

化学電池を教材とするエントロピーとギブスエネルギーと 熱力学的可逆過程の導入法について

森 川 鐵 朗*・田 口 哲**

(平成14年2月5日受理)

要 旨

熱力学的(巨視的)物理量の間には、数多くの関係式が知られており、それらはいくつかの定義に熱力学第1法則と第2法則を次々と適用し導出される。このような形式的な導出は論理的ではあるけれども、何となくしっくりしないという感覚を学生に残しているようである。本論文では、化学電池を教材とする思考実験を使い、化学を学ぶ学生にとって大切な Gibbs-Helmholtz の式のイメージ作りをする。熱力学的物理量を理解する要点は変化の過程の可逆性に加えて、溶液の理想性である。そこで、起電力測定時における熱力学的可逆過程への接近法をまず議論し、その後で、理想性について考察する。可逆変化は不可逆変化から推定し、理想状態の物理量は実測値から無限希釈の極限值として外挿する。これらの方法の確立が本論文の大きな目標である。

KEY WORDS

chemical entropy	化学エントロピー	Gibbs energy	ギブスエネルギー
enthalpy	エンタルピー	effective work	有効仕事
electromotive force	起電力	electrochemical cell	化学電池
thermodynamic	熱力学的	latent heat	潜熱
calorimeter	熱量計	infinite dilution	無限希釈
ideality	理想性	reversibility	可逆性
physical quantity	物理量	extrapolation	外挿
thought experiment	思考実験		
Gibbs-Helmholtz equation	ギブス・ヘルムホルツ式		

1 序 論

熱力学的(巨視的)物理量、例えば、エントロピー S 、ギブスエネルギー G 、エンタルピー H 、内部エネルギー U 、圧力 p 、体積 V 、熱力学的温度 T などは、物理的諸科学において極めて大切な役割を果している。しかしながら、それらの中で S と T 、特に、 S は化学を学ぶ学生にとってもっともわかりにくく、教師にはもっとも教えにくいもの¹⁾とされている。既に、 T の導入法については詳細に議論²⁾してある。本論文では、 S を化学反応に関する場合、化学エントロピー³⁾とよび、その導入法を検討⁴⁾する。

* 上越教育大学自然系 〒943-8512 上越市山屋敷町1

** 北海道教育大学札幌校理科教育講座 〒002-8502 札幌市北区あいの里5-3-1

上述の物理量の間には数多くの熱力学的関係式、例えば、 $-(\partial \Delta G / \partial T)_p = \Delta S$ が知られている。この例は、ある熱力学的系において p が一定のとき、ギブスエネルギー変化量 ΔG の (T に関する負の) 温度勾配はエントロピー変化量 ΔS に等しい、と述べている。このような関係式を導出する道筋は、多くの物理化学の教科書^{5,6)}で似ている。まず、 $G = H - TS$ と $H = U + pV$ とを定義し、次に、熱力学の第1法則⁹⁾と第2法則⁷⁾とを適用⁸⁾する。このような形式的導出は、問題の物理量の理解に対して何となくしっくりしないという感覚を学生には残すようである。

状態関数 S の微小変化量 dS は物理化学の教科書^{5,6)}では、可逆カルノーサイクルにおける完全微分量、 $d'q_{\text{rev}}/T = dS$ 、として導入⁹⁾される。ここで、 $d'q_{\text{rev}}$ は可逆的变化で系に出入りする熱である。このいかにも物理的なモデルと方法では、 S は化学現象のどのような側面に関連しどのように測定される物理量なのかははっきりしない。この $d'q_{\text{rev}}$ に関連してよく引用される ΔS の計算は、次のようである。氷の融解熱、エンタルピー変化量¹⁰⁾は、 $\Delta H(0^\circ\text{C}, 1\text{ atm}) = 6.01\text{ kJ/mol}$ で潜熱とよばれている。水と氷とはこの条件下で共存して平衡状態にあるので、この現象は可逆変化とみなしうる。このとき、 $\Delta G = 0$ で、 $\Delta H = T\Delta S$ となる。そこで、氷が水になるときの ΔS は、 $(6.01\text{ kJ/mol})/(273\text{ K}) = +22.0\text{ J/(K mol)}$ となる。この例のように物理量の学習において、使ってみて慣れる方法はギブスエネルギーでも知られて¹¹⁾いる。そこで、学生のしっくりこない感じを払拭するため、本稿では化学電池を教材として使い思考実験をしながら、三種の状態関数 S と G と H の導入をはかる。エントロピー導入の要点のひとつは上例が示すように、熱力学的可逆過程をどのように説明するのか、にある。自然に起る変化は全て不可逆的であるが、系の状態関数⁹⁾は、変化の過程に依存しないので、不可逆変化と(近似的な)可逆変化とを使い分けながら、実測することになる。第2節では、起電力測定時(補償法)における熱力学的可逆過程への接近法を議論する。

