$ が等しい。液体の化学ポテンシャルは(8-1-5)式と(8-1-6)式で与えられ、気体の化学ポテンシャルは(6-5-16)式と(6-5-17)式で与えられる。



$$\mu_k^{(liq)}(T, p=p_k^*) = \mu_k^{(gas)}(T, p_k^*) \quad (8-1-14)$$

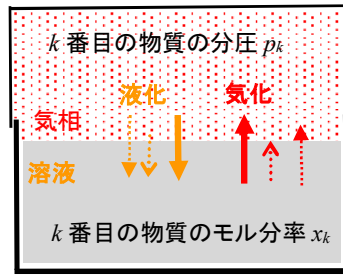
$$\rightarrow \mu_k^{(liq)} = \mu_k^{(gas)} + RT \ln \left(\frac{p_k^*}{p_{0;k}} \right) \rightarrow p_k^* = p_{0;k} \exp \left(-\frac{\mu_k^{(gas)} - \mu_k^{(liq)}}{RT} \right) \quad (8-1-15)$$

次に、希薄な混合溶液を考える。1 番目の物質を溶媒とし、溶液内には m 種の溶質が溶けているものとし、 k 番目の溶質²⁴を物質 k とする。この溶液は、気相と平衡状態にある。気相は溶媒と m 種類の溶質が気化した混合気体である。下の図のように、溶液と混合気体は平衡状態(液化と気化が平衡状態)になっているものとする。ここで、気相における k 番目の物質の分圧を p_k とすると、気相の全圧力 p は、 $p = \sum_k p_k$ となる、

²³ ファント・ホッフ(Jacobus H. van't Hoff)は 19 世紀-20 世紀のオランダの物理学者で、有機化学、反応速度論、浸透圧について研究した。1901 年にノーベル化学賞を受賞した。

²⁴ 始めの状況では、 k 番目の物質のみで構成されており、この物質の気体・液体の間に平衡状態であったとした。

複数の物質からなる溶液と気相



平衡状態なので、 k 番目の物質に対し、液体状態の化学ポテンシャル $\mu_k^{(\text{liq})}(T, p)$ と気体状態の化学ポテンシャル $\mu_k^{(\text{gas})}(T, p_k)$ が等しい。希薄溶液を理想溶液として扱うと下の式が成り立つ。ただし、溶液中のモル分率を $x_k^{(\text{liq})} = n_k^{(\text{liq})} / \sum_i n_i^{(\text{liq})}$ である。

$$\mu_k^{(\text{liq})}(T, p) = \mu_k^{(\text{gas})}(T, p_k) \quad (8-1-16)$$

$$\rightarrow \mu_k^0(\text{liq}) + RT \ln x_k^{(\text{liq})} = \mu_k^0(\text{gas}) + RT \ln \left(\frac{p_k}{p_{0,k}} \right) \rightarrow p_k = x_k^{(\text{liq})} p_{0,k} \exp \left(- \frac{\mu_k^0(\text{gas}) - \mu_k^0(\text{liq})}{RT} \right) \quad (8-1-17)$$

上式の右辺に(8-1-15)式の飽和蒸気圧 p_k^* を用いると、下の式が得られる。下の式のように気相の分圧 p_k が溶液のモル分率 x_k に比例する関係をラウール²⁵の法則と呼ぶ。

$$p_k = x_k^{(\text{liq})} p_k^* \quad (8-1-18)$$

実験的には、ラウールの法則は、 k 番目の物質を溶媒(k 番目=1 番目)とする場合に適用できることが多い。この場合、モル濃度 $x_1^{(\text{liq})} \sim 1$ となる。則ち、ラウールの法則は溶媒と溶質の分子構造が似た物質の希薄溶液に対して成立する例が多い。

溶液中の全物質量を $n_{\text{tot}}^{(\text{liq})}$ とすると、溶液中の溶媒のモル濃度 $x_1^{(\text{liq})}$ は、 $x_1^{(\text{liq})} = n_1^{(\text{liq})} / n_{\text{tot}}^{(\text{liq})} = 1 - \sum_{k(\neq 1)} n_k^{(\text{liq})} / n_{\text{tot}}^{(\text{liq})}$ 、 k 番目の溶質のモル濃度 $x_k^{(\text{liq})}$ は、 $x_k^{(\text{liq})} = n_k^{(\text{liq})} / n_{\text{tot}}^{(\text{liq})}$ と表される。気相全体の蒸気圧 p は気相の分圧 p_k の総和で表され、希薄溶液と平衡になっている気相全体の蒸気圧 p は、ラウールの法則(8-1-18)式を用いて次の式のように表される。

$$\begin{aligned} p &= \sum_k p_k = p_1 + \sum_{k(\neq 1)} p_k = x_1^{(\text{liq})} p_1^* + \sum_{k(\neq 1)} x_k^{(\text{liq})} p_k^* = p_1^* \left(1 - \sum_{k(\neq 1)} n_k^{(\text{liq})} / n_{\text{tot}}^{(\text{liq})} \right) + \sum_{k(\neq 1)} p_k^* n_k^{(\text{liq})} / n_{\text{tot}}^{(\text{liq})} \\ &= p_1^* - \sum_{k(\neq 1)} (p_1^* - p_k^*) n_k^{(\text{liq})} / n_{\text{tot}}^{(\text{liq})} = p_1^* - \sum_{k(\neq 1)} \delta p_k^* x_k^{(\text{liq})} \end{aligned} \quad (8-1-19)$$

ここで、 $\delta p_k^* = p_1^* - p_k^*$ とした。簡単のために、溶質が1つだけある場合は、下の式で表される。溶質の飽和蒸気圧が溶媒に比べて小さい場合($p_1^* - p_2^* > 0$)は溶媒の飽和蒸気圧よりも下がり、蒸気圧 p は溶媒だけの液体と比べて低下する。

$$p = p_1^* - (p_1^* - p_2^*) x_2^{(\text{liq})} < p_1^* \quad (8-1-20)$$

・沸点上昇

溶媒が揮発性の物質で、溶質が不揮発性の物質で気体(蒸気)になりにくい物質の場合は、溶質の飽和蒸気圧 $p_2^* = 0$ となり、気相の蒸気圧はほぼ溶媒のみとなり、(8-1-20)式は下の式のように、溶媒にみが存在する場合に比べ Δp だけ低下する。

²⁵ ラウール(François-Marie Raoult)は19世紀のフランスの化学者で、溶液に関する研究を行った。ラウールの法則が成立する溶液のことを「理想溶液」と呼ぶ場合がある。

$$p = p_1^* (1 - x_2^{(\text{liq})}) = p_1^* - \Delta p \quad (8-1-21)$$

$$\Delta p = p_1^* x_2^{(\text{liq})} \quad (8-1-21)'$$

不揮発性物質が混入した溶液では、溶媒だけの場合に比べ、蒸気圧が低下する。つまり、沸点(飽和蒸気圧)に達するまでには、さらに高温にし、蒸気圧を上げて、飽和蒸気圧にする必要がある。このように、溶液の沸点が溶媒の沸点に比べて、上昇する現象を**沸点上昇**と呼ぶ。(7-3-19)式を適用させると、沸点 T_b から上昇する温度 ΔT_b は下の式のように、溶液内の溶質のモル濃度に比例する。ここで、 Δh_{vap} は溶媒が気化(蒸発)するときの 1 モル当たりの気化熱(蒸発熱)である。

$$\frac{\Delta T_b}{T_b} = \frac{R T_b}{\Delta h_{\text{vap}}} \frac{\Delta p}{p_1^*} = \frac{R T_b}{\Delta h_{\text{vap}}} x_2^{(\text{liq})} \quad (8-1-22)$$

・ヘンリーの法則(希薄溶液と気相の間の平衡)

揮発性の溶質を含む溶液があり、この溶液と気相が平衡状態となっているとする。温度が一定となる場合、気相中の溶質の分圧 p_k は、溶液中に溶質がとけ込んでいるモル分率 $x_k^{(\text{liq})}$ に比例する。逆に、溶液に溶け込む物質の濃度は気相中のその物質の分圧に比例する。この法則は**ヘンリー²⁶の法則**と呼ばれる。ヘンリーは実験的にこの比例関係を発見した。比例定数 K をヘンリー定数と呼ぶ。ここでは、ヘンリーの法則の導出は省略する。

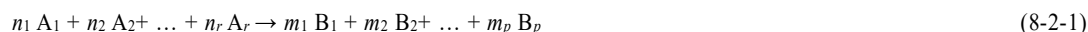
$$p_k \sim K x_k^{(\text{liq})} \quad (8-1-23)$$

上式はラウールの法則と似ているが、ラウールの法則は**希薄溶液の溶媒**に関する法則で、(8-1-23)式で示したようにヘンリーの法則は**希薄溶液の溶質**に関する法則である。

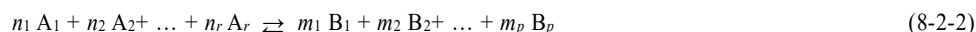
$$p_1 = x_1^{(\text{liq})} p_1^* \quad (\text{ラウールの法則}) \quad (8-1-18)$$

8-2. 化学平衡

化学物質による化学反応を考える。反応する前の物質(反応物)を A_1, A_2, \dots, A_r で、反応後の物質(生成物)を B_1, B_2, \dots, B_p となるような次の化学反応式で表される化学反応を考えよう²⁷。また、この節では、物質質量については、大文字 N を用いて表す。例えば、 i 番の物質の物質質量は N_i とする。



下の化学反応式のように反応物と生成物の間で化学平衡になっている場合を考えよう。化学平衡となる場合は、全ての物質質量は時間変化せず一定となる。



温度と圧力が一定の条件では、(7-2-10)式で示したように**ギブスの自由エネルギーの変化 $\Delta G = 0$ となる場合に化学平衡**が実現する。ギブスの全自由エネルギー G は、 i 番の物質の化学ポテンシャルを μ_i として、「 $G = \sum_i N_i \mu_i$ 」と表される。

* 一般化したギブス-デュエムの関係式

ギブス-デュエムの関係式は(6-5-8)式で表されるが、これを多成分に拡張すると、下の式で表すことができる。

²⁶ ヘンリー(William Henry)19 世紀のイギリスの化学者

²⁷ この節では、**物質質量(モル数)**を「 N (大文字)」で表し、化学反応式で現れる**化学量論係数**を「 n_k , または、 m_ℓ 」で表す。

$$S dT - V dp + \sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (\text{ギブス-デュエムの関係式}) \quad (8-2-3)$$

定温($dT=0$)、定圧($dp=0$)となる条件の下で、ギブス-デュエムの関係式(8-2-3)式を用いると、ギブスの自由エネルギーの微小変化 dG は、「 $dG = \sum_i \mu_i dN_i$ 」と表される。従って、ギブスの自由エネルギーの微小変化 dG は反応による物質量の微小変化 dN_i (= i 番目の物質の物質量の微小変化)を用いて下の式で表される。

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dN_i = \sum_i \mu_i dN_i \quad (8-2-4)$$

ギブスの自由エネルギーの微小変化 $dG < 0$ となる場合は(8-2-1)式で右向き(正方向)に反応が進み、 $dG = 0$ となる場合は化学平衡状態となり、 $dG > 0$ となる場合は(8-2-2)式で左向き(逆方向)に反応が進む。

