

短大教養としての化学熱力学の取扱い方 (その二)

井 村 洋 一

本学紀要、創刊号に全項目のうち第2、3、4章のみを抜粋掲載したので、本号において残りの第5章6章及び第1章を記載する。

第五章 化学熱力学

§1 カルノーの輪行と化学熱力学

前節において「カルノーの輪行」を行なう熱機関が、最大の吸熱量 $Q_{\text{最大}}=$ 四辺形 $v_1(B)(C)v_2$ を吸収して、外に向つて。

最大の有効な仕事、 $A_{\text{最大}}=$ 四辺形 $(A)(B)(C)(D)$ を為すことを知つた。

此の $Q_{\text{最大}}$ 及び $A_{\text{最大}}$ を〔2〕式に代入すると

$$\Delta U = Q_{\text{最大}} - A_{\text{最大}} \dots\dots\dots [13]$$

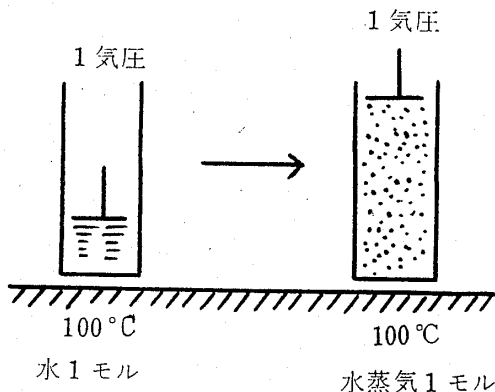
なる式を得る。此の式を我々は一般に

$$\Delta U = Q_{\text{最大}} - \Delta A_{\text{最大}} \dots\dots\dots [14]$$

という形で使用する。 $Q_{\text{最大}}$ と $A_{\text{最大}}$ に Δ を付けたのは(A)の状態と(C)の状態は RT_1 上と RT_2 上にあるというだけで、シリンダーの容積に応じてどのようにでもとり得るものであるから従つて両者は任意の2つの状態間の各量の差という意味である。また ΔU に最大と付けないのは ΔU は〔問題4-1-1〕及び〔問題4-1-2〕を参照すれば分るように

$\Delta U = Q_{\text{最大}} - A_{\text{最大}} = Q_1 - A_1 = Q_2 - A_2 = Q_3 - A_3 = \dots$ と幾組もの Q と A を取り得るわけであるが、(A)と(C)が決まれば一定(註、 RT_1 曲線と v_1, v_2 における垂線が囲む四辺形)となるからである。

さてここで次の2つの問題について $\Delta U, \Delta Q_{\text{最大}}, \Delta A_{\text{最大}}$ を考えてみよう。



〔図19〕

〔問題5-1-1〕 図19に示すような容器に水1モル

を入れて 100°C に保ちつつ水蒸気に蒸発させる場合 $\Delta U, \Delta Q_{\text{最大}}, \Delta A_{\text{最大}}$ を求めよ。ただし 100°C における水の分子蒸発熱は 9.72Kcal である。

〔解〕

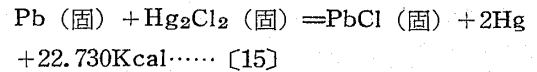
$$\Delta Q_{\text{最大}} = \text{分子蒸発熱} = 9.72\text{Kcal}$$

$$\Delta A_{\text{最大}} = pv = RT = 1.987 \times (273 + 100) = 0.74\text{Kcal}$$

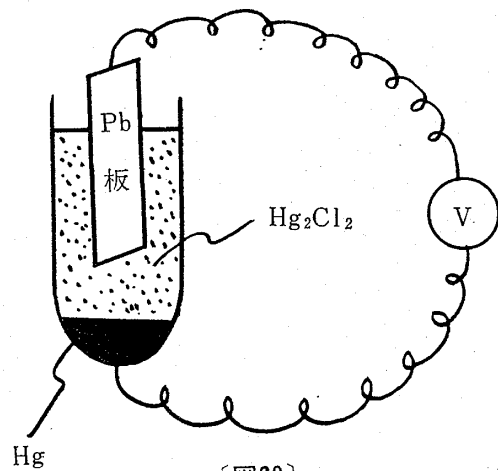
故に

$$\Delta U = 9.72 - 0.74 = 8.98\text{Kcal}$$

〔問題5-1-2〕 25°C 1気圧において固体の鉛1モルと固体の塩化第1水銀1モルとを混合すると固体の塩化鉛と水銀とを生じてこの際 22.730Kcal の発熱をする。即ち化学方程式で書くと、



然し此の反応を図20に示すような化学電池に組立てて仕事をさせると 24.720Kcal の仕事を得ることができる。



〔図20〕

但し実際には仕事をさせて測定するのではなくて第二章の§3に示した如く、動電圧だけを測定して〔6〕式の $A =$

nFE により A を計算するわけである。両者の場合の $\Delta U, \Delta Q_{\text{最大}}, \Delta A_{\text{最大}}$ を求めよ。

〔解〕 前者の場合の反応熱 22.730Kcal は外に向つて何も仕事をしていないのであるから、 $A=0$

$$\text{故に } \Delta U = Q - A = Q = -22.730\text{Kcal}$$

また後者の電池に組立てて仕事をさせた場合になす仕

事は逆に充電によつて始めの状態に戻すことが出来るのであるから、これは即ち可逆的操作のことである。

$$\text{即ち } \Delta A = 24.720 \text{ Kcal}$$

また上述の $\Delta U = -22.730 \text{ Kcal}$ と [14] 式より

$$\Delta U = -22.730 = -\Delta Q_{\text{最大}} - 24.720$$

$$\text{故に } \Delta Q_{\text{最大}} = 1.990 \text{ Kcal}$$

ところでここで注意しなければならないことは、以上2つの問題においては ΔU 、 $\Delta Q_{\text{最大}}$ 、 $\Delta A_{\text{最大}}$ を全く同じように取り扱つてきたがよく検討してみると此の両者では意味が異なつてゐるのに気が附く。