化学エントロピーの理解の要は、ギブス・ヘルムホルツ式 $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ にある。この式を出発点として、いろいろな化学現象に適用できる熱力学的関係式(それらのいくつかもギブス・ヘルムホルツ式とよばれている)が導出される。第3節では、この関係式のイメージ作りのために、百年以上も前の Hans Jahn 氏の実験¹²⁾を採用する。思考実験の概略は次のようになる。電池反応のエネルギーは熱量計 A で測定し、それが $-\Delta H$ である。電池(定温)から取り出す仕事を段々と増やしていく場合、最大の有効仕事を $-\Delta G$ とよぶとする。ここでの仕事は外部回路を含む熱量計 B で測定する。可逆的の化学電池の定温での充放電の際に、可逆的な変化であって全く無駄がなくても、有効仕事としてどうしても利用できないエネルギー¹³⁾が、熱量計 A における熱の出入として観測される。この可逆過程での熱(潜熱とよばれる¹⁴⁾こともある)が、 $T\Delta S$ であるとして S の導入をはかる。この思考実験は、可逆性や仕事、第2法則などの熱力学的概念のイメージ作りにも有効と思われる。とりわけ、等温可逆過程におけるギブス・ヘルムホルツ式を学生が理解するのを助けるものである。

熱力学的物理量 S と G を理解する要点は変化の過程の可逆性に加えて、溶液の理想性である。実在の化学電池の物理量は濃度に依存し、そのままでは記述しにくい。そこで、理想系での物理量を求めることになる。本稿では、可逆性についての議論の後で、理想性について考

察する。可逆変化は不可逆変化から推定し、理想状態の物理量は実測値から補外し極限值として得る。これらの方法の確立が本稿の大きな目標である。

2 電池の起電力の測定法からみる熱力学的可逆過程について

この節では、電池の熱力学的起電力 (thermodynamic electromotive force, emf, 以下、簡単に起電力とよぶ) 測定法を基に、準静的変化を連続させて可逆性を説明する。なお、熱力学的系とその状態⁴⁾や熱力学的温度とその測定法²⁾は、すでに詳細に検討してある。まず、起電力測定のための規約を述べる。電池図¹⁵⁾の左右に同種の金属導線をつけて、左右の導線間の電位の差を電池の電位差とする。すなわち、電池の電位差は、右側の導線の電位から左側の導線の電位を引いたものに等しい。IUPAC の推奨¹⁶⁾では、正電気が電池内を左から右へ流れるとき、電池の電位差は正であるとする。例えば、ダニエル電池¹⁷⁾では左側に Zn を右側に Cu を描く場合となる。電池の電位差が正のとき、電池図の反応は自発的に起る。

電池の起電力とは、流れる電流を減少させて、ついにゼロになるときの極限の電位差をいう。要するに、開回路状態で電流を流さないで測定する必要がある。しかし、測定系 (外部回路) の抵抗を十分に大きくする方法 (電圧計) では、可逆的に測定したとはいえない。次のように電位差計 potentiometer⁶⁾を使い、電流を正逆両方向に流し、外部電位とつりあわせること (補償法) で、電池の可逆性を確かめつつ起電力を測定する。

電位差計の測定原理を説明する。外部電池 (電気容量の大きい蓄電池) のカソードとアノードをそれぞれ、線形の抵抗 AB の端子 A と B とに接続する。さらに、AB 間の可動端子 C は、スイッチ SW, ガルバノメータ G, 標準電池 S または起電力未知の電池 U, 端子 A, 抵抗 AC を経て、閉回路をつくっている。以下では測定の原理のみを述べるが、実際の測定¹⁸⁾には工夫がいる。まず、標準電池¹⁹⁾をつなぐ。ガルバノメータの指針のうごかない接触点 C をさがす。すると、外部電池の起電力と標準電池 S の起電力の商は AB/AC に等しいはずである。次に、未知の電池 U にとりかえて、点 C' をさがす。同様に、外部電池と未知の電池 U の両起電力の商は AB/AC' に等しい。故に、

$$(\text{未知の電池の起電力}) / (\text{標準電池の起電力}) = AC' / AC$$

となる。この式では、外部電池の起電力は無関係になっていて、未知の電池 U の起電力は、標準電池 S の起電力は既知としてよいので、抵抗線の長さの測定に帰着している。

電池の起電力測定時には、二つの要請がある。熱力学的に可逆過程であり理想溶液であること、つまり、二つの半電池²⁰⁾と液絡 (もし、あれば) とが可逆的かつ理想的に作動すること、測定方法も可逆的であること、である。上述の電位差計による測定法では、近似的に準静的変化²⁾を実現していることに注意しよう。電池と電位差計の電位差はわずかに異なるように設定する。電流をある方向にちびり²²⁾と流し、次に反対方向にちびりと流す。こうして、準静的変化を繰り返す。可逆電池で端子間を開放してある場合 (開回路状態の電池系) の状態は、電気化学的平衡 electrochemical equilibrium²³⁾といわれる。電池反応の進行を止めている状態である。