・化学ポテンシャル

理想気体、または、理想溶液において、(8-1-5)式と(8-1-6)式で表したように、化学ポテンシャル μ_i はモル分率 x_i を含んだ項とそれ以外の項(基準化学ポテンシャル) μ_i^0 の和で表すことができる。

$$\mu_i(T, p, N_1, N_2, \dots) = \mu_i^0(T, p) + R T \ln x_i \quad (8-1-5)$$

$$\mu_i^0(T, p) = R T \left\{ (c_i + 1) \left(1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) + \ln \left(\frac{p}{p_{0,i}} \right) \right\} \quad (8-1-6)$$

しかし、一般には、基準化学ポテンシャル μ_i^0 は物質量の関数になる。

$$\mu_i(T, p, N_1, N_2, \dots) = \mu_i^0(T, p, N_1, N_2, \dots) + R T \ln x_i \quad (8-2-5)$$

同様に、多成分系では、ギブスの自由エネルギー G も物質量の関数となる。

$$G = G(T, p, N_1, N_2, N_3, \dots) = \sum_i N_i \mu_i(T, p, N_1, N_2, N_3, \dots) = \sum_i N_i \frac{\partial G}{\partial N_i} \quad (8-2-6)$$

従って、同じ物質でも、物質の構成が異なる化学反応においては、同じ温度と圧力においても、化学反応式が異なるので、化学ポテンシャル μ_i の表式や値が変わる可能性がある。それに関わらず、ここでは、化学反応に関係する物質は、理想気体が理想溶液とみなし、 i 番目の物質の化学ポテンシャル μ_i は(8-1-5)式のように記述できるものと仮定する(モル分率にのみ、他の物質が存在する効果を含んでいると仮定)。

・反応進行度

物質の種類によらない反応進行度 ξ を導入しよう。生成物で ℓ 番目の物質 B_ℓ の物質量を N_ℓ (単位は mol)とし、初期状態での物質量を $N_\ell(0)$ とした時、化学量論係数 m_ℓ を用いて、**反応進行度 ξ** を下の式で定義する²⁸。

$$\xi = \frac{N_\ell - N_\ell(0)}{m_\ell} \quad (8-2-7)$$

上の式を変形して、物質量を N_ℓ は下の式でも表すことができる。反応進行度 ξ は化学反応によって生成物ができる量を表す。

²⁸ 反応進行度の単位は mol である。反応進行度は化学反応の速度(単位時間あたりに生成する物質量)ではないので注意する。

$$N_\ell = N_\ell(0) + m_\ell \zeta \quad (8-2-7)'$$

反応進行度 ζ は生成物の種類によらない。同様に反応物 A_k においても、化学量論係数 n_k を用いて、反応進行度 ζ を表すことができる。

$$\zeta = - \frac{N_k - N_k(0)}{n_k} \quad (8-2-7)''$$

化学量論係数について、反応物と生成物で統一的に扱うこともある。その統一的な化学量論数として v_i を導入する²⁹。

$$v_i = \begin{cases} -n_k & (k = 1 \sim r; \text{反応物}) \\ +m_\ell & (\ell = 1 \sim p; \text{生成物}) \end{cases} \quad (8-2-8)$$

反応進行度 ζ は一般化した化学量論数 v_i を用いると下の式で表すことができる。

$$\zeta = \frac{N_i - N_i(0)}{v_i} \quad (8-2-9)$$

従って、物質量の微小変化 dN_i は下の式で表すことができる。

$$dN_i = v_i d\zeta \quad (8-2-10)$$

さらに、(8-2-4)式で示されたギブスの自由エネルギー微小変化 dG は一般化された化学量論数 v_i を用いると下の式で表すことができる。

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i = \sum_i v_i \mu_i d\zeta \quad (8-2-11)$$

上のギブスの自由エネルギーの微小変化 dG について、反応進行度 ζ との偏微分をとると、下の式で表すことができる。

$$\frac{\partial G}{\partial \zeta} = \sum_i \mu_i \frac{\partial N_i}{\partial \zeta} = \sum_i v_i \mu_i$$

この式は化学反応(Chemical reaction)による単位反応進行度当たりのギブスの自由エネルギーの変化率を表すが、今後、変化量を表す「 Δ (デルタ)」の後に添え字「 r 」をつけて表すものとして、「 $\Delta_r G$ 」として定義して表すものとする³⁰。

$$\Delta_r G \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \zeta} \right)_{T, p} = \sum_i v_i \mu_i \quad (8-2-12)$$

(8-2-12)式の左辺は、自由エネルギーの変化量でなく、反応進行度 ζ に対するギブスの自由エネルギー G の勾配として定義したことに注意すること。また、反応進行度 ζ の単位は「mol」なので、単位反応進行度当たりのギブスの自由エネルギー変化 $\Delta_r G$ は単位物質質量(mol)当たりのエネルギーとなり、その単位は「J/mol」となる。ギブスの自由エネルギー微小変化 dG の正負による化学反応の

²⁹ 化学量論係数は「 n_k や m_ℓ 」で正の整数(自然数)で表されるが、化学量論数 v_i は正負を含む整数となる。

³⁰ 記号「 \equiv 」は左辺で表された式を右辺で定義して表すことを意味する。

進む方向と同様に、反応進行度当たりのギブスの自由エネルギー変化 $\Delta_r G$ の正負による反応の進み方をまとめると下記のようになる。

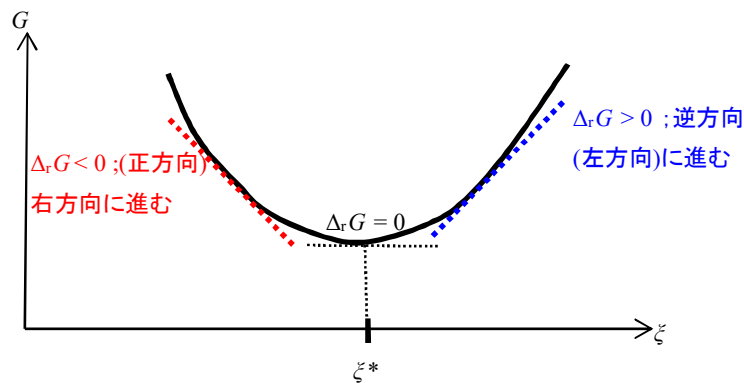
$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_r G < 0 ; \text{ 化学反応は右に進み(正反応), 生成物を増やす} \\ \Delta_r G = 0 ; \text{ 化学平衡状態} \\ \Delta_r G > 0 ; \text{ 化学反応は左に進み(逆反応), 反応物を増やす} \end{array} \right. \quad (8-2-13)$$

* 例

簡単な例として、「 $A \rightleftharpoons B$ 」となる化学反応について考えてみる。

単位反応進行度当たりのギブスの自由エネルギー変化 $\Delta_r G = \mu(B) - \mu(A)$, なので, $\Delta_r G = 0$, or $\mu(B) = \mu(A)$, で化学平衡となり, $\Delta_r G < 0$, or $\mu(B) < \mu(A)$, で正方向(Bが発生する方向)に化学反応が進む。

横軸に反応進行度 ξ , 縦軸にギブスの自由エネルギー G をとったグラフを作成すると, 反応進行度 ξ^* で勾配が 0 ($\Delta_r G = 0$)となり, 「化学平衡」が実現する。



さらに, (8-2-12)式を拡張し, 一般の物理量 X の反応進行度に対する勾配 $\Delta_r X$ について考えてみよう。物質量が dN_i と変化した時, 物理量 X の微小変化 dX は, 「 $dX = \sum_i \frac{\partial X}{\partial N_i} dN_i$ 」と表すことができるので, 勾配 $\Delta_r X$ は下の式で表される。

$$\Delta_r X \equiv \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right) = \sum_i \nu_i \frac{\partial X}{\partial N_i} \quad (8-2-14)$$

*例 簡単な例として、「 $A \rightleftharpoons B$ 」となる化学反応について考えてみる。始めに, 物質 A の物質量が 1 mol, 物質 B の物質量が 0 mol あったとする。その後, 反応が始まり, 反応進行度 ξ となった状態を考える。反応進行度 ξ での物質 A の物質量は $(1 - \xi)$ で物質 B の物質量 ξ となる。これより, 系全体のギブスの自由エネルギー $G(\xi)$ は下の式で与えられる。

$$G(\xi) = \mu_A(1 - \xi) + \mu_B \xi = (\mu_A^0 + RT \ln(1 - \xi))(1 - \xi) + (\mu_B^0 + RT \ln \xi) \xi \quad (8-2-15)$$

従って, 反応進行度当たりのギブスの自由エネルギー変化 $\Delta_r G$ は下の式のように表される。

$$\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi} = -(\mu_A^0 + RT \ln(1 - \xi)) + (\mu_B^0 + RT \ln \xi) = \mu_B^0 - \mu_A^0 + RT \ln \frac{\xi}{1 - \xi} \quad (8-2-16)$$

化学平衡状態は反応進行度 $\zeta = \zeta^*$ で、「 $\Delta_r G = 0$ 」を満たすので、下の関係式が成立する。

$$-(\mu_B^0 - \mu_A^0) = R T \ln \frac{\zeta^*}{1 - \zeta^*} \quad (8-2-17)$$

従って、化学平衡状態となる反応進行度 ζ^* は次の式で表すことができる。

$$\zeta^* = 1 / (1 + \exp \left(\frac{\mu_B^0 - \mu_A^0}{RT} \right)) \quad (8-2-18)$$

上の式で、 $\mu_B^0 \sim \mu_A^0$ となるときは、下の式のように近似できる。

$$\zeta^* \sim \frac{1}{2 + (\mu_B^0 - \mu_A^0) / (RT)} \quad (8-2-18)'$$

特に、 $\mu_B^0 = \mu_A^0$ となるときは $\zeta^* = 0.5$ となり、 $\mu_B^0 < \mu_A^0$ となるときは、 $\zeta^* > 0.5$ となる(より多く生成物 B が生成される)。さらに、 $\mu_B^0 < \mu_A^0$ の条件で温度 T を上昇させると、平衡状態での反応進行度 ζ^* は減少し、化学反応式「 $A \rightleftharpoons B$ 」ではより左に進み、反応物 A の量がより多くなり、平衡となる。

・平衡定数

各物質の化学ポテンシャル $\mu_i = \mu_i(T, p, N_1, N_2, \dots)$ は(8-1-5)式のように、基準化学ポテンシャル $\mu_i^0 = \mu_i^0(T, p)$ とモル分率 x_i を用いて表すことができるので、(8-2-12)式で定義された反応進行度当たりのギブスの自由エネルギー変化 $\Delta_r G$ は下の式のように表すことができる³¹⁾。

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_{\ell=1}^p m_{\ell} \mu_{\ell}(B_{\ell}) - \sum_{k=1}^r n_k \mu_k(A_k) = \sum_{\ell=1}^p m_{\ell} (\mu_{\ell}^0(B_{\ell}) + RT \ln x_{\ell}) - \sum_{k=1}^r n_k (\mu_k^0(A_k) + RT \ln x_k) \quad (8-2-19)$$

