

化学反応の熱力学

平成 21 年 5 月 25 日 清水明

1 化学反応式

化学反応式



を、

$$0 \rightleftharpoons -2H_2 - O_2 + 2H_2O \quad (2)$$

と記すことにする。これを一般化して、化学種 (chemical species) A_1, \dots, A_m の間の化学反応式

$$0 \rightleftharpoons \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_m A_m \quad (3)$$

を考える。ここでは、式 (2) と同様に、反応物の ν_i は負に、生成物の ν_i は正にとる と約束しよう。ただしこれは便宜的なもので、逆さにしても構わない¹逆さにした場合の表式は、単純に、以下の式の ν_i を一斉に $-\nu_i$ に代えたものである。そもそも化学反応は、後述する化学平衡の条件式 (13) が満たされるようになる向きに進行するので、初期状態においてどの物質が過剰だったかで化学反応の向きも、どちらが生成物かも変わるので、もとよりどちらでも構わないわけだ。

さて、化学種 A_i の物質量を N_i とし、エネルギーの自然な変数は、 S, V, N_1, \dots, N_m だとしよう。外部との物質の出入りを許せば N_1, \dots, N_m は独立に変化できるが、ここでは、物質の出入ができないような容器に閉じこめた場合 を考える。これは、次のような束縛条件を意味する：

$$\frac{\Delta N_1}{\nu_1} = \frac{\Delta N_2}{\nu_2} = \dots = \frac{\Delta N_m}{\nu_m} \quad (4)$$

この比を反応進行度と呼び、 ξ と記すことにする。 ξ は、物質量さえ定義できていれば定義できるので、たとえ非平衡状態でも定義できている量である。

慣習に従い、物質を閉じこめただけでまだ化学反応が起こっていないときの N_i の値 N_i^0 を初期値に選び、 ΔN_i をそこからの増分と定義すると、化学反応を起こす前は $\xi = 0$ ということになる。化学反応が進行するのに伴って、 ξ は増加し、 N_i は

$$N_i = N_i^0 + \nu_i \xi \quad (5)$$

のように変化する (反応物の量が減少し、生成物の量は増加する)。「物質を閉じこめた」という束縛条件を示量変数で表現するときに、化学反応が起こらない系ならば単に $\Delta N_i = 0$ と表現できるが、化学反応が起こる系では、式 (4) または式 (5) のように表現できるわけだ。

なお、初期値 N_i^0 の値は全く任意であり、 ν_i の値 (の比) とは無関係 に選べる。 N_i^0 の値が異なれば、 ξ の値が同じでも N_i の値が異なるので、化学反応が止む (後述の条件式 (13) が満たされる) ときの ξ の値 (ξ の平衡値) も異なってくる。

補足：物質量の代わりに質量などを用いた場合

式 (2) の例でもわかるように、素朴な等式

$$\text{(誤)} \quad \sum_{i=1}^m \nu_i \Delta N_i = 0 \quad \text{あるいは} \quad \sum_{i=1}^m \Delta N_i = 0 \quad (6)$$

は一般には成り立たない。これが成り立たない理由は、物質量の定義が、(SI 単位系では質量に言及してはいるものの本質的には) 化学種の個数を (アボガドロ定数を単位に) 数えたものになってしまっているからだ。物質の量を、化学反応の前後で総量が保存される物理量で数えるようにすれば、このような不便は生じない。

¹化学では逆さにとることも多いらしいが、そうすると式にやたらとマイナス符号が付いてしまい、筆者には違和感がある。そこで、この習慣だけは尊重しないことにした。

たとえば、相対論的な（質量の一部が反応エネルギーに変わり総質量が変わる）効果が無視できるケースでは、質量を用いると便利である。すなわち、化学種 i の質量を M_i とすると、

$$\sum_{i=1}^m \Delta M_i = 0 \quad (7)$$

という単純明快な式が成り立つ。

さらに、核反応や素粒子反応のように相対論的な（総質量が変わる）効果が無視できないケースであれば、本文の p.28 補足で述べたように、バリオン数のような、より基本的で頑健な保存量で物質の量を数えればよい。しかも、化学ポテンシャル μ_i も、 U や G をそういう保存量で微分したものと再定義すれば、化学平衡の条件式 (13) も

$$\sum_{i=1}^m \mu_i = 0 \quad (8)$$

ときわめて簡単になる。将来的にはそのような数え方が標準になるべきだと筆者は考える。そうすれば、本文の 5.5 節に述べたような、物質量の曖昧な定義に基づく誤解もなくなるであろう。たとえば、光子は総光子数は定義できるが、質量もバリオン数もレプトン数も電荷も持たないから、エントロピーの自然な変数に入れるべき変数 N は持たず、その結果、 N に共役な示強変数 μ も持たないのである。