電池の可逆性²³⁾は次のように確かめる。(その1)電池反応では、外界から加える電位 E_{ext} を電池の電位差 E_{emf} に近い(僅かに高い, または低い)値に調整することで化学反応の方向を制御できる。化学反応の方向は電流 I の方向($I > 0$ または $I < 0$)により示される。系の変化が熱力学的に可逆とは、系の状態の変化が外界に変化を残さずに元の状態にもどせることである。外界に変化を残さないためには、 E_{ext} と E_{emf} とが極めて近いことが必要となる。そうでなければ、ジュール熱によるエネルギーの損失があり元にもどせないから。そこで、縦軸は電流 I で横軸は電位差 E_{ext} として、充電と放電の電流電位曲線²⁴⁾を描く。測定曲線の横軸との交点($I = 0$ で)を $E(0)$ とする。 $E(0)$ は $I = 0$ 附近で1点に定まるのだろうか。(その2)ある測定点から出発して元にもどったとする。このとき、電流電位曲線はサイクルではない。なぜなら、あるサイクル上にない点を出発してそのサイクルと交差すれば元にもどせなくなるからである。どこから出発しても元の状態にもどれるためには、電流電位曲線は1価であることが必要となる。点 $E(0)$ は唯一定まるはず。では、点 $E(0)$ 近傍は直線だろうか。(その3)電流 I は反応速度に相当する。そこで、反応を繰り返し逆行させても、元にもどせるためには、電流電位曲線は点 $E(0)$ に関して点対称であることが必要となる。もしそうでなければ、物質が蓄積されてしまうから。(その4)電池の化学変化は十分に微小としているので、曲線の二つの部分($I > 0$ と $I < 0$, 第1と第4象限)はいずれも直線と考えてよい。「 $E(0)$ に関して点対称」と組み合わせれば、 $I > 0$ と $I < 0$ との二つの直線の傾きは等しくなる。しかし、これらの二つの部分直線は一直線になるとは限らない、中途の $E(0)$ の近傍では水平になっているかもしれないので。分解電圧の電流電位測定グラフも直線となるが、この場合は常に $I > 0$ である。(その5)半電池間に塩橋(液絡)があり、電位差はあるが抵抗は無視できると仮定する。このとき、状態の変化量が微小なので、電池の内部抵抗は変化の途中でほぼ一定と考えてよい。すると、前項の水平部分はなくなり、電流電位曲線は一本の直線となるはずである。以上の測定から、電池反応の可逆性は相当に確らしくなる。 $E(0)$ を電池の起電力 E とよぶ。

残る問題、溶液の理想性について議論する。熱力学的とは熱力学が厳密に適用できるときそのようにいう。熱力学的と(近似的に)考えてよい状態は、実在の状態を理想状態に向かって補外して得られる極限の状態である。熱力学的温度は、実在気体の温度計で、理想気体に向けて外挿しながら測定して極限で定められる温度をいう。塩濃度をゼロに外挿して得る物理量を一般的に、熱力学的 thermodynamic, *i.e.*, extrapolated to zero salt concentration²⁵⁾と形容する。例えば、熱力学的起電力とかその他に、熱力学的平衡定数、熱力学的溶解度などである。溶液の理想状態は、溶液の無限希釈で実現する。溶液中の溶質の標準状態²⁶⁾は、その溶質の理想的な条件下のふるまいを基にしている。

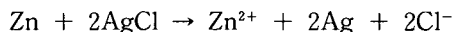
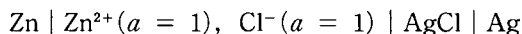
無限希釈(濃度ゼロ)の溶液では測定できない。濃度ゼロに近づくのときの測定値を集めて、推定する。例えば、溶質のモル分率 $x(B)$ をゼロに近づけながら、測定を繰り返す、すなわち、 $x(B) \rightarrow 0$ の過程であり、このとき溶媒のモル分率 $x(A)$ は1に近づく。そこで横軸に濃度またはその関数(例えば、濃度の平方根)を目盛り、縦軸に測定値またはその関数を取りグラフを描く。すると、測定可能な領域は限られていて、濃度ゼロの近傍は測定できないが、測定直線を濃度ゼロにむけて外挿(補外)できる。補外するさいには、横軸に対して、問題とする

(縦軸) 関数の線形性を確かめること(直線となる理論的根拠)が大切である。例えば、強電解質の電気伝導率は濃度の平方根に比例するが、弱電解質ではそうはならない。ハーン電池の実験データ²⁷⁾を使い、外挿法の練習として標準電極電位を求める課題は、いろいろな電気化学教科書²³⁾にある。この外挿法を使えば、濃淡電池における液絡の影響を除去²⁸⁾できる。

3 熱力学第2法則とギブス・ヘルムホルツ式のイメージについて

学生に物理量を教える有効な方法は、その定義とか性質の説明だけではなく、それをいかに測定するか(現象とのかかわり)を示すことである。熱力学における測熱法 calorimetry は、学生にとってはわかりやすいものである。熱量計の構造は簡単で機能がはっきりしているからである。百年以上も前の Hans Jahn 氏¹²⁾の実験(1895年)は、ギブス・ヘルムホルツ式をイメージするよい教材である。この実験を思考実験として、酸化還元反応にともなう熱を大気圧下で熱量計で測定する。以下の電池は可逆電池ならばどれでもよい。

