

# 第1章 熱力学の復習

この章では、以後の章に関連する範囲に限定して、必要な熱力学の知識を簡単におさらいしておく\*。

我々の扱う巨視的な系を、着目する部分系（以下、反応系と呼ぶ）と、それを取り巻く環境とに分ける。例えば、試薬を入れた試験管と、それを浸す恒温槽を思い浮かべれば良い。通常は、後者の詳細には興味がなく、前者における変化を予測・記述することが関心事である。そこで、ギブス自由エネルギーという量を定義すると、自発的化学変化の方向というのは、反応系の自由エネルギーが極小値に向かって減少する方向に他ならないことが示される。これは、熱力学第2法則（エントロピー増大の法則）から導かれる<sup>†</sup>。注目すべきは、エントロピー増大則は環境を含む全体系の変化を記述するものであって、我々にとってその詳細は関心外にある環境の情報を含んでいるのに対し、自由エネルギーは反応系の変化を抽出して記述するものであり、環境の変化は表には現れないが、その影響は実効的に取り込まれていることである。

つぎに、自由エネルギー変化の符号が決めるのは、反応の自発的方向のみであって、反応の速さについては直接の情報を与えないことに注意を促す。反応の速度を支配するのは、反応の始状態と終状態の自由エネルギー差ではなく、両者の中間にあるエネルギー障壁の高さであるという考え方を導入する。このエネルギー障壁上の状態にある分子を直接観測するのは必ずしも容易ではなく、平衡状態ほどには良く定義されたもの

---

\*巻末の補遺 6.1 には、化学熱力学の要約を付録したが、まずはこの章だけで十分である。

<sup>†</sup>ここで示す導出は、少々大雑把な部分も含んでいるが、自由エネルギーとはどういうもので、どう役に立つのかという問いに対し、直感的理解を得るのに簡便である。

ではない。しかしながら、反応の活性化障壁とそのエネルギーは、現代の化学反応論における中心的な概念である。これは、ポテンシャルエネルギー曲面上の反応動力学という微視的描像へ発展する。

## 1.1 熱力学の第1法則と第2法則

最初に用語について整理しておく。

「開放系 (Open System)」とは、その周囲との間でエネルギー（あるいは熱）と物質の両方を交換できる系をいう。

「閉鎖系 (Closed System)」とは、その周囲との間でエネルギー（あるいは熱）を交換できるが、物質は交換できない系をいう。

「孤立系 (Isolated System)」とは、その周囲との間でエネルギー（あるいは熱）も物質も交換できない系をいう。

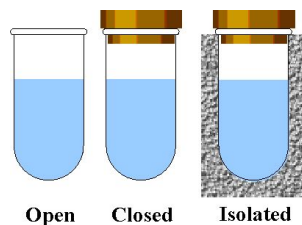


図 1.1: 開放系、閉鎖系、孤立系

熱力学の第1法則と第2法則は、次のように表現することができる。いずれも孤立系について述べたものであることに注意。

第1法則： 孤立系中の全エネルギー  $U_{\text{全系}}$  は保存する ( $\Delta U_{\text{全系}} = 0$ )<sup>‡</sup>。

第2法則： 孤立系中の全エントロピー  $S_{\text{全系}}$  は減少しない ( $\Delta S_{\text{全系}} \geq 0$ )。  
また、全エントロピーが変化しない状態 ( $\Delta S_{\text{全系}} = 0$ ) を熱平衡状態とする。

<sup>‡</sup>物理量の左側に付したデルタ ( $\Delta$ ) は変化量を表すものとする。

これらの法則には別の表現方法も存在するが、上記が最も簡潔であるうし、ここでの議論には十分である。

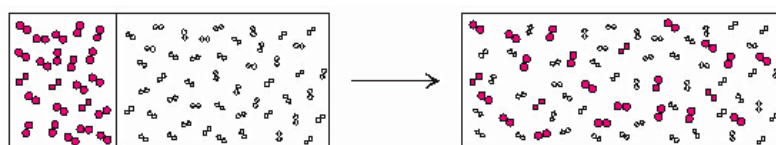


図 1.2: 二種類の理想気体の自発的混合

第2法則を示す最も典型的かつ簡明な例としては、図 1.2 に示すような気体の混合がある。仕切りで隔たれた二つの部屋の圧力が等しくされ、各々が平衡状態にあったとする。仕切りを取り除くと、気体の混合が自発的に起こる。これは、理想気体であっても、すなわち、分子間の相互作用がなく、したがって混合によるエネルギーの利得がなくても自発的に起こる。この自発的混合を引き起こすのは、エントロピーの利得、すなわち第2法則が主張するエントロピーの増大傾向である。類似の現象は日常的にも経験されるだろう。

熱力学の伝統的な導入方法では、エントロピーは熱量を絶対温度で割った量として定義され、今一つ掴み所のない量に感じられるかも知れない<sup>§</sup>。この定義は歴史的にも概念的にも重要だが、現代では統計力学的な描像の方が少なくとも定性的理解には便利であろう。すなわち、エントロピーとは系の微視的（原子分子的）構造あるいは配置の乱雑さを示す量だと考えておけば良い。上図の例では、気体の混合によって分子配置の乱雑さが増大しているのが、エントロピーの増大に他ならない。

