

化学平衡の基本式

(水産学部分析化学：2025 年の第三週担当大木淳之)

名前 _____

化学平衡の基本式を理解するには、熱力学の知識が必要になる。海洋生物科学科の学生には、物理化学や熱力学はあまり馴染みがないかもしれない。資源機能化学科は物理化学と並行して学んでる？ 生物の代謝やエネルギー獲得を考えるうえで、その基礎になるのが熱力学である。例えば、生物の酸素呼吸によって有機物 1 モルから得られるエネルギーは？ 酸素が無くて、嫌気的な環境で硝酸呼吸になると、どれだけエネルギー効率が悪くなるのか？ そもそも酸化的とか嫌気（還元）的ってなに？ 熱力学の基礎を知っていれば、これらの問いに計算で答えることができる。

「化学」と名のつく教科書（“分析化学”や“水圏化学”など）では、その第一章にて自由エネルギーやエンタルピーといったワードに出くわしてしまう。真面目な学生ほど、教科書を 1 ページ目から読んで、基礎事項をクリアして先に進もうとする。しかし、分析化学や水圏化学の教科書を読むだけでは、これら基礎事項を理解するのは到底できないのである。そうして 1 ページ目で挫折してしまう。

要領よく先に進みたい人は、化学平衡の条件式、電気化学の基本式だけ覚えて使いこなせばよい。真面目だけど不器用な人は、遠回りだけれど、物理化学の基礎を理解したうえで先に進む道を選ぶこと。

なお、筆者（海洋生物科学科教員：大木淳之）は、某私立大学で物理学を学んだので、熱力学の専門家のハズである。学生のころ、熱力学関数の式変形を丸覚えして試験対策に励み、おかげで、熱・統計力学の成績は A を取ることができた。しかし、水産学部にて、熱力学の第一章を教えようと思ったときに、はて困った。水産学部の学生たちに、熱力学関数の式変形だけを教えても（あまり）意味がない。そもそも私は、熱力学を理解していたのだろうか。私自身が学び直すつもりで執筆に取り組んだ。なお、渡辺正ほか著「基礎化学コース－電気化学－丸善」を中心に学び直したので、本書の内容の多くのところはそれを参考にしている。

物質がもつ熱力学的なエネルギーの内訳

熱力学的なエネルギー

熱力学的なエネルギーには、自由エネルギーと束縛エネルギーがある。前者の自由エネルギーとは、**化学結合**を組んだり、物質間で**電子を移動**させたり、**体積を膨張**させたり、このような**仕事に使う**ことができるエネルギーのことである。後者は、仕事につかえないエネルギーである。

エネルギーは熱力学関数（状態量：温度、圧力、体積、エントロピー*を使った関数）で表すことができ、そこから、化学反応の進む向き、反応の平衡条件、反応により生ずる熱、酸化還元反応により生ずる電位などが求められる。化学実験を行うときは、反応前後の温度を一定に保ち、全圧を大気圧一定とするように、理想的な条件に設定できる。この理想的な条件のもと、ギブズの自由エネルギーを定義すると、計算が便利になるのである。

* 熱力学関数の変形やエントロピーについては、のちほど詳しく説明する

いきなりではあるが、ギブズエネルギーの使い勝手と、その簡単な計算に慣れよう。

化学反応では、物質（A）が持つ自由エネルギーを使って、化学結合を組みなおして、別の物質（B）が生成される。化学反応を定量的に理解するため、物質（A）と（B）のエネルギー差を計算したり、物質がもつエネルギーの内訳を考えたりする。

まず、物質が持つ総エネルギーをエンタルピーと呼ぶ。それには、仕事に使えるエネルギー（自由エネルギー）と仕事に出来ないエネルギー（束縛エネルギー）がある。

【物質が持つ総エネルギー：エンタルピー】 =

【仕事に使えるエネルギー：ギブズ自由エネルギー】

+ 【仕事に出来ないエネルギー：束縛エネルギー】

自由エネルギーにもいくつか種類があるのだが、ここではギブズ自由エネルギーを扱う。ある物質のギブズ（自由）エネルギーとは、構成元素からその物質を合成するのに必要なエネルギーである。その物質をどれくらいの濃度でつくるのか、温度によっても必要なエネルギーは異なるので、以下のように定義する。

元素 A, B, C,,,で構成される物質(ABC,,,)について、

【ある状態（任意の状態）の物質（ABC,,,）のギブズ自由エネルギー】 =

【標準状態（25℃, 1 気圧）において、構成元素 A, B, C,,,からその物質（ABC,,,）を **1mol 合成するのに要するエネルギー**】

+

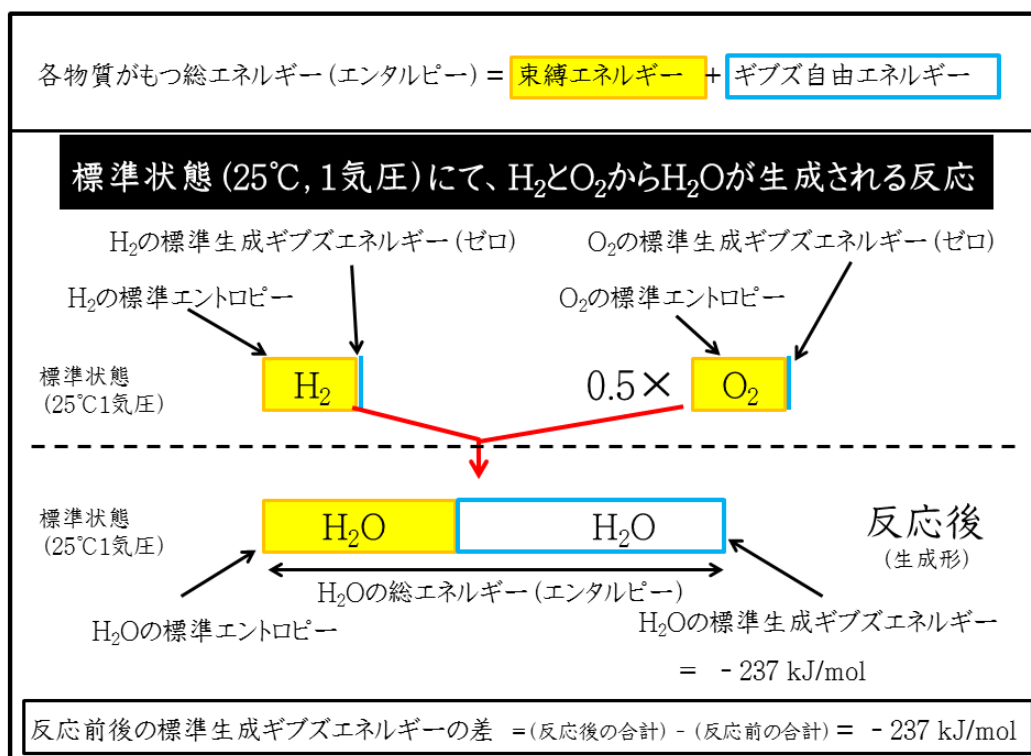
【標準状態にあるその物質（ABC,,,）を、任意の状態（異なる量（圧力・濃度）や温度）に**変化させるのに要するエネルギー**】

右辺第一項の、標準状態(25℃, 1 気圧)において、構成元素 A, B, C,,,から物質(ABC,,,)
1mol を合成するのに要するエネルギーのことを、物質(ABC,,,)の標準生成ギブズエネ
ルギーという。

標準生成ギブズエネルギーについて、もう少し丁寧に説明する。標準状態 (25℃、
1 気圧) において、ある元素が単体で安定に存在する状態を基底 (自由エネルギーゼ
ロ) とする。複数の単体 (それぞれ、自由エネルギーゼロ) からある物質を合成する
のに要する自由エネルギーのことを、ある物質の標準生成ギブズエネルギーという。
エネルギーの高低を論じるときは、どこかを基底 (ゼロ) に定めなくてはならないの
で、標準状態で単体として安定に存在するときの各元素の自由エネルギーをゼロと定
めたのである。水溶液中のイオン成分については、 H^+ の標準生成ギブズエネルギーを
ゼロと定めている。

なにやら、わけわからないが、例題を解いて慣れてゆこう。

以下に水素分子(H_2)と酸素分子(O_2)から水分子(H_2O)が生成されるとき、物質に含
まれるエネルギーの内訳を示す。下図を軽く眺めてから、次頁にすすんでほしい。



水分子 (H_2O) であれば、構成する元素は水素(H)と酸素(O)である。それぞれの元素が単体で安定にある状態は、水素分子(H_2)と酸素分子(O_2)である。したがって、反応前の水素分子(H_2)と酸素分子(O_2)の標準生成ギブズエネルギーはともにゼロである。標準状態において、 H_2 と O_2 が反応して 1mol の H_2O を生成するのに要するエネルギーが H_2O (液体)の標準生成ギブズエネルギーで -237 (kJ/mol) である。

前頁の絵や前々頁で示したように、ある物質がもつ総エネルギーをエンタルピーと呼び、その内訳として、仕事として取り出せない「束縛エネルギー (エントロピー)」と仕事として取り出し得る「ギブズ自由エネルギー」がある。反応前後のギブズエネルギーの合計差が化学結合を組み直す仕事に使われる。

(反応前後の総エンタルピーの差が、反応熱として外界に放出される。これについても、あとで詳しく説明する)

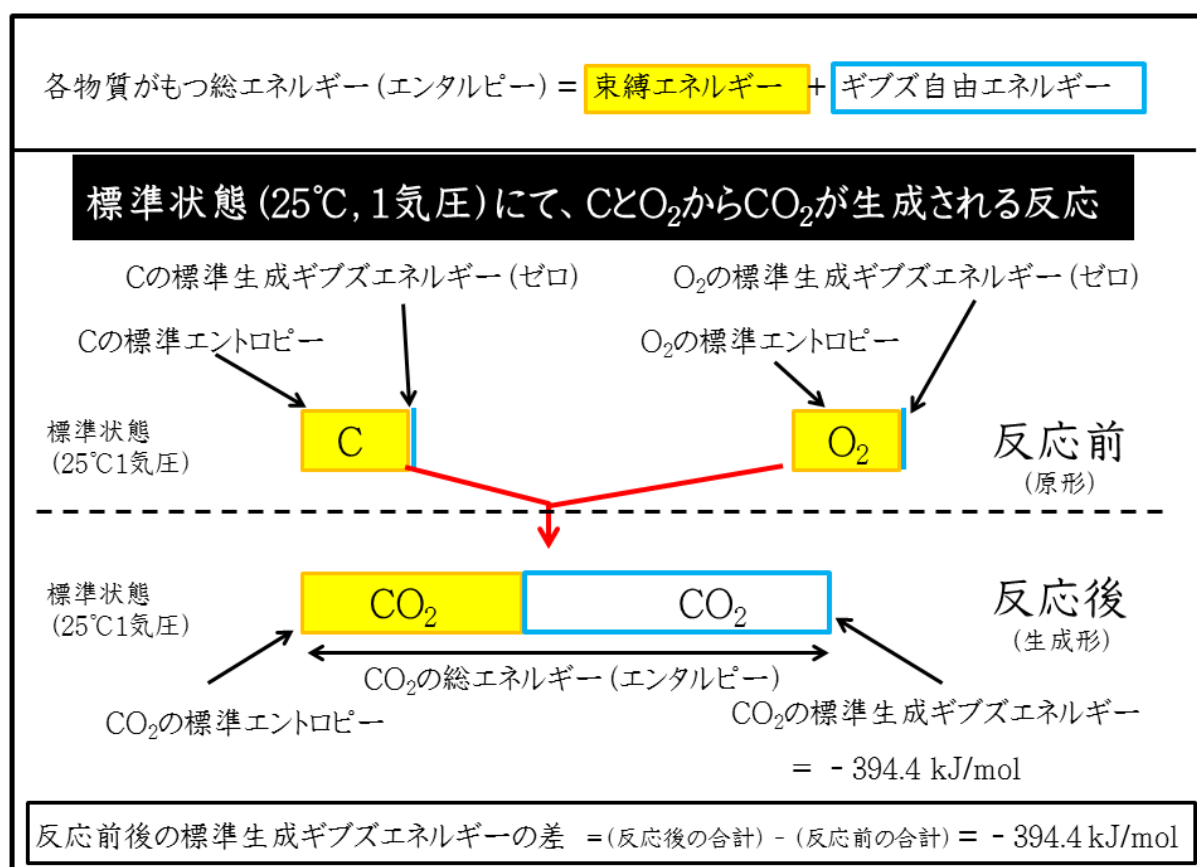
(ちなみに、束縛エネルギー (エントロピー $\times$ 温度) は物質の集合状態を表すエネルギーで、絶対零度のときに、理論上、各物質の束縛エネルギーがゼロになる。したがって、標準状態 (25°C) にある物質の束縛エネルギーをゼロとは定めない。 前項絵にあるように、標準状態で安定に存在する単体であっても束縛エネルギーは存在し、そのとき (標準状態) のエントロピーを標準エントロピーと呼ぶ。各物質について、標準生成ギブズエネルギーと標準エントロピーの値が化学便覧などでまとめられている。 **今の段階では、エントロピーについては理解しなくてもよい。** のちのち説明する。)

「こんなの、生物には関係ないっしょ、メンドクセー」という声が聴こえてきたので、標準生成ギブズエネルギーを使って、生物が呼吸によって得られるエネルギーを簡単に計算してみよう。

生物の呼吸反応で獲得できるエネルギー

“化学反応前後における標準生成ギブズエネルギーの合計差”を計算してもらう。
長々しい言葉がでてきて、またまたメンドクサイ感 100% up である。例題を解いて慣れてしまおう。

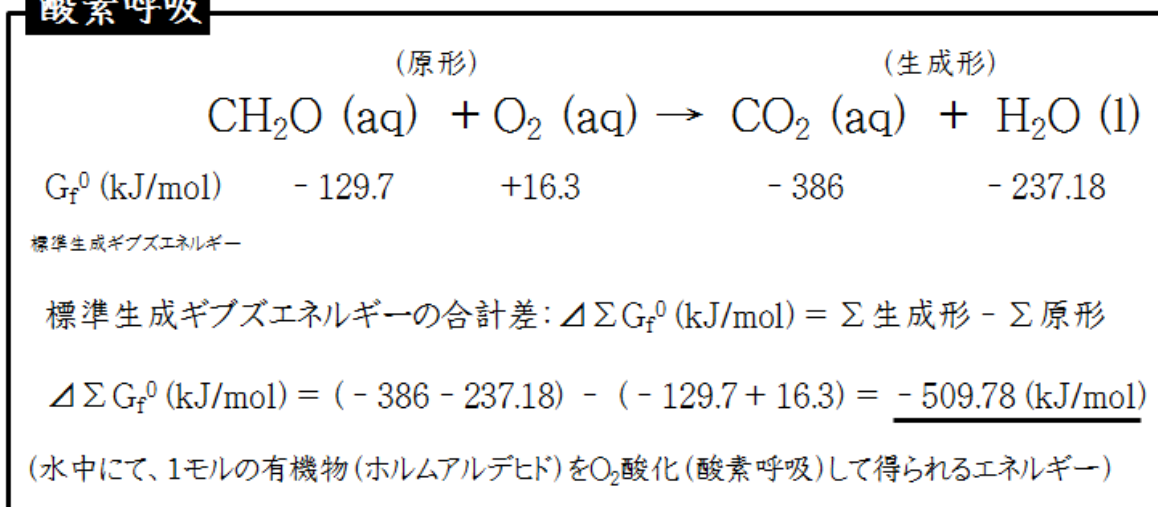
まず、生物代謝で身近な化合物の二酸化炭素(CO_2)の標準生成ギブズエネルギーを考える。 CO_2 を構成する元素は炭素(C)と酸素(O)である。それぞれの元素が単体で安定に存在する状態は、炭素の単体(C)と酸素分子(O_2)である。C と O_2 から 1 モルの CO_2 を生成するのに要するギブズエネルギーが CO_2 (気体)の標準生成ギブズエネルギーで -394.4 (kJ/mol) である。これは実験値として報告されたもので、化学便覧などに掲載されている。



(なぜマイナス符号がつくのか? C と O_2 を結合させると (黒炭を燃やすと) 熱が発生するように、その系 (CO_2 生成反応) からみると、エネルギーを失う方向だから)

生物は、酸素を使って有機物を酸化しエネルギーを得ている（呼吸）。下の欄に、有機物として一番単純なホルムアルデヒドを仮定し、呼吸による有機物酸化の反応を記した。各物質の下にそれぞれの物質の標準生成ギブズエネルギーを記した。化学反応の生成形（右辺）の合計エネルギーから、原形（左辺）の合計エネルギーを差し引いた値（ $\Delta \Sigma G_f^0$ ）が、生物が獲得できるエネルギーである。エネルギー差にマイナスがついている理由は、反応系からみるとエネルギーを失っていて、その分、生物が獲得できるからである。