2 等温・等圧環境における化学反応

化学反応を、物質の出入りがない、等温・等圧環境で起こす場合を考えよう。つまり系を、断物だが透熱で可動な壁を持つ容器を介して、熱浴・圧力溜と接触させる。この状況では、いわゆる TPN 表示の基本関係式

$$G = G(T, P, N_1, \dots, N_m) \quad (9)$$

を用いて解析するのが便利である。

まず、化学反応が起こらないような状況を考えよう。それは例えば、下の電池の例であれば図 1(a) のようにスイッチをオフしておけばよい。あるいは、効果的な触媒があるような化学反応で、触媒を加えない限りは反応が（とてもゆっくりで）起こらないと見なせる、という状況などでもよい。その条件下で実現される平衡状態は、 N_i が N_i^0 という（既知の）値に固定されたときの平衡状態である。つまり、与えられた条件だけで、 T, P, N_1, \dots, N_m の値は全て決まってしまう。従って、この状態の G の値 G_{before} は、

$$G_{\text{before}} = G(T, P, N_1^0, \dots, N_m^0). \quad (10)$$

次に、化学反応を起こす。それにはたとえば、下の電池の例であれば図 1(b) のようにスイッチを入れればよい。あるいは、効果的な触媒があるような化学反応では、触媒を加えればよい。化学反応が進行している間は、非平衡状態になるので、一般には G は定義できない。

そのまま十分長い時間放置すると、やがて化学反応が止み、最初とは別の平衡状態になる。それは、式 (5) の束縛のもとで、

$$\begin{aligned} \hat{G} &\equiv G(T, P, N_1, \dots, N_m) \\ &= G(T, P, N_1^0 + \nu_1 \xi, \dots, N_m^0 + \nu_m \xi). \end{aligned} \quad (11)$$

を最小にするような状態である。ただし、この系は単純系だが、それを単純系 1 個からなる複合系とみなし（それはいっこうに構わない）、定理 13.3 を適用した。この \hat{G} の表式で、自由に値が変われるのは ξ だけだから、このときの平衡状態の G の値 G_{after} は、

$$\begin{aligned} G_{\text{after}} &= \min_{\xi} \hat{G} \\ &= \min_{\xi} G(T, P, N_1^0 + \nu_1 \xi, \dots, N_m^0 + \nu_m \xi) \end{aligned} \quad (12)$$

である。この最小値を与える ξ の値 ξ_* （つまり ξ の平衡値）は、右辺の $G(T, P, N_1^0 + \nu_1 \xi, \dots, N_m^0 + \nu_m \xi)$ の ξ に関する偏微分係数をゼロとおいて得られる式

$$\sum_{i=1}^m \nu_i \mu_i = 0 \quad (13)$$

を、 $(\mu_i$ が ξ の関数であるから) ξ について解けば求まる。この式は、(自由に反応が起こるとき) 化学平衡の条件式として、広く知られている。この式の解として求めた ξ_* を式 (11) に代入した値が G_{after} である：

$$G_{\text{after}} = G(T, P, N_1^0 + \nu_1 \xi_*, \dots, N_m^0 + \nu_m \xi_*). \quad (14)$$

これは、 G_{before} より小さい値になっている：

$$G_{\text{after}} < G_{\text{before}}. \quad (15)$$

なぜなら、式 (11) の値を考えると、 ξ の値が $\xi = 0$ に固定されたときの値が G_{before} であり、 ξ が自由に变化できるとき、最小値が G_{after} だからだ。したがって、化学反応は(途中はともかく最初と最後の G の値を比べると) G の値が減少する方向に進むのだ。

ξ が平衡値 ξ_* に達する前に化学反応を途中で人為的に止めることを考えると、上の計算の意味が明確になる。たとえば下の電池の例であれば、図 1(b) の状態でスイッチを切れば化学反応が止まる。しばらく待てば、その ξ の値における平衡状態に達する。その ξ の値を $G(T, P, N_1^0 + \nu_1 \xi, \dots, N_m^0 + \nu_m \xi)$ に代入すれば、そのときの G の値が求まる。だから、上で行った $\min_{\xi} \hat{G}$ を計算する作業は、様々な平衡状態の中から、与えられた条件下で \hat{G} が最小になるものを見つけ出す作業になっているのである。