即ち [問題5—1—1] においては体積の変化そのものが $\Delta A_{\text{最大}}$ であつた。然し [15] 式の化学反応において求めた $\Delta A_{\text{最大}}$ は恒圧即ち普通大気圧の下で測定したのであるから、もともと $(\text{Pb} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2)$ の有する化学エネルギーに化学反応による体積変化が加つたうえでの $\Delta A_{\text{最大}}$ である。即ち前の問題における ΔU と後の問題における ΔU とは意味が異なるのであつて後者には容積の変化(註、消滅や出現を含む)によるエネルギー変化も合せて2つの factor が入つてゐることになる。従つて後者においては ΔU と pV の2つの factor からなる函数

$$\Delta H = \Delta U + pV \dots\dots\dots [16]$$

を使用しなければならない。我々は此の ΔH を Gibbs の熱函数または「エンタルピー」と呼ぶ。

そもそも化学反応というものは化学変化によつて異なる物質を生じるものであるから反応熱や $\Delta A_{\text{最大}}$ や $\Delta Q_{\text{最大}}$ を測定するのに pV なる factor を除こうとして恒容のもとで操作を行なうことは意味がないのであつて、どうしても Gibbs の熱函数 ΔH を使用しなければならない。そしてまた此の ΔH についても「カルノーの輪行」で証明された [14] 式と全く同じこと、即ち

$$\Delta H = \Delta Q'_{\text{最大}} - \Delta A'_{\text{最大}} \dots\dots\dots [17]$$

が成立する。即ち [17] 式と [14] 式とは全く同じ内容において成立するのである。

以上の如くわざわざ断わらなければならないのは [17] 式と [14] 式とは各々別個の立場から導き出されてきたものであるからである。然し我々は化学的な熱力学の理解を容易にするために、通常まづ物理的な熱力学の取り扱いである「カルノーの輪行」から入つてゆく方法をとるのである。

そこで [問題5—1—2] において ΔU に代つて Gibbs の熱函数 ΔH を使用してその [解] を書き直してみよう。

[解] 恒圧反応熱においては $A' = 0$

$$\Delta H = Q' - A' = Q' = -22.730 \text{ Kcal} \text{ (註、発熱)}$$

また電池に組立てて仕事をさせた場合になす仕事は可逆的操作による仕事であるから最大である。

故に、 $\Delta A = 24.720 \text{ Kcal}$

$$\text{従つて、} \Delta Q'_{\text{最大}} = \Delta H + \Delta A'_{\text{最大}} =$$

$$-22.730 + 24.720 = 1.990 \text{ Kcal}$$

即ち鉛1モルと Hg_2Cl_2 1モルは之を単に混合して 25°C に放置する場合には 22.730 Kcal の発熱をするだけであるが電池に組立てて可逆的操作による最大の仕事をさせれば 25°C の恒熱源からさらに 1.990 Kcal を吸熱して 25°C のままで 24.720 Kcal の仕事をさせることが出来る。従つてこの電池から急激にエネルギーを取り出そうとするならば 25°C の熱源からの吸熱が間に合わず電池の温度は 25°C より低下しようとするであろう。ここで概念的に最も大切なことは「恒圧反応熱とその際得られる最大の仕事とは常に等しくはない」ということである。

§ 2 恒圧遊離エネルギー

前節において $\text{Pb} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{PbCl}_2 + 2\text{Hg}$ の化学反応における熱力学的関係を述べたが、いま一つ酸素と水素から水が発生する化学反応について検討してみる。(註、イオン反応と気体反応は根本的に相異なる点があるが、この点は本節の終りの方で注意しておいた)

即ち 25°C 、1気圧における $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (液体) においては

$$\text{恒圧反応熱 } \Delta H = -68.3 \text{ Kcal}$$

$$\Delta Q'_{\text{最大}} = -11.5 \text{ Kcal}$$

$$\Delta A'_{\text{最大}} = 56.8 \text{ Kcal}$$

である。ここでもし酸素と水素の反応を [問題5—1—2] の如く電池に組立てることが出来るならば(註、実際に「クナルガス電池」として動電圧を測定し、直接これから $\Delta A'_{\text{最大}}$ を計算する方法もある) 此の場合は電気エネルギーとして 56.8 Kcal に相当する最大の仕事を得られ、それにつれて 11.5 Kcal の熱が 25°C の恒熱源に消えてゆく。従つてもし急速に此の電池から仕事をとり出そうとすれば熱の消失が間に合わずこの電池の温度は [15] 式の電池の場合とは反対に上昇しようとするであろう。

ここでも前節の終りに説明した「恒圧反応熱と最大の仕事とは別である」という定理が成立するのであつて、恒圧の下でもかく ΔH だけの反応熱を出すのであるからもし $\Delta H = -68.3 \text{ Kcal}$ の発熱を完全に仕事に利用することが出来るならば $\Delta A'_{\text{最大}} = 56.8 \text{ Kcal}$ よりもつと大きい仕事を得られるのではないかと考えるかもしれないが、然し之は間違つてゐるのであつて「カルノーの輪行」において仕事として吸収した熱量の中に一部分「無効な仕事」があつたのと全く同じように $\Delta A'_{\text{最大}}$ に伴つてどうしても仕事にならない $\Delta Q'_{\text{最大}}$ というものが存

在するのである。或はまた 100°C の水蒸気が 100°C の水になるとき 1 モル当り 9.72 Kcal の発熱をするが有効な仕事を得ることは出来ないということを考えてもよい。

故に $\Delta Q'$ 最大のことを「不遊離エネルギー」または「束縛エネルギー」という名で呼び ΔB なる記号で表わす。そしてすでに説明した如く $\Delta B = \Delta Q'$ 最大は正即ち吸熱の場合もあれば負即ち発熱の場合もある。然し何れの場合でもその反応において考え得る $\Delta Q'$ のうちで最大であることは「カルノーの輪行」の〔14〕式の ΔQ 最大と同じである事に注意すべきである。

以上の ΔB に対し、 $-\Delta A'$ 最大のことを「遊離エネルギー」或は「自由エネルギー」という名で呼び ΔF なる記号で表わす。 ΔF は正確には「恒圧遊離エネルギー」或は「恒圧自由エネルギー」と呼び〔14〕式の $-\Delta A$ 最大を「恒容遊離エネルギー」或は「恒容自由エネルギー」と呼ぶのと区別するのであるが、化学反応において「遊離エネルギー」と言えば通常「恒圧遊離エネルギー」 ΔF に決まっている。

ここで ΔF ($= -\Delta A'$ 最大) の意義について説明すると、恒温恒圧にて 2 つの系の間に化学変化が起るとすれば必ずしも ΔH が減少する方向（註、恒圧反応熱が発生する方向）に起るのではなく一般には ΔF が減少する方向に起るのである。このように ΔF は化学変化の起る方向と強さまたは進行の程度を指示する最も重要なものである。