上の式で表された反応進行度当たりのギブスの自由エネルギー変化(勾配) $\Delta_r G$ について、物質のモル分率 x_i によらない部分を基準自由エネルギー変化(勾配) $\Delta_r G^0$ として下の式で定義する。

$$\Delta_r G^0 \equiv \sum_i \nu_i \mu_i^0 = \sum_{\ell=1}^p m_{\ell} \mu_{\ell}^0(B_{\ell}) - \sum_{k=1}^r n_k \mu_k^0(A_k) \quad (8-2-20)$$

この基準自由エネルギーの勾配 $\Delta_r G^0$ を用いると、(8-2-19)式は、平衡状態において次の式を満たす。

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \left(\ln \prod_{\ell=1}^p x_{\ell}^{m_{\ell}} - \ln \prod_{k=1}^r x_k^{n_k} \right) = \Delta_r G^0 + RT \ln \left(\prod_{\ell=1}^p x_{\ell}^{m_{\ell}} / \prod_{k=1}^r x_k^{n_k} \right) = 0 \quad (8-2-21)$$

$$\rightarrow \frac{\prod_{\ell=1}^p x_{\ell}^{m_{\ell}}}{\prod_{k=1}^r x_k^{n_k}} = \exp \left(- \frac{\Delta_r G^0}{RT} \right) \quad (8-2-22)$$

³¹⁾ (8-2-13)式で表された「 $\Delta_r G$ 」の符号(正負)が化学反応の進む方向を示すので、「 $\Delta_r G$ 」を「**化学親和力 A** 」と呼ぶこともある。

上の式の左辺を**平衡定数 K** とする。平衡定数 K は一般には、温度 T と圧力 p の関数で次の式で表される。

$$K = K(T, p) = \frac{\prod_{\ell=1}^p x_{\ell}^{m_{\ell}}}{\prod_{k=1}^r x_k^{n_k}} = \frac{x_1(\text{B}_1)^{m_1} x_2(\text{B}_2)^{m_2} \cdots x_p(\text{B}_p)^{m_p}}{x_1(\text{A}_1)^{n_1} x_2(\text{A}_2)^{n_2} \cdots x_r(\text{A}_r)^{n_r}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) \quad (8-2-23)$$

ここで、 x_k は反応物のモル分率で、 x_{ℓ} は生成物のモル分率である。

一方、系全体の体積を V 、全体の物質量を N とすると、物質 A_k と B_{ℓ} の体積モル濃度 $[\text{A}_k]$ と $[\text{B}_{\ell}]$ は次の式で表されるので、(8-2-23)式の平衡定数は体積モル濃度を用いると(8-2-25)式として表すことができる。

$$[\text{A}_k] = \frac{N_k}{V} = \frac{N}{V} x_k, \quad [\text{B}_{\ell}] = \frac{N_{\ell}}{V} = \frac{N}{V} x_{\ell} \quad (8-2-24)$$

$$K = \frac{[\text{B}_1]^{m_1} [\text{B}_2]^{m_2} \cdots [\text{B}_p]^{m_p}}{[\text{A}_1]^{n_1} [\text{A}_2]^{n_2} \cdots [\text{A}_r]^{n_r}} \left(\frac{V}{N}\right)^{\sum_{\ell=1}^p m_{\ell} - \sum_{k=1}^r n_k} \quad (8-2-25)$$

平衡定数はモル濃度を用いて計算する場合もある。この場合、化学反応の性質によっては平衡定数がある単位をもつ。モル濃度で表した平衡定数 K_C を下の式で表す。

$$K_C = \frac{[\text{B}_1]^{m_1} [\text{B}_2]^{m_2} \cdots [\text{B}_p]^{m_p}}{[\text{A}_1]^{n_1} [\text{A}_2]^{n_2} \cdots [\text{A}_r]^{n_r}} \quad (8-2-26)$$

さらに、物質が気体の場合は、モル分率 x_i の代わりに、気体の分圧 p_i (全体の圧力を p として、分圧 $p_i = p x_i$) を用いる。化学ポテンシャルは「 $\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{p_i}{p_{0,i}}\right)$ 」と表され、分圧 p_i を用いた圧平衡定数 K_p は下の式で表される。ただし、基準圧力を全て

「1」となるようにとつた($p_{0,\text{A}_1} = p_{0,\text{A}_2} \cdots = p_{0,\text{A}_r} = p_{0,\text{B}_1} = p_{0,\text{B}_2} \cdots = p_{0,\text{B}_p} = p_0 = 1$)。

$$K_p = \frac{p_1(\text{B}_1)^{m_1} p_2(\text{B}_2)^{m_2} \cdots p_p(\text{B}_p)^{m_p}}{p_1(\text{A}_1)^{n_1} p_2(\text{A}_2)^{n_2} \cdots p_r(\text{A}_r)^{n_r}} \quad (8-2-27)$$

・理想気体の平衡定数

理想気体、または、理想溶液では、化学ポテンシャル μ_i^0 は(8-1-6)式で表されるので、基準自由エネルギーの勾配 $\Delta_r G^0$ と平衡定数 $K = \exp(-\Delta_r G^0/(RT))$ は次の式のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 = & \sum_{\ell=1}^p m_{\ell} \mu_{\ell}^0(\text{B}_{\ell}) - \sum_{k=1}^r n_k \mu_k^0(\text{A}_k) = RT \left\{ \sum_{\ell=1}^p m_{\ell} (c_{\ell} + 1) - \sum_{k=1}^r n_k (c_k + 1) - \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\sum_{\ell=1}^p m_{\ell} (c_{\ell} + 1)} \right. \\ & \left. + \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\sum_{k=1}^r n_k (c_k + 1)} + \sum_{\ell=1}^p \ln\left(\frac{p}{p_{0,\ell}}\right)^{m_{\ell}} - \sum_{k=1}^r \ln\left(\frac{p}{p_{0,k}}\right)^{n_k} \right\} \end{aligned} \quad (8-2-28)$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} = \exp \left(\sum_{k=1}^r n_k (c_k + 1) - \sum_{\ell=1}^p m_{\ell} (c_{\ell} + 1) \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\sum_{\ell=1}^p m_{\ell} (c_{\ell} + 1) - \sum_{k=1}^r n_k (c_k + 1)} \\ \times \prod_{\ell=1}^p \left(\frac{p}{p_0} \right)^{-m_{\ell}} \prod_{k=1}^r \left(\frac{p}{p_0} \right)^{n_k} \quad (8-2-29)$$

基準圧力を全て等しくすると ($p_{0;A_1} = p_{0;A_2} \cdots = p_{0;A_r} = p_{0;B_1} = p_{0;B_2} \cdots = p_{0;B_p} = p_0$), 上の平衡定数 K は下の式で表される.

$$K = \exp \left(\sum_{k=1}^r n_k (c_k + 1) - \sum_{\ell=1}^p m_{\ell} (c_{\ell} + 1) \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\sum_{\ell=1}^p m_{\ell} (c_{\ell} + 1) - \sum_{k=1}^r n_k (c_k + 1)} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{-\sum_{\ell=1}^p m_{\ell} + \sum_{k=1}^r n_k} \quad (8-2-30)$$

$$\propto \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\sum_{\ell=1}^p m_{\ell} (c_{\ell} + 1) - \sum_{k=1}^r n_k (c_k + 1)} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{-\sum_{\ell=1}^p m_{\ell} + \sum_{k=1}^r n_k} \quad (8-2-30)'$$

・実在溶液における平衡定数

実在溶液となる場合はり活量, または, 活動度(Acitivity) a_i を用いて, 平衡定数 K は下の式のように表すことができる. ここで, 溶媒は反応に寄与しないと仮定した.

$$K = \frac{a_1(B_1)^{m_1} a_2(B_2)^{m_2} \cdots a_p(B_p)^{m_p}}{a_1(A_1)^{n_1} a_2(A_2)^{n_2} \cdots a_r(A_r)^{n_r}} = \exp \left\{ -\frac{1}{RT} \left(\sum_{\ell=1}^p m_{\ell} \mu_{\ell}^0(T, p) - \sum_{k=1}^r n_k \mu_k^0(T, p) \right) \right\} \quad (8-2-31)$$

・標準状態

一般には, 平衡定数 K と基準自由エネルギーの勾配 $\Delta_r G^0$ は温度 T と圧力 p の関数となるが, 温度 T と圧力 p について, 標準状態(温度 $T = T_0$, 圧力 $p = p_0$)を導入し, 標準状態³²における反応進行度当たりの基準自由エネルギー変化 $\Delta_r G^0 \equiv$ 「生成物の標準全自由エネルギー - 反応物の標準全自由エネルギー」から, 標準状態の平衡定数 $K_{\text{標準状態}}$ を求めることとする.

$$K_{\text{標準状態}} = K(T_0, p_0) = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^0_{\text{標準状態}}}{RT} \right) \quad (8-2-32)$$

・平衡定数の温度依存性

ヘルムホルツの自由エネルギー F を定義した(6-2-4)式($F \equiv U - TS$), エンタルピー H を定義した(6-3-1)式($H \equiv U + pV$), ギブスの自由エネルギー G を定義した(6-4-1)式($G \equiv F + pV$)の3つの式より, ギブスの自由エネルギー G はエンタルピー H を用いると, 下の式で表すことができる.

$$G \equiv H - TS \quad (8-2-33)$$

従って, ギブスの自由エネルギーの微小変化 dG はエンタルピーの微小変化 dH を用いて下の式で表すことができる.

³² 標準状態は基準状態と同じ意味で用いた. IUPAC が 1982 年に推奨した標準状態は, 圧力は 1 bar (=10⁵ Pa)で, 温度は指定されていないが, 基準温度として 25 °C (= 298.15 K)が選ばれている. 気体定数 R も 圧力 1 atm (=1.013×10⁵ Pa)の値と少し違う.

$$dG = dH - d(TS) = dH - T dS - S dT \quad (8-2-34)$$

上の式より温度 T が一定の場合、ギブスの自由エネルギー微小変化 dG は下の式で表すことができる。

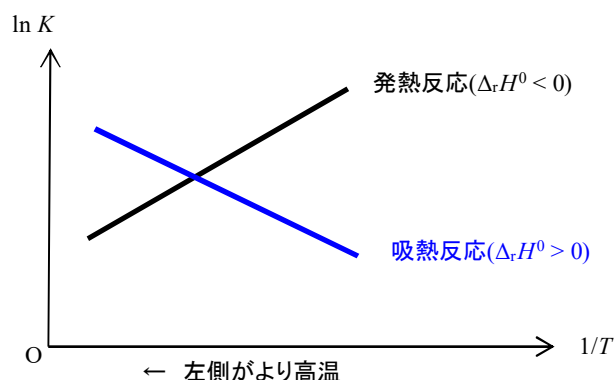
$$dG = dH - T dS \quad (8-2-35)$$

上の式に単位反応進行度あたりの自由エネルギー変化の定義式である(8-2-12)式に適用すると、「 $\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$ 」が成立する。この関係式を(8-2-23)式の右辺に代入し、両辺の対数をとると平衡定数 K は下の式で表すことができる。この式は化学平衡に関するファント・ホッフ³³の式と呼ばれる。

$$\ln K = - \frac{\Delta_r G^0}{RT} = - \frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R} \quad (8-2-36)$$