まず、可逆電池 C と電気抵抗 R とスイッチ SW とで回路を組み立て、前二者を熱量計 A に入れる。熱量計 A は、系(電池)を定温に保つため、氷熱量計などの等温熱量計²⁹⁾を使うものとする。つまり、 T と p 共に一定で考える。SW オンの後、適当に時間が経過すれば、C は状態 1 から状態 2 に反応は進み完了する。このときの発熱の測定値を $q(R)$ とする。熱量計内で電池を短絡する場合は、 $R = 0$ と表わす。R を色々と変えて(その他は完全に同一の条件で、つまり、状態 1 から状態 2 へと変化する電池 C の)実験をくり返す。R が大きくなるにつれて、反応の時間は長くなるので、ある R 以上では測定できない。発熱の測定値の列を縦軸に、 $1/R$ を横軸にグラフを描く。このときのグラフの $1/R \rightarrow 0$ の外挿値を $q(R_\infty)$ とする。すなわち、定温定圧下で、 $q(0)$, $q(R)$, $q(R')$, $q(R'')$, ..., $q(R_\infty)$ を得る。これらの値は一定で、単位 Joule で正の値となり、これを $q(R) = -\Delta H$ と表わす。熱力学的系の物理量はその系(電池)で増加するとき、正の符号をとる約束なので、ここで測定された反応の熱エネルギー(エンタルピー変化、記号は ΔH)には負の符号をつける。測定値が一定ということは、エンタルピーが状態関数であることを示している。反応物質を 1 mol 分に換算すれば、モル反応熱を測定したことになる。以下の電池図(a は活量)と化学反応式³⁰⁾



では、 $-\Delta H(25^\circ\text{C}) = 233 \text{ kJ/mol}$ である。ここでの電池反応は SW オンの後、自発的に起こる不可逆変化であり、外挿値 $q(R_\infty)$ のみ可逆変化の推定値で、これ以外の $q(R)$ は全て不可逆過程のものとなっている。

Jahn の実験の第 2 段階では、電池の化学エネルギー変化 ΔH を全て電池外に有効仕事としてとり出せるか、に答える。電池本体は前回と同様に、熱量計 A に入れる。電池の外部回路の抵抗 R は別の熱量計 B に入れる。電池から化学エネルギーを取り出し外部に仕事をさせ、それを測定するためである。ある R のときの熱量計 A と B の測定値を $q(R, A)$ と $q(R, B)$ と区別する。化学反応にともなうエネルギー変化は、熱量計 A と B とで測定されるエネル

ギーの合計に等しい (エネルギーは分割しても総量は変わらない) ので、 $-\Delta H = q(R, A) + q(R, B)$ となる。第1段階の実験と同様に、 R を段々と大きくすると、化学反応の進行は段々とゆっくりとなり、取り出せる $q(R, B)$ は増加し、一方 $q(R, A)$ は減少する。ここで、抵抗 $R \leq R'$ のときの関係式 $q(R, B) \leq q(R', B)$ に注意する。熱力学の第2法則¹²⁾は、この増加する $q(R, B)$ の値は可逆変化で最大値 (上限) となる、と述べている。つまり、不可逆過程では無駄がでて、可逆過程では全く無駄がなくなるのである。そこで、 $1/R \rightarrow 0$ 極限における仕事 $q(R_{\infty}, B)$ は最大になり、それを $-\Delta G$ と書く。つまり、定温定圧 (T, p 共に一定) で、不可逆過程で取り出す仕事は可逆過程で取り出す仕事よりも常に小さい。このことは、不可逆変化では系の G は決まらない、ということではない、 G は状態関数なので。一方、 $q(R_{\infty}, A)$ は、 $-T\Delta S$ と置ける。熱力学の教科書の説明では、可逆変化で系に出入りする熱を T で割れば、 ΔS に等しいからである。すなわち、

$$q(R, A) \geq q(R_{\infty}, A) = -T\Delta S \text{ と } q(R, B) \leq q(R_{\infty}, B) = -\Delta G$$

上の化学電池 (25 °C) では、 $-\Delta G = 190 \text{ kJ/mol}$ と $-T\Delta S = 43 \text{ kJ/mol}$ あるいは $-\Delta S = 0.14 (\text{kJ/mol})/\text{K}$ となる。まとめると、定温定圧の変化では、 $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ となる。自発的に放電する化学電池では、 $\Delta G < 0$ だが、 ΔS は正負いずれもある。以上では、定温定圧下で外部に仕事をしたが、 T と p が変われば、 ΔH と ΔS と ΔG とは変わる。一般的には、 $H = G + TS$ と定義される。

電池反応でエンタルピー ΔH を消費するとき、定温定圧 (T, p 共に一定) 可逆変化で系を出入りする熱 $q(R_{\infty}, A) = -T\Delta S$ はどうしても仕事として利用出来ない。これが可逆電池で出入りする熱¹³⁾で、潜熱とよばれる¹⁴⁾ことがある。つまり、電池を定温で可逆的に放電するとき、 $-T\Delta S$ 分だけ熱を (多くの場合、外界に) 放出しながら、外部には $-\Delta G$ 分の仕事をする。逆に、電池を定温で可逆的に充電するとき、 $T\Delta S$ 分だけ熱を (多くの場合、外界から) 吸収しながら、外部から ΔG 分の電気の仕事を得て、合計 ΔH 分の化学エネルギーが電池に蓄積される。要するに、電池反応の化学エネルギー全てを (可逆変化であっても、 $T\Delta S$ 分を) 有効仕事として使えない¹³⁾のである。可逆過程で取り出せる仕事が、有効仕事の上限となっている。