補足：定温定圧でない場合

この節では定温定圧条件のもとでの化学反応について述べたが、別の条件のときは、その条件に適した基本関係式を用いて解析すればよい。たとえば、体積一定の容器に閉じこめて定温定積条件下で化学反応を起こす場合は、ヘルムホルツの自由エネルギー F を用いて解析するのが便利である。また、外部とは熱も仕事もいっさいやりとりできない体積一定の容器に閉じこめて定エネルギー定積条件下で化学反応を起こす場合は、エントロピー S を用いて解析するのが便利である。これらの場合も、化学平衡の条件式は式 (13) になるが、この式を満たす ξ の平衡値を求めるときの、固定される変数が異なる。定温定圧条件下では T, P を固定して ξ の平衡値を探したが、たとえば定温定積条件下では、 T, V を固定して ξ の平衡値を探すことになる。その結果、 ξ や P の平衡値は、一般には別の値になる。

3 ♠ 親和力

$G(T, P, N_1, \dots, N_m)$ は、下に凸な関数 $U(S, V, N_1, \dots, N_m)$ を S, V についてルジャンドル変換したものだから、 T, P については上に凸で、 N_1, \dots, N_m については下に凸である。今考えているような T, P の値が固定されている状況では、値が変わりうる変数は N_1, \dots, N_m だけだから、 G は、 N_1, \dots, N_m で張られる空間で定義された、下に凸な関数と考えて良い。

その N_1, \dots, N_m で張られる空間内で、 ξ を 0 から ξ_* まで増加させると、 $(N_1^0 + \nu_1 \xi, \dots, N_m^0 + \nu_m \xi)$ という点は、2つの点 N_1^0, \dots, N_m^0 と $(N_1^0 + \nu_1 \xi_*, \dots, N_m^0 + \nu_m \xi_*)$ とを結ぶ直線上を、 ξ に比例した距離だけ移動してゆく²。従って、 G は、変数 ξ についても下に凸な関数である。ゆえに、 G を ξ で偏微分した微係数は、 ξ を増すにつれて単調増加する。この微係数を計算すると $\sum_{i=1}^m \nu_i \mu_i$ になるが、これにマイナス符号を付けた

$$A = - \sum_{i=1}^m \nu_i \mu_i \quad (16)$$

を親和力 (affinity) と呼ぶ。つまり、1 次微分の形に書くと、

$$dT = 0, \quad dP = 0, \quad dN_i = \nu_i d\xi \quad (17)$$

のとき

$$dG = -Ad\xi \quad (18)$$

ということである。上述のことから、 ξ を増すにつれて、 A は単調減少する。そして、 ξ が(自由に变化できるとき) 平衡値 ξ_* に達すると、化学平衡の条件式 (13) より $A = 0$ になる。従って、反応前の $\xi = 0$ の平衡状態では $A > 0$ だったとわかる。ゆえに、式 (18) より、 ξ を増すにつれて G も単調減少することがわかる。そして、 ξ が ξ_* に達すると、 G は最小値 G_{after} に達する。

²移動するときの方向ベクトルが、ちょうど (ν_1, \dots, ν_m) になっている。

誤解のないように注意しておく、平衡熱力学の範囲では、 G も A も平衡状態についてのみ定義されているから、たとえば式 (18) は、 ξ が僅かに異なる 2 つの平衡状態を比較したものである。それに対して、実験で $\xi = 0$ から出発して $\xi = \xi_*$ になるまで一気に反応を進めた場合には、 $0 < \xi < \xi_*$ においては系は非平衡状態にある。その場合には、上記の計算結果と実験との比較は、反応前 ($\xi = 0$) と反応終了後 ($\xi = \xi_*$) の平衡状態についてだけ行うことになる。 G も A も状態量であるから、その値は、平衡状態に達するまでの経路に依らない。従って、 ξ が少しずつ異なる平衡状態たちを比較してゆくという、実際の実験とは異なる経路をたどる計算を行っても、反応前と反応終了後の平衡状態については、実験と一致するのである。

もしも、この計算の経路に近い状態変化を実験でたどりたければ、こまめに反応をストップさせればよい。(下の電池の例ではこまめにスイッチをオフすればよい。) すなわち、

$$0 < \xi_1 < \xi_2 < \dots < \xi_* \quad (19)$$

なる ξ_1, ξ_2, \dots のそれぞれにおいて、一旦は反応をストップさせて平衡状態になるまで待つ、という実験を行えばよい。そうすれば、それぞれの平衡状態において、 G も A もよく定義されており、その値は上記の計算で $\xi = \xi_1, \xi_2, \dots$ とおいたものと一致する。そして、 $\xi = \xi_k$ のときの G, A の値を G_k, A_k としたとき、

$$G_{\text{before}} = G_0 > G_1 > G_2 > \dots > G_* = G_{\text{after}}, \quad (20)$$

$$A_0 > A_1 > A_2 > \dots > A_* = 0 \quad (21)$$

が上記の計算から言える。つまり、ときどき反応を止めてはそこでの親和力を見るという実験を行うと、反応が進むにつれて親和力が減少してゆき、遂にゼロになったところで反応が止む。言い換えると、親和力 A は、それが大きい方から小さい方に向かって反応が進むという、反応の方向性を与える量だと解釈できる。そして、 A が大きいほど、 $\xi_* = 0$ に達して反応が止むまでの ξ の変化が大きい、つまり、反応がより大量に進行する。従って、親和力 A は、反応がどの程度大量に起こるかのある種の尺度を与えているとも解釈できる。