酸素呼吸



この例のように、反応式の下に、各物質の標準生成ギブズエネルギーを記し、反応前後（左辺：原形、右辺：生成形）における合計差（ $\Delta \Sigma G_f^0$ ）を計算する。各物質の標準生成ギブズエネルギー（ G_f^0 ）は、大事な熱力学定数なので、次頁にまとめた。

※標準状態にある O_2 の標準生成ギブズエネルギーは 0 (kJ/mol)であるが、それを水中に溶かすとエネルギー（16.3 kJ/mol）が生ずる。水中での呼吸を想定して、上のように $\text{O}_2(\text{aq})$ を使って計算した。また、水中の生物が、二酸化炭素を $\text{CO}_2(\text{aq})$ として取り込むのか、もしくは H_2CO_3 や HCO_3^- なのかで計算に使うエネルギーが変わってくる。本書では、その辺は適当に扱ってしまっている。生物学の教科書ではないので、ご容赦願いたい。

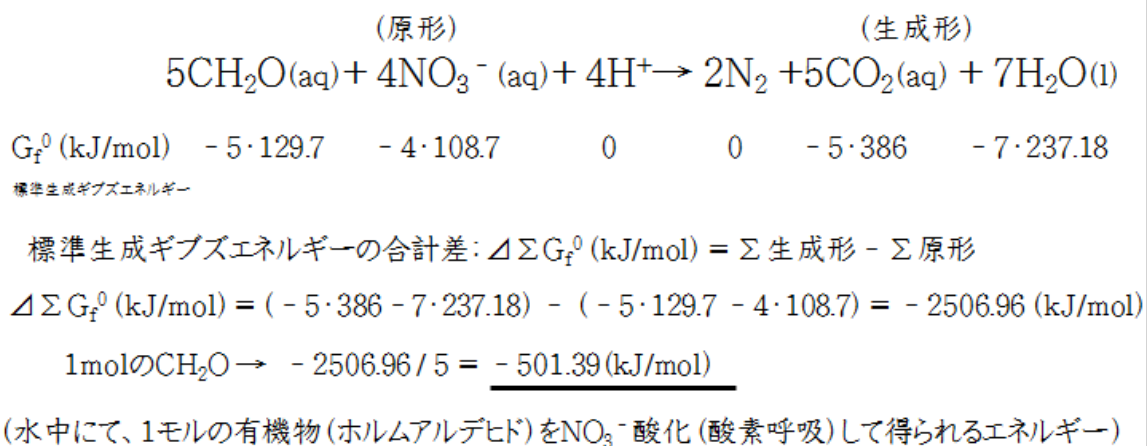
各成分の標準生成ギブズエネルギーのまとめ※ キロ (k) がついていることに注意。

水中のイオン成分		固体や 分子	
	(kJ/mol)		(kJ/mol)
Al ³⁺	−485	CO ₂	−394.4
Ca ²⁺	−553.6	CaCO ₃	−1128.8
Cu ²⁺	+65.5	CaCl ₂	−748.1
Fe ²⁺	−78.9	CuCl ₂	−161.7
Fe ³⁺	−15.4	FeCl ₂	−302.38
H ⁺	0	FeCl ₃	−333.98
K ⁺	−283.3	Fe ₂ O ₃	−743.6
Mg ²⁺	−454.8	Fe(OH) ₃	−696.6
Mn ²⁺	−228.1	FeS	−100.4
NH ₄ ⁺	−79.31	FeS ₂	−166.9
Na ⁺	−261.9	H ₂ O	−237.18
CO ₃ ²⁻	−527.8	H ₂ S	−33.28
Cl ⁻	−131.2	Mg(OH) ₂	−833.58
HCO ₃ ⁻	−586.8	Mn(OH) ₂	−615
HS ⁻	+12.08	MnO ₂	−465.17
I ⁻	−51.57	Mn ₂ O ₃	−881.2
I ₃ ⁻	−51.4	NH ₃	−16.38
IO ₃ ⁻	−128	NaCl	−384.04
NO ₂ ⁻	−32.2	CH ₄	−50.79
NO ₃ ⁻	−108.7	ホルムアルデヒド (CH ₂ O) (水溶液中)	−129.7
OH ⁻	−157.2	水中のガス	
PO ₄ ³⁻	−1019	I ₂	+16
SO ₄ ²⁻	−744.5	O ₂	+16.3
S ₂ O ₃ ²⁻	−522.5	CO ₂	−386
S ₂ O ₄ ²⁻	−600.4	CH ₄	−34.39
S ₄ O ₆ ²⁻	−1060	H ₂ S	−27.87

文献により値が若干異なる。同じ成分でも、水中に溶存しているのか、固体なのか、気体なのかなど存在状態で値が異なる。上記は丸善化学便覧（北大図書館 HP より電子版閲覧可）、S₄O₆²⁻ は Cobble et al. (1972) Inorganic Chemistry 11(7) 1669-1674 を引用。水中の I₂ は Scientific Tutor のホームページ (<http://scientifictutor.org/1810/chem-table-gibbs-free-energy-of-formation/>) より

次に、酸素がないところでは、硝酸を酸化剤にして呼吸をするバクテリアが現れる。
硝酸還元菌として知られている。

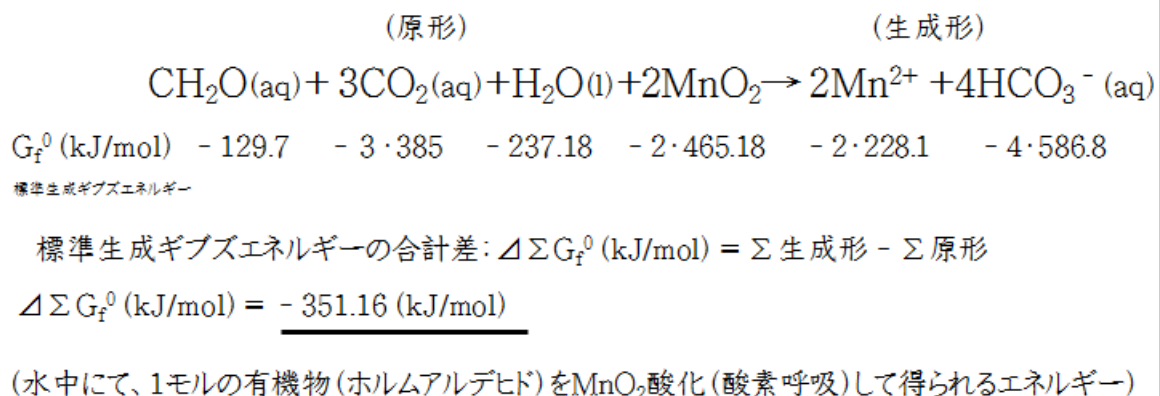
嫌氣的な硝酸呼吸・硝酸還元(脱窒)



酸素呼吸よりも、硝酸呼吸の方が得られるエネルギーが若干少ないように見えるが、
実際には、硝酸還元は2段階で起こっている。硝酸還元バクテリアが NO_3^- 呼吸をして
 NO_2^- を吐きだし、次に亜硝酸還元バクテリアが NO_2^- 呼吸をして N_2 を吐き出している。
2段階に分ければ、酸素呼吸よりもだいぶ効率が悪くなる。

酸素も硝酸もほとんどなくて、酸化マンガン(MnO_2)と有機物は沢山あるような環境
を想定する。酸化マンガン鉱物が露出したところに水が溜まって、有機物が蓄積した
ような環境だろうか。

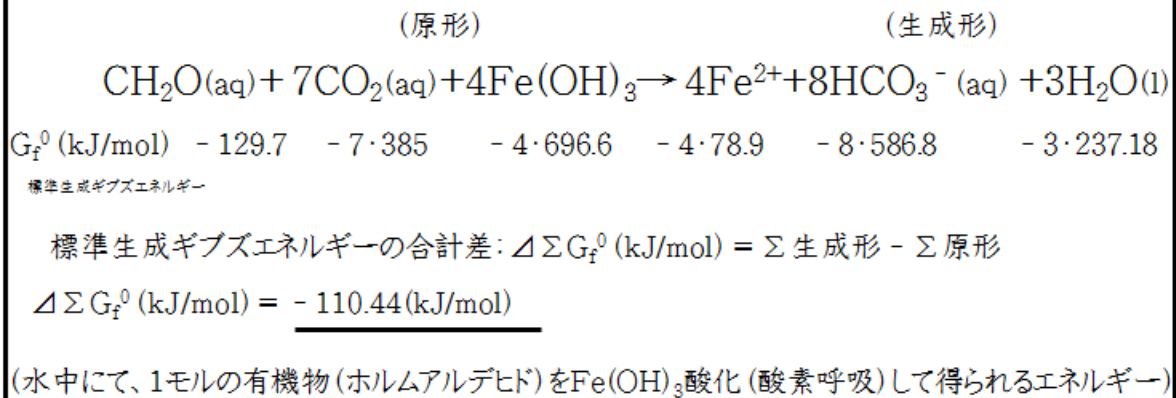
嫌氣的なマンガン呼吸



こんな特異的な呼吸形式をもつバクテリアもいるようだ。

水酸化鉄を酸化剤として呼吸するバクテリアもいる。

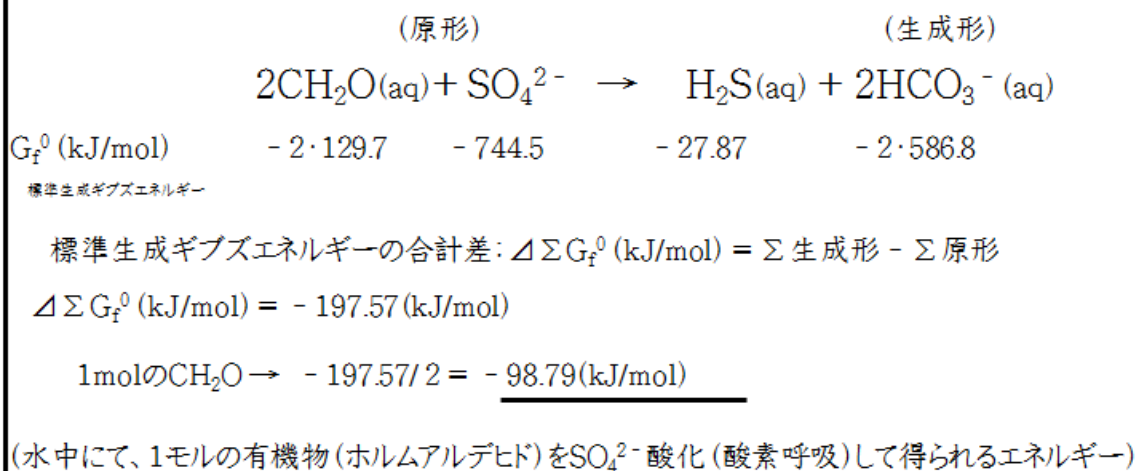
嫌氣的な鉄呼吸



獲得できるエネルギーも、110 kJ とだいぶ少なくなった。

酸素はもちろん、硝酸までなくなり、酸化マンガンの水酸化鉄などの酸化鉱物もなければ、硫酸を酸化剤とする細菌が顔をだしてくる。

嫌氣的な硫酸呼吸・硫酸還元



水環境中の溶存硫黄化合物の中で、構成元素(SやO)から合成するのにエネルギーを最も要するのが硫酸である。そんな安定な化合物から酸素を引き剥がすには大きなエネルギーが必要で、有機物から得られるエネルギーをそれに使ってしまふ。その分、生物が得られるエネルギーが減ってしまい、相当効率が悪い。そんな厳しい状況だからこそ、ここぞとばかりに、硫酸を還元する特殊能力を有する細菌が優占するのである。

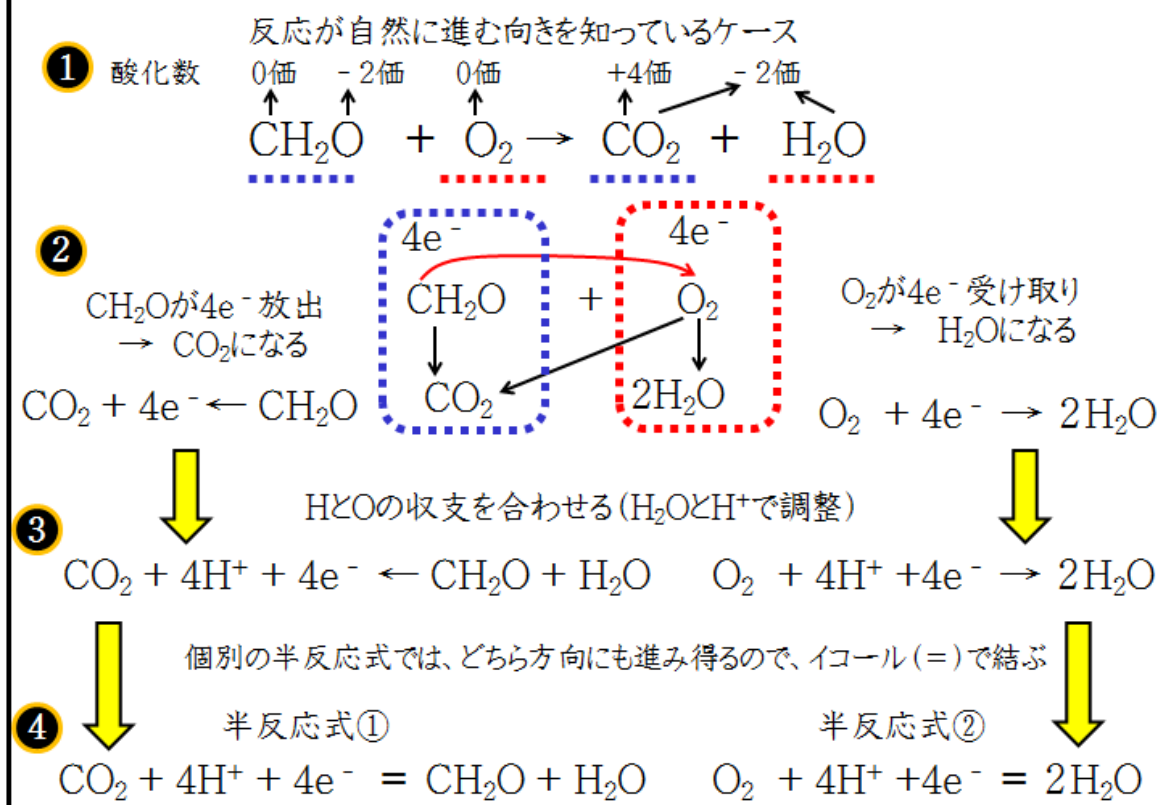
さて、硫酸還元がおこると、反応生成物として硫化水素(H_2S)が発生する。ドブ川で腐ったような（よく、卵の腐った臭いと表現される）臭い正体が硫化水素である。多量の有機物が長期間堆積するような場所で硫酸還元が起こるのである。ただし、その元となる（海水由来の）硫酸イオンが無くてはならない。

有機物が沢山あって、硫酸イオンも豊富にある自然環境といえば、海洋堆積物である。（海水には硫酸が豊富に溶けているから） 海洋堆積物を採取すると、硫化水素の香りがすることもある。海洋堆積物にて硫酸還元が起こり、底層水で酸素がゼロであれば、堆積物から硫化水素が浸み出し、底層水にも硫化水素が蓄積される。硫化水素は猛毒だから、底層環境を極端に悪化させる。この硫化水素は酸素と出会うと速やかに反応して、 S と水(H_2O)になる。 S は固体でコロイド状になる。何らかの理由で底層水が表面まで持ち上げられると、 S コロイドのため海表面が青白色を呈する。これを青潮とよぶ。単体の S も直に酸素と反応して SO_4^{2-} になる。青潮が発生している水は貧酸素状態にあるので、表層生物にとって死活問題になる。ところで、富栄養化した湖では青潮は起こらない（アオコと混同しないように）。淡水には硫酸イオンが少ないからだ。

硫酸還元が起こる条件（酸化還元電位と pH の関係）については、水産学部 3 年次開講（函館）の“海洋生物地球化学”の授業で扱う。

先の呼吸反応の例で記したのは、酸化還元反応の全反応である。呼吸反応のような酸化還元反応は、電子の授受の関係から、2 つの半反応に分けることができる。下の図にて、①が呼吸反応の全反応の反応式である。これを二つの半反応式に分ける。

酸素呼吸の酸化還元反応の半反応式をつくる



酸化還元反応の全反応式を知っていて、それを二つの半反応式に分ける手順

① 全反応の各元素の酸化数を書き出す。Hは+1価、化合物中のOは-2価、O₂分子のOは0価とする。反応前後で酸化数が変わる元素はCとOであるから、CとOそれぞれについて半反応式をつくる。