上のファント・ホッフの平衡定数に関する式は一定の温度 T における化学反応に関する関係式となるので、ある温度 T に対して平衡定数 K が決まる。異なる温度では、一般には平衡定数の値が平衡定数 K は温度 T の関数「 $K = K(T)$ 」となる。

化学反応による反応進行度当たりの基準エンタルピー $-\Delta_r H^0$ と基準エントロピー $-\Delta_r S^0$ が温度によらず一定となる場合、温度一定のまま、実験で平衡定数を測定し、次に、温度を変えて同様の実験を行って平衡定数の温度依存性を測定した後、横軸に温度の逆数($=1/T$)を、縦軸に平衡定数の逆数($=\ln K$)をとってプロットすると、そのグラフは直線になる。

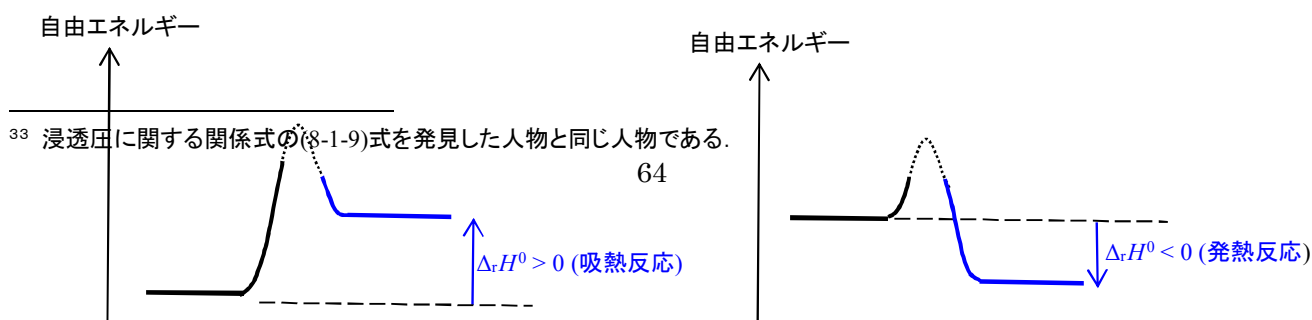


グラフの直線の傾きから反応進行度当たりの基準エンタルピー変化 $\Delta_r H^0$ 、切片から反応進行度当たりの基準エントロピー変化 $\Delta_r S^0$ を決定することができる。直線が左下がりの場合は、反応進行度当たりの基準エンタルピー変化 $\Delta_r H^0$ は正となり、生成物の方が反応物よりも高いエンタルピーの状態となるのでこの反応は吸熱反応である。逆に、直線が左上がりになる場合は、基準エンタルピー変化 $\Delta_r H^0$ は負で、発熱反応となる。

$$\begin{cases} \Delta_r H^0 > 0 & \text{吸熱反応} \\ \Delta_r H^0 < 0 & \text{発熱反応} \end{cases} \quad (8-2-37)$$

上のグラフから、吸熱反応ではより高温にすると、平衡定数 K が増大することがわかる。

反応進行度当たりの基準エンタルピー変化 $\Delta_r H^0$ が正(負)の場合、この化学反応は吸熱反応(発熱反応)でとなるが、下の図に反応前と反応後のエネルギー状態の大小を表し、吸熱反応と発熱反応の違いを表した。



さらに、別な温度 $T+\Delta T$ におけるファント・ホッフの式は(8-2-32)'式で表されるが、この式と上の(8-2-32)式との差をとり、一次の微量までとると、他の物理量は変化がないので、温度 T に対する偏微分となり、(8-2-34)式を得ることができる。この式もファント・ホッフの平衡定数に関する式と呼ばれる。

$$\ln K(T+\Delta T) = -\frac{\Delta_r H^0}{R(T+\Delta T)} + \frac{\Delta_r S^0}{R} \quad (8-2-36)'$$

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^0}{R T^2} \quad (8-2-38)$$

・吸熱反応と発熱反応

反応進行度当たりのエンタルピー変化 $\Delta_r H$ は下の式のように、物質 i についての部分モルエンタルピーと呼ばれる単位物質当たりのエンタルピー変化 $h_i (= \partial H / \partial N_i)$ と化学量論数 ν_i を用いて表すことができる。

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right) = \sum_i \nu_i \frac{\partial H}{\partial N_i} \equiv \sum_i \nu_i h_i \quad (8-2-39)$$

ここで、部分モルエンタルピー h_i を「 $h_i \equiv (\partial H / \partial N_i)$ 」と定義した。圧力 p が一定で化学反応が平衡状態となる場合、エンタルピーの微小変化 dH は(7-2-8)式より、「 $dH = T dS + V dp + \sum \mu_i dN_i = T dS + \sum \mu_i dN_i = dQ + \sum \mu_i dN_i$ 」となるので、反応進行度当たりのエンタルピー変化 $\Delta_r H$ は下の式のように反応進行度当たりの熱量 $\Delta_r Q$ に一致する。

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= \frac{\partial H}{\partial \xi} = \sum_i \nu_i \frac{\partial H}{\partial N_i} = \sum_i \nu_i \left(T \frac{\partial S}{\partial N_i} + \mu_i \right) = T \sum_i \nu_i \frac{\partial S}{\partial N_i} + \sum_i \nu_i \mu_i = T \Delta_r S + 0 \\ &= T \frac{\partial S}{\partial \xi} = \frac{\partial Q}{\partial \xi} = \Delta_r Q \end{aligned} \quad (8-2-40)$$

圧力 p が一定の場合、反応進行度当たりの基準エンタルピー変化 $\Delta_r H^0$ は、その定義式となる(8-2-39)式を(8-2-2)式の化学反応式に適用させると下の式が得られる。

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= T \sum_i \nu_i \frac{\partial S^0}{\partial N_i} + \sum_i \nu_i \mu_i^0 = T \Delta_r S^0 + \Delta_r G^0 \\ &= \sum_i \nu_i h_i^0 = \sum_{\ell=1}^p m_\ell h_\ell^0(\text{B}_\ell) - \sum_{k=1}^r n_k h_k^0(\text{A}_k) \end{aligned} \quad (8-2-41)$$

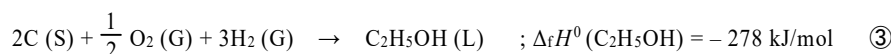
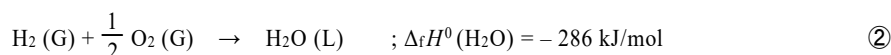
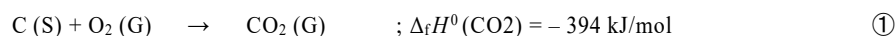
ここで、「 $h_f^0(B_i) = (\partial H / \partial N_{B_i})$ 」は生成物 B_i の、「 $h_f^0(A_k) = (\partial H / \partial N_{A_k})$ 」は反応物 A_k の、反応進行度当たりの基準エンタルピー(部分モルエンタルピー)である。標準状態における反応進行度当たりの基準エンタルピー変化 $\Delta_r H^0$ は、標準状態の生成エンタルピー変化 $\Delta_f H^0$ を用いて求めることができる。標準状態の生成エンタルピー変化 $\Delta_f H^0$ は多くの物質で実験的に調べられており、表でまとめられている。

生成エンタルピーは、化合物を基本的な分子から生成する際に必要なエンタルピーで、分子を生成するための化学ポテンシャルも含まれている。基本的な分子(H_2 , O_2 など)や原子単体(C , Cu など)でできている物質の生成エンタルピーは、エネルギーの基準は任意に決めていいので、「 0 J/mol 」と定められている。

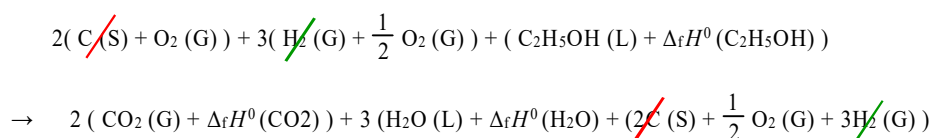
標準状態における反応進行度当たりの基準エンタルピー変化(以下では「**標準エンタルピー変化**」と呼ぶ。なお、理想気体では、分圧 p_i を用いて、化学ポテンシャルは「 $\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T) + RT \ln(p_i/p_{0,i})$ 」と表され、基準化学ポテンシャル $\mu_i^0(T)$ は、標準状態での化学ポテンシャル $\mu_i(T, p=p_0)$ と一致する。標準エンタルピー変化 $\Delta_r H^0$ の計算例として、以下の化学反応式について求めてみよう。ここで、固相は「(S)」, 液相は「(L)」, 気相は「(G)」と表す。

例題: 次の化学反応式の標準エンタルピー変化 $\Delta_r H^0$ を求めよ。

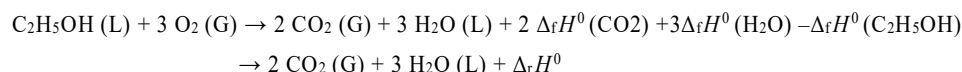
「 $C_2H_5OH(L) + 3 O_2(G) \rightarrow 2 CO_2(G) + 3 H_2O(L)$ 」ただし、標準生成エンタルピー $\Delta_f H^0$ としては以下の値とする。



答: 例題の化学反応式にするには、上の①式から③式用いて、「 $2 \times ① + 3 \times ② - ③$ 」となる。生成エンタルピーを含めた化学反応式は下ようになる。



まとめると、



となる。従って、この化学反応の標準エンタルピー変化は次のようにして求められる。

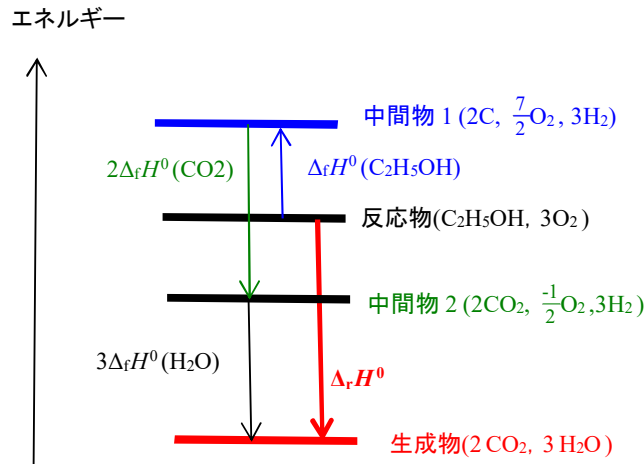
$$\Delta_r H^0 = 2 \Delta_f H^0(CO_2) + 3 \Delta_f H^0(H_2O) - \Delta_f H^0(C_2H_5OH) \\ = 2 \times (-394) + 3 \times (-286) - (-278) = -1368 \text{ kJ/mol} \quad (\text{負なので発熱反応})$$

縦軸にエネルギーをとり、反応に関するエネルギーのやりとりを図で表すことができる。下の図では反応物(C_2H_5OH , $3O_2$)が2つの中間物を經由して、最終的に生成物($2CO_2$, $3H_2O$)に至る過程を表している。