前節で説明したように、可逆電池でちびりと放電する (近似的な) 準静的過程では、外部に可逆的に仕事をしたことになる。起電力 E の電池の全反応式 (可逆的、定温、定圧) で、電荷数 z が使われるとすれば、全反応式の進行に対して $zF/(C/\text{mol})$ だけ電気量が流れたことに相当し、得られる有効仕事は zFE に等しい。ここで、 F はファラデー定数である。そこで、この電気エネルギーは、無駄なく電池からとり出されたもの (可能な最大仕事) とすると、 $zFE = -\Delta G$ (系のモルギブスエネルギー変化) と書ける。

以上で式 $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ のイメージ作りは終わる。これらの3種の熱力学的物理量は、いうまでもないことだが、実際には Jahn の実験のようには測定しない。前節の説明のように、無限希釈に向けて濃度を減少させながら、電池の起電力 E とその温度勾配を測定すればよい。例えば、定圧可逆過程で ΔG の温度勾配を測定すれば $-\Delta S$ が得られるので、前出の $\Delta G = -zFE$ と組み合わせれば、 $zF(\partial E/\partial T)_p = \Delta S$ となる。こうして、無限希釈 (25 °C)

状態を使うと標準電極電位 E° が求められ、標準ギブスエネルギー変化 ΔG° が計算できる。さらに、 E° の温度変化を測定すれば、標準エントロピー変化 ΔS° が計算できて、続けて標準エンタルピー変化 ΔH° も求められる。

註 と 文 献

- 1) 最近の文献では、A. G. Williamson, "Why are Temperature and Entropy to Difficult to Understand and Does This Way of Looking at Them Make Things any Easier?" *CHEM NZ*, 83, 14-16 (2001) など。
- 2) 可逆的熱サイクルによる熱力学的温度や準静的過程と可逆変化、さらに熱力学の第2法則などの議論は、森川鉄朗・田口 哲, 熱力学的物理量としての温度の導入法について, 上越教育大学研究紀要, 18(1), 285-299 (1998) と引用文献を参照のこと。
- 3) 現代の中国語では、「火」を偏とし「含 (hán, 第2声)」を旁とする一文字でエンタルピーを、「火」を偏とし「商 (shāng, 第1声)」を旁とする一文字でエントロピーを、表わす。「中英辞典」北京外国語学院編, 商務印書館, 香港 (1979) による。なお、片山正夫「分子熱力学総論」河出書房, 昭和22年10月初版では、enthalpy を「熱函數」(または heat content を「熱在量」と、entropy は「邦語にするに甚だ困難であるから」としてカタカナで「エントロピー」とよんでいるが、chemical potential は「化学位」と和訳している。
- 4) エントロピーの導入は無論、熱力学的系とその外界、内部エネルギー、状態関数、熱力学第1法則などを詳しく説明してから始める。森川鉄朗・下村博志, エネルギーの物理化学的諸性質と導入時の問題点, 上越教育大学研究紀要, 17(2), 855-865 (1998) と引用文献を参照のこと。
- 5) P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, seventh edition, Oxford University Press, Oxford (2001) は最新版で、その第4版 (1990) の翻訳は、アトキンス「物理化学」千原秀昭・中村恒男訳, 東京化学同人 (1993) である。
- 6) W. J. Moore, *Physical Chemistry*, third edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1962) の和訳は、ムーア「新物理化学 (上下)」藤代亮一訳, 東京化学同人 (1964) 第1版で、可逆電池の起電力の測定方法は、10章の第5, 6, 7節 pp. 406-409 にある。
- 7) 熱力学の第2法則とエントロピーの説明は、物理化学の教科書 (例えば文献5, 6など) では欠かせない。第2法則は経験を集約したもので、別の原理から証明できるものではないが、いろいろ表現形式があるので、考えている問題に適用しやすいものを選ぶとよい。そのひとつを認めれば、残りは導ける。本稿では、系が外界にする有効仕事 w は可逆過程で最大となる、 $w(\text{不可逆過程}) \leq w(\text{可逆過程})$, を使う。このように、第2法則の数学的表現には不等式が現れる。
- 8) ギブス・ヘルムホルツ式 $G = H + T(\partial G/\partial T)_p$ の形式的な導出は物理化学のどの教科書にもある。まず、等温変化ではない場合は、 $dG = d(H - TS)$ と定める。ここで、 $dH = d(U + pV)$, $dU = d'q - pdV$ だから、 $dG = d'q + Vdp - TdS - SdT$ を得る。さらに、 $dq(\text{可逆過程}) = TdS$ を使うと、 $dG = Vdp - SdT$ を得る。定圧では、 $(\partial G/\partial T)_p = -S$ となる。そこで、 $\Delta G = -zFE$ と組み合わせれば、 $zF(\partial E/\partial T)_p = \Delta S$ となる。
- 9) I. Prigogine, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, Interscience,