② Cを含む物質変化と電子の移動量、Oを含む物質変化と電子の移動量を記す。

③ Oの収支を合わせる。Hの収支を合わせる。水分子が十分にあることを想定して、H₂O、H⁺、OH⁻を加える。

④ 個別の半反応式では、どちら方向にも進み得るので、両辺をイコールで結ぶ。電子を左辺に配置する。

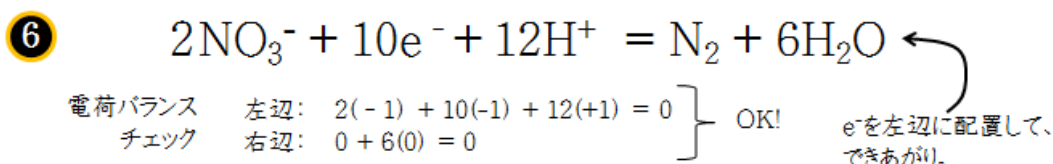
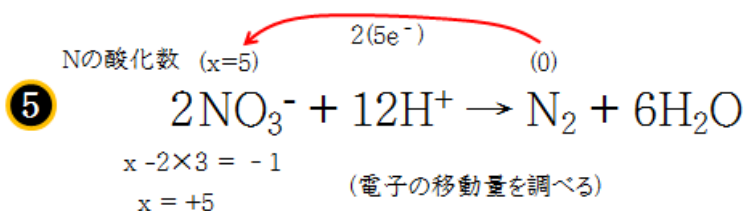
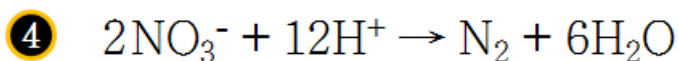
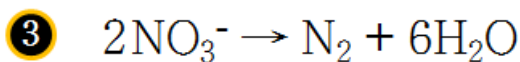
(半反応式の作り方は、ネット検索すれば、いろいろ学べます)

硝酸還元の半反応式をつくる

硝酸還元 ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$) の半反応式をつくる



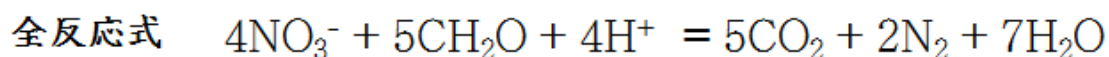
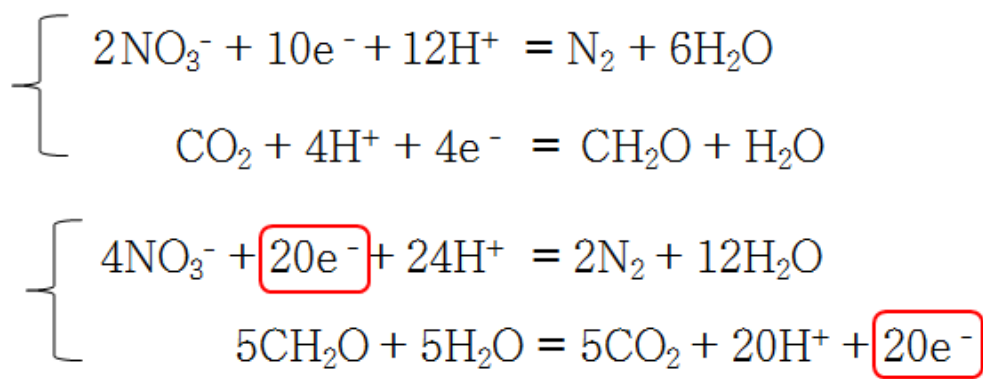
O, Hの収支を合わせる



- ① NO_3^- が還元されて N_2 になる半反応式を求めたい。それを→で結ぶ。
- ② 両辺の N 量を合わせる
- ③ O, H の収支を合わせる。まず、O をあわせるため、右辺に $6\text{H}_2\text{O}$ をおく。
- ④ つぎに、H を合わせるため、左辺に 12H^+ をおく。
- ⑤ 電子の移動量を調べるため、N の酸化数を記す。 NO_3^- の N の酸化数を x とおいて求める。 N_2 の N 酸化数ゼロから、 2NO_3^- の N 酸化数+5 に変化するので、電子の移動量は $2(5e^-)$ である。
- ⑥ 移動する電子量($10e^-$)を加える。左辺と右辺の電荷バランスをチェックする。両辺ともに 0 なので OK である。(仮に $10e^-$ を右辺におくと、左辺の電荷が+10、右辺が-10 になり、バランスしないので誤りであることがわかる) e^- が左辺にくるように、両辺入れ替えてイコールで結ぶ。(上のケースでは、元々左辺に e^- が配置されているので、入れ替え無し)

硝酸還元と有機物（ホルムアルデヒド）酸化の2つの半反応式を組み合わせて、先の例題で扱った全反応式を求めることができる。

硝酸還元 ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$) と有機物酸化の全反応式をつくる

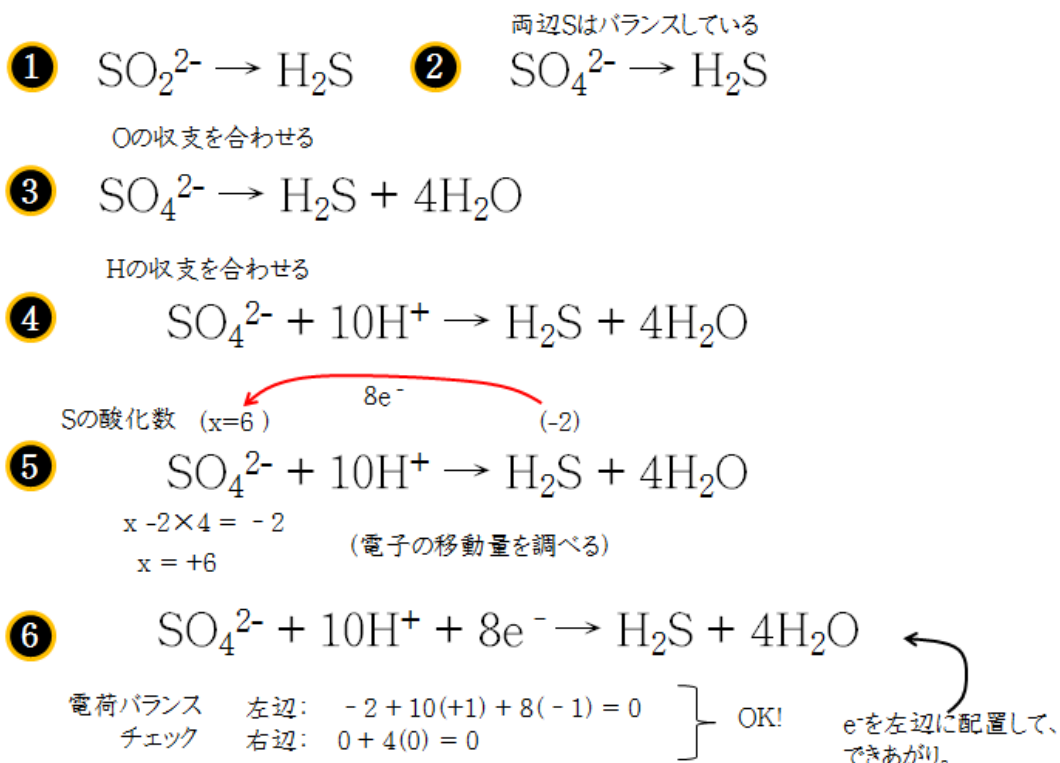


①両半反応式を書き出し、電子の移動量があうように、各半反応式の両辺に2や5を乗じる。

②両半反応式を足し合わせて、左辺と右辺にある同じ項をまとめて、できあがり
 （先に記した、硝酸呼吸の例題と同じ全反応になっていることを確認しよう）
 半反応式を知っているだけで、酸化還元反応の全反応を求めることができる。

硫酸還元の半反応式も導けるようにしておこう。

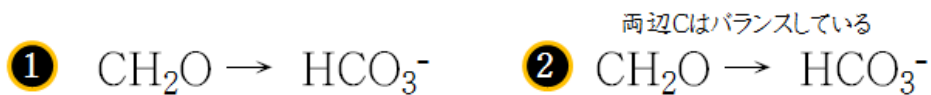
硫酸還元 ($\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$) の半反応式をつくる



硫酸還元と有機物酸化の両半反応を組ませたときの全反応式を求めるには、電子の移動量が等しくなるよう、各半反応式にある物質のモル比に係数を乗ずる。そして、どちらかの半反応式の左辺と右辺を入れ替えて、両半反応式を足し合わせる。足し合わせてから、左辺と右辺に同じ物質があれば、キャンセルアウトして、式をスッキリさせる。各自、やっておこう。

水中で有機物が酸化されると二酸化炭素が生成される。二酸化炭素は解離して炭酸水素イオン (HCO_3^-) になる。以下のような半反応を考えてもよい。

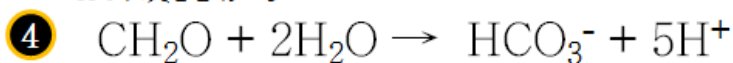
有機物酸化 ($\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^-$) の半反応式をつくる



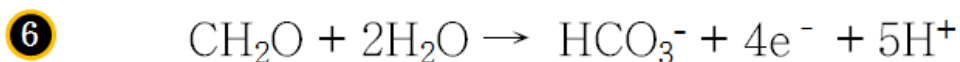
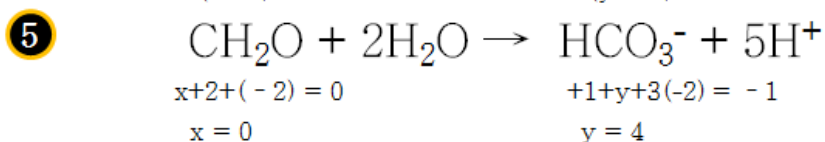
Oの収支を合わせる



Hの収支を合わせる



Cの酸化数 ($x=0$) $4e^-$ ($y=-4$)

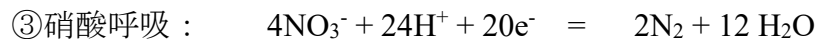
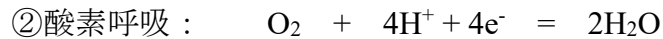
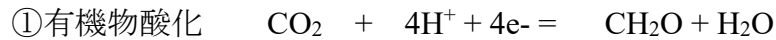


電荷バランス 左辺: 0
 チェック 右辺: $-1 + 4(-1) + 5(1) = 0$

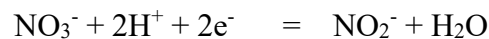
} OK!

e^- を左辺に配置して、できあがり。

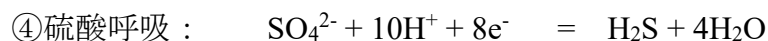
以下に、生物の呼吸に関する半反応式をまとめた。



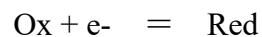
(硝酸呼吸により直接 N_2 が発生することはないので、この呼吸反応は無い)



(硝酸呼吸では、まず亜硝酸が生ずる)



半反応だけでは、電子が宙ぶらりんな状態なので、個別の半反応だけでは、どちらの方向に反応が進むか決められない。そのため、左辺（原形）と右辺（生成形）をイコール (=) で結んで、電子が左辺にあるよう配置する。左辺にある物質を酸化体(Ox と略す)、右辺にある物質を還元体 (Red と略す) と記すと、半反応式は以下のように一般化される。



酸化体 Ox が電子をもらって、還元体 Red になる。(以下の例を覚えておけばよい。酸化体の代表格が酸素分子 (O_2) で、 O_2 (価数 0) が電子をもらって水素イオンと結合すると、還元体の水分子 H_2O (O は -2 価) になる。) この半反応だけでは、酸化還元反応は完結しない。別の半反応と電子のやりとりがあって、酸化還元反応が起こる。例えば、①と④の半反応が組むと硫酸呼吸の酸化還元反応が進む。つまり、①反応の方向は右→左、④反応の方向は左→右と決まる。②と④が組めば、②の方向は左

→右、④の方向は右→左と決まる。

(なぜ、このような順番で呼吸形式が変化するのか。これは各呼吸形式(酸化還元反応)における酸化還元電位の違いにより決まる。これについても、あとで詳しく説明しよう)

次は、電子のもつエネルギーを考慮して半反応式のエネルギーバランスを考えよう。ところで、電荷(電子など)があるところには電場が生じ、その電荷は、電場の電位に応じたエネルギーをもっている。こんな、ややこしい説明はどうでもよいから、以下二つを覚えること。

「ある電位 E (単位 : V or J/C) にある電荷量 q (C) は、 $q \cdot E$ のエネルギー(J)をもつ」

「1 モルの電子(e^-)の電荷量(C)の絶対値は 96485 (C/mol) であり、これをファラデー定数(F)とよぶ」

これもややこしいから、以下の式だけは必ず覚えること。

$$\text{「} n \text{ モルの電子がもつエネルギー」} = -n \cdot F \cdot E$$

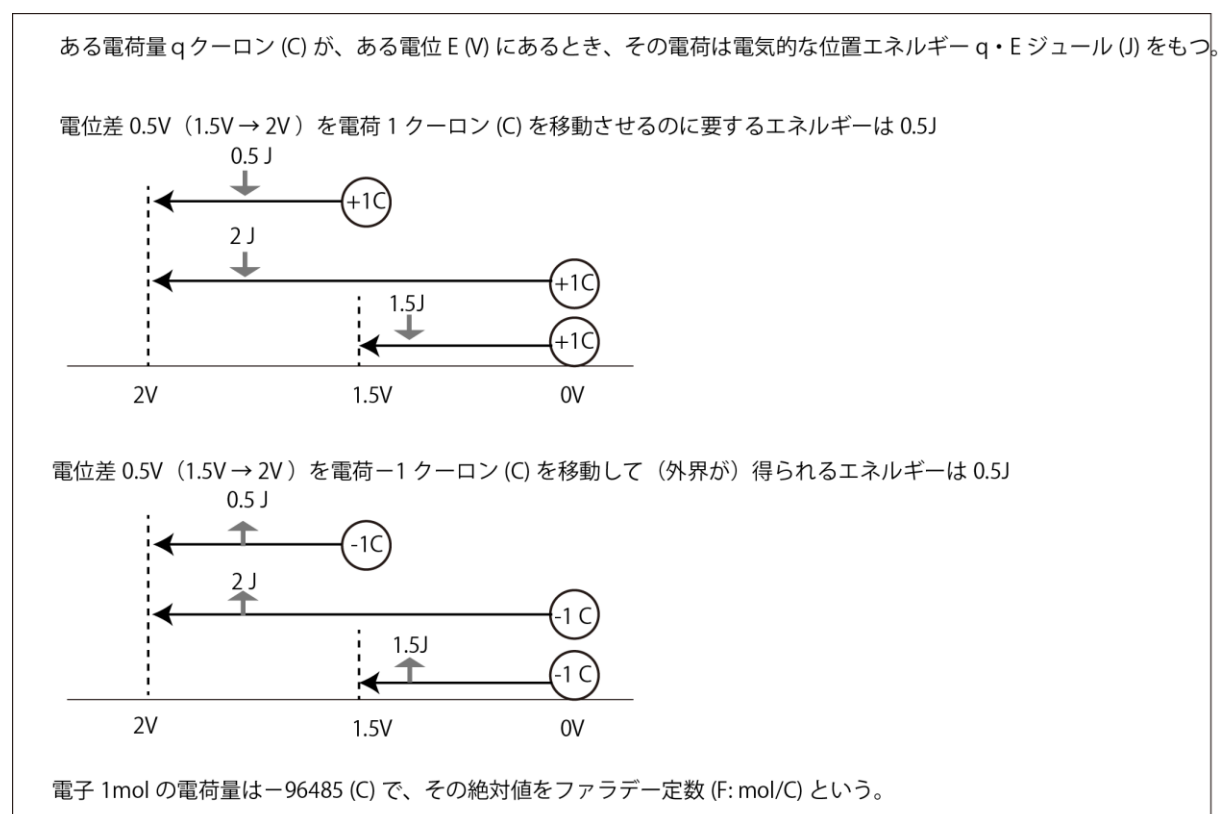
F : ファラデー定数 96485 (C/mol)、 E : 電位(V or J/C)

※電子は負電荷だから、エネルギーの式にはマイナスがつくことを忘れない。

(毎年、これを忘れてテストで減点される学生が数名いる)