反応の標準エンタルピー変化 $\Delta_r H^0$ は、反応の途中の経路(中間物)によらない。反応の標準エンタルピー変化 $\Delta_r H^0$ が途中の経路(中間物)によらずに生成エンタルピー変化 $\Delta_f H^0$ から計算できる。この法則を「**ヘスの法則**」³⁴と呼ぶ。ここで、エンタルピーは状態量であるので、途中の経路によらない。さらに、中間物を經由することで、反応物と生成物に直接関与しない「 C , H_2 」の部分モルエンタルピー「 $h^0(C)$, $h^0(H_2)$ 」は打

³⁴ ヘス(Germain H. Hess)19世紀のロシアの化学者で、熱化学の研究を行った。

ち消され、標準エンタルピー変化 $\Delta_r H^0$ の計算に寄与しない。



*反応度当たりのエンタルピー変化の温度依存性と比熱

エンタルピー H は内部エネルギー U を用いて、「 $H = U + pV$ 」と表される。理想気体では物質(原子・分子)間の相互作用や大きさを無視するので、物質 i がもつ内部エネルギー U_i は物質量 N_i に比例する。また、分圧 p_i も物質量 N_i に比例するので、全体のエンタルピー H は部分モルエンタルピー h_i を物質量 N_i での積分にしなくとも、単純な積で表すことができる³⁵。

$$H = \sum_i \int \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right) dN_i = \sum_i \int h_i dN_i \rightarrow H = \sum_i N_i h_i \quad (8-2-42)$$

このとき、物質 i に対する部分モル定圧比熱 $c_{i,p}$ を下の式で定義する³⁶。

$$c_{i,p} \equiv \left(\frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_{p, N_i} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right) = \frac{1}{N_i} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (8-2-43)$$

従って、「 $dh_i = c_{i,p} dT$ 」と表すことができる。標準状態の温度を T_0 とし、温度 T での反応進行度当たりのエンタルピー(部分モルエンタルピー)変化 $\Delta_r H$ は化学反応による部分モル定圧比熱変化 $\Delta_r c_{i,p}$ を用いて次の式で表すことができる。

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r H^0(T_0) + \sum_i \nu_i \int_{T_0}^T c_{i,p} dT = \Delta_r H^0(T) + \int_{T_0}^T \Delta_r c_p dT \quad (8-2-44)$$

ここで、モル比熱の変化「 $\Delta_r c_p$ 」は下の式で定義される。

$$\Delta_r c_p \equiv \sum_i \nu_i c_{i,p} \quad (8-2-45)$$

³⁵ 本来、全体のエンタルピー H は h_i を dN_i で積分し、さらに物質 i の総和をとったものであるが、理想気体では分子間の相互作用を無視しているので、全体のエンタルピー H は h_i に物質量 N_i をかけて物質 i の総和をとったものとなっている。

³⁶ (6-3-8)式では、粒子数変化 dN_i を考慮しなかったが、粒子数変化も考慮すると、定圧比熱は、圧力一定、粒子数一定の条件で、1 mol 当たりのエンタルピー H を温度で偏微分した量で定義される。

・ル・シャトリエの法則

平衡定数 K の温度依存性を調べるために(8-2-34)式ファント・ホッフの平衡定数を再度、表してみよう。

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^0}{R T^2} \quad (8-2-38)$$

この式において、基準エンタルピー変化 $\Delta_r H^0$ が正となる吸熱反応の場合は、温度 T を上昇させると、左辺は正なので、平衡定数 K は増大する。これは、平衡定数 K の定義である(8-2-23)式より、生成物が増えるので、化学反応はより右に進む(より生成物が増える)。つまり、温度を上昇させると吸熱反応が進んで、系から逆に熱を奪って温度を下げようとして、反応はより右に進むことを意味している。

一方、基準エンタルピー変化 $\Delta_r H^0$ が負となる発熱反応においては、温度 T を上昇させると、左辺は負なので、平衡定数 K は減少する。反応物が増えるので化学反応は左に進み(より反応物が増え)、系全体のエンタルピーがより増えるような変化の方向に進む。

このように、「化学反応が平衡状態にある時、温度・圧力・物質(濃度)などの条件を変化させると、その変化の影響を打ち消す方向に平衡条件が自発的に変化する。」化学平衡に関するこのような変化の傾向となる法則をル・シャトリエの法則³⁷と呼ぶ。

一般化したギブス-デュエムの関係式である(8-2-3)式に対し、圧力 p で化学ポテンシャル μ_i に対して偏微分すると、下の式のように単位物質あたりの体積 v_i が得られる。

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial p} = \frac{V}{N_i} = v_i \quad (8-2-46)$$

上の式を用いて、平衡定数の対数 $\ln K$ に対して圧力 p の偏微分をとると下の(8-2-43)式が得られる。体積 v_i は i 番目の物質の 1 モル当たりの体積で、体積 $v_{0,i}$ は基準状態における i 番目の物質の 1 モル当たりの体積である。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln K}{\partial p} &= -\frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial p} = -\frac{1}{RT} \frac{\partial}{\partial p} \sum_i v_i \mu_i^0 = -\frac{1}{RT} \sum_i v_i \frac{\partial \mu_i^0}{\partial p} = -\frac{1}{RT} \sum_i v_i v_{0,i} \\ &= -\frac{1}{RT} \sum_i v_i \frac{RT}{p_{0,i}} = -\frac{1}{p_0} \sum_i v_i = -\frac{1}{p_0} \left(\sum_{\ell=1}^p m_\ell - \sum_{k=1}^r n_k \right) = -\frac{1}{p_0} (m - n) \end{aligned} \quad (8-2-43)$$

ここで、基準圧力を全て等しくとった ($p_{0,i} = p_{0,A_k} = p_{0,B_\ell} = p_0$)。また、「反応物の化学量論係数の和 $= \sum_{k=1}^r n_k = n$ 、生成物の化学量

論係数の和 $= \sum_{\ell=1}^p m_\ell = m$ 」とした。

「生成物の化学量論係数の和 $m >$ 反応物の化学量論係数の和 n 」となる場合、上の式の右辺が負となり、平衡定数 K は圧力上昇に対して、減少する。つまり、反応物の濃度が増加し、生成物の濃度が減少する方向に向かう(化学反応式の(8-2-2)式では左に向かう)。

また、反応物の 1 つの $A_k (k; 1 \sim r)$ について、この物質を外から加えると、平衡定数 K が一定となるように、生成物がより多くでき、反応物の物質量を減らす方向に反応が進む。

上の 3 つの場合(温度上昇、圧力上昇、物質増大)について見たように、ル・シャトリエの法則に従って平衡状態が実現することがわかるが、いずれも平衡定数の定義式(8-2-19)式から導出できる。

8-3. 水溶液中の化学平衡

・水のイオン化における化学平衡

³⁷ ル・シャトリエ(Henry Louise Le Chatelier)18 世紀後半から 19 世紀前半のフランスの化学者で化学平衡に関する研究を行った。

水溶液中のイオンについて考える前に純粋に水だけからなるイオン化の化学反応について考える。水のイオン化の化学反応式は次の式で表される。



H_3O^+ はヒドロニウムイオン(Hydronium ion)で水分子にプロトンが付加されてできた陽イオンである³⁸。 OH^- は水酸化物イオン(Hydroxide ion)³⁹ で陰イオンである。



水分子、ヒドロニウムイオン、水酸化物イオンの物質量は、 $N_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $N_{\text{H}_3\text{O}^+}$ 、 N_{OH^-} と表し、水分子を溶媒、ヒドロニウムイオンと水酸化物イオンは溶質として扱う。さらに、(8-1-11)式で表される化学ポテンシャルに関する活量(Activity)は、 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ 、 a_{OH^-} と表す。活量は、一般に温度 T 、圧力 p 、3 つの物質量の関数である。

(8-2-31)式で表されたように平衡定数に対し、この活量を用いて表すと下の式で表される。

$$K_w = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad (8-3-2)$$

ここで、水のイオン化に関する平衡定数なので、平衡定数に添え字「W」をつけた。理想溶液に近づく希薄溶液では、活量はモル分率に等しくなる。しかし、水溶液では、モル分率ではなくモル濃度を用いるのが一般的である。溶液の全体積 V 、 i 番目の物質の物質量 N_i とする(ここで、水の物質量 $N_{\text{H}_2\text{O}} = N_1$ とし、他の物質 i と比べると、「 $N_1 \gg N_i$ 」の関係を満たすものとする)。 i 番目の物質のモル濃度 \tilde{x}_i はモル分率 $x_i (=N_i/(N_1+N_2+\dots) \sim N_i/N_1)$ を用いて下の式で表される。

$$\tilde{x}_i = \frac{N_i}{V} = \frac{N_1}{V} \frac{N_i}{N_1} \sim \frac{N_1}{V} x_i = n_w x_i \quad (8-3-3)$$

ここで、 $n_w = N_1/V$ で水の単位体積当たりの物質量を意味する(添え字の「W」は水を表す)。常温、常圧では水 1 L は約 1 kg なので、 $n_w \sim 1000/18 \sim 55.56 \text{ mol/L}$ となる。また、 $x_1 = x_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1$ と近似できるので、「 $\tilde{x}_1 \sim n_w$ 」である。モル濃度に対応する活量 \tilde{a}_i は、上の式を拡張して下の式で定義する。

$$\tilde{a}_i \equiv n_w a_i \quad (8-3-4)$$

さらに、(8-3-1)式で表された化学反応式でモル濃度を用いた平衡定数 \tilde{K}_w は下の式で表される。

$$\tilde{K}_w \equiv \frac{\tilde{a}_{\text{H}_3\text{O}^+} \tilde{a}_{\text{OH}^-}}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2} = K_w (n_w)^2 \quad (8-3-5)$$

1 気圧、25 °Cにおける水のモル平衡定数 \tilde{K}_w は、実験から、 $\tilde{K}_w \sim 1.008 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ と求められている。水はわずしかイオン化

³⁸ 水溶液中では、純粋な H^+ イオン(プロトン;陽子)が単独で存在せず、水分子と結合した H_3O^+ イオンを形成していると考えられている。これをふまえて、水分子のイオン化の化学反応式を「 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 」と表すこともある。

³⁹ 以前は、水酸化イオンと呼ばれた。

せず、水の活量 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ も次の式のようにほぼ「1」と近似できるので、水のモル平衡定数 \tilde{K}_w は(8-3-6) 式で近似される。

$$a_{\text{H}_2\text{O}} \sim x_1 \sim 1 \quad (8-3-6)$$

$$\tilde{a}_{\text{H}_3\text{O}^+} \tilde{a}_{\text{OH}^-} = \tilde{K}_w \quad (8-3-7)$$

水のモル平衡定数 \tilde{K}_w は水のイオン積(Ionic product)と呼ばれる。

水のイオン化反応に関して、平衡状態の反応進行度 ξ^* を求めてみよう。反応前の物質量は、 $N_{\text{H}_2\text{O}} = N$, $N_{\text{H}_3\text{O}^+} = N_{\text{OH}^-} = 0$ とする。その後、反応が進み、反応進行度 ξ^* では、 $N_{\text{H}_2\text{O}} = N - 2\xi^*$, $N_{\text{H}_3\text{O}^+} = N_{\text{OH}^-} = \xi^*$ となった。希薄溶液では、活量はモル分率に