エントロピーを乱雑さによって定量的に定義するには、統計力学を学ぶ必要がある<sup>¶</sup>。背後にあるのは、エネルギーの等しい状態は等しい確率で出現する、すなわち状態の現出確率はエネルギーのみによって決まるという「等重率」である<sup>||</sup>。しかし、ここでは上のような定性的な捉え方

<sup>§</sup>簡潔な説明を補遺 6.1.2 に記した。

<sup>¶</sup>統計力学の考え方や雰囲気に触れるには、補遺 6.2 を参照。ただし、そこではエントロピーは扱っていない。

<sup>||</sup>ある与えられた粒子数と体積の下で、という条件が付く。

で十分としておく。

## 1.2 ギブス自由エネルギー

図 1.3 のように、恒温槽に浸された試験管やビーカー中の反応を考えよう。前者を熱浴、後者を反応系と呼ぶことにする。熱浴は十分に大きく、反応の進行による温度の変化は無視できるものとする。反応系は閉鎖系であるとし、反応系と熱浴を合わせた全系は孤立系であるとする。よって、反応系と熱浴の間では熱エネルギーを交換できる。

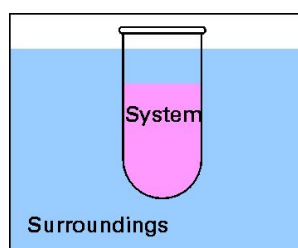


図 1.3: 熱浴に浸された反応系

圧力一定の下では、熱量の変化はエンタルピー変化に等しい\*\*。いま、熱は反応系と熱浴の間で完全に交換されると考えてよいので、

$$\Delta H_{\text{反応}} = -\Delta H_{\text{熱浴}} \quad (1.1)$$

が成り立つ。すなわち、一方が得たのと等しい量だけ他方が失う。一方、熱力学第2法則によれば、全系のエントロピーは減少しない。

$$\Delta S_{\text{全系}} = \Delta S_{\text{反応}} + \Delta S_{\text{熱浴}} \geq 0 \quad (1.2)$$

しかし、この式そのものはあまり便利ではない。これが述べているのは、全系のエントロピーが減少しないということだけであって、肝心の反応系における変化については何も分からない。 $S_{\text{反応}}$  が減少しようと増加しよ

\*\*補遺 6.1 参照。

うと、 $S_{\text{熱浴}}$  の変化で補えば第2法則は満たされ得る。だが、我々にとっては、熱浴に関する詳細は興味がなく、反応系で何が起こるかが関心事である。そこで、上の式から反応系に関する情報だけを抽出することが望ましい。

この目的のために、反応系の「ギブス自由エネルギー」という量を次のように定義する。

$$\Delta G_{\text{反応}} = \Delta H_{\text{反応}} - T\Delta S_{\text{反応}} \quad (1.3)$$

そして、熱平衡状態とはこの量が極小値にあって変化しない、すなわち  $\Delta G_{\text{反応}} = 0$  であるような状態であるとする。このように  $\Delta G_{\text{反応}}$  を定義すると、第2法則  $\Delta S_{\text{全系}} \geq 0$  が、実質的に  $\Delta G_{\text{反応}} \leq 0$  と等価であることを示すことができる。つまり、我々は反応系における熱力学量である  $\Delta G_{\text{反応}}$  だけに注目すればよく、熱浴の詳細を気にする必要がなくなることになる。

この等価性は、次のように容易に示される。ポイントは、熱浴が十分に大きくて、反応が進行しても熱平衡を保ち、 $\Delta G_{\text{熱浴}} = 0$  が成り立つと考えることにある。すなわち<sup>††</sup>、

$$\Delta H_{\text{熱浴}} = T\Delta S_{\text{熱浴}} \quad (1.4)$$

これと (1.1) を (1.3) に代入すれば、

$$\Delta G_{\text{反応}} = -T(\Delta S_{\text{熱浴}} + \Delta S_{\text{反応}}) = -T\Delta S_{\text{全系}} \quad (1.5)$$

絶対温度  $T$  は常に正なので、この式は第2法則  $\Delta S_{\text{全系}} \geq 0$  と  $\Delta G_{\text{反応}} \leq 0$  が等価であることを示している。 $\Delta G_{\text{反応}}$  は熱浴からの影響を実効的に含んでいると考えることもできる。

<sup>††</sup>ここで、熱平衡ならば  $\Delta G = 0$  という関係を天下り的に使ったので、よくよく見ると式 (1.5) 以下の説明に至る部分で論理が循環しているようにも見える。これを避けるためには、熱浴の変化は可逆過程であると考えることによって、

$$\Delta S_{\text{熱浴}} = \Delta Q_{\text{熱浴}}/T = \Delta H_{\text{熱浴}}/T$$

これより、式 (1.4) が得られるとすればよい。 $\Delta Q_{\text{熱浴}}$  は、熱浴が得た熱量である。式 (1.1) でも用いたように、二番目の等号は圧力一定の条件で成り立つ。本文では、 $dS = d'Q/T$  の関係に立ち入るのを避けるために、式 (1.4) が  $\Delta G_{\text{熱浴}} = 0$  から得られるという説明をあえて採った。詳しくは補遺 6.1 を参照。