電磁気学の基本事項の復習

電気にはプラスとマイナスがある。プラス電荷はマイナス電極に引き寄せられる。つまり、プラス電荷は電位の高い方から低い方へ自然に流れる。そのとき、外部にエネルギーを放出する。そのエネルギーは、電荷量(クーロン : C)×電位差(ボルト:V)である。 いっぽう、プラス電荷を低電位から高電位に移動させるには、外からエネルギーを加えてやる必要がある)。

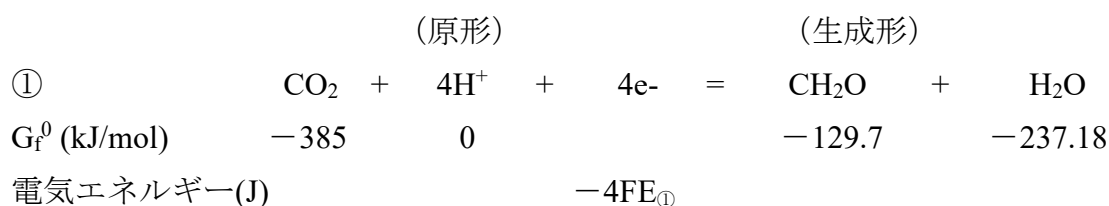


マイナス電荷の場合はその逆で、マイナス電荷は低電位から高電位に自然に流れ、そのとき外部にエネルギーを放出する。電子はマイナス電荷をもっているため、酸化還元反応では、低電位の半反応から高電位の半反応に電子が受け渡される。二つの半反応に生ずる電位差を電子が移動するので、エネルギーが放出される。その放出エネルギーによって化学結合が組み組み直される (酸化還元反応が起こる)。

繰り返しになるが、電子 1 モルあたりの電荷量は -96485 クーロン (C) で、その絶対値をファラデー定数 (F) とよぶ。

有機物酸化の半反応①で移動する電子に生じる電位を $E_{①}(V)$ とする。ボルト (V) の単位は (J / C) と換算できる。J (ジュール) はエネルギーの単位、C (クーロン) は電荷量の単位である。1 モルの電子がもつ電荷量の絶対値は、ファラデー定数 (F) 96485 (C / mol) で与えられる。したがって、半反応式①の電子 4 個 ($4e^-$) がもつエネルギーは、 $-4 \cdot F \cdot E_{①}$ (J) である。この電子のエネルギーを含めて、各物質の標準生成ギブズエネルギーを半反応式の下に記し、エネルギーバランスの式を解く。

有機物酸化の半反応の 標準電極電位

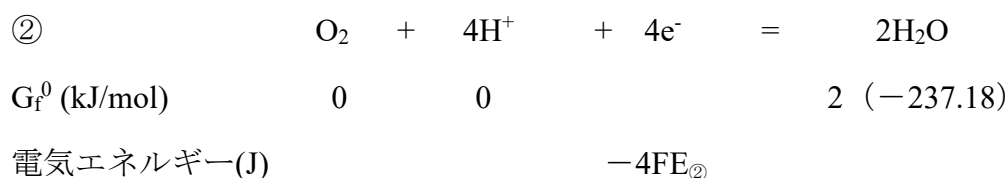


$$\text{エネルギーバランス: } -385 \cdot 10^3 - 4FE_{①} = -129.7 \cdot 10^3 - 237.18 \cdot 10^3$$

$$E_{①} = (-129.7 \cdot 10^3 - 237.18 \cdot 10^3 + 385 \cdot 10^3) / (-4 \cdot 96485) = -0.05 \text{ (V)}$$

これは、標準生成ギブズエネルギーの合計差 (生成形 - 原形) が 4 個の電子に位置エネルギーとして与えられることを意味する。その電子に生ずる電位を標準電極電位とよぶ。

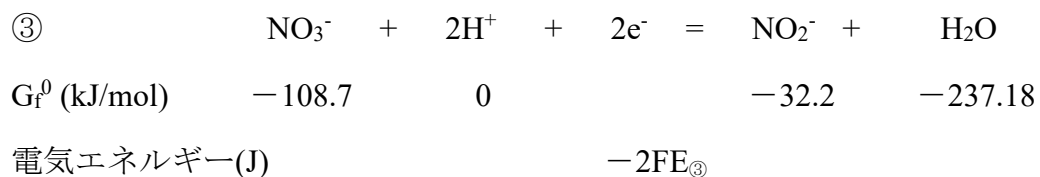
酸素呼吸 (酸素還元)



$$\text{エネルギーバランス: } -4FE_{②} = 2 (-237.18 \cdot 10^3)$$

$$E_{②} = 2 (-237.18 \cdot 10^3) / (-4 \cdot 96485) = 1.23 \text{ (V)}$$

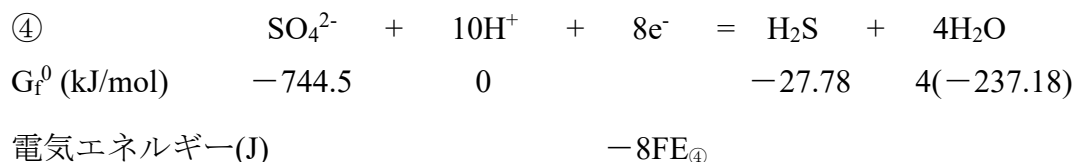
硝酸呼吸（硝酸還元）



$$\text{エネルギーバランス：} -2FE_{\textcircled{3}} = -32.2 \cdot 10^3 - 237.18 \cdot 10^3 + 108.7 \cdot 10^3$$

$$E_{\textcircled{3}} = (-32.2 \cdot 10^3 - 237.18 \cdot 10^3 + 108.7 \cdot 10^3) / (-2 \cdot 96485) = 0.83 \text{ (V)}$$

硫酸呼吸（硫酸還元）

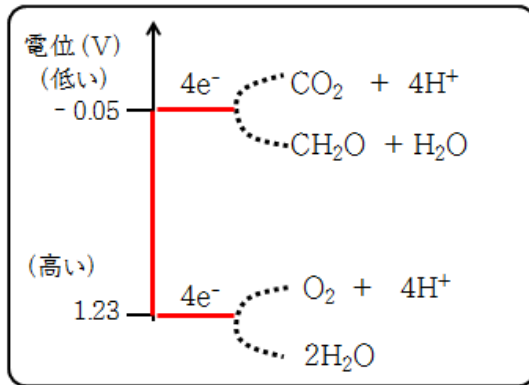


$$\text{エネルギーバランス：} -8FE_{\textcircled{4}} = -27.78 \cdot 10^3 - 4 \cdot 237.18 \cdot 10^3 + 744.5 \cdot 10^3$$

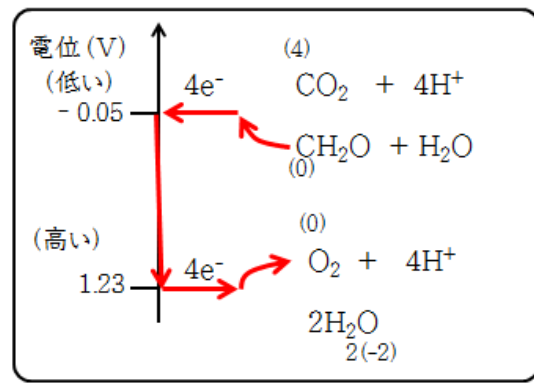
$$E_{\textcircled{4}} = (-27.78 \cdot 10^3 - 4 \cdot 237.18 \cdot 10^3 + 744.5 \cdot 10^3) / (-8 \cdot 96485) = 0.30 \text{ (V)}$$

※ギブズエネルギーの単位にキロ(k)がついているので、1000 倍することを忘れない

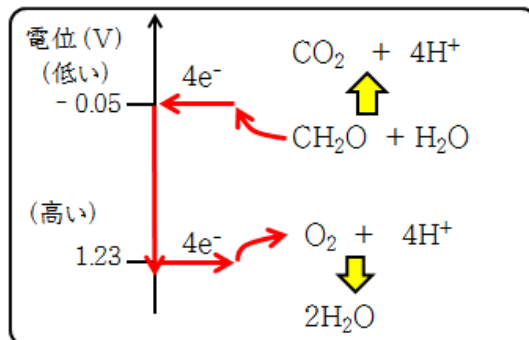
各半反応式の標準電極電位を比べると、どのような酸化還元反応が起こるか、だいたい予想できる。これは、「マイナス電荷の電子は、電位の低い方から、高い方へ流れる」という自然法則に基づく。



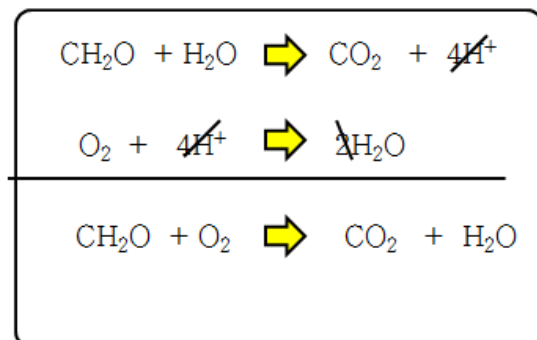
1) 二つの半反応があり、それぞれの電位を記す。



2) 電子は低電位→高電位に流れる



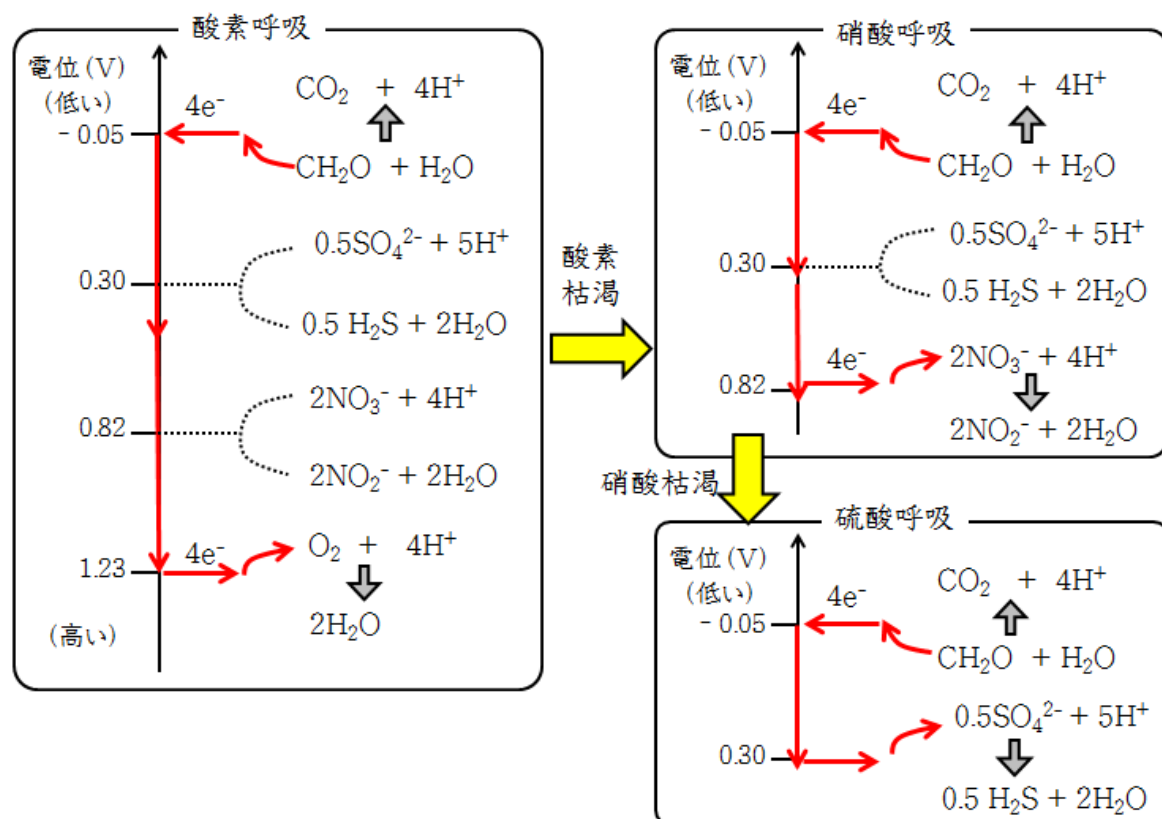
3) 電子の授受関係を把握して、反応の進む向きを判別



4) 両半反応の向きを合わせて、足しあわせ、左辺と右辺で同じものをキャンセルアウト

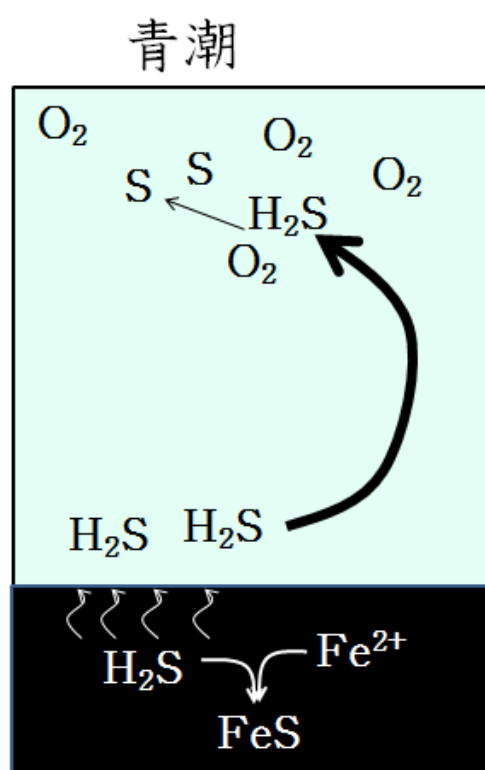
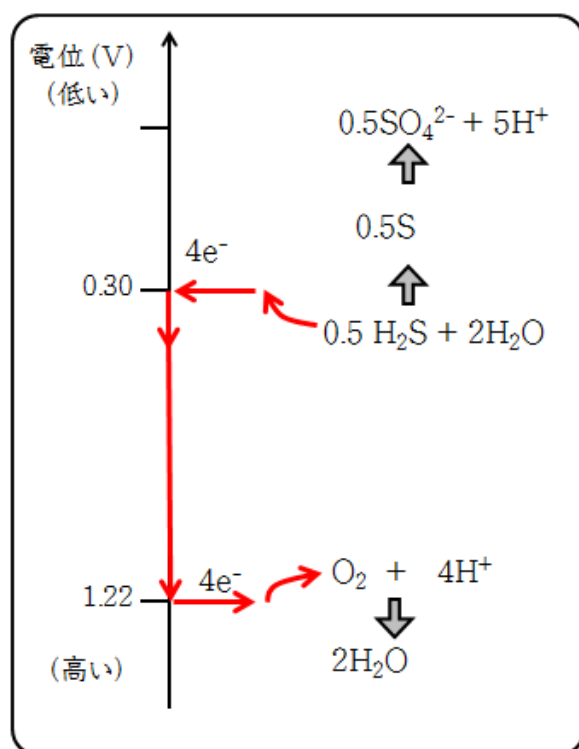
- 1) 二つの半反応を上下に記し、それぞれの標準電極電位を縦軸に記す。
- 2) 電子は低電位から高電位を流れる法則に基づき、電子の流れる向きを判別
各元素の酸化数を記し、電子の流れる量を記す。電子を授受する物質を判別
- 3) 各半反応の進む向きを矢印で記す
- 4) 両半反応で原形を左辺、生成形を右辺に配置して、両半反応を足し合わせる。左辺と右辺で同じ物質があるときは、キャンセルアウトする。

水中に硫酸、硝酸、酸素が混在するとき（下図の左側）、有機物を酸化する呼吸反応では、最も高電位の酸素の還元反応（酸素呼吸）だけが起こる。これは、電子は、低電位から高電位に流れる自然法則に基づき、有機物から放出された電子は、硫酸や硝酸を素通りして酸素に渡されるからである。



さて、水中で酸素が枯渇すると、酸化剤として硝酸を利用する微生物（硝酸還元菌）が現れる。硝酸もなくなると、絶対嫌気性細菌の硫酸還元菌が現れる。ちなみに、硫酸還元が起こるのは、有機物と硫酸イオンが豊富にある環境で、外界からの酸素供給が著しく制限されている場所である。海水には硫酸イオンが豊富に含まれるから、海洋堆積物で表面から深さ数センチ～数十センチ（酸素濃度がゼロ）のところで硫酸還元が起こる。海洋堆積物を採取すると、そのような深度で硫化水素臭がする。また、硫化水素と鉄イオンが反応してできる黒色の硫化鉄(FeS)の層がみられることもある。