なお、 G や A を非平衡状態にまで拡張して定義して、非平衡熱力学を構築しようという試みもなされているが、それでうまくいくケースもあれば、そうでないケースもある。つまり、平衡熱力学ほどの強い普遍性を持つ理論にはなっていない。

4 電池

応用例として、電池を考えよう。電池は、内部で起こる化学反応により起電力が発生し外部回路に電流を流す、という仕事をする系である。ここでは、 G の使い方を例示するのが目的なので、次のような電池を考える：

- 外部との物質のやりとりは無い³。つまり、(式 (2) を利用することが多い) 燃料電池のように常に外部から燃料を供給するのではなく、あらかじめ電池内に入れておいた物質だけを利用する。
- 電池の容器は、乾電池のように密閉されたものではなく、可動壁を介して実験室の空気と接触しており、(平衡状態においては) 温度 T も圧力 P も、空気のそれらと等しい値に保たれる。

この電池を、図 1 のように抵抗 (モーターでも電球でもいい) R に繋ぐ。最初、図 1(a) のように、スイッチをオフしておいたとすると、電流は流れず、電池も抵抗も (その複合系も) 平衡状態に達している。このときの電池の G の値を G_a とする。次に、図 1(b) のようにスイッチを入れると、電流が流れ、電池も抵抗も非平衡状態になる。そのまま十分長い時間放置すると、図 1(c) のように、電池の化学反応が止み、電流が流れなくなり、電池も抵抗も (その複合系も) 再び平衡状態になる。抵抗は (a) と同じ平衡状態に戻るが、電池は (a) とは別の平衡状態になる。このときの電池の G の値を G_c とする。

式 (15) より、 $G_c < G_a$ である。そして、この過程で電池が回路に供給した電気的仕事の総量 W_{el} は、定理 13.6 より

$$W_{el} \leq G_a - G_c \quad (22)$$

となる。 G_a, G_c の値は、2 節のように計算すれば求まる。

なお、この過程は、熱を仕事に変換しているわけでもないし、サイクル過程でもないから、この電池の効率は、熱機関の最大効率とは無関係である。燃料電池ならサイクル過程だが、それも熱を仕事に変換しているわけではないから、やはり熱機関の最大効率とは無関係である。

³ ♣ そうは言っても、電池の電極と回路の電線の間を、電子は出入りする。しかし、これらの電子は単なる電流の運び手であって仕事源ではないし、出る数と入る数が同じなので、電子の出入りを考慮してもしなくても、最後の結果は同じになる。そこで、ここでは頭には考慮しない。

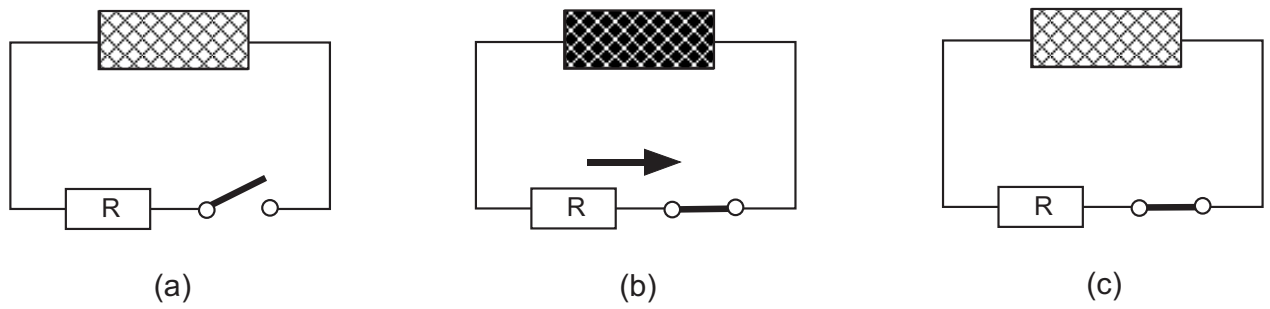


図 1: 電池に抵抗 R を繋いだ回路。(a) 最初スイッチがオフになっていて、電流は流れておらず、平衡状態に達している。(b) スwitchを入れると電流が流れ、非平衡状態になる。(c) やがて電池の化学反応が止み、電流が流れなくなって平衡状態になる。