以上のことを已述した例によつて説明しよう。〔問題

1 気圧 25°C

	ΔH Kcal	ΔB Kcal	ΔF Kcal
(1) $Pb + Hg_2Cl_2 \rightarrow PbCl_2 + 2Hg$	-22.730	+1.990	-24.720
(2) $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ (気体)	-68.3	-11.5	-56.8
(3) $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightarrow NH_3$	-12.0	-6.0	-6.0
(4) $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$			+109.0
(5) 1000°Cにおける $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightarrow NH_3$			+22.0

固体とイオンの反応であるため此のような場合は完全に \rightarrow 方向に化学変化が完結するものと考えて差支えない。

然しながら(2)は気相の反応であるから(1)とは異なる。即ち之等の混合気体を例えば内部のエネルギーを電気等の形で自由に外部に取り出すことが出来るように工夫された容器の中に閉じ込めると、（註、容器の外の圧力も勿論 1 気圧）容器の容積は此の場合減少して \rightarrow 向きの反応が起り、反応が完了するまでに結局合計 56.8 Kcal の「有効なエネルギー」が得られる。但し此の際決して全部が H_2O になるのではなくて次の § 4 で述べるように

5-1-1] において $\Delta U = \Delta Q$ 最大 $-\Delta A$ 最大 即ち、8.98 Kcal $= 9.72$ Kcal $- 0.74$ Kcal であつたが之を広義の化学反応とみて、 $\Delta H = \Delta Q'$ 最大 $-\Delta A'$ 最大なる公式に入れると

〔16〕式から、 $\Delta H = \Delta U + pV$

但し此の場合、 $pV = \Delta A$ 最大 $= 0.74$ Kcal

故に、 $\Delta H = 8.98 + 0.74 = 9.72$ Kcal

また此の場合、 ΔQ 最大 $=$ 蒸発熱 $= \Delta Q'$ 最大 $=$ 不遊離エネルギーであるから

ΔH (= 蒸発熱) $= \Delta Q'$ 最大 $= 9.72$ Kcal

故に、 $-\Delta A'$ 最大 $= \Delta F = 0$

即ち此の場合「恒容遊離エネルギー」は、 -0.74 Kcal であるが「恒圧遊離エネルギー ΔF 」は 0 である。という事は即ち 100°C の水と 100°C の水蒸気は平衡であつて両者の間に化学変化はない事を示している。

以上此の節においては恒温恒圧の下での化学反応における〔17〕式、 $\Delta H = \Delta Q'$ 最大 $-\Delta A'$ 最大は

$\Delta H = \Delta B + \Delta F$ 〔18〕

即ち、恒圧反応熱 $=$ 不遊離エネルギー $+ 遊離エネルギー$ と書き得ることを説明した。

ΔF が化学反応の方向と強さまたは進行の程度を示すものであることはすでに述べたがここで更に実際の現象について具体的に説明しておくことは ΔF の概念を理解するうえに極めて大切であるように思われる。次に 5 つの例を表にまとめてみた。

平衡定数が示す或る点で平衡に達するのである。また $\Delta B = -11.5$ Kcal の発熱は恒温 25°C の内外に消失すべき熱量であることは前にも述べた。

(3) に就いても同じである。

(4) は、 \rightarrow 方向の $\Delta F = +109.0$ Kcal である。この反応が 1 気圧の下で $\Delta F < 0$ となるのは実験によると 825°C 以上である。では 25°C においては如何なる現象を示すのであろうか。いま $CaCO_3$ 1 モルを 25°C で少しの隙間もない容器につめ込んで外から 1 気圧の圧力で押しつけたとすると、この系は 825°C になるまで外圧 1 気圧に抗して此の容器を膨張させることは出来ない。換言すれば

CO₂は少しも発生しない。即ち 825°C になつて始めて 10.9 Kcal の熱量を吸収して 1 モルの CO₂ ガスが発生するがそれまでは如何に温度が上昇しても分解を始めることは出来ない、従つてまた分解に対する熱を吸収することもないわけである。然し之が大氣中に放置される場合は別であつて、大氣中の CO₂ 分圧は 1 気圧以下であるから 825°C 以下であつても、即ち $\Delta F > 0$ であつても CO₂ は少しずつ分解して発生し得ることになる。

(5) の場合は $\Delta F > 0$ であるが、この反応は気体の間の反応であるから $\Delta F > 0$ であつても或る平衡値に達するまで或る程度反応は進行し得ることになる。

以上一口に、一般に ΔF の値が化学反応の方向や強さや進行程度を示すものであると言つても、その内容は凝相系だけの反応か(註、凝相系とは已述した如く固体と液体の意で液体といつても溶液ではないことに注意を要する。溶液の反応は質量作用の定律が示すように気相反応に概念的に準じるものである。) 気相が関与するものかによつて別けて考えねばならない。そして後者の場合には次節に述べる平衡恒数と關聯して考えてゆかねばならない。

§ 3 不遊離エネルギーと分子エントロピー表

前節において化学反応における ΔF の意味について詳しく説明したが、我々は実験結果による経験から一般に
(原系) = (生成系) + xcal

という熱化学方程式の xcal (註、已述の如く此の xcal とは ΔH のことである) から化学反応の方向と強さを推定して来た。これはなにも我々に限つたことではなく昔の化学者もそのように考えたのであつて「恒温において自然に起る化学変化は発熱の方向に向つて起る」とか「恒温において化学変化の仕方が種々考えられる場合それらの中で最大の発熱を伴うものが起る」といういわゆる「トムゼン、ベルテローの原理」がそれである。然し之は厳密な意味では勿論間違いであるが大體此のように考えてもよいのである。何故ならば [18] 式の $\Delta H = \Delta B + \Delta F$ において一般に不遊離エネルギー ΔB の値が他の 2 者に比較して小さいからである。

ここで不遊離エネルギー ΔB とは如何なるものか例をあげて説明する。

〔問題 5—3—1〕 25°C 1 気圧における $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ (液体) における ΔB を分子エントロピー表から計算せよ。

〔解〕 此の問題はすでに [問題 3—2—3] で取り扱つたものである。即ち 25°C, 1 気圧の分子エントロピー表を用いて計算した $Q = -11.5 \text{ Kcal}$ が ΔB に相当する。

即ち

$$\Delta B = T \Delta S = T \times (\text{生成系のエントロピーの和} - \text{原系のエントロピーの和}) \dots [19]$$

以上の式が分子エントロピー表から ΔB を計算する方法である。

§ 4 恒圧遊離エネルギーと平衡恒数

前節までに化学反応において真に大切なものは ΔH ではなく恒圧遊離エネルギー ΔF である事を説明した。ところでこの ΔF を求める方法は大きく分けて次の 3 つに分れる。