有機物の堆積量が多く、底層水が滞留しているところでは、底層水が無酸素状態になることもある。そうすると、海洋堆積物の表面近くで硫酸還元が起こり、硫化水素が発生する。この猛毒の硫化水素が無酸素の底層水中に貯まると、海洋環境の悪化が著しい。さらに、気象擾乱により底層水が湧昇して、表層の酸素と出会うと、硫化水素が還元されて単体の硫黄粒子が形成される。この硫黄粒子コロイドは光を散乱するので、海上から眺めると、青く見える。これが青潮である。青潮が発生している表層水は、貧酸素にもなっているので、魚類が死滅するなどの被害も起こりうる。単体の硫黄粒子は、いずれ酸化されて硫酸イオンに戻る。



ここまで、生物の呼吸反応を例にして、化学反応前後における標準生成ギブズエネルギーの合計差 ($\Delta \Sigma G_f^0$) を計算してきた。少し、馴染んできただろうか。

次は、 $\Delta \Sigma G_f^0$ を使って、化学反応が完了した（平衡状態になった）ときの各物質の濃度を計算する。ここからが、分析化学において、化学平衡を計算する本番になる。

////////// 化学平衡の基本式 //////////

以下の反応を考える。

化学種 A、B、・・・が反応して、
化学種 X、Y、・・・を生成する。

なお、

化学種 A は a モル、B は b モル、、、

化学種 X は x モル、Y は y モル、、、の比率で反応する。

これを反応式で記すと、



反応前の系を「原形」、反応後の系を「生成形」という。

A, B, …から X, Y, …を生成する反応速度と、X, Y, …から A, B, …を生成する反応速度が等しいとき、この反応は平衡状態にあるという。平衡状態においては、質量作用の法則により次の関係が成立する。

$$(\text{生成形の濃度積}) / (\text{原形の濃度積}) = K$$

つまり、

$$\frac{[X]^x[Y]^y \cdots}{[A]^a[B]^b \cdots} = K$$

である。K を平衡定数とよび、この関係を質量作用の法則という。

[A], [B], [X], [Y]はこの反応の平衡濃度、a, b, …, x, y, …は反応モル比である。

この K は、固体の溶解反応であれば、溶解平衡定数とか溶解度積と呼ばれたり、水に溶けると水素イオン (H⁺) や水酸化物イオン (OH⁻) を解離する反応であれば、酸解離定数とよばれたりする。

ここで、

原形を構成する各物質の標準生成ギブズエネルギーの合計： $\sum G_f^0$ _{原形}

生成形を構成する各物質の標準生成ギブズエネルギーの合計： $\sum G_f^0$ _{生成形}

として、

反応前後における（生成形と原形を構成する物質の）標準生成ギブズエネルギーの合計差をとると、

$$\Delta \sum G_f^0_{\text{生成形}-\text{原形}} = \sum G_f^0_{\text{生成形}} - \sum G_f^0_{\text{原形}}$$

この反応が平衡状態にあれば、以下の関係を満たす。

$$\Delta \sum G_f^0_{\text{生成形}-\text{原形}} = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (A)$$

気体定数 $R = 8.314$ 、 T は絶対温度である。

（“ln”は、 $\log_e$ のことである）

K は、質量作用の法則による平衡定数と同じで、

$$K = \text{【生成形の活量の積】} / \text{【原形の活量の積】}$$

先のページでは、【濃度積】と記したが、正式には【活量積】と表記する。（とりあえず、モル濃度＝活量、と理解しておけばよい） 繰り返しになるが、平衡状態における定数（K）なので、【活量の積】は平衡状態にあるときの活量の積である。

このように、熱力学定数である、各物質の標準生成ギブズエネルギーから求められる K のことを、熱力学的平衡定数と呼ぶ。

- 理想溶液のモル濃度 a (mol/L) を活量 a とする。
- 理想気体の分圧 b (atm) を活量 b とする。
- 電子の活量を 1 とする。
- 水溶液中で水分子が反応に関与するとき、水の活量を 1 とする。
- 気相や液相反応で固体が反応に関与するとき、その固体の活量を 1 とする。
- 気相反応で液体が生じるとき、その液体の活量を 1 とする。

このように、熱力学定数（標準生成ギブズエネルギー）と活量により決まる平衡定数のことを、熱力学平衡定数という。つぎに説明する濃度平衡定数と区別するため、熱力学平衡定数を K° と記すことがある。

これに対して、原形と生成形の濃度積の割合で示されるのが濃度平衡定数で、

$$K^\circ = K \cdot (\text{生成形の活量係数の積}) / (\text{原形の活量係数の積})$$

なお、本授業では、 K^0 と K は区別しないで説明をする

27

例題) 塩化ナトリウムの溶解平衡濃度を求める

	<u>NaCl (s)</u>	$\rightleftharpoons$	<u>Na⁺ (aq)</u>	+	<u>Cl⁻ (aq)</u>
<u>G_f⁰ (kJ/mol)</u>	-384		-261.9		-131.2

$$\Delta G_r^0 \text{ (kJ/mol)} = \text{【生成形の標準生成ギブズエネルギーの合計】}$$

$$- \text{【原形の標準生成ギブズエネルギーの合計】}$$

$$= (-261.9 - 131.2) - (-384) = -9.1 \text{ (kJ/mol)}$$

平衡条件の式

$$\Delta G_r^0 = -RT \cdot \ln K \quad -9100 \text{ (J/mol)} = -RT \cdot \ln \frac{\text{【Na⁺】} \cdot \text{【Cl⁻】}}{\text{【NaCl(s)】}}$$

溶解平衡濃度

R=8.314, T=298.15

【Na⁺】=【Cl⁻】より

※固体の活量は1とする

$$\ln(\text{【Na⁺】} \cdot \text{【Cl⁻】}) = \ln(\text{【Na⁺】}^2) = 3.67 \quad \text{【Na⁺】} = \text{【Cl⁻】} = \underline{6.13 \text{ (mol/L)}}$$

塩化ナトリウムの溶解平衡濃度を実験的に求めることは容易である。塩化ナトリウムの結晶を水に入れてよく混ぜ、一晩放置しても結晶が溶け残っている状態の溶液が飽和溶液である。その飽和溶液を一定量採取し、蒸発乾固させ、残差物の重量を測定すれば、飽和濃度が求められる。

ただし、飽和溶液はイオン強度が大きいから活量係数を考慮する必要がある。上の計算では活量係数は考慮に入っていない。

※確認テストでは、R = 8, T = 300 としたので、計算結果が少し違う。また、引用する G_f⁰ の値が少し異なると、指数計算した結果は大きく変わってしまう。あまり気にしないでもいい。

※ギブズエネルギーの単位では、kJ/mol とキロ(k)がついているのに注意が必要。

例題) 水の解離平衡の問題

溶液反応のベース（溶媒）となる水分子(H_2O)は、その一部が H^+ イオンと OH^- イオンに解離する。水の解離平衡の反応式を下に記し、各物質の下に標準生成ギブズエネルギーを記した。なお、標準生成ギブズエネルギーは、 H_2O : -237 (kJ/mol)、 H^+ : 0 (kJ/mol)、 OH^- : -157 (kJ/mol) である。

	原形		生成形	
水の解離平衡の反応式 :	H_2O	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ + \text{OH}^-$	
G_f° (kJ/mol)	-237		$0 \quad -157$	

生成形と原形の標準生成ギブズエネルギーの合計差 ($\Delta \Sigma G_{\text{生成形}-\text{原形}} = \Sigma G_{\text{生成形}} - \Sigma G_{\text{原形}}$) は、

$$\begin{aligned} \Delta \Sigma G_{\text{生成形}-\text{原形}} &= (-157 + 0) \times 1000 - (-237) \times 1000 \\ &= 80 \times 1000 \quad (\text{J/mol}) \cdots \textcircled{1} \end{aligned}$$

※ ギブズエネルギーの単位からキロ(k)を外したので、1000 倍している。

水の解離平衡の条件式は、

$$\Delta \Sigma G_{\text{生成形}-\text{原形}} = -RT \cdot \ln \left\{ \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \right\} \cdots \textcircled{2}$$

水溶液の反応を扱うとき、そのベースとなる水分子が反応に関与することがある。反応に関与する溶質に対して、水の量が十分多く、反応前後で水の量がほとんど変わらなければ、その反応において、“水の濃度は1とする ($[\text{H}_2\text{O}] = 1$)”。

水の解離が平衡状態に達していれば、平衡定数 (K_w^*) は、 $K_w = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]$ で表される。②式を変形して K_w を求める。ただし、 $[\text{H}_2\text{O}] = 1$ 、 $R = 8.3$ 、 $T = 300$ (K) とする。

$$\begin{aligned} K_w &= [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = \exp \left(\Delta \Sigma G_{\text{生成形}-\text{原形}} / (-RT) \right) \\ &= \exp(80 \times 1000 / (-8 \times 300)) = 1.1 \times 10^{-14} \cdots \textcircled{3} \end{aligned}$$

水温 25℃では $K_w \doteq 10^{-14}$ と覚えておけば良い。

水の解離平衡定数 K_w を “水のイオン積” という。(水の濃度を 1 としたときの解離平衡定数)

水溶液の水素イオン濃度は $1 \sim 10^{-16}$ (mol/L) の範囲をとる。その濃度を見やすく表示するため、水素イオン濃度を対数にして、マイナスを付ける。

$$-\text{Log}_{10} [\text{H}^+] = \text{pH}$$

これを水素イオン指数(pH)とよぶ。

例えば、水温 25℃で $K_w = 10^{-14}$ のとき、

$$[\text{H}^+] = 5 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)} \rightarrow \text{pH}=9.301 \rightarrow [\text{OH}^-] = 2 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-10} \text{ (mol/L)} \rightarrow \text{pH}=10 \rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ (mol/L)}$$

$$[\text{H}^+] = 5 \times 10^{-11} \text{ (mol/L)} \rightarrow \text{pH}=10.301 \rightarrow [\text{OH}^-] = 2 \times 10^{-4} \text{ (mol/L)}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-11} \text{ (mol/L)} \rightarrow \text{pH}=11 \rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

である。

式②より、 K_w は温度に大きく依存することがわかる。

例えば、

5℃ ($K_w = 0.185 \times 10^{-14}$) で、以下の pH のとき $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ は、

$$\text{pH} = 5 \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ (mol/L)} , \quad [\text{OH}^-] = 1.85 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}$$

$$\text{pH} = 6 \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-6} \text{ (mol/L)} , \quad [\text{OH}^-] = 1.85 \times 10^{-9} \text{ (mol/L)}$$

$$\text{pH} = 7 \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ (mol/L)} , \quad [\text{OH}^-] = 1.85 \times 10^{-8} \text{ (mol/L)}$$

$$\text{pH} = 7.37 \rightarrow [\text{H}^+] = 0.43 \times 10^{-7} \text{ (mol/L)} , \quad [\text{OH}^-] = 0.43 \times 10^{-7} \text{ (mol/L)}$$

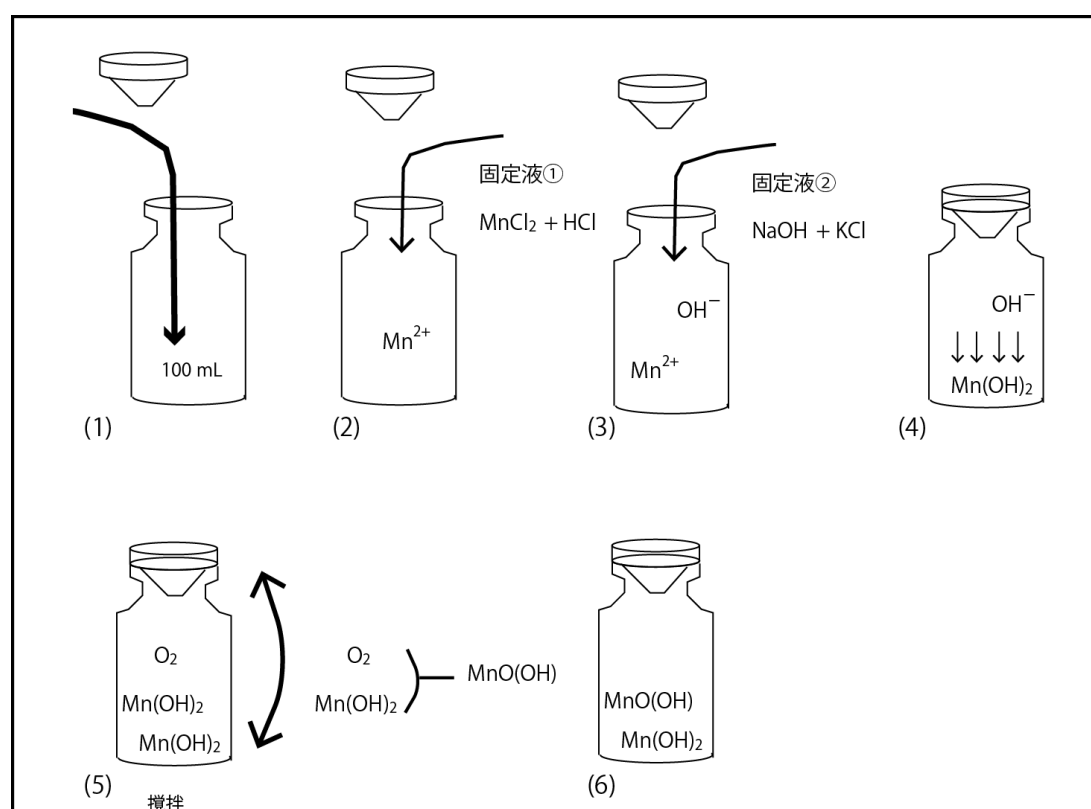
$$\text{pH} = 8 \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ (mol/L)} , \quad [\text{OH}^-] = 1.85 \times 10^{-7} \text{ (mol/L)}$$

である。pH7.37 で、 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ となる。

例題 3) 溶存酸素測定のコインクラ法に連する化学反応

つぎに、海洋化学の基礎、溶存酸素 (DO) 測定 (コインクラ法) に連する化学反応にて、塩化マンガンの沈殿ができる条件、沈殿が溶解する条件を考えよう。

DO 測定では、海水を DO 瓶にオーバーフローさせて採水する⁽¹⁾。採水した直後の試水に塩化マンガン溶液 0.5 mL を添加⁽²⁾、そのあとに水酸化ナトリウム溶液 0.5mL を添加して⁽³⁾、水酸化マンガン (Mn(OH)_2) の沈殿を作る⁽⁴⁾。この試水中に酸素(O_2)があれば、 Mn(OH)_2 と O_2 が反応して⁽⁵⁾、三価の水酸化マンガン(Mn(OH)_3)もしくは MnO(OH)_2 の沈殿ができる⁽⁶⁾。これらの沈殿物が瓶の底まで沈降してから (1 時間以上経過後)、塩酸を加え、これら Mn(OH)_2 や Mn(OH)_3 、 MnO(OH)_2 溶解させる。



(この試水には予めヨウ化物イオン(I^-)を添加しておいて、 MnO(OH)_2 が溶解するときに I^- が酸化されて I_2 になる。 I_2 の発生量は試水中にあった酸素量に比例するので、この I_2 量をチオ硫酸ナトリウムで滴定して求める)

この実験操作にて、海水に水酸化ナトリウムを加えて水酸化物イオン濃度を上げて、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ が沈殿する条件を考えてみよう。

マンガンは、標準状態で元素単体（固体）として安定しているから、**Mn** が基底（標準生成ギブズエネルギーがゼロ）である。水に溶けた状態のマンガンイオン（ Mn^{2+} ）の標準生成ギブズエネルギーは -228 (kJ/mol) である。 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の標準生成ギブズエネルギーは -615.4 (kJ/mol) 、水酸化物イオン(OH^-)は -157.2 (kJ/mol) である。

水中にある $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の固体が溶解して、 Mn^{2+} と二個の OH^- を生成する反応は以下のように表される。水中に固体が溶け残っている状態で時間が十分経過すれば、溶解平衡に達する。

	【原形】			【生成形】
	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\rightleftharpoons$	Mn^{2+}	$+$ 2OH^-
$G_f^0 \text{ (kJ/mol)}$	-615.4		-228	-157.2×2

反応前の $\text{Mn}(\text{OH})_2$ を原形、反応後の Mn^{2+} と $2(\text{OH}^-)$ を生成形と呼ぶ。原形の標準生成ギブズエネルギーの合計（ $\Sigma G_f^0 \text{ [原形]}$ ）は -615.4 (kJ/mol) 、生成形の標準生成ギブズエネルギーの合計（ $\Sigma G_f^0 \text{ [生成形]}$ ）は $-228 + 2 \times (-157.2) \text{ (kJ/mol)}$ である。反応前後の標準生成ギブズエネルギーの合計差（ $\Sigma G_f^0 \text{ [生成形]} - \Sigma G_f^0 \text{ [原形]}$ ）を $\Delta \Sigma G_f^0$ と記す。