近似できるので、 $\tilde{a}_{\text{H}_3\text{O}^+} = \tilde{a}_{\text{OH}^-} \sim \xi^*/V$ を(8-3-7)に代入すると、1 気圧、25 °Cではで下の関係式が成り立つ。

$$\tilde{a}_{\text{H}_3\text{O}^+} = \tilde{a}_{\text{OH}^-} \sim \xi^*/V \sim \sqrt{\tilde{K}_w} \sim 1.004 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \quad (8-3-8)$$

ヒドロニウムイオン H_3O^+ の活量を表す指標として、次の式で定義される「pH」⁴⁰ を導入する。

$$\text{pH} \equiv -\log_{10} \tilde{a}_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (8-3-9)$$

水のイオン化反応における平衡状態において、pH は「約 7.0」となる。これは中性の pH の値となる。

$$\text{pH} \sim -\log_{10} (\xi^*/V) \sim -\log_{10} (1.004 \times 10^{-7}) \sim 7.0 \quad (8-3-10)$$

・酸性の水溶液における化学平衡

次に、十分に水があるところに酸を溶かし、電離してイオン化(酸化)する化学反応について考えよう。酸の化学式を、一般化して「HA」と表す。次の化学反応式で表されるイオン化の反応式を考えよう。



モル分率の代わりに活量を用いた反応定数 K_a とモル平衡定数 $\tilde{K}_a (= K_a n_w)$ は下の式で表される。

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}} a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (8-3-12)$$

$$\tilde{K}_a = \frac{\tilde{a}_{\text{H}_3\text{O}^+} \tilde{a}_{\text{A}^-}}{\tilde{a}_{\text{HA}} a_{\text{H}_2\text{O}}} \sim \frac{\tilde{a}_{\text{H}_3\text{O}^+} \tilde{a}_{\text{A}^-}}{\tilde{a}_{\text{HA}}} \quad (8-3-13)$$

また、上の式で常用対数をとって負の符号をつけたものを $\text{p}K_a$ と呼ぶ。

⁴⁰ 「ピー・エッチ」と呼ぶ。pH の「p」は「 \log 」の物理量に対して、底が 10 の対数をとって、-1 をつける作用させる「 $-\log_{10} \cdots$ 」とする。

$$\text{p}K_a = -\log_{10} \tilde{K}_a \quad (8-3-14)$$

さらに、この酸化反応に関して、反応進行度を考慮して、扱ってみよう。ここでは、(8-3-1)式と(8-3-11)式で表された 2 つの化学反応式で化学平衡に達しているとする。化学平衡状態において、(8-3-1)式での反応進行度 ξ^* 、(8-3-11)式での反応進行度 η^* とする。反応前の物質量は、 $N_{\text{HA}}=M$, $N_{\text{H}_2\text{O}}=N-M$, $N_{\text{H}_3\text{O}^+}=N_{\text{OH}^-}=N_{\text{A}^-}=0$ とする。その後、反応が進み、平衡状態では、 $N_{\text{HA}}=M-\eta^*$, $N_{\text{H}_2\text{O}}=N-M-2\xi^*-\eta^*\sim N-M$, $N_{\text{H}_3\text{O}^+}=\xi^*+\eta^*$, $N_{\text{OH}^-}=\xi^*$, $N_{\text{A}^-}=\eta^*$ となった。

溶液の全体積 V として、単位体積当たりの反応進行度⁴¹ $\tilde{\xi}^*=\xi^*/V$ と $\tilde{\eta}^*=\eta^*/V$ 、反応前の物質 HA のモル濃度 $m=M/V$ とおくと、活量の代わりにモル濃度⁴²を用いて表した(8-3-7)式と(8-3-13)式は下の式で与えられる。

$$(\tilde{\xi}^* + \tilde{\eta}^*) \tilde{\xi}^* = \tilde{K}_w \quad (8-3-15)$$

$$(\tilde{\xi}^* + \tilde{\eta}^*) \tilde{\eta}^* = \tilde{K}_a(m - \tilde{\eta}^*) \quad (8-3-16)$$

上の 2 つの式から数値計算によって、平衡状態の反応進行度を求めることができる。弱酸と強酸の下で、反応進行度と pH を求めてみよう。

1) 弱酸

弱酸では、あまり電離しないので、 $N_{\text{HA}}=M-\eta^*\sim M$ と近似でき、(8-3-16)式の右辺は、「 $\tilde{K}_a(m-\tilde{\eta}^*)\sim \tilde{K}_a m$ 」と近似する。平衡状態の反応進行度は下の式のように表すことができる。

$$\tilde{\xi}^* = \frac{\tilde{K}_w}{\sqrt{m \tilde{K}_a + \tilde{K}_w}} \quad (8-3-17)$$

$$\tilde{\eta}^* = \frac{m \tilde{K}_a}{\sqrt{m \tilde{K}_a + \tilde{K}_w}} \quad (8-3-17)'$$

弱酸での pH は下の式で近似的に表すことができる。

$$\text{pH} = -\log_{10} \tilde{a}_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log_{10} (\tilde{\xi}^* + \tilde{\eta}^*) = -\frac{1}{2} \log_{10} (m \tilde{K}_a + \tilde{K}_w) \quad (8-3-18)$$

2) 強酸

強酸では、(8-3-11)式で表した反応進行度が大きいので、 $\tilde{\eta}^* \gg \tilde{\xi}^*$ と近似でき、下のように平衡状態での反応進行度と pH を表すことができる。

⁴¹ (8-3-11)式のような電離反応式において、「電離度 α = 電離したの後の A^- のモル濃度/電離する前の酸のモル濃度 $= \tilde{\eta}^*/m$ 」と定義すると、平衡状態では、物質 HA のモル濃度 $= m(1-\alpha)$ 、物質 A^- のモル濃度 $= m\alpha$ となり、水のイオン化の化学反応を考慮しない近似を用いると、物質 H_3O^+ のモル濃度 $\sim m\alpha$ となり、モル平衡定数 $\tilde{K}_A = m\alpha^2/(1-\alpha)$ となる。弱電離反応では、「 $\alpha \ll 1$ 」となるので、 H_3O^+ のモル濃度 $\sim m\alpha \sim \sqrt{m \tilde{K}_a}$ で、 $\text{pH} \sim -\frac{1}{2} \log_{10} (m \tilde{K}_a)$ と近似される。

⁴² 理想溶液では、活量はモル濃度と等しくなる。

$$\tilde{\zeta}^* = \frac{\tilde{K}_w}{2m} (\sqrt{1+4m/\tilde{K}_a} + 1) \quad (8-3-19)$$

$$\tilde{\eta}^* = \frac{1}{2} (\sqrt{\tilde{K}_a^2 + 4m\tilde{K}_a} - \tilde{K}_a) \quad (8-3-19)'$$

$$\text{pH} = -\log_{10} \tilde{a}_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\log_{10} (\tilde{\zeta}^* \tilde{\eta}^*) \sim -\log_{10} \tilde{\eta}^* \sim -\log_{10} m \quad (8-3-20)$$

・強電解質水溶液における化学平衡

電解質(Electrolyte)とは、溶媒中に溶解したとき、陽イオン(カチオン (Cation))と陰イオン(アニオン (Anion))に電離する物質をいう。固体である電解質 $A_k B_\ell$ を、溶媒としての(多量の)水に入れて、陽イオンと陰イオンに電離する化学反応を下の化学反応式で表す⁴³。



例えば、物質 CaCl_2 の場合は $z_+ = 2, z_- = -1$ で、物質 Na_2SO_4 の場合は $z_+ = 1, z_- = -2$ である。電離前は電氣的に中性なので、電荷保存則より、下の関係式が成り立ち、陽イオンと陰イオンの物理量は独立に扱うことはできない。

$$k z_+ + \ell z_- = 0 \quad (8-3-22)$$

陽イオンと陰イオンの化学ポテンシャルをそれぞれ、 μ_+ , μ_- , 活量を a_+ , a_- とすると下の関係式で表すことができる。

$$\mu_+ = \mu_+^0 + R T \ln a_+ \quad (8-3-23)$$

$$\mu_- = \mu_-^0 + R T \ln a_- \quad (8-3-23)'$$

イオン化した電解質の化学ポテンシャル $\hat{\mu}$ を下の式で定義し、活量 \hat{a} も下の式で導入する。

$$\hat{\mu} \equiv k \mu_+ + \ell \mu_- = \hat{\mu}^0 + R T \ln \hat{a} \quad (8-3-24)$$

ここで、 $\hat{\mu}^0 = k \mu_+^0 + \ell \mu_-^0$ で、活量 $\hat{a} \equiv a_+^k a_-^\ell$ とした。さらに、平均イオン活量 a_\pm を下の式で定義する。

$$a_\pm \equiv \hat{a}^{1/(k+\ell)} = (a_+^k a_-^\ell)^{1/(k+\ell)} \quad (8-3-25)$$

一方、陽イオンと陰イオンのモル濃度をそれぞれ、 $m_+ = M_+/V$, $m_- = M_-/V$ として、**イオン活量係数** γ_+ , γ_- を下の式で定義する。

$$a_+ \equiv m_+ \gamma_+ , \quad a_- \equiv m_- \gamma_- \quad (8-3-26)$$

さらに、平均イオンモル濃度 m_\pm , 平均イオン活量係数 γ_\pm を下の式で定義する。

$$m_\pm \equiv (m_+^k m_-^\ell)^{1/(k+\ell)} , \quad \gamma_\pm \equiv (\gamma_+^k \gamma_-^\ell)^{1/(k+\ell)} \quad (8-3-27)$$

上のように定義すると、活量 \hat{a} は平均イオンモル濃度 m_\pm と**平均イオン活量係数** γ_\pm を用いて下の式でも表すことができる。

⁴³ 上の化学反応式で「aq」は水溶液(Aqueous solution)を意味する。

$$\hat{a} = a_{\pm}^{(k+\ell)} = (m_{\pm} \gamma_{\pm})^{(k+\ell)} \quad (8-3-28)$$

上の式を用いると(8-3-24)式で表された化学ポテンシャル $\hat{\mu}$ は下の式で表すことができる。

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}^0 + (k + \ell) R T \ln (m_{\pm} \gamma_{\pm}) = \hat{\mu}^0 + k R T \ln (m_+ \gamma_+) + \ell R T \ln (m_- \gamma_-) \quad (8-3-29)$$

反応物(化学反応式の左の物質)は固体なので、平衡定数 K は下の式で表すことができ、活量 \hat{a} と等しい。

$$K = a_+^k a_-^{\ell} = \hat{a} \quad (8-3-30)$$

8-4. 化学電池

「化学電池(Cell)」は、イオン化に関する化学反応を利用して、化学反応のエネルギーを電気エネルギーに変換する(放電する)装置のことを指す。放電のみの電池を「1 次電池」と呼び、放電と充電が可能な電池を「2 次電池」と呼ぶ。ここでは、2 次電池の中で、充電と放電が準静的な化学反応と関係する「可逆電池」を扱う。化学電池のように、化学反応と電気磁気学の関係に対し、熱力学的な取り扱いを行う分野を「電気化学」と呼ぶ。

最も単純な「可逆電池」は、2 つの電極と半透膜で仕切られた 2 つの電解質溶液からなり、その構造を下のように表す。



中央の 2 つの線「 \parallel 」は半透膜を表し、ある種のイオンは通過することができるが、他のある種のイオンはその大きさから通過できない性質を持つ。ここでは、可逆電池の例として、濃淡電池とダニエル電池について考えてみよう。