- 1) 化学電池に組立ててその動電圧を測定し、直接その値から ΔF を計算する方法
- 2) 分子エントロピー表から ΔB を計算し実測による ΔH とから ΔF を求める方法
- 3) 凝相系以外の化学反応においては質量作用の法則における平衡恒数 K_c または K_p から以下に述べる [25] 式により ΔF を計算する方法

1) 及び 2) の方法については已に説明したが此の節では 3) の方法について述べる。

もともと質量作用の法則の概念は反応速度の立場から平衡状態にある系の正逆両反応の進行速度は反応分子の濃度に比例するであろうという仮定から出発したものである。即ち $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ なる反応において H_2 , O_2 , H_2O の濃度を c_1, c_2, c_3 で表わすと此の反応の正反応の速度 v_1 と逆反応の分解速度 v_2 の関係は次のようになるということである。

$$v_1 = k \times c_1 \times c_1 \times c_2 = k c_1^2 c_2$$

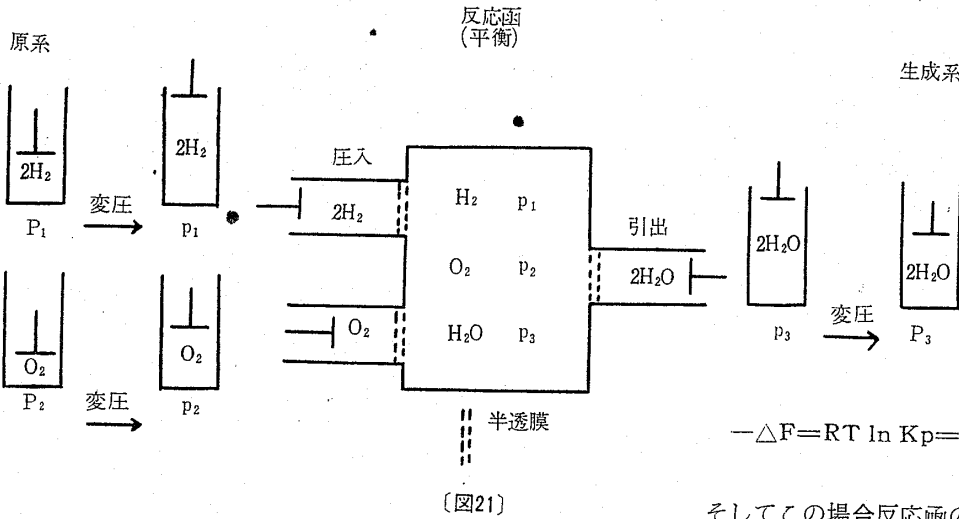
$$v_2 = k' \times c_3 \times c_3 = k' c_3^2$$

$$\text{而して } v_1 = v_2 \text{ であるから } k c_1^2 c_2 = k' c_3^2$$

$$\text{故に } \frac{c_3^2}{c_1^2 c_2} = \frac{k}{k'} = K_c = \text{一定}$$

以上が質量作用の法則の概念であるが、此のように唯 K_c という一定値即ち平衡恒数が事実存在するというだけでなく、之が次に述べるように熱力学的な証明によつて熱量やエネルギーとつながっているところに意味がある。

いま図 21 の如くある一定温度 $T^\circ K$ において原系は気圧 P_1 なる 2 モルの H_2 と気圧 P_2 なる 1 モルの O_2 とからなり、生成系は気圧 P_3 なる 2 モルの H_2O であるような化学反応がある。ところが此の 2 つの系は図の中央の反応函の中では $H_2 = p_1$ 気圧, $O_2 = p_2$ 気圧, $H_2O = p_3$ 気圧の平衡状態にあるわけである。平衡に達するまでに得られる「有効なエネルギー(仕事)」は電気等のエネルギーとして自由に函の外に取り出せるものと仮定する。そ



そして分圧は濃度に比例するものであるから〔24〕式は直ちに「質量作用の法則」である。また原系も生成系もともに1気圧の場合を考えれば

$$P_1 = P_2 = P_3 = I$$

$$\text{故に } \ln \frac{P_3^2}{P_1^2 P_2} = 0$$

故に 23)式より

$$-\Delta F = RT \ln K_p = 2.303 \times RT \log K_p$$

$$(\text{=} RT \ln K_c) \dots\dots [25]$$

そしてこの場合反応函の圧は全体として当然1気圧であつたと考えるべきである。

〔問題5-4-1〕アンモニア合成： $\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 = NH_3$ における平衡恒数は

$$K_p = \frac{[NH_3]}{[N_2]^{\frac{1}{2}} [H_2]^{\frac{3}{2}}}$$

で表わされるが、1気圧において種々の温度による $\log K_p$ を次表に示す。

T	100°C	400°C	500°C	700°C	1000°C
log Kp	-1.15	-1.86	-2.40	-3.16	-3.87

500°C及び1000°Cにおける ΔF を求めよ。

〔解〕〔25〕式により500°Cにおいては

$$-\Delta F = 2.303 \times 1.98 \times (273 + 500) \times -2.40 = -8.46 \text{ Kcal}$$

$$\text{故に } \frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 = NH_3 \text{ における } \Delta F = 8.46 \text{ Kcal}$$

同じようにして1000°Cにおいては $\Delta F = 22.6 \text{ Kcal}$ となる。

§5 ルシャテリエーの原理

一般に熱力学において原系、生成系の2つの系が平衡にある場合次の「ルシャテリエーの原理」が成立する。即ち「平衡状態にある2つの相または系に外部から何らかの影響を加えるときその内部に起る変化は加えられた影響を緩和するような方向に起る」。

以上の原理をまづ一般的な物理的变化において「カルノーの輪行」を使用して説明し、次に化学熱力学では如何なる形で表現するか述べてみよう。

水と水蒸気の2つの相について、 p, v, T の3つの変数の関係を調べるために§3の「カルノーの輪行」を図22の如く少しく形を変えて考えてみる。即ち図17の $pv = RT$ 曲線が恒圧における水の蒸発の直線に代わるだけである。以上の操作をグラフで示したものが図23で

ここで結局図21の如く可逆操作による熱機関を用いて説明すればこの原系→生成系の最大の仕事 ΔA 最大は次のように分けて考えることが出来る。ここで反応函は気体の圧入や引出しにその平衡状態が変化してならない事は勿論である。

$$2H_2 \text{ の変圧及び圧入についての最大の仕事}$$

$$\dots\dots 2RT \ln \frac{P_1}{P_1} - 2RT$$

$$O_2 \text{ の変圧及び圧入についての最大の仕事}$$

$$\dots\dots 2RT \ln \frac{P_2}{P_2} - RT$$

$$2H_2O \text{ の引出及び変圧についての最大の仕事}$$

$$\dots\dots 2RT \ln \frac{P_3}{P_3} + 2RT$$

$$\text{合計 } \Delta A \text{ 最大} = RT \ln \frac{P_3^2}{P_1^2 P_2} - RT \ln \frac{P_3^2}{P_1^2 P_2} - RT \dots [21]$$