この反応の標準生成ギブズエネルギーの合計差は、

$$\Delta \Sigma G_f^0 = \Sigma G_f^0 \text{ [生成形]} - \Sigma G_f^0 \text{ [原形]} = 73 \times 10^3 \text{ (J/mol)}$$

化学平衡の条件式（ $\Delta G_f^0 = -R \cdot T \cdot \ln K$ ）に数値を代入する。

$$73 \times 10^3 \text{ (J/mol)}$$

$$= -8.314 \cdot 298.15 \cdot \ln ([\text{Mn}^{2+} \text{ mol/L}] \cdot [\text{OH}^- \text{ mol/L}]^2 / [\text{固体の活量 (=1)}])$$

(OH⁻イオンは二個生成しているから、 $[\text{OH}^- \text{ mol/L}] \cdot [\text{OH}^- \text{ mol/L}] = [\text{OH}^- \text{ mol/L}]^2$)

$$\ln [\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = -29.45$$

$$[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = e^{-29.45} = 1.6 \times 10^{-13}$$

したがって水酸化マンガンの溶解度積は、理論上 1.6×10^{-13} である。なお、難溶性物質の溶解平衡の平衡定数（固体の活量（濃度）を 1 としたとき）を溶解度積 (K_{sp}) という。この値が小さいほど難溶性である。

※平衡定数(K)の定義は、 $K = \{ \text{生成形の活量 (濃度) 積} \} / \{ \text{原形の活量 (濃度) 積} \}$ である。溶解度積(K_{sp})の定義は、平衡定数 (K) の分母にある水中の $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$ の活量 (濃度) を 1 とみなしたものである。

溶存酸素測定の実験では、海水に固定①液で Mn^{2+} を加えたのち、固定②液で水酸化ナトリウム溶液を加えて OH⁻ を過剰にしている。その添加量に相当する $[\text{OH}^-]$ 濃度を上式に代入すれば、その液中に溶解しうる $[\text{Mn}^{2+}]$ 濃度が計算できる。

例えば、

海水の pH8 のままであれば、 $[\text{OH}^-] = 10^{-6} \text{ mol/L}$ だから、 $[\text{Mn}^{2+}] = 1.6 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$

アルカリ性の pH10 にすれば、 $[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol/L}$ だから、 $[\text{Mn}^{2+}] = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

pH12 にすれば、 $[\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ mol/L}$ だから、 $[\text{Mn}^{2+}] = 1.6 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$

である。固定液①の Mn^{2+} 濃度は 1.26 mol/L である。これを 0.5 mL 添加するので、Mn 添加量は $6.3 \times 10^{-4} \text{ mol}$ である。DO 瓶中(0.1 L)では、Mn 濃度は $6.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ になる。

pH8 のときの溶解平衡濃度($1.6 \cdot 10^{-1}$ mol/L)は添加した Mn^{2+} 濃度に比べて十分高い。つまり、添加した全ての Mn^{2+} はそのままイオンとして溶けた状態にある。海水より少しアルカリ性 (pH10 以上) にしてやれば、マンガンイオンの溶解平衡濃度 ($1.6 \cdot 10^{-5}$ mol/L) は、添加した Mn^{2+} 濃度 (6.3×10^{-3} mol/L) より随分と低くなる。添加した Mn のうち、溶解できるのは、 6.3×10^{-3} mol/L $\times$ 0.1 (L) = 6.3×10^{-4} mol だけで、残り 5.67×10^{-3} mol (= $6.3 \times 10^{-3} - 6.3 \times 10^{-4}$ mol)は溶解できず $\text{Mn}(\text{OH})_2$ として沈殿する。実際の DO 測定では、過剰の NaOH を入れて pH12 くらいにするので、Mn のほとんどが沈殿することがわかる。

その後、滴定直前に、酸素瓶の底に溜まった沈殿に塩酸を加えて沈殿を溶解させる。塩酸により水素イオンが添加されると瓶中の OH^- 濃度が低下する。どれだけ塩酸を添加すれば、もしくはどれだけ pH が低ければ、瓶中の $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沈殿を溶解させられるか計算できる。

化学平衡の条件式（復習）

ある化学反応 ($aA + bB \rightleftharpoons xX + yY$) について、

【原形】

【生成形】

この反応が化学平衡にあるときの各物質の濃度（活量）積の比率は、以下の式を満たす。

$$K = \frac{X^x Y^y}{A^a B^b}$$

K は平衡定数、A, B, X, Y は各物質の平衡濃度（活量）である。

この平衡定数 K は、各成分の標準生成ギブズエネルギーの値を使って、

- ・ 原形の物質の標準生成ギブズエネルギーの合計： $\sum G_{\text{原形}}^f = aG_A^f + bG_B^f$
- ・ 生成形の物質の標準生成ギブズエネルギーの合計： $\sum G_{\text{生成形}}^f = xG_X^f + yG_Y^f$

$$\Delta \sum G^0 = \sum G_{\text{生成形}}^f - \sum G_{\text{原形}}^f = -R \cdot T \cdot \ln K$$

の式で与えられる。 R は気体定数(8.314)、T は絶対温度である。

ギブズエネルギーG に f が添え字でついているのは、生成(formation)ギブズエネルギーであることを意味する。

平衡状態ではないとき（どちらかの方向に反応が進むとき）

物質 A, B, X, Y が混在する系において、平衡状態ではないことも当然ある。

一般的（平衡とは限らず）に、原形と生成形を構成する物質のギブズエネルギーの合計は、それぞれ以下のように表される（以下の式導出は、p68-70）。

$$\Sigma G_{\text{原形}} = \Sigma G^f_{\text{原形}} + RT \cdot \ln (\text{原形の活量積})$$

$$\Sigma G_{\text{生成形}} = \Sigma G^f_{\text{生成形}} + RT \cdot \ln (\text{生成形の活量積})$$

なお、右辺第一項の ΣG^f は、その形にある物質の標準生成ギブズエネルギーの合計である。標準生成ギブズエネルギーとは、標準状態において、構成元素から、その物質を合成するのに要するエネルギーのことである。右辺第二項の $RT \cdot \ln$ （各形の活量積）は、標準状態にある各形の物質を任意の濃度、任意の温度に変化させるのに要するエネルギーである。両者（右辺第一項と第二項）の合計が、各形の総ギブズエネルギー（ ΣG ）である。

原形と生成形を構成する物質のギブズエネルギーの合計差（ $\Delta \Sigma G_{\text{生成形}-\text{原形}}$ ）は、

$$\begin{aligned}\Delta \Sigma G_{\text{生成形}-\text{原形}} &= \Sigma G_{\text{生成形}} - \Sigma G_{\text{原形}} \\&= \Sigma G^f_{\text{生成形}} + RT \cdot \ln (\text{生成形の活量積}) - (\Sigma G^f_{\text{原形}} + RT \cdot \ln (\text{原形の活量積})) \\&= \Sigma G^f_{\text{生成形}} - \Sigma G^f_{\text{原形}} + RT \cdot \ln (【生成形の活量積】 / 【原形の活量積】) \\&= \Delta \Sigma G^0 + RT \cdot \ln (【生成形の活量積】 / 【原形の活量積】)\end{aligned}$$

で与えられる。

（平衡状態とは限らないときの）
生成形と原形における、各成分の活量のこと。

（ $\Delta \Sigma G^0$: 生成形と原形に存在する物質の標準生成ギブズエネルギーの差）

平衡状態にあるというのは、原形と生成形のギブズエネルギーの差がゼロのときである。つまり、 $\Delta \Sigma G_{\text{生成形}-\text{原形}} = 0$ より、

$$\Delta \Sigma G^0 = -RT \cdot \ln \left(\frac{\text{【生成形の活量積】}}{\text{【原形の活量積】}} \right)$$

と記される。

平衡状態ではないというのは、 $\Delta \Sigma G_{\text{生成形}-\text{原形}} = 0$ ではないときで、

$\Delta \Sigma G_{\text{生成形}-\text{原形}} < 0$ であれば、反応は、【原形】→ 【生成形】に進む。

$\Delta \Sigma G_{\text{生成形}-\text{原形}} > 0$ であれば、反応は、【生成形】→ 【原形】に進む。

以下、反応が進む条件を、平衡定数(K)を使って表す

~~~~~反応が【原形】→【生成形】に進むとき条件~~~~~

$\Delta \Sigma G_{\text{生成形}-\text{原形}} < 0$  のとき、反応は、【原形】→【生成形】に進む。

これを書きかえると、

$\Delta \Sigma G_{\text{生成形}-\text{原形}} = \Delta \Sigma G^0 + RT \cdot \ln \left( \frac{\text{【生成形の活量積】}}{\text{【原形の活量積】}} \right)$  より、

$$\Delta \Sigma G^0 + RT \cdot \ln \left( \frac{\text{【生成形の活量積】}}{\text{【原形の活量積】}} \right) < 0$$

のとき、反応は、【原形】→【生成形】に進む。

$\Delta \Sigma G^0 = -RT \cdot \ln K$  だから、

$$\ln K > \ln \left( \frac{\text{【生成形の活量積】}}{\text{【原形の活量積】}} \right)$$

つまり、

$$\text{【生成形の活量積】} / \text{【原形の活量積】} < K$$

のとき、反応は、**原形→生成形** に進む。

みなさんは、この不等式を覚えるだけでもよい。

※ ここでいう【活量】(もしくは濃度)は、平衡状態とは限らないとき、ある系の物質の活量(もしくは濃度)である。

※ 【平衡状態における生成形の活量積】 / 【平衡状態における原形の活量積】 =  $K$  だから、  
平衡状態ではないとき、原形の活量積が大きくなれば、原形→生成形の反応が進み、  
生成形の活量積が大きくなれば、生成形→原形の反応が進むと理解しておく。

~~~~~

~~~~~反応が【生成形】→【原形】に進むとき条件~~~~~

$\Delta \Sigma G_{\text{生成形}-\text{原形}} < 0$  のとき、反応は、【生成形】→【原形】に進むのだから、

$$\ln K < \ln (\text{【生成形の活量積】} / \text{【原形の活量積】})$$

つまり、 $\text{【生成形の活量積】} / \text{【原形の活量積】} > K$

のとき、反応は、生成形→原形に進む。

~~~~~

これを踏まえれば、先の $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 溶解反応の例 ($\text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^-$) に
おいて、平衡定数(K)の値が与えられていれば、反応が進む条件（溶解が進むか、沈
殿が増えるか）を簡単に計算できる。

平衡定数 $K = 1.6 \times 10^{-13}$ だから、

$[\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 < 1.6 \times 10^{-13}$ であれば、溶解が進む（原形→生成形）。

$[\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 > 1.6 \times 10^{-13}$ であれば、沈殿が増える（生成形→原形）。

例題 1)

温度 25°C 、 $\text{pH}9$ 、 $[\text{Mn}^{2+}] = 0.16 \text{ mol/L}$ のとき、

$[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ mol/L}$ だから、

$[\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.6 \times 10^{-1} \times 10^{-10} = 1.6 \times 10^{-11} (> K)$ なので、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の沈殿が生じる。

例題 2)

温度 25°C 、 $\text{pH}9$ 、 $[\text{Mn}^{2+}] = 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ のとき、

$[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ mol/L}$ だから、

$[\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.6 \times 10^{-5} \times 10^{-10} = 1.6 \times 10^{-15} (< K)$ なので、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の沈殿（固体）
があれば、沈殿の溶解が進む。

例題 3)

温度 25°C 、 $\text{pH}11$ 、 $[\text{Mn}^{2+}] = 0.016 \text{ mol/L}$ のとき、

$[\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ mol/L}$ だから、

$[\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 0.016 \times 10^{-6} = 1.6 \times 10^{-8} (> K)$ なので、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の沈殿が生じる。

例題 4)

温度 25°C 、 $\text{pH}11$ 、 $[\text{Mn}^{2+}] = 1.6 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ のとき、

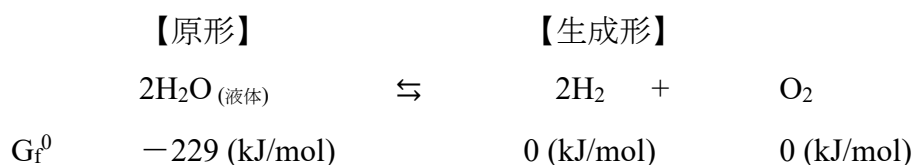
$[\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ mol/L}$ だから、

$[\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.6 \times 10^{-7} \times 10^{-6} = 1.6 \times 10^{-13} (= K)$ なので、平衡状態である。

反応の進む向き（例題 1）

水素(H_2)と酸素(O_2)から水分子(H_2O)が生まれる反応を考える。この反応が、 $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ の向きに自然に進むことは、皆さんご存じだろう。このことを先の式に従って、確かめる。

水分子から自然に水素と酸素分子が解離するか、水素と酸素分子から自然に水分子が生成されるか、計算により求める。ただし、 H_2 分圧を 0.1 (atm)、 O_2 分圧を 0.2 (atm) とする。液体の H_2O が生成される場合、 H_2O の活量は 1 となる。



原形と生成形の合計ギブズエネルギーの差は、以下のように表される。

$$\begin{aligned}\Delta \Sigma G_{\text{生成形}} - \Sigma G_{\text{原形}} \\&= \Sigma G_f^{\text{生成形}} + RT \cdot \ln \text{【生成形の活量積】} - \Sigma G_f^{\text{原形}} + RT \cdot \ln \text{【原形の活量積】} \\&= \Delta \Sigma G_f^0 + RT \cdot \ln \left(\text{【生成形の活量積】} / \text{【原形の活量積】} \right) \\&= \underline{(0 + 0) - (-2 \times 229 \times 1000) + RT \cdot \ln \left(\frac{0.1 \times 0.1 \times 0.2}{1} \right)}\end{aligned}$$

※ H_2 は二個生成しているから、 0.1×0.1

※気相中に存在する液体の活量は 1 とする。

手計算できるように、 $R = 8$, $T = 300$, $\ln(0.002) = -6$ として計算すると、

$$\Delta \Sigma G_{\text{生成形}-\text{原形}} = 2 \times 229000 - 14400 = 443600$$

$$\Delta \Sigma G_{\text{生成形}-\text{原形}} > 0 \quad \text{だから、}$$

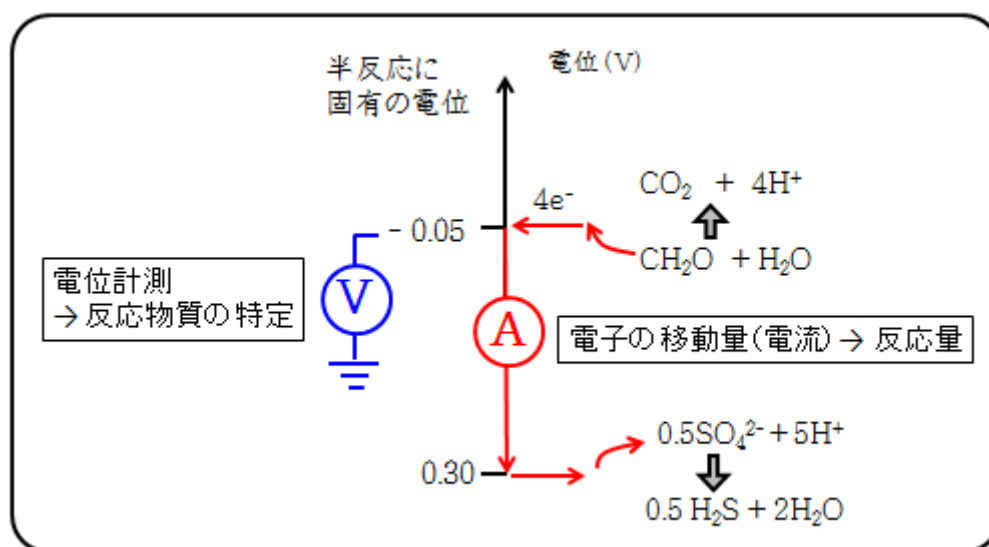
上の反応は、【生成形】から【原形】に自然に進む。

(ただし、活性化エネルギーの山を越える必要があるので、着火しなければ水素の燃焼反応は進まない)

酸化還元反応と電気化学

酸化還元反応とは、物質間で電子の授受がある化学反応のことである。生物が呼吸するとか、エネルギーを転送するときには、必ず電子の移動を伴う。生物代謝を考えるには酸化還元反応が大事なので、その基礎を理解しよう。

ところで、電子が移動するときには、必ず、電子の移動元と移動先に電位差が生じている。酸化還元反応にて物質間で電子が移動するときだって、物質間に電位差が生じる。この酸化還元電位が物質の化学形態（酸化⇌還元）を決定づけるし、電子が移動する量（電流）から反応量を知ることができる。反応にともなう電流や電圧の変化を精密に測定すれば、化学変化の様子を刻々と追うことができる。このように、電気と化学を関連づけると良いことが沢山あるので、“電気化学”なる学問分野が生まれた。