・ 濃淡電池

電極 I と電極 IV は同じ物質で、溶液 II と溶液 III も同じ組成でできている溶液を考える。ただし、溶液 II と溶液 III では溶液の濃度が異なる。このような溶液の濃度が異なることで電池となる系を濃淡電池と呼ぶ。(8-4-1)式で表される電池は下の式のように表される



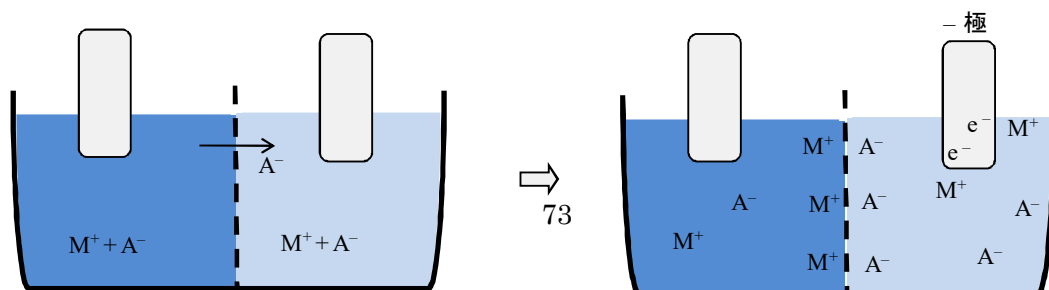
2 つの電極は物質 M であり、電極におけるイオン化反応「 $\text{M} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{e}^-$ 」が起こる。一方、溶液内では、電離反応「 $\text{MA} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{A}^-$ 」

が起こる。左側の溶液では、濃度が高いので、陰イオン A^- は半透膜を通過して、左から右側に移動する。移動後は化学平衡になるように変化するので、右側の溶液では陰イオン A^- が多くなるので、右の電極から陽イオン M^+ が溶け出す。また、右の電極では、反応「 $\text{M} \rightarrow \text{M}^+ + \text{e}^-$ 」によって、電子が電極に蓄積され、右の電極の電位が下がる。

濃淡電池の起電力を求める方法として、「自由エネルギー変化から求める方法」と「電気化学ポテンシャルから求める方法」がある。2 つの方法で起電力を求めて見よう。

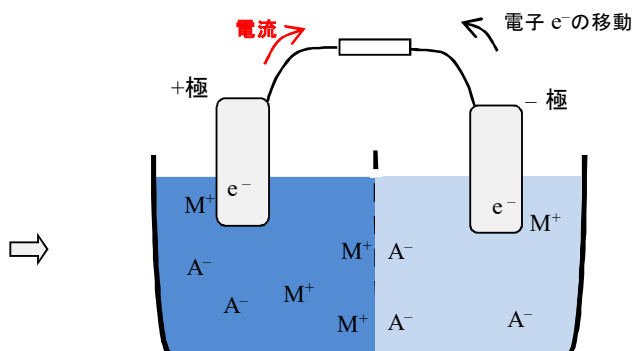
1) ギブスの自由エネルギー変化から求める方法

始めに 2 つの電極を導線でつながないで、電子が右の電極に蓄積された状態への変化を下の図で表す。



次に、この状態から2つの電極を導線で結び、抵抗を取り付けると、電極間の電位差が起電力 ε となり(自由エネルギーが高い状態から低い状態に自発的に遷移するため)、電子は過剰になった右の電極(負極)⁴⁴から、左の電極に移動し、電流が流れる(流れる電流を制御するために、抵抗を取り付ける⁴⁵)。電流が流れると抵抗ではエネルギーを消費し、ジュール熱が発生する。

電子が左の電極に移動すると、左の電極において、電子が過剰になり、反応「 $M^+ + e^- \rightarrow M$ 」が起こり、左の溶液中の陽イオン M^+ と電子が結合し、陽イオン濃度 M^+ が減少する。陽イオン濃度が減少すると化学平衡状態を実現するために、左の溶液中では、反応「 $MA \rightarrow M^+ + A^-$ 」が進み、 A^- イオンの濃度が上昇する。左の電極に電子が流れ込むので、左の電極は+極(正極)となる。



電池で発生する化学反応の反応進行度 $\Delta\xi$ とすると、微少電荷 $\Delta q = |e| N_{AV} \Delta\xi$ が正極から負極に流れ、電流が発生する。この時、抵抗の内部では微少仕事 ΔW が行われ電気エネルギーが消費される。微少仕事 ΔW (= 反応によるギブスの自由エネルギー変化 ΔG)は移動した微少電荷 Δq と起電力 ε を用いて下の式で表される。

$$\Delta W = \Delta G = \varepsilon \Delta q \quad (8-4-3)$$

左の溶液中の陽イオン M^+ と陰イオン A^- の化学ポテンシャルを $\mu_{M^+}^{(L)}, \mu_{A^-}^{(L)}$ 、濃度の薄い右の溶液中の陽イオン M^+ と陰イオン A^- の化学ポテンシャルを $\mu_{M^+}^{(R)}, \mu_{A^-}^{(R)}$ 、電極 M の化学ポテンシャルを μ_M とすると、右の溶液から左の溶液に電子が移動し、右の溶液中ではイオン濃度が減少し(右の電極で電子が減少することにより、溶液中の陽イオン M^+ が過剰になるので、反応「 $M^+ + A^- \rightarrow MA$ 」によってイオン濃度が減少する)、逆に、左の溶液中ではイオン濃度が増加する。右の電極では物質 M がイオン化するので、電荷の移動によるギブスの自由エネルギー変化 ΔG は温度と圧力が一定の下では、下の式で表される。

$$\Delta G = (\mu_{M^+}^{(L)} + \mu_{A^-}^{(L)}) \Delta\xi - (\mu_{M^+}^{(R)} + \mu_{A^-}^{(R)}) \Delta\xi \quad (8-4-4)$$

従って、物質1 mol (アボガドロ数個)に対する電子の全電荷量 = **ファラデー定数** $F = |e| N_{AV} = 96485 \text{ C/mol} \approx 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ を用と、起電力 ε は下の式で表される。

⁴⁴ 電池で、電流が流れ込み、負極(-極)となる電極をアノード(Anode)と呼び、逆に、電流が流れ出し、正極(+極)となる電極をカソード(Cathode)と呼ぶ。一方、電気分解や真空管では、負極(-極)となる電極をカソードと、正極(+極)となる電極をアノードと呼ぶ。

⁴⁵ 抵抗を含まない導線をつなぐと電磁気学の知識より、導線をつながれた部分は同じ電位となるため、導線内の電荷は急速に移動し、電荷分布は一樣となり、同じ電位になる。このとき、巨大な電流が一瞬、流れるが、すぐに平衡状態になり、その後、電流は流れなくなる。このため、電流を制御し、定常的に電流が流れたためには、ある程度の大きさを持った抵抗をつなぐことで、電流を小さくして、電池が定常的に作動させる必要がある。別な見方をすると、電流 I が多く流れると、実質的な起電力 V を減らす向きに電池の化学反応が進む。この効果を考慮したのが「電池の内部抵抗 r 」である。式で表すと、「 $V = \varepsilon - rI$ 」と表される。ここで、電池の理想的な起電力を ε とした。

$$\varepsilon = \frac{\Delta G}{\Delta q} = \frac{\Delta G}{F \Delta \xi} = \frac{(\mu_{M^+}^{(L)} + \mu_{A^-}^{(L)}) - (\mu_{M^+}^{(R)} + \mu_{A^-}^{(R)})}{F} \quad (8-4-5)$$

上の式の化学ポテンシャルについて、活量 a_i を用いると(例えば, $\mu_{M^+}^{(L(R))} = \mu_{M^+}^0 + R T \ln a_{M^+}^{(L(R))}$), 次の式で表される。起電力 ε は、一般には、温度 T が上昇すると増大する。

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M^+}^{(L)} a_{A^-}^{(L)}}{a_{M^+}^{(R)} a_{A^-}^{(R)}} \quad (8-4-6)$$

2) 電気化学ポテンシャルから求める方法

溶液中に M 種類のイオンがあり、その中で i 番目のイオンの電荷の価数を z_i (正負を含む), i 番目のイオンの総数を N_i , i 番目のイオンの種類の中で j 番目のイオンの位置 $\vec{r}_{i,j}$ ($j = 1, 2, \dots, N_i$) として、その位置での電位を $\varphi(\vec{r}_{i,j})$ と表すと、溶液中の全てのイオンによる電気力の位置エネルギー U は下の式で表される。

$$U = \sum_{i=1}^M z_i |e| \sum_{j=1}^{N_i} \varphi(\vec{r}_{i,j}) \quad (8-4-7)$$

溶液内ではイオンの位置によらず電位 φ_i が一定となっていると仮定すると、(電気エネルギーに関する)ギブスの自由エネルギー変化 ΔG は、 i 番目のイオンの粒子数変化 ΔN_i ($= N_{AV} \Delta n_i$, ここで、 Δn_i は物質変化で反応進行度 $\Delta \xi$ に等しい) とファラデー定数 F を用いて、温度と圧力が一定の下では下の式で表される。

$$\Delta G = \Delta U = \sum_{i=1}^M z_i |e| \Delta N_i \varphi_i = \sum_{i=1}^M z_i |e| \varphi_i N_{AV} \Delta n_i = \sum_{i=1}^M z_i F \varphi_i \Delta n_i \quad (8-4-8)$$

従って、溶液内の i 番目のイオンの有効化学ポテンシャル $\tilde{\mu}_i = \partial G / \partial n_i$ は、下の式で表されるように、元の化学反応の化学ポテンシャル μ_i と電気エネルギーに関係する項 $z_i F \varphi_i$ を加えたものとなる。この有効化学ポテンシャル $\tilde{\mu}_i$ ($i = 1, 2, \dots, M$) を電気化学ポテンシャルと呼ぶ。

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi_i \quad (8-4-9)$$

濃淡電池において、左の電極と右の電極近傍での陽イオン M^+ の電位を $\varphi_{M^+}^{(L)}$ と $\varphi_{M^+}^{(R)}$ と表す。また、左と右の溶液中の電位を $\varphi_{sol}^{(L)}$ と $\varphi_{sol}^{(R)}$ と一定となっているとする。左右の溶液で、陰イオン A^- は半透膜を自由に通過できるので、左右の溶液で陰イオン A^- の電気化学ポテンシャルは一致する(ここで、陰イオン A^- の価数 $z_{A^-} = -1$ である)ので、下の関係式が成り立つ。

$$\mu_{A^-}^{(L)} - F \varphi_{sol}^{(L)} = \mu_{A^-}^{(R)} - F \varphi_{sol}^{(R)} \quad (8-4-10)$$

さらに、2つの電極での化学ポテンシャルを $\mu_{M^+}^{(電極)}$ として、左(右)の電極と左(右)の溶液内の陽イオン M^+ の電気化学ポテンシャル(陽イオン M^+ の価数 $z_{M^+} = +1$ となる)も一致するので下の関係式が成り立つ。

$$\mu_{M^+}^{(電極)} + F \varphi_{M^+}^{(L)} = \mu_{M^+}^{(L)} + F \varphi_{sol}^{(L)}, \quad \mu_{M^+}^{(R)} + F \varphi_{sol}^{(R)} = \mu_{M^+}^{(電極)} + F \varphi_{M^+}^{(R)} \quad (8-4-11)$$