以上の各式中の左の項は膨張または収縮に伴う仕事であり、右の RT なる項は気体を押し込んだり引き出しりする仕事といつてもよい。また化学変化による生成または消滅に伴う化学反応に特有な項であるとも考え得る。〔21〕式を

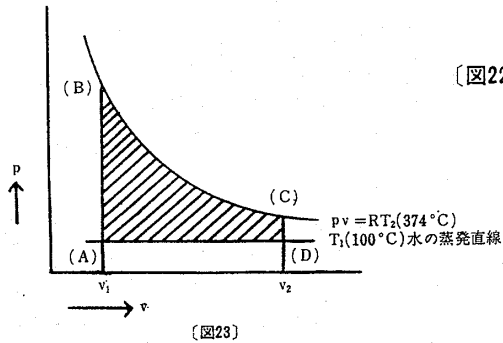
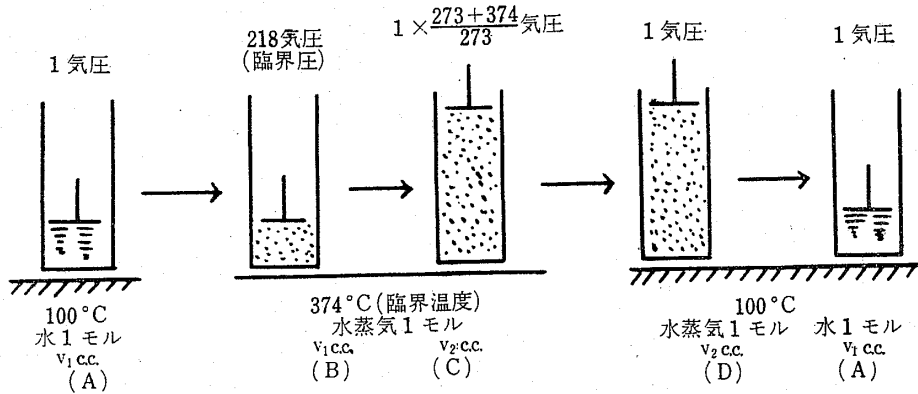
$$\Delta A \text{ 最大} + RT = RT \ln \frac{P_3^2}{P_1^2 P_2} - RT \ln \frac{P_3^2}{P_1^2 P_2} \dots [22]$$

と書き直すとき、左辺の $\Delta A \text{ 最大} + RT = \Delta A \text{ 最大} + pv$ は〔17〕式の $\Delta A' \text{ 最大}$ となる。また $-\Delta A' \text{ 最大} = \Delta F$ であるから、〔22〕式は

$$-\Delta F = RT \ln \frac{P_3^2}{P_1^2 P_2} - RT \ln \frac{P_3^2}{P_1^2 P_2} \dots\dots [23]$$

以上の式において $-\Delta F$ は原系と生成系との状態即ち温度 T 及び圧 P_1, P_2, P_3 , 等の大きさが一定なる以上途中の操作の如何、即ち反応函中の平衡圧 p_1, p_2, p_3 , 等には無関係に一定であるから、結局

$$\frac{P_3^2}{P_1^2 P_2} = \text{一定} = K_p \dots\dots [24]$$



[図22]

ある。
この操作も勿論前の場合と同じく恒温可

逆的に行なうのであるから、 $\Delta A_{\text{最大}} = \text{四角形(A)(B)(C)(D)}$
 $\Delta Q_{\text{最大}} = \text{四角形 } v_1(B)(C)v_2$ の2つに対しては [11] 式に示す関係が成立する。即ち、

$$\frac{\Delta A_{\text{最大}}}{\Delta Q_{\text{最大}}} = \frac{\text{四角形 (A)(B)(C)(D)}}{\text{四角形 } v_1(B)(C)v_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$= \frac{\text{四角形(A)(B)(C)(D)}}{\text{四角形(A)(B)(C)(D)} + \text{四角形 } v_1(A)(D)v_2}$$

$$= \frac{\Delta A_{\text{最大}}}{\Delta A_{\text{最大}} + \text{分子蒸発熱}}$$

以上を書き直すと $\frac{\text{分子蒸発熱}}{\Delta A_{\text{最大}}} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$

$T_2 - T_1 = \Delta T$ とおくと $\frac{\Delta A_{\text{最大}}}{\Delta T} = \frac{\text{分子蒸発熱}}{T_1} \dots [26]$

図22においては図を簡単にするために液状の水と水蒸気の共存を避ける目的で $T_1 = 100^\circ\text{C}$, $T_2 = 374^\circ\text{C}$ (臨界温度) としたが、一般には T_1 と T_2 は自由に選んでよいしまたその際蒸発熱は一部分の水が蒸発するだけであるから単に吸熱量 Q と書き直されなければならない。さらにそのうえ T_2 と T_1 の温度差が極めて小さくなつたと仮定すると、結局

[26] 式は $\frac{dA}{dT} = \frac{Q}{T} \dots [27]$

となる。ところがこの場合 $dA = (v_1 - v_2) dp$ であるから

[27] 式は $\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T(v_2 - v_1)} \dots [28]$

[28] 式を言葉で表わすと「 $v_2 > v_1$ で v_1 より v_2 に向つて

変化が起る場合熱量 Q を吸熱するならば、換言すると $Q > 0$ ならば温度 T を上げれば平衡圧 p は増大する。平衡圧 p が増大するということは v_1 より v_2 に向う変化が起つて熱 Q を吸収することであるから結局温度 T は下ろうとする。またもし $Q < 0$ ならば温度を上げれば p が減少する、 p が減少することは v_2 から v_1 に向う変化が起ることであるから此の場合も吸熱となつて

結局温度 T は下ろうとする」。

或はまた $pV = RT = \text{一定}$ という関係があるから

[28] 式は $\frac{dv}{dT} = \frac{Q}{T(p_1 - p_2)} \dots [29]$

とも書き得る。即ち v と T について上記と全く同じ事が言えるわけである。

以上が1つの物質において2つの相の間の平衡に関する「ルシヤテリエーの原理」である。

一方化学熱力学では2つの反応系の間の平衡恒数 K_p について如何なる式で表わすかという、証明は略すが

$\left(\frac{d \ln K_p}{dp}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \dots [30]$