以上より、熱浴に浸された反応系における自発的变化は、ギブス自由エネルギーによって次のように記述されることになる。

- 反応にともなう自由エネルギー変化が負の場合 ( $\Delta G_{\text{反応}} < 0$ ) に限り、その反応は自発的に起こる。
- 自由エネルギーが極小にあるとき、すなわち  $\Delta G_{\text{反応}} = 0$  のとき、反応系は熱平衡状態にある。
- したがって、熱平衡状態から外れた系は、自由エネルギーを減少させ、それが極小となる平衡状態に向かう。

以上のように、自由エネルギーが極小に向かうというのは、通常の力学系において、物体が位置エネルギーを減少させる方向に運動する（例えば落下）ことと類似の描像を示している。

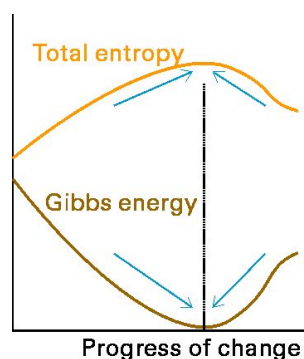


図 1.4: 自由エネルギー変化とエントロピー変化

### 1.3 標準自由エネルギーと平衡定数

それでは、ギブス自由エネルギーは具体的にどのように決定されるのだろうか？

いま、 $x$  モルの化学種  $X$  と  $y$  モルの  $Y$  が反応して、 $z$  モルの生成物  $Z$  ができるような反応を考えよう。



この反応のギブス自由エネルギー変化は、次式で与えられる<sup>††</sup>。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (1.7)$$

$$Q = \frac{(a_Z)^z}{(a_X)^x (a_Y)^y} \quad (1.8)$$

ここで、 $R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  は気体定数、 $a_{X,Y,Z}$  は  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  の活量\* (activity)、 $Q$  は反応商 (reaction quotient) と呼ばれる量である。 $\Delta G^\circ$  は、「標準」自由エネルギー変化、すなわち標準状態 (1 気圧、25 ) における自由エネルギー変化である。

すでに見たように、平衡状態においては  $\Delta G = 0$  である。平衡状態における  $Q$  は平衡定数と呼ばれ、通例にならって記号  $K$  で表すことにする。このとき式 (1.7) は、

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad \Rightarrow \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (1.9)$$

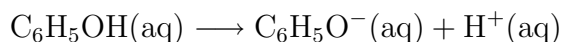
平衡定数  $K$  は、式 (1.8) と同様の表式を持つ。ただし、平衡状態における活量 (近似的には濃度や圧力) を用いて表す。これらを測定すれば、上式から標準自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ$  を決定できる。

反応系が平衡状態から外れているときは、系は平衡状態へ自発的に緩和しようとする。このとき、活量  $a_{X,Y,Z}$  は平衡状態における値とは異なるので、 $Q$  は平衡定数  $K$  とは異なる値をとる。したがって、 $\Delta G$  はもはやゼロではなく、その符号が自発的变化の方向を決定する。 $\Delta G < 0$  ならば正反応、そうでない場合は逆反応が起こる。

<sup>††</sup>補遺 6.1 には、この式を化学ポテンシャル、すなわち成分分子 1 モル当りの自由エネルギーから導く方法を示した。

\*活量とは、理想気体や理想溶液の極限では、圧力 (分圧) と濃度に対応するものである。補遺 6.1 参照。

練習問題 フェノール水溶液の酸電離、



の平衡定数は、298 K で  $K = 1.3 \times 10^{-10}$  である。

問1 標準自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ$  を計算せよ。

問2  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  と  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] = [\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  の混合溶液を用意したとする。自発的に起こるのは正反応・逆反応のどちらか？

解答 (問1)  $\Delta G^\circ = -8.314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot \ln(1.3 \cdot 10^{-10}) = 56 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、  
(問2)  $\Delta G = 56 + 8.314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot \ln(10^{-5} \cdot 10^{-5} / 0.1) = 5.1 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$   
なので、逆反応が自発的。すなわち、生成物濃度が反応物濃度の 1/10000 であっても、逆反応が起こる傾向にある。それほどに、フェノールは弱い酸であることを示している。

以上のように、ギブス自由エネルギー変化  $\Delta G$  の符号が反応の方向を決定することを見た。しかし、 $\Delta G$  が決めるのは反応の方向だけであり、速度については何の情報も与えない。反応速度は、反応の始状態と終状態の間にあるとされる自由エネルギー障壁の高さによって決まる。このことは、2.4 節で、もう少し詳しく見る<sup>†</sup>。

---

<sup>†</sup>補遺 6.9 も参照。