上の2つの式から、左右の電極間の電位差 ε は次の式で表される。

$$\mathcal{E} = \varphi_{M^+}^{(L)} - \varphi_{M^+}^{(R)} = (\mu_{M^+}^{(L)} + F\varphi_{sol}^{(L)} - \mu_{M^+}^{(R)} - F\varphi_{sol}^{(R)})/F = \frac{\mu_{M^+}^{(L)} + \mu_{A^-}^{(L)} - \mu_{M^+}^{(R)} - \mu_{A^-}^{(R)}}{F} \quad (8-4-12)$$

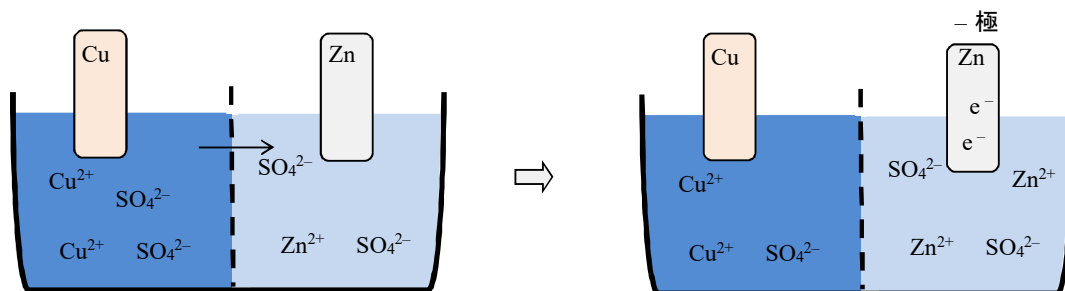
上の式は、(8-4-5)式と一致し、2つの方法で求めた結果は等しいことを示すことができた。また、活量を用いて表すと、(8-4-6)式で表すことができる。

・ダニエル(Daniel)電池

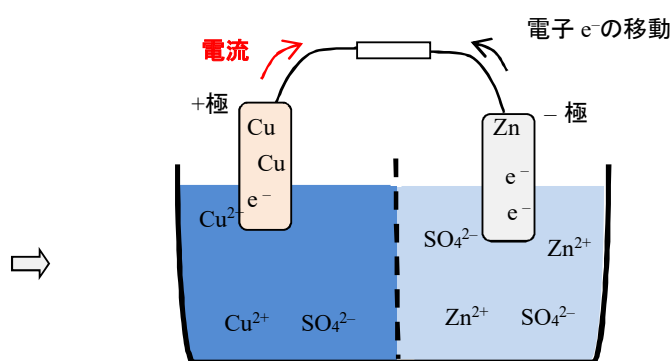
ダニエル電池は、下の図のように構成されている。中央の2つの線「 \parallel 」は半透膜を表し、硫酸イオン SO_4^{2-} は通過できるが、銅イオン Cu^{2+} や亜鉛イオン Zn^{2+} は通過できない。



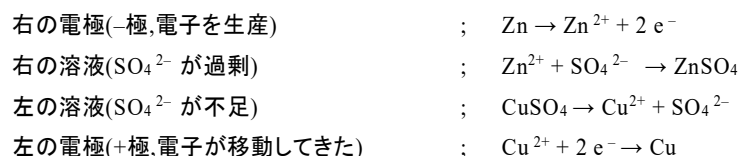
左の電極では銅(Cu)が溶液に溶けるイオン化反応「 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ 」が、左の溶液中では電離反応「 $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ 」が、半透膜をはさんだ右の溶液中では電離反応「 $\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ 」が、右の電極ではイオン化反応「 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ 」が起こっている。また、左の溶液の濃度が高いので、イオン半径の小さい硫酸イオン SO_4^{2-} は左の溶液から右の溶液内に移動する。それにともない、右の溶液中は硫酸イオン SO_4^{2-} が過剰になり、化学平衡になるために、右の電極でイオン化反応「 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ 」によって、亜鉛イオン Zn^{2+} を作成し、そのため、右の電極では電子が過剰となる。



次に、2つの電極を導線で結び、抵抗をはさむと、電子が過剰になった右の電極(負極)電子が左の電極に移動し、電流が発生する。このとき、抵抗で電力が消費される。左の電極では移動してきた電子と銅イオンが結合し、反応「 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ 」が起こり、左の溶液中で銅イオン Cu^{2+} が不足するので電離反応「 $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ 」が進む。



ダニエル電池における反応をまとめる。



電極における反応のみを取り出すと、反応「 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ 」と電子をやりとりしたイオン化反応である。

次に、濃淡電池で成立した(8-4-10)式と対応する式を導入しよう。左と右の溶液中の電位を $\varphi_{\text{sol}}^{(\text{L})}$ と $\varphi_{\text{sol}}^{(\text{R})}$ と一定となっていると、左右の溶液で、硫酸イオン SO_4^{2-} は半透膜を自由に通過できるので、左右の溶液で硫酸イオン SO_4^{2-} の電気化学ポテンシャルは一致するので(価数 $z_{\text{SO}_4^{2-}} = -2$)、下の関係式が成り立つ。

$$\mu_{\text{SO}_4^{2-}}^{(\text{L})} - 2F\varphi_{\text{sol}}^{(\text{L})} = \mu_{\text{SO}_4^{2-}}^{(\text{R})} - 2F\varphi_{\text{sol}}^{(\text{R})} \quad (8-4-14)$$

さらに、(8-4-11)式に対応した左右の電極で成立する電気化学ポテンシャルの等式は下の式で表される。

$$\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{(\text{電極})} + 2F\varphi_{\text{Cu}^{2+}}^{(\text{L})} = \mu_{\text{Cu}^{2+}}^{(\text{L})} + 2F\varphi_{\text{sol}}^{(\text{L})}, \quad \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{(\text{R})} + 2F\varphi_{\text{sol}}^{(\text{R})} = \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{(\text{電極})} + 2F\varphi_{\text{Zn}^{2+}}^{(\text{R})} \quad (8-4-15)$$

(8-4-12)式と同様に、上の2つの式から、左右の電極間の電位差 \mathcal{E} (=正極の電位-負極の電位)は次の式で表される。

$$\mathcal{E} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}}^{(\text{電極})} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}}^{(\text{電極})} = \frac{\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{(\text{L})} + \mu_{\text{SO}_4^{2-}}^{(\text{L})} - \mu_{\text{Zn}^{2+}}^{(\text{R})} - \mu_{\text{SO}_4^{2-}}^{(\text{R})}}{2F} \quad (8-4-16)$$

さらに、活量 a_i を用いると(例えば、 $\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{(\text{L})} = \mu_{\text{Cu}^{2+}}^0 + RT \ln a_{\text{Cu}^{2+}}^{(\text{L})}$)、下のネルンスト⁴⁶の式が導出される。

$$2F\mathcal{E} = \mu_{\text{Cu}^{2+}}^0 - \mu_{\text{Zn}^{2+}}^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}^{(\text{L})} \cdot \text{左の溶液での硫酸イオン濃度}}{a_{\text{Zn}^{2+}}^{(\text{R})} \cdot \text{右の溶液での硫酸イオン濃度}} \quad (8-4-17)$$

・ネルンストの式

化学電池における化学反応として、負極での反応「 $\text{A} \rightarrow \text{A}^{Z+} + z\text{e}^-$ 」、正極での反応「 $\text{B}^{Z+} + z\text{e}^- \rightarrow \text{B}$ 」で電子の放出・授受を行う。2つの反応をまとめると「 $\text{A} + \text{B}^{Z+} \rightarrow \text{A}^{Z+} + \text{B}$ 」である。起電力 \mathcal{E} は次の式で与えられる。この関係式を**ネルンストの式**と呼ぶ。

$$\begin{aligned} -zF\mathcal{E} &= \text{生成物の化学ポテンシャル} - \text{反応物の化学ポテンシャル} \\ &= \mu_{\text{A}^{Z+}} - \mu_{\text{B}^{Z+}} = \mu_{\text{A}^{Z+}}^0 - \mu_{\text{B}^{Z+}}^0 + RT \ln \frac{a_{\text{A}^{Z+}}}{a_{\text{B}^{Z+}}} \end{aligned} \quad (8-4-18)$$

温度、圧力が一定の下で、化学反応が平衡状態にあるときは、反応進行度当たりのギブスの自由エネルギーの変化 $\Delta_r G = 0$ が成立する。化学反応がイオンを含む電気化学反応である場合は、化学ポテンシャルは電気化学ポテンシャル $\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi_i$ が用いられる。

化学反応を一般化すると、化学平衡となる場合は、(8-2-12)式と同様に下の式が成立する。

$$\Delta_r G \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_i v_i \tilde{\mu}_i = 0 \quad (8-4-19)$$

上の化学平衡の条件式をこの電気化学反応に適用しよう。

$$\sum_i v_i \tilde{\mu}_i = \tilde{\mu}_{\text{A}^{Z+}} + \tilde{\mu}_{\text{B}} - \tilde{\mu}_{\text{A}} - \tilde{\mu}_{\text{B}^{Z+}} = \mu_{\text{A}^{Z+}} + zF\varphi_{\text{A}^{Z+}} + \mu_{\text{B}} + zF\varphi_{\text{B}} - \mu_{\text{A}} - zF\varphi_{\text{A}} - \mu_{\text{B}^{Z+}} - zF\varphi_{\text{B}^{Z+}} = 0$$

⁴⁶ ネルンスト(Walther H. Nernst)19世紀末から20世紀初頭のドイツの物理化学者。熱力学第3法則を提案し、電気化学の分野に貢献した。なお、ここでは「熱力学第3法則」は扱わない。

溶液内では、電位が一定となっていると仮定する($\varphi_{A^{Z+}} = \varphi_{B^{Z+}}$)ので、2つの電極板の間の電位差(起電力) $\mathcal{E} = \varphi_B - \varphi_A$ は下の式で求めることができる).

$$\begin{aligned} -zF\mathcal{E} &= -zF(\varphi_B - \varphi_A) = \mu_{A^{Z+}} + \mu_B - \mu_A - \mu_{B^{Z+}} = \mu_{A^{Z+}}^0 + \mu_B^0 - \mu_A^0 - \mu_{B^{Z+}}^0 + RT \ln \frac{a_{A^{Z+}} a_B}{a_A a_{B^{Z+}}} \\ &= -zF\mathcal{E}^0 + RT \ln \frac{a_{A^{Z+}}}{a_{B^{Z+}}} \end{aligned} \quad (8-4-20)$$

ここで、標準起電力 $\mathcal{E}^0 = -(\mu_{A^{Z+}}^0 + \mu_B^0 - \mu_A^0 - \mu_{B^{Z+}}^0)/(zF) = -\sum_i \nu_i \mu_i^0/(zF) = -(\text{反応度当たりの標準自由エネルギー変化})/(zF) = -\Delta_r G^0/(zF)$ とした、また、物質 A, B はイオンでなく金属なので、2つの活量 $a_A = a_B = 1$ とした。

H