$\left(\frac{d \ln K_p}{dp}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} \dots [31]$

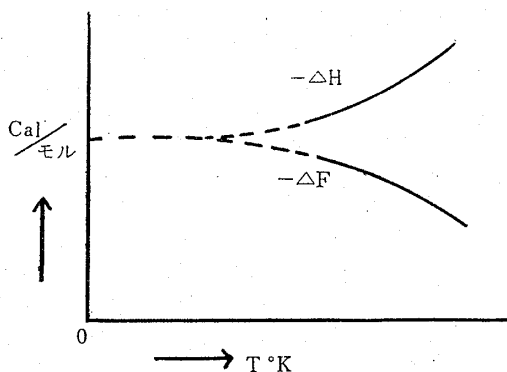
の式で表現される。

但し p は図21の平衡面全体の圧力を表わす。即ち [30] 式は $\Delta H > 0$ のときは温度の増加と共に生成系の分圧が増加し、ために全体の温度は下がることを示す。また [31] 式は $\Delta V < 0$ 即ち反応により容積の収縮を起す場合も右辺は結局正となるから圧力の増加とともに生成系の分圧は増加し、ために生成系の収率はよくなることを示す。

§ 6 ネルンストの熱定理

§ 4 において直接 ΔF を求める3つの方法を述べたが此の節においては ΔH と C_p が測定出来る場合この両者から ΔF を計算する方法について述べる。

図11に示した如く固体においては低温になるに従つて ΔS が次第に小さくなり結局 0°K におけるエントロピーは0となることが想像される。このことを「熱力学第三則」と呼ぶのであるが、これはまた固体反応において $\Delta H = T\Delta S + \Delta F$ の基本式に代入すると ΔH と ΔF の関係が図24の如くなることを意味する。以下述べる「ネル



(図24)

「ネルンストの熱定理」はこの関係に基づいて作られたものである。

次の(32)式は固体の反応の場合の ΔF を求める式であり(33)式は気体に関する式である。

$$\text{固体} \quad -\Delta F = -\Delta H + T \int_0^T \frac{C_p(\text{生成系}) - C_p(\text{原系})}{T} dT \dots\dots [32]$$

$$\text{気体} \quad -\Delta F = -\Delta H + T \int_0^T \frac{C_p(\text{生成系}) - C_p(\text{原系})}{T} dT + iRT \dots\dots [33]$$

以上の2つの式でも分るように、本章§2でも述べた如く我々が ΔF を考へるときはそれが固体(註、液体も含めて凝相)のみの反応であるかまたは気体に関する反応であるかによりその扱ひ方が異ならなければならない。ところで(33)式の*i*は反応に関する気体の「化学恒数」というものの代数和で表わされる一種の定数である。気体の「化学恒数」というものは次表に示すようなもので各気体の力学的にみた凹みややすさに関する値である。

気体	He	H ₂	N ₂	O ₂	CO	CO ₂	SO ₂	NH ₃	NO
常用化学定数	0.6	1.6	2.6	2.8	3.5	3.2	3.3	3.3	3.5

但し此の表は以下に述べる「ネルンストの近似式」にあてはまるように調整されたものであつて「常用化学定数」または「暫定化学恒数」*C_i*または*I*と呼ばれるものである。

さて固体と気体の*C_p*についてはすでに第三章§1で示した如く

$$\text{固体} \quad C_p = 2\beta T + 3\gamma T^2 + \dots\dots$$

$$\text{気体} \quad C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \dots\dots$$

であるから、従つて

$$\text{固体においては、} C_p(\text{生成系}) - C_p(\text{原系}) = 2\beta' T + 3\gamma' T^2 + \dots\dots [34]$$

$$\text{気体においては} C_p(\text{生成系}) - C_p(\text{原系}) = \alpha_1 + \beta_1 T + \gamma_1 T^2 \dots\dots [35]$$

以上の2つの式においてそれぞれ2つ、3つの温度における*C_p*(生成系)と*C_p*(原系)を測定すれば、それぞれ*B, β', γ'*や*α', β', γ'*を決定することが出来る。そこで(34)及び(35)式をそれぞれ(32)及び(33)式に代入することにより ΔH と温度*T*から ΔF を計算によつて出すことが出来る。

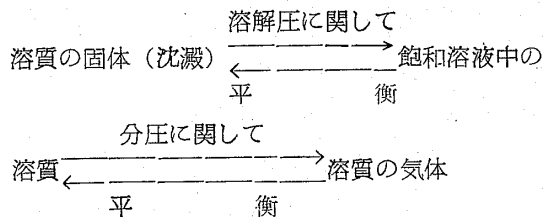
然し気相系の反応や凝相から気相が生じるような反応においては(33)式をさらに簡易化した、化学工業においてはしばしば利用される「ネルンストの近似式」と呼ばれる(36)式がある。この式の*C_i*が前記の表中の「常用化学定数」である。

$$\log K_p = -\left(\frac{\Delta F}{2.303RT}\right) = -\frac{\Delta H}{4.573T} + 1.75 \log T \sum n_i + \sum n_i C_i \dots\dots [36]$$

第六章 溶液における化学熱力学の概念

第五章までで固体、液体、気体にわたつて化学熱力学の概念を説明したのであるが、此の章においては液体(註、主として水溶液)に対して之等熱力学の概念がどのように適用されているかに就て説明する。勿論本格的なことは専門書によるべきであるが溶液についての熱力学的な考え方を一応まとめておくことは専門書に入るまでの一段階として無駄ではないと考へる。

いまある一定温度で1つの溶質についての飽和溶液が在在する際に熱力学的には之を次のように考へる。

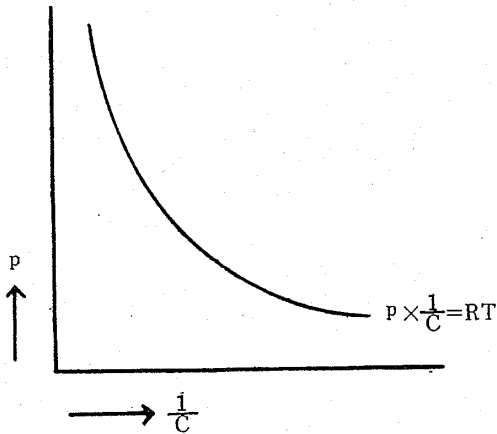


以上の平衡式が溶液を取扱う場合の根本的な考え方であり、溶質はイオンであつても考え方は同じで、イオンも気体分子と同じと想像すればよいわけである。

即ち溶質の濃度が系を異にするその気体の分圧(註、之は極めて小さい場合もあるであろうがとにかく存在することが考へられる)と平衡を保つていることは「ヘンリーの定律」によつてよく知られている。また更に飽和溶液においてその溶質が系を異にするその固体即ち沈澱と溶解圧に関して平衡を保つていることも理解出来る。