New York (1955) の pp. 7, 9 など、例えば、 $dS = d_i S + d_e S$ 、とある。この右辺の第 1 項と第 2 項はそれぞれ、エントロピー生成 entropy production とエントロピー流 entropy flow とよばれている。系の内部でエントロピーが生成されている ($d_i S > 0$) ならば不可逆変化であり、可逆変化では系内でエントロピーは生成されず ($d_i S = 0$) 外界との間を移動するのみである。そこで、熱力学の第 2 法則は、 $d_i S \geq 0$ と表現される。ここで、 $T d_i S$ は非補性熱 uncompensated heat (ただし、熱ではない) という。多くの教科書では、 dS 、 $d_i S$ 、 $d_e S$ の三者を区別しない。状態 1 から状態 2 への変化量において、 $dG = dH - T dS$ の最後の項は、もし、可逆変化ならば $T d_e S$ の意味である。 $T dS$ は状態関数だが、 $T d_i S$ と $T d_e S$ は一般的にはそうではない。ここらあたりに注意すれば、学生の間違い(註 13 参照)をさけられる。以上の de Donder 流の第 2 法則の説明は、学生にはわかりやすいと思われるが、物理化学の教科書で広く採用されているわけではない。和訳のある文献、I. Prigogine and R. Defay, *Chemical Thermodynamics*, English translation by D. H. Everett, Longmans Green, New York (1954) : プリゴジヌとデフェイ「化学熱力学」妹尾学、みすず書房 (1966) を参照のこと。

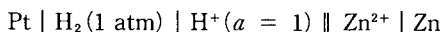
- 10) 大気圧下の物理化学系の熱 (化学反応熱、溶解熱、蒸発熱など) では、エンタルピーがよく使われる。中和反応の反応熱の実験例 (数値は、千原秀昭編「物理化学実験法」東京化学同人 (1979) p. 148 による) では、塩酸 0.25 M, 200 mL (0.05 mol), 水酸化ナトリウム 1 M, 40 mL (0.04 mol) を熱量計に入れる。内管にアルカリを入れることで、アルカリがより体積の大きい酸に混合する。「中和反応では酸塩基を等しい物質で混合させたときの反応熱のこと」は、学生にみられる不十分な理解である。塩酸はアルカリを中和してなお過剰であるような設定は、水の生成方向に反応式を進めるためである。上記試料では、NaOH 0.04 mol の中和熱を得ている。中和熱は液温や濃度に依存するので、濃度ゼロへ希釈しながら測定する。熱量計で反応熱を測定するとき、溶液同士をいっきに混合するので、可逆的過程による測定ではない。
- 11) ギブスエネルギーの感じをつかむには、エベレット「入門化学熱力学」第 2 版、玉虫伶太・佐藤弦 訳、東京化学同人 (1974) とその原本、D. H. Everett, *An Introduction to the Study of Chemical Thermodynamics*, second edition, Longman, London (1971) を参照するとよい。
- 12) Jahn 氏の実験の原報は、H. Jahn, "Ueber die von der Batterie während der Zersetzung gelöster Elektrolyte zu leistende Arbeit, sowie über die an den Elektroden polarisierter Zersetzungszellen lokalisierten Wärmetönungen," *Zeitschrift für physikalische Chemie*, XIII, S. 399-425 (1895) である。
- 13) 「化学エネルギーを電気エネルギーに変換する (電池の放電) とき、その変化の過程が可逆的であれば、化学エネルギーは電気エネルギーに 100 % 変換する」は、学生によくみかける誤りである。電池反応にともなう化学エネルギーとはエンタルピーのことで、電気エネルギーとはギブスエネルギーのこと。外部から加えた電気エネルギーを無駄なく (可逆変化で) 100 % 充放電しても、反応のエンタルピーには、過不足である、 $\Delta G + T \Delta S = \Delta H$ だから。例えば、放電では、化学エネルギーの一部が電気エネルギーとして取り出して、残り ($T \Delta S$) は (普通の電池では) 発熱する。Moore (文献 6) は特に「可逆電池の反応熱は $T \Delta S$ であって ΔH でないことに注意せよ」と述べている。水の電気分解 (気体水素と気体酸素とを生成) のエネルギーは 237 kJ/mol で、水の生成熱は 286 kJ/mol くらいと知られている。その差がエントロピー (\times 温度) 項というわけである。可逆過程

でも「化学エネルギー」を「電気エネルギー（電氣的仕事）」に 100 % 変換できない。

- 14) D. A. MacInnes, *The Principles of Electrochemistry*, Dover, New York (1961), pp. 110-113 には, Jahn の実験と潜熱の説明がある。Haber (1908) は, 液体の気化熱との類推で, 可逆電池におけるエントロピー (×温度) 項を latent heat とよんだという。
- 15) 一般に, ダイアグラム diagram とは, 機械や構造物の実体図そのものではなくて, 実体を説明するために (いつも実体図を書くのは不便なので) 単純化して描かれた図をいう。電気化学の電池図 cell diagram (註 17 の例を参照) とか数学のベン図 Venn diagram などがよく知られている。ベン図を利用する各種の熱力学的物理量 (の性質) の包含関係は, T. Morikawa and B. T. Newbold, "Inclusion-Exclusion Diagrams for Teaching Properties of Physical Quantities," *CHEM NZ*, 77, 21-23 (1999) で議論されている。
- 16) I. Mills, T. Cvitaš, K. Homann, N. Kallay and K. Kuchitsu, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, second edition, IUPAC, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1993) とその第 1 版の和訳は, 日本化学会標準化専門委員会監修, 朽津耕三訳「物理化学で用いられる量・単位・記号」講談社 (1991) である。電気化学の説明は和訳書の第 2.13 節 pp. 56-60 にある。
- 17) ダニエル電池とは, 金属をその金属塩の溶液 (多くは水溶液) にさしこみ半電池 (註 20) として, これを二種作り電気化学的に接続したものをいう。電池図の約束では以下の例のように, 相が異なれば | (縦の線または点線) を書きいれ, 塩橋または隔壁を縦 2 本線で表わす。電池の中を左から右へ電流が流れるように描く。