上に硫酸呼吸における電子の流れを描いた。各半反応は固有の電位をもつので、反応系の電位を計測すれば、反応物質を特定できるだろう。電子の移動量（電流）を計測すれば、反応量が求められるだろう。このように、反応系の電位を計測したり（電位を調整したり）、電流を計測することで、酸化還元反応に関与する物質量が求められる。

ネルンストの式

電気化学で最も大事なネルンストの式を覚えてもらう。

物質 A, B がモル比 a, b で反応して、物質 X, Y がモル比 x, y で生成される半反応において、電子の移動量は $n \cdot e^-$ である。物質 A の濃度は $[A]$ などと表される。



この半反応が平衡状態とは限らないとき（物質が任意の濃度にあるとき）、半反応に生ずる電位(E)は、以下の式で表される。

$$E = E_0 - \frac{RT}{(nF)} \cdot \ln\{([X]^x \cdot [Y]^y) / ([A]^a \cdot [B]^b)\}$$

E_0 は標準電極電位、 R は気体定数、 T は温度、 F はファラデー定数

E のことを、酸化還元電位という。

なお、 $([X]^x \cdot [Y]^y) / ([A]^a \cdot [B]^b) = 1$ のとき、 $E = E_0$ である。

先に、求めた標準電極電位は、ネルンストの式の特殊解であったのだ。

一般的な反応系では、 $([X]^x \cdot [Y]^y) / ([A]^a \cdot [B]^b) = 1$ とは限らず、任意の濃度比をとるだろう。そんなときの酸化還元電位を求めるための式である。

いちおう、以下にネルンストの式を導出する。まず、半反応が平衡状態とは限らないとき（物質が任意の濃度のとき）、生成形と原形のギブズエネルギーの差（ $\Delta \Sigma G_{\text{生成形}-\text{原形}}$ ）を計算した（途中式は、p36 を参照）。

$$\begin{aligned} \Delta \Sigma G_{\text{生成形}-\text{原形}} &= \Sigma G_{\text{生成形}} - \Sigma G_{\text{原形}} \\ &= \Delta \Sigma G^\circ + RT \cdot \ln \left(\frac{\text{【生成形の活量積】}}{\text{【原形の活量積】}} \right) \quad (1) \end{aligned}$$

このギブズエネルギー差が、(平衡状態と限らないとき) 半反応で移動する n 個の電子に渡される。そのため、 $\Delta \Sigma G_{\text{生成形}-\text{原形}} = -n \cdot F \cdot E$ で表される。 F はファラデー定数 (電子 1mol あたりの電荷量 C)、 E は半反応に生じている電位 (J/C) である。

平衡状態 ($\ln (\text{【生成形の活量積】} / \text{【原形の活量積】}) = 0$) では、 $\Delta \Sigma G_{\text{生成形}-\text{原形}} = \Delta \Sigma G^0 = -n \cdot F \cdot E_0$ で表される (p20 - 21 参照)。 E_0 は、その半反応の標準電極電位である。

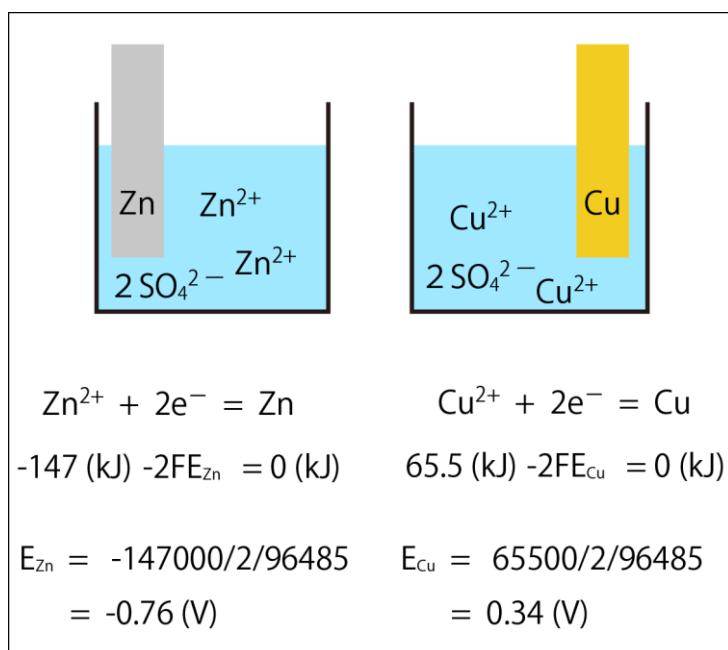
以上より、前ページの式 (1) は、 $-n \cdot F \cdot E = -n \cdot F \cdot E_0 + RT \cdot \ln (\text{【生成形の活量積】} / \text{【原形の活量積】})$ と表され、 $E = E_0 - RT/(nF) \times \ln (\text{【生成形の活量積】} / \text{【原形の活量積】})$ のネルンストの式が得られる。

(ネルンストの式の導出は、定期試験では出さない)

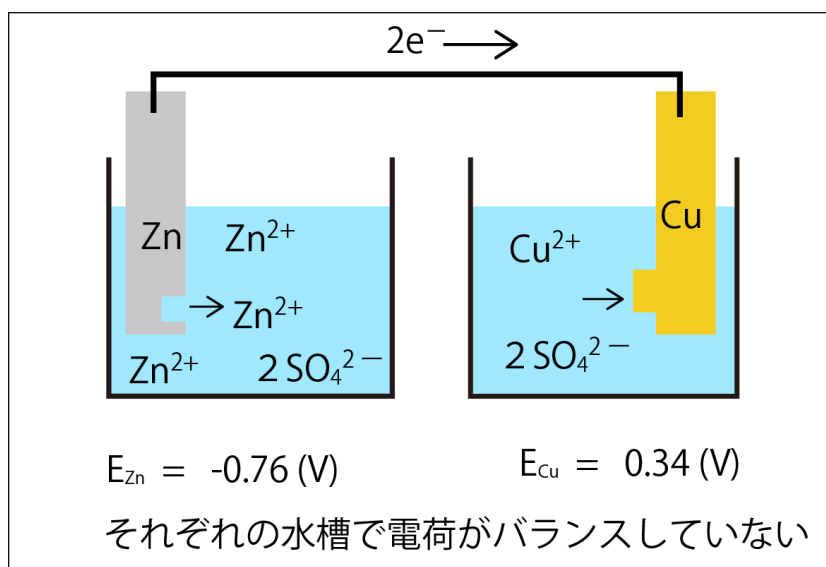
それでは、ネルンストの式を使った定番例題を解いてみよう。

ダニエル電池（電気化学の定番問題）

二つの水槽にそれぞれ、亜鉛(Zn)と銅(Cu)の電極があり、2 mol ずつの Zn^{2+} , Cu^{2+} , SO_4^{2-} のイオンが水に溶けている。(両水槽に SO_4^{2-} があるのは、 ZnSO_4 や CuSO_4 を溶解させたからである)

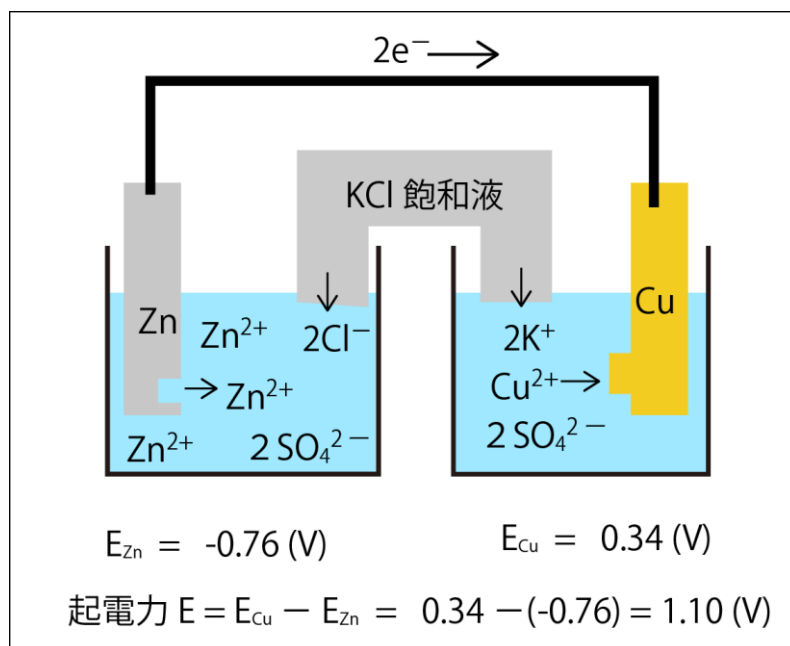


上の図にて、電極板にある銅(Cu)と亜鉛(Zn)が電子を放出する半反応と各物質の標準生成ギブズエネルギー、電子のエネルギーを記した。これらの半反応で生ずる標準電極電位は、 $E_{\text{Zn}} = -0.76 \text{ (V)}$ 、 $E_{\text{Cu}} = 0.34 \text{ (V)}$ である。下の図のように、これらの電極がつながってあれば、電子は電位の低い亜鉛から、電位の高い銅に流れる。



残念ながら、これでは回路になっていない。このままでは亜鉛の水槽では陽イオンが過剰、銅の水槽では陰イオンが過剰になり、電荷がバランスしておらず、反応を進めることができない。

そこで、回路とするため、両水槽に陰イオンや陽イオンを供給するための塩橋を取りつけた。



塩橋には KCl 飽和溶液が入っていて、両水槽を電氣的につなげ、電荷バランスをとるように両水槽に K^+ と Cl^- を供給する。その際、両水槽間で Zn^{2+} と Cu^{2+} がまざらないようになっている。このとき、両水槽間の標準電極電位の差は 1.10(V) となる。

ネルンストの式を用いて、丁寧に計算しよう。

$$E_{\text{Zn}} = -0.76 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{[\text{Zn}]}{[\text{Zn}^{2+}]}\right)$$

$$E_{\text{Cu}} = 0.34 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{[\text{Cu}]}{[\text{Cu}^{2+}]}\right)$$

固体の活量は 1 だから、 $[\text{Zn}] = [\text{Cu}] = 1$

両半反応の電位差（起電力）E は、

$$E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = 0.34 - (-0.76) - \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left[\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}\right]$$

先に求めた起電力 1.10(V)とは、 $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]=1$ のときである。例えば、はじめ $[\text{Cu}^{2+}]=[\text{Zn}^{2+}]=0.1$ としよう。この反応が進んで、 $[\text{Cu}^{2+}]=0.05$ 、 $[\text{Zn}^{2+}]=0.15$ になると、起電力 E は、

$$E = 1.10 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln(0.15/0.05) = 1.09 \text{ (V)}$$

となる。さらに電池反応が進んで $[\text{Cu}^{2+}]=0.01$ 、 $[\text{Zn}^{2+}]=0.19$ になると、 $E = 1.10 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln(0.19/0.01) = 1.062 \text{ (V)}$ になり、徐々に起電力が下がってきた（電池の能力が下がってきた）

さらに反応が進んでも、 $[\text{Cu}^{2+}]=0.001$ と $[\text{Zn}^{2+}]=0.199$ で $E = 1.032 \text{ (V)}$ 、 $[\text{Cu}^{2+}]=0.000001$ と $[\text{Zn}^{2+}]=0.199999$ で $E = 0.94 \text{ (V)}$ である。電池残量がゼロになる直前まで、当初の起電力（1.10 V）に近い値が維持される。

ダニエル電池の説明はここまで。

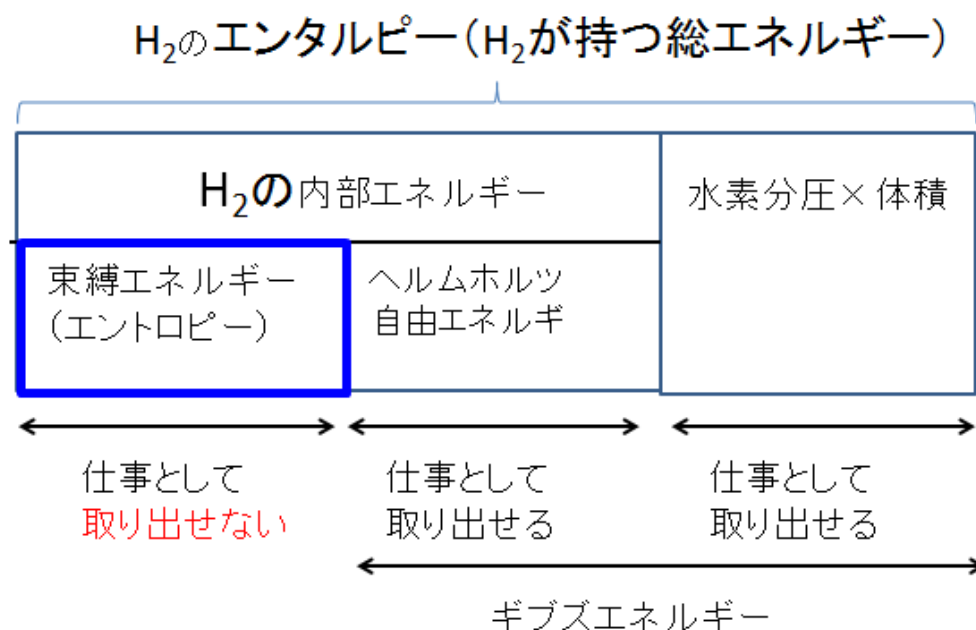
おまけ：自動車の 12V バッテリー（鉛電池）は、 PbO_2 と Pb を電極とした 2V 電池を 6 個直列したものである。このバッテリー残量を測定するため電圧を測定したところ、11 V であった。初期 12 V のうち、11 V も残っているから、90%近く電池残量があると勘違いしてはいけない。ダニエル電池の例のように、11V まで下がっているとヤバイことが分かるだろう。

つぎは、物理化学の基礎（化学熱力学）から、化学平衡式やネルンストの式を導出する。大学で、「化学」の名の付く授業（分析化学）をやっているので、この導出だけはやっておく。定期試験にも出すが、配点は 3～5 点だけにしておく。（満点を取りたい人だけが、以下、勉強すればよい）

(I) エントロピーと自由エネルギー、エンタルピー

再び、 O_2 と H_2 から H_2O が生成される反応を例に、それぞれの物質がもつエネルギーの内訳を考える。

まず、原形の H_2 が持つエネルギーの内訳を下図に示す。

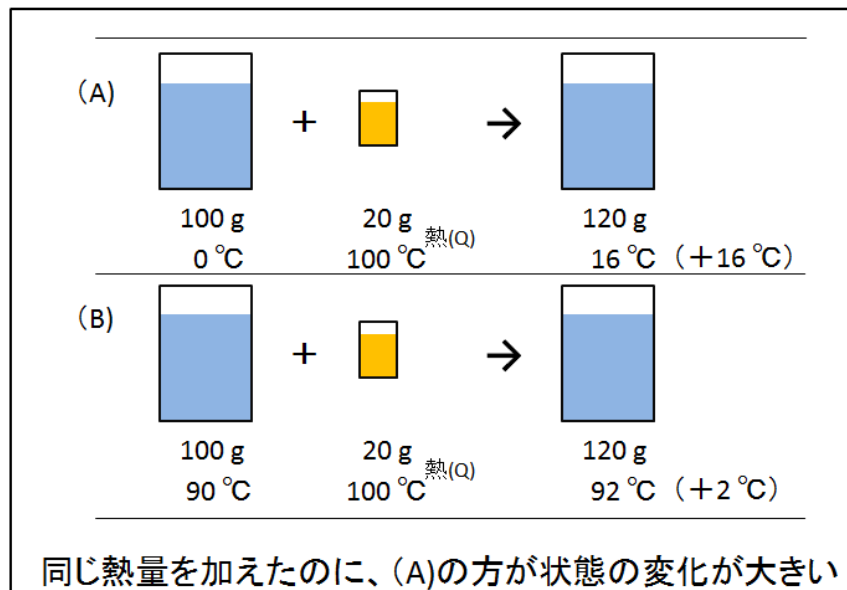


物質が持つ総エネルギーをエンタルピーと呼ぶ。その内訳として、束縛エネルギー(エントロピー×温度)とギブズエネルギー(G)がある。上図では、そのように記述しているが、さらに内部エネルギーとヘルムホルツ自由エネルギー、圧力×体積が加わっている。圧力×体積は体積膨張による仕事で、これも自由エネルギーである。この図によると、内部エネルギーには、仕事として取り出せる“自由エネルギー”と、仕事として取り出せない“束縛エネルギー”が内在する。自由エネルギーの総和がギブズ(自由)エネルギーである。