また一方溶液の内部において溶質の滲透圧とその濃度の逆数との関係は双曲線となり、気体の状態方程式と全く同じ形であることが実験的に確められている。即ち溶液中の溶質に関して図25の如く*p*を滲透圧、*c*を濃度と

するならば



〔図25〕

$$p \times \frac{1}{c} = RT \dots\dots\dots [37]$$

なる気体の状態方程式と全く同じ形（註、気体の体積と溶質の濃度は逆数の関係にある）が成立する。という事は言い換えると概念的に溶質が溶液中でも気体の分子運動と全く同じような分子運動を行なっているとみなされるわけである。

以上の式や説明を考えてゆくと我々はばく然とながらも溶液にはそれぞれの濃度に応じてエネルギーの準位（註、全エネルギーのU函数と考えてもよいが溶液は主として化学反応において取り扱われるので第五章〔16〕式のGibbsの熱函数Hに関するもの）が存在するであろうことが想像されるのである。では熱力学ではどういふように考えるかという「一定温度においてC₁なる濃度の溶液において溶質1モルが有するエネルギー」とか或はまた「C₂なる濃度の水溶液において溶質1モルが有するエネルギー」といふように考えるのである。そこで前述の如く〔37〕式より滲透圧と濃度に関して

$$p_1 \times \frac{1}{C_1} = RT \text{ または } p_2 \times \frac{1}{C_2} = RT$$

が成立するのであるから第5章の〔25〕式を導き出したのと全く同じようにして

$$\Delta F = RT \ln \frac{C_1}{C_2} \dots\dots\dots [38]$$

が導き出される。

勿論濃度を異にする2種の溶液間のΔFというものは常に滲透圧や蒸気圧のみから計算されると限つたものではなくイオン解離をしているものにおいては電圧として測定される場合もあるであろうし或は氷点降下、沸点上昇、粘度変化等からも計算出来るものである。また溶液におけるΔHとΔFの関係については此の章の終りに述べることにする。

ここで水溶液を次の3つの場合に分けて考えることが必要となつてくる。

- 1) 非電解質の水溶液
- 2) 強電解質の水溶液
- 3) 弱電解質の水溶液

以上3つの各々の場合に熱力学を適用していくうえに注意すべき点をまとめてみよう。

1) の非電解質の水溶液については已に述べた如く、その濃度と滲透圧の関係或は蒸気圧降下、氷点降下等の関係が論じられるのであつて問題はない。注意しなければならないのはイオン解離する物質即ち塩や酸、アルカリについてであり、そして之等は陽イオンと陰イオンに解離する点において熱力学的には全く同じように取り扱うのである。

2) の強電解質の水溶液について我々は滲透圧の法則や質量作用の定律が適用されないことを知つているが、此の理由は強電解質というものは水溶液中で完全にイオンに電離しているためと考えられる。では熱力学的に考える場合之等強電解質の濃度というものは如向に取扱つたらよいであろうか。この場合我々は濃度の代りに「イオン積」というものを用いる。即ち強電解質の水溶液においてはそのものの濃度というものは意味がなく、陰陽両イオンの濃度の積が一定量に達すれば溶液の系外に固体となつて析出（註、即ち沈澱）することになるのである。

3) の弱電解質の場合はイオン積が或一定量に達してその物質の分子が生じるまでに至つても沈澱が起らずなお溶質として溶液の系内に當り得ると考えられるものである。即ち有機酸や水の如く溶液内においてイオンと分子に関して「気体の平衡恒数」と全く同じ形の「質量作用の法則」なるものが成立するのである。故に此の法則を用いて実際に溶液内の弱電解質の不解離分子の濃度を求めることが出来る。従つて1) に準ずればよい。以上溶液の有するエネルギーを考える際に溶質の濃度を如何に取扱えばよいかという概念について説明した。

さてここで2種の溶液間のエネルギーの差を考える際に上述の〔38〕式の如く濃度の函数として表わされるところの恒圧遊離エネルギーΔFについてのみ考えれば充分であつて、〔18〕式の如くΔBに相当するものは考えなくともよいのであろうかという疑問が生じる。

結論を先に言えば溶質の溶解熱或は容積変化なるものがΔBに相当するものであると言える。即ち厳密には溶液においても

$$\Delta H \mp \Delta F (= RT \ln \frac{C_1}{C_2}) \dots\dots\dots [39]$$

であつて〔18〕式の如くΔBなる函数が必ず入り得るわけである。然し溶液の場合のΔBなる概念は第5章§3におけるΔBの如く分子エントロピー表と結びつくと

このような単純な性質のものではないのであるから実際問題として如何に取扱うかということは極めて大切なことであつて、実はこれが溶液に対する化学熱力学の本筋と言えるのであるが「活量」に就ては専門書によることとしてここでは省略した。

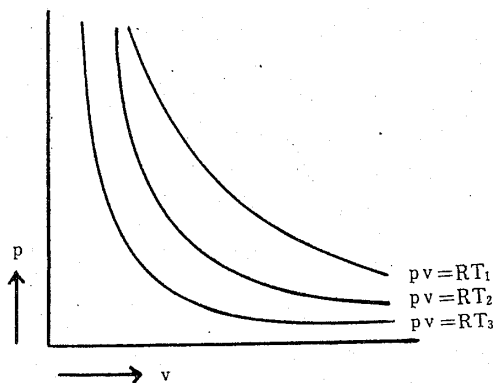
〔補〕 第一章 序 論

§ 1 気体の状態方程式

気体分子或は原子はあらゆる方向に絶えず v なる速度 (註、水素分子なら 1.84km/sec 、 CO_2 分子なら 0.39km/sec) で運動していると考えられる。従つて個々に $\frac{1}{2}mv^2$ なる運動のエネルギーを有するところの之等の分子が容器の器壁に衝突することによつて圧力というのが生じると考える。そしてこれら気体の体積と圧力について次式が成立する。

$$pv = RT \dots\dots\dots [1]$$

〔1〕式は理想気体 1 モルの状態方程式と呼ばれるものである (註、 n モルの場合は $pv = nRT$ 。これをグラフに画くと図 1 のような完全な双曲線となる。勿論実在