- 18) 起電力の実測では, いくつかの注意が必要である。標準電池には電流を多く流せないのて, 標準電池を接続する前に接点のおおまかな位置をあらかじめ調べておくとか, どの程度の感度をもつ検流計を選べばよいか, 未知の電池にはそれなりのサイズが必要など。さらに, 電池には電気二重層による電気容量があり, 電流を流せば反応の起る前にまず電池に蓄電される。そこで, 電流電位曲線の測定では, 一定になった電流値 (ファラデー電流) を求める必要がある。
- 19) カドミウム標準電池 (ウェストン電池) の説明は, 大学教育水準の物理化学実験書にある。
- 20) 半電池の電位とは, 左側に標準水素電極 (標準圧力の気体水素, 水素イオンの活量 $a(\text{H}^+) = 1$, 註 21 参照) を置き, 右側に問題の半電池を置くときの電池の起電力をいう。亜鉛電極では以下の電位をいう。反応式は $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Zn} + 2\text{H}^+$ で, 電流は電池内を左から右へ流れる。実際は, $E^\circ/\text{V} = -0.763$ なので逆方向となる。



- 21) 水素電極 (水素半電池) $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}^+$ は, ドイツの M. LeBlanc (1893 年) によって発明された。まず, 白金板に白金メッキ (ピロードのように見えて, 白金黒 platinum black とよぶ) をする。この電極の上半分を気体水素 (水で飽和させたもの) に, 下半分を水素イオンの水溶液 (塩酸) に接触させる。水素ガスが電極として働く。ここで, 水素の気体圧力を標準圧力に, 溶液中の水素イオンの活量を 1 に設定する場合, 標準水素電極 (standard hydrogen electrode) とよぶ。水素電極と $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 電極からなる「Harned 電池」の概念図は, D. P. Shoemaker, C. W. Garland and J. W. Nibler, *Experiments in Physical Chemistry*, fifth edition, McGraw-Hill, New York 1989, Chap. VIII, Experiment 19,

- p. 274 にある。
- 22) 立花太郎「化学を創ってゆく道すじ」化学同人 (1983) p. 68 を参照のこと。
 - 23) 可逆電池系の電流電位曲線の議論は、玉虫伶太「電気化学」第2版、東京化学同人 (1991) の第5章 5.1.1 を参照せよ。電気化学的平衡の説明は 3.1.1 にある。
 - 24) 一般的には、電流電位 (差) 曲線の測定は、2極式ではなく、試験極・対極・参照極をもつ3極式のセルを用いる。電流は試験極と対極との間を流れるが、試験電極の電位は参照極を基準電位として制御される。
 - 25) 物理量を形容する「熱力学的 thermodynamic」の意味については、E. A. Guggenheim and J. E. Prue, “The Solubility of Silver Chloride and Some Related Thermodynamic Quantities,” *Transactions of the Faraday Society*, 50, 231-236 (1954) を参照する。
 - 26) 液体または固体の標準状態とは、標準圧力のもとで、液相または固相中にある物質 B の状態をいう。純物質、混合物、溶媒のいずれでもよい。気相の標準状態とは、標準圧力のもとで、理想気体の性質を示す物質 B の仮想的な状態をいう。気体物質は純物質でも混合気体でもよい。
 - 27) H. S. Harned and R. W. Ehlers, “The Dissociation Constant of Acetic Acid from 0 to 35 °C Centigrade,” *Journal of American Chemical Society*, 54, 1350-1357 (1932) は、有名なハーンド電池の論文である。ここでの実験データを使い補外法の練習として、標準電極電位を求める課題は、学生に大変よい。測定値は国際ボルトなので、絶対ボルト、 $1 \text{ int V} = 1.00034 \text{ V}$ 、に修正すること。文献 25 によれば、重量モル濃度の数値 $m/(\text{mol/kg})$ として 0.003 から 0.097 を使い、銀-塩化銀電極の標準電極電位 (25 °C) $E^\circ/mV = 222.5 \pm 0.1$ が得られる。
 - 28) B. B. Owen, “The Solubility product of silver chloride from 5 to 45 degree, The elimination of liquid junction potentials. I.,” *Journal of American Chemical Society*, 60, 2229-2233 (1938) など。
 - 29) 熱測定については、*Experimental Thermodynamics, Calorimetry of Non-reacting Systems*, Vol. 1, edited by J. P. McCullough and D. W. Scott, IUPC, Butterworths, London (1968) が詳しいが、特に、等温熱量計 isothermal calorimeter と氷熱量計 ice calorimeter については、Chap. 8, High-temperature Drop Calorimetry, by T. B. Douglas and E. G. King, を参照のこと。学生用の簡単な氷熱量計の使用例は、Akio Saitoh, “Ice Calorimeter,” *The Physics Teacher*, 19(4), 266-267 (1981) や B. H. Mahan, “A Simple Ice Calorimeter: A First Experiment in Thermochemistry,” *Journal of Chemical Education*, 37(12), 634-635 (1960) や T. H. Spurling, “Student Ice Calorimeters,” *The Australian Science Teachers Journal*, 16(3), 85-87 (1970) などにみられる。
 - 30) A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York (1980), Chap. 2, pp. 46-47 を参照のこと。