〔図 1〕

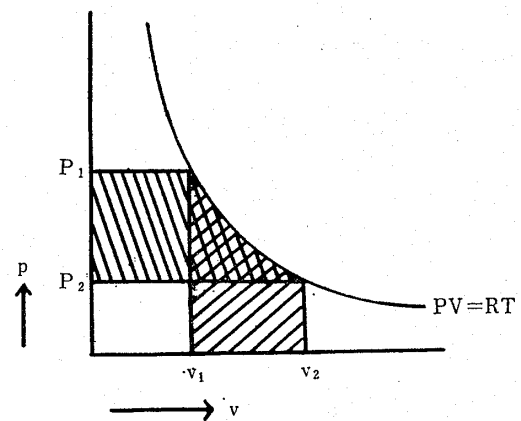
の気体においては分子間引力等が作用するために完全な双曲線とはならないがこのことについてはここでふれないことにする。

P は気体の圧力であるからその単位は kg/m^2 で表わされ、 v は体積であるからその単位は m^3 で表わされる。故に、

$$pv \equiv \text{立} \cdot \text{気圧} \equiv \text{kg}/\text{m}^2 \times \text{m}^3 \equiv \text{kg} \cdot \text{m} \equiv \text{力}$$

(強度因子) \times 長さ \equiv エネルギー

という関係が得られる。即ち pv というのはエネルギー即ち熱または仕事を表わしているのであつて図 2 は 1 モルの気体が同じ温度のままでは圧力が P_1 から P_2 に変化する場合は仕事、及び体積が v_1 から v_2 に変化する場合は仕事をそれぞれ面積で示してある。またここで定数 R の



〔図 2〕

値を求めておくと、 $T = 273^\circ\text{K}$ において $p = 1$ 気圧、 $v = 22.4$ 立であるから

$R = (1 \times 22.4) \div 273 = 0.0821$ 立・気圧/度・モルとなる。然し次節に説明する如く仕事 (エネルギー) の単位のとり方によつて R は他にも色々な単位をとる。

即ち、

$$\begin{aligned} R &\equiv 0.0821 \text{立} \cdot \text{気圧} / \text{度} \cdot \text{モル} \equiv \\ &8.317 \times 10^7 \text{エルグ} / \text{度} \cdot \text{モル} \\ &\equiv 8.317 \text{ジュール} / \text{度} \cdot \text{モル} \equiv \\ &1.987 \text{カロリー} / \text{度} \cdot \text{モル} \\ &\equiv 1.987 \times 4.182 \text{ボルト} \cdot \text{クーロム} / \text{度} \cdot \text{モル} \end{aligned}$$

§ 2 熱と仕事の単位及び熱力学第一則

我々は物理において熱も仕事もともにエネルギーという名称のもとに統一されるものであることを学んだ。そこでカロリー、ジュール、エルグ及び § 1 に説明した、立・気圧等の等量関係を式に書くと次のようになる。

$$\begin{aligned} 1 \text{カロリー} &\equiv 4.186 \times 10^7 \text{エルグ} \equiv \\ &4.186 \text{ジュール} \equiv 0.04131 \text{立} \cdot \text{気圧} \end{aligned}$$

故に、例えば $1 \text{立} \cdot \text{気圧} \equiv 24.2 \text{カロリー}$

このように熱と仕事との間に等量関係が成立するというのが「熱力学第一則」と呼ばれるものである。別の言葉で言い表わすと「他からエネルギーの供給を受けることなく外部に向つて永久に仕事を続けることは不可能である」とか或はまた「他から一定量のエネルギーを受けただけで外部に向かつて無限の仕事をする事は不可能である」或は「第一種の永久運動は不可能なり」と表現することもある。何れも同じ内容を表現しているにすぎない。

之等のことは原子核エネルギーを取り出すことに成功した現代にあつては何となく古めかしい言葉のように思われるが、これが熱力学の一つの法則であつて始めて此の法則を仮設した古の科学者等は注意深い科学的観察に

よつて此の法則の正しいことを証明してきたものであろう。

〔問題1—2—1〕 ある一定体積の気体が外部からかくはんによつて8.4ジュールの仕事をされ、同時に冷却されて5カロリーの熱を奪われたとすると此の気体の有するエネルギーは如何に変化したことになるか。

〔解〕 8.4ジュールは上の等量関係により $8.4 \div 4.186 = 2.0$ カロリーに相当する。故にこの気体の有するエネルギーは $5 - 2 = 3$ カロリーだけ減少したことになる。

§ 3 全エネルギーの概念

〔問題1—2—1〕における始めの気体と後の気体を比較してみると始めの気体は外部から2カロリーの仕事をされて5カロリーの熱を奪われたのであるから差引3カロリーのエネルギーが減少したことになる。このことを熱力学の用語を用いると次のように表現する。

〔始めの気体〕 \rightarrow 〔後の気体〕 において

吸熱量 $Q = -5$ カロリー

外に向つてなした事 $A = -2$ カロリー

此の変化における全エネルギーの変化量 $\Delta U = Q - A$
 $= -5 - (-2) = -3$ カロリー

即ち此の変化において全エネルギーは3カロリーだけ減少した。

ここで吸熱量 Q の符号はその物質或は系が吸熱のときまたは他から熱を与えられたとき正であり、発熱のときまたは他から熱を奪われたとき負である。そして上述の如く、
 $\Delta U = Q - A \dots \dots \dots [2]$
が成立するわけである。 Δ とは前後の差という意味である。

[2]式により始めの気体と後の状態の気体の間の全エネルギーの変化量 ΔU は計算出来るが、それでは始めの気体は全エネルギーをいくら有していたのであろうか。このことに就てはいま次の如く、或る圧力、温度の下で幾つかの原素を電気陰性度の順に刊べることが出来る。即ち、

(Li, Na, K, Zn, Fe, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Au)
P, C, Se, S, I, Br, N, Cl, O, F

左方のLiからAuまでは金属であり、いわゆる「金属のイオン化傾向」と称されるものである。全列にわたり左のものほど還元性が強く右のものほど酸化性が強い。而して左のものと右のものを自由に組合せることによつて我々はそれらの酸化還元反応による化学エネルギーを、熱の形または電気の形で取り出せることを知っている。然しそれぞれの元素が単独で存在するときそれがいくらのエネルギーを有しているかは分らないのである。

全エネルギーの概念も以上の事実と全く同じであつて

或る物質の或る状態の全エネルギー U の絶対量は結局分りもせずまた知る必要もないのであつて、我々が知り且つ必要なものは或る状態とある状態の全エネルギーの差 ΔU なのである。