課題 1) 半電池 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) | \text{Fe}$ を作ろうとして、 Fe^{3+} 水溶液に鉄線をひたしたとする。これでよいか。この項、守永健一「酸化と還元」第8版、裳華房(1987)、基礎化学選書9, 4.1.f, pp. 92-93 による。

まず、半電池 $(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) | \text{Pt}$ と半電池 $\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}$ の標準電極電位 (25 °C) はそれぞれ、 $+0.771 \text{ V}$ と -0.440 V なので、半電池 $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}$ の標準電極電位を求める。ここで、(式3) = (式1) + (式2) だから、 $\Delta G(\text{式3}) = \Delta G(\text{式1}) + \Delta G(\text{式2})$ を使う。電子数を読み

て、 $-E(\text{式1}) + (-2) \times E(\text{式2}) = (-3) \times E(\text{式3})$ なので、反応(式3)の $E^\circ/V = \{+0.771 + 2(-0.440)\}/3 = -0.036$ を得る。次に、 $2 \times (\text{式1}) - (\text{式2}) = (\text{式4})$ では、 $2 \times \Delta G(\text{式1}) - \Delta G(\text{式2}) = \Delta G(\text{式4})$ となる。そこで、 $(-2) \times E(\text{式1}) + 2 \times E(\text{式2}) = -2 \times E(\text{式4})$ なので、反応(式4)の $E^\circ/V = \{+0.771 + 0.440\} = +1.211$ を得る。すなわち、 Fe^{3+} イオンの溶液に鉄線をひたすと、 Fe^{2+} イオンを生じるので、問題の半電池はできない。

- (1) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ ($+0.771 \text{ V}$, $z = 1$)
- (2) $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$ (-0.440 V , $z = 2$)
- (3) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- \rightarrow \text{Fe}$ (E° , $z = 3$)
- (4) $2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Fe} \rightarrow 3\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ (E° , $z = 2$)

課題2) 次の電池では、標準起電力 $E^\circ(25^\circ\text{C}) = 0.82806 \text{ V}$ 、その温度係数 $dE^\circ/dT = +0.8342 \text{ mV/K}$ である。強酸強塩基の中和反応のエントロピー変化、エンタルピー変化(中和熱)および水のイオン積を求めよ。玉虫(文献23)の問題3.13による。

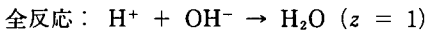
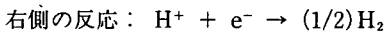
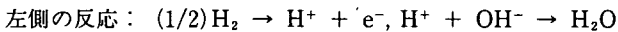
水素電極 ($\text{H}_2, 1 \text{ atm}$) を強塩基 (KOH など) 水溶液と強酸 (HCl など) 水溶液とにさしこむ。液絡の効果を無視する。電池反応は中和反応で、強酸強塩基なので希薄溶液では完全に解離しているとみなせる。そこで、

$$\Delta S^\circ = (1)(96485 \text{ C/mol})(0.8342 \text{ mV/K}) = 80.49 \text{ J/(K mol)}$$

$$\Delta H^\circ = -(1)(96485 \text{ C/mol})(0.82806 \text{ V}) + (298.15 \text{ K})(80.49 \text{ J/(K mol)}) = -55.89 \text{ kJ/mol} = -13.36 \text{ kcal/mol}$$

$$\log(\text{平衡定数}) = -\log(\text{水のイオン積}) = 0.82806/0.05916$$

$$K_w = 10^{-13.997\dots} = 1.008 \times 10^{-14} (25^\circ\text{C})$$



(原稿受付 平成13年12月7日)

Electrochemical Introduction of Chemical Entropy, Gibbs Energy and the Reversible Process in Chemical Thermodynamics

Tetsuo MORIKAWA* and Satoshi TAGUCHI**

ABSTRACT

There are a number of relations among physical quantities in chemical thermodynamics; the derivation of the relations in textbooks of physical chemistry is often performed by means of some definitions and the first and second laws of thermodynamics. Such derivation is logically exact, but seemingly leaves students feeling that is not nice. This paper makes an image of the Gibbs-Helmholtz equation, which plays very important roles in the introductory course of physical chemistry, by means of a thought experiment on electrochemical cells as a teaching tool. Understanding the physical quantities needs the concept of thermodynamic reversibility as well as of ideality in solutions. The reversible change can be estimated by use of irreversible processes, and the extrapolation of physical quantities observed in infinite dilution leads to the corresponding physical quantities in the ideal state.

* Joetsu University of Education, Division of Science

** Hokkaido University of Education, Division of Science Education