ここに出てきた束縛エネルギー(エントロピー)こそ、熱力学の**挫折ポイント**の丁目一番地である。遠回りになるが、まずはエントロピーを攻略しよう。

エントロピーの説明

100g の水が入った二つのビーカー。片方は凝固点ギリギリの 0℃（下図 A）、もう片方はアツアツの 90℃（下図 B）。これらのビーカーに沸点ギリギリの 100℃の熱湯 20g を注いだ。(A)の方は、120g で約 16℃の水、(B)は 120g で約 92℃のアツアツのお湯になった。



同じ熱量を加えたのに、(A)は+16℃も上昇、(B)は+2℃だけ上昇した。(A)の方が状態の変化が大きい。(A)と(B)の状態変化を比べるには、何か尺度が必要だろう。両方で違うのは元の温度。元の温度が低い方が状態の変化が大きいのである。そこで、加えた熱量(ΔQ : ジュール)を元の温度(T : ケルビン)で割って、状態の変化量(ΔS)を定義しよう。

$$\Delta S = \Delta Q / T$$

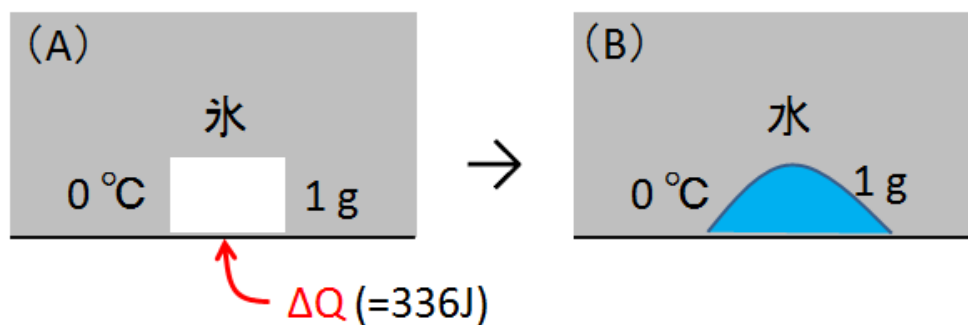
この S を、エントロピーと呼び、 ΔS をエントロピー変化という。

(【エントロピー変化 ΔS 】 × 【温度 T 】 が系に加えられた熱量(ΔQ)に等しく、【エントロピー S 】 × 【温度 T 】 が束縛エネルギーになる。)

エントロピーを定義されても、いまいちピンとこない。巷の教科書には、“エントロピーとは乱雑さの度合い”とか説明されていて、余計にわからなくなる。いくつか例を示すので、エントロピーのイメージを持ってほしい。

下図で示したのは、氷の融解に伴うエントロピー変化である。融点ギリギリの 0°C (273 K) の氷 1 g に熱量 336 J を加えると、氷が溶けて 0°C の水になる。前頁で定義した通りに、(A) $\rightarrow$ (B) におけるエントロピー変化 ($\Delta S = \Delta Q / T$) を計算すると、 $\Delta S = 336\text{ (J)} / 273\text{ (K)} = 1.23\text{ (J/K)}$ である。つまり、温度一定のもと、氷が溶けて水になると、エントロピーが増大する。氷は水分子が密集して整列しているのに対して、液体の水分子のほうはバラバラに動いている。つまり、氷が溶けて水になると、乱雑さ (エントロピー) が増えたといえるのである。

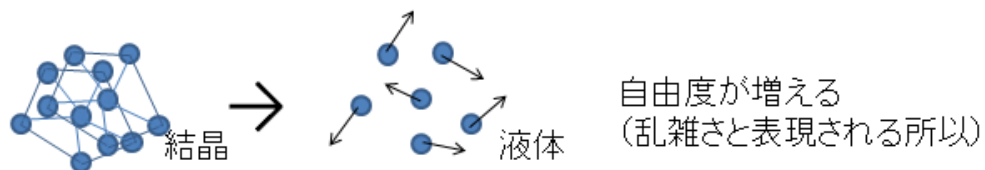
氷の融解に伴うエントロピーの変化



0°C の氷 1 g に熱 336 J を加えると、氷が溶けて 0°C の水になる。

状態 (A) $\rightarrow$ (B) へのエントロピー変化 (ΔS) $= \Delta Q / T = +336 / 273 = +1.23\text{ (J/K)}$

氷に熱を加えて溶かして水になったら、エントロピーは増える。



つぎに、エントロピー増大の法則を説明する。

高温(T_H)の物体と低温(T_L)の物体が接していれば、高温側から低温側へ熱 (ΔQ) が移動する。それぞれの物体のエントロピー変化を計算する。

高温物体からみれば、熱を失っているので、熱の移動量は $-Q$

低温物体から見れば、熱を受けとっているので、熱の移動量は $+Q$

したがって、

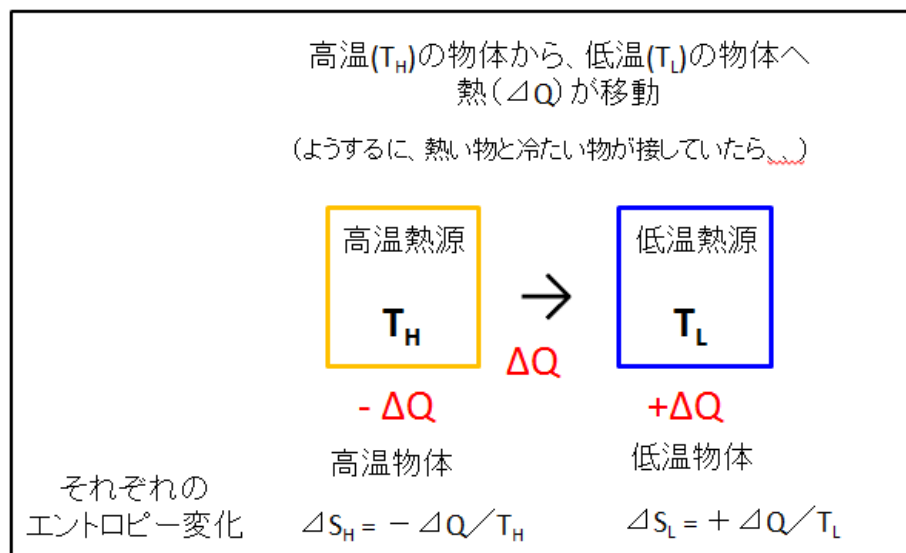
高温物体のエントロピー変化 (ΔS_H)

$$\Delta S_H = -\Delta Q / T_H$$

低温物体のエントロピー変化 (ΔS_L)

$$\Delta S_L = +\Delta Q / T_L$$

と表される。

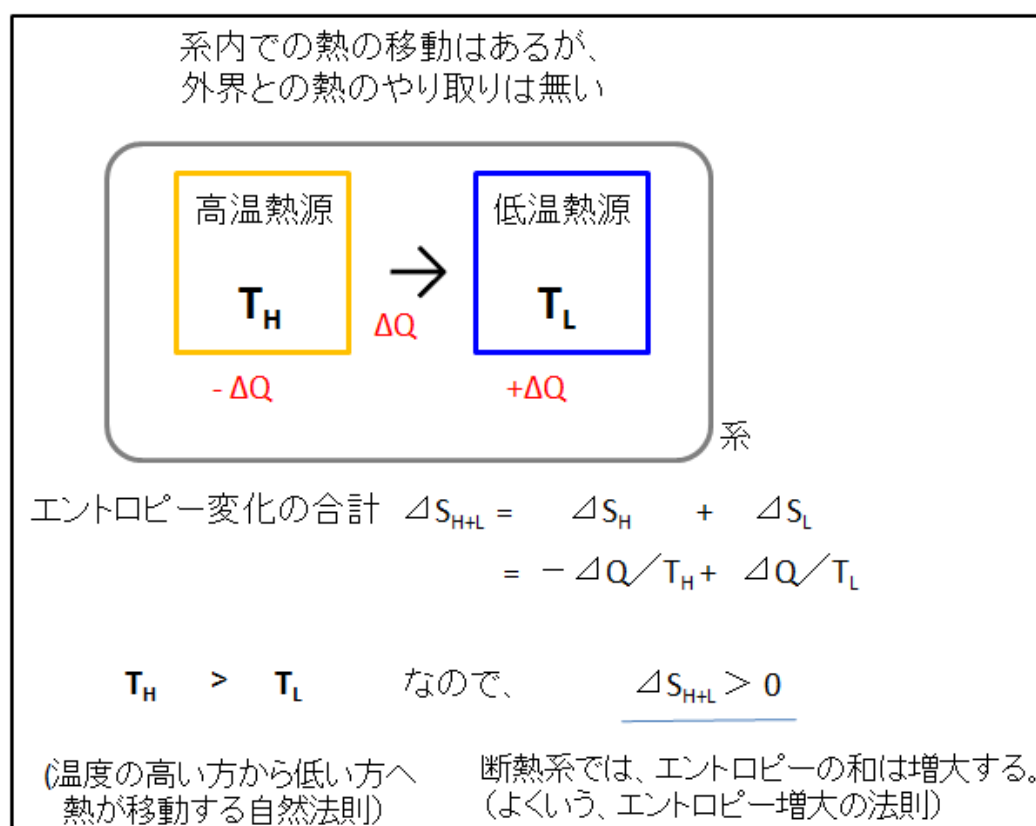


つぎに、高温物体と低温物体を一緒にスッポリ断熱壁で覆ってしまうと（下図参照）、外界との熱の出入りの無い**断熱系**とみなせる。そのとき、系内にある高温物体から低温物体に熱が移ったとする。

系内のエントロピー変化の合計(ΔS_{H+L})は以下のように計算される。

$$\Delta S_{H+L} = \Delta S_H + \Delta S_L = -\Delta Q/T_H + \Delta Q/T_L$$

$T_H > T_L$ だから、 $\Delta S_{H+L} > 0$ となる。つまり、断熱系では、エントロピーの和が増大する。これがよくいう、“エントロピー増大則”の一例である。



※ 化学反応が進む向きは、実験系と外界を含めた系を断熱系とみなして、そのエントロピーが増大する向きである。化学反応が止まったように見える平衡状態は、エントロピー変化がない条件、と定められる。化学反応を理解するには、エントロピーの理解が大事である（後述）。

(II) 熱力学関数の導入

エントロピーの理解を深めるため、ここで、ようやく熱力学方程式を登場させる。

【熱力学第一法則】 物体に熱 (ΔQ) を加えると、物体の内部エネルギーの増加(ΔU)と物体の体積変化 (仕事= $P\Delta V$)に使われる。 P は圧力、 ΔV は体積変化である。

$$\Delta Q = \Delta U + P\Delta V$$

【気体の状態方程式】 体積(V)は圧力(P)に反比例し、温度(T)に比例する

$$PV = nRT \quad \rightarrow \quad 1 \text{ モルあたりでは、} PV = RT$$

R : 気体定数

T : 絶対温度(K)

【内部エネルギー(U)は温度に比例】(とりあえず、そう信じてほしい。後で補足する)

$$U = n3/2 \cdot RT \quad \rightarrow \quad 1 \text{ モルあたりでは、} U = 3/2 \cdot RT$$

内部エネルギーの変化は、 $\Delta U = 3/2 \cdot R\Delta T$

これらを踏まえて、状態 0(T_0, V_0)から状態 1(T_1, V_1)に変わったときのエントロピー変化を計算する。

エントロピー変化の定義： $\Delta S = \Delta Q/T$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta Q/T = (\Delta U + P\Delta V)/T \\ &= (3/2 \cdot R\Delta T + P\Delta V)/T \\ &= 3/2 \cdot R\Delta T/T + R\Delta V/V && \text{(状態方程式の変形：} 1/T = R/PV\text{)} \\ &= 3/2 \cdot R \int_{T_0}^{T_1} 1/T dT + R \int_{V_0}^{V_1} 1/V dV \\ &= 3/2 \cdot R \cdot \ln(T_1/T_0) + R \cdot \ln(V_1/V_0) \end{aligned}$$

ここに、状態 0(T_0, V_0)から状態 1(T_1, V_1)になったときのエントロピー変化を計算する大事な式を得た。

$$\Delta S = \Delta Q / T$$

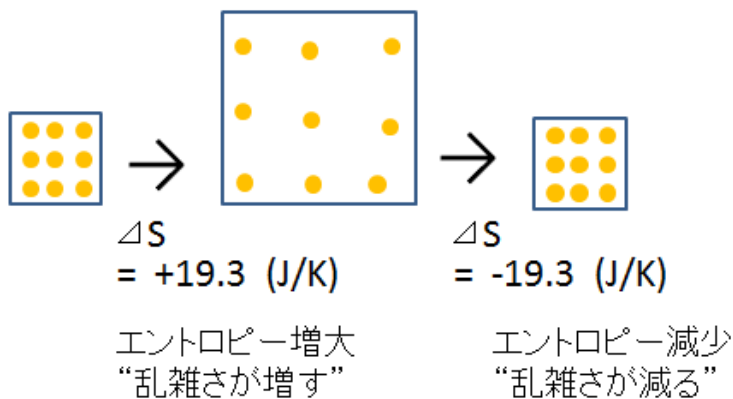
$$= 3/2 \cdot R \cdot \ln(T_1 / T_0) + R \cdot \ln(V_1 / V_0)$$

(上の式は1モルあたりのエントロピー変化。 n モルの物質を扱うときは n を乗ずればよい)

このエントロピー変化の式を使って、実際にエントロピー変化量を計算してみよう。まず、1モルの理想気体について、温度一定のまま ($\ln(T_1/T_0)=0$)、体積を10倍にしたときのエントロピー変化は、 $\Delta S = R \cdot \ln(10) = 19.3 \text{ (J/K)}$ である。また、体積を元に戻したときは、同様に $\Delta S = -19.3 \text{ (J/K)}$ である。

1molの理想気体について、温度一定のまま、体積が10倍に変化したときのエントロピー変化を求めよ。また、温度一定で元の体積に戻ったら？

$$\Delta S = 8.31 \cdot \ln(10V_0 / V_0) = 8.31 \cdot \ln(10) = +19.3 \text{ (J/K)}$$



先に、エントロピーは常に増大すると述べたのは断熱系に限った話である。物質のエントロピーを減少させるには、外界に熱を移動させる必要がある。

エントロピー変化の計算例は、まだまだ続く。

気体 A (1mol) が 1m^3 の容器に入っている。隣り合わせに、気体 B (1mol) が 1m^3 の容器に入っている (下の絵)。容器 AB の間仕切りを外して A と B の気体を混合したときのエントロピー変化を計算する。

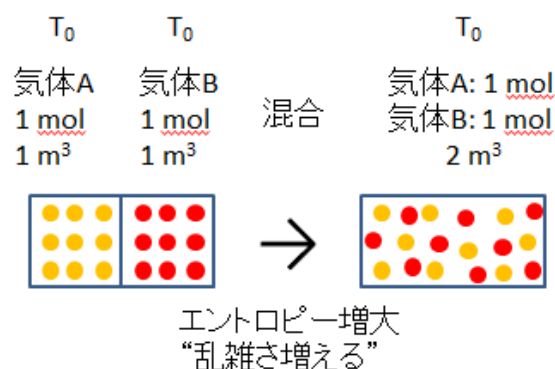
気体 A にとっては存在する空間の体積が $1 \rightarrow 2\text{m}^3$ 、気体 B にとっても体積が $1 \rightarrow 2\text{m}^3$ に増えた。このとき、気体 A と気体 B について、それぞれのエントロピー変化(S_A, S_B) は、

$$S_A = 1 \cdot 8.31 \cdot \ln(2/1) = 5.76$$

$$S_B = 1 \cdot 8.31 \cdot \ln(2/1) = 5.76$$

系全体のエントロピー変化は、 $S_A + S_B = 11.52 \text{ (J/K)}$ である。

気体A(1mol)とB(1mol)の各容器(1m^3)の間仕切りを外して混合すると、



気体Aのエントロピー変化 $S_A = 1 \cdot 8.31 \cdot \ln(2/1)$ (気体Aにとっては、体積2倍に変化)

気体Bのエントロピー変化 $S_B = 1 \cdot 8.31 \cdot \ln(2/1)$ (気体Bにとっては、体積2倍に変化)

系全体のエントロピー変化 $S_A + S_B = 2 \cdot 1 \cdot 8.31 \cdot \ln(2/1) = 11.52 \text{ (J/K)}$

外界に対して何の仕事せず、化学変化もないが、エントロピーは増加

接する空間の間仕切りを外して、それぞれの気体を混合しただけである。外界に対しては何の仕事もせず、化学変化もないが、エントロピーは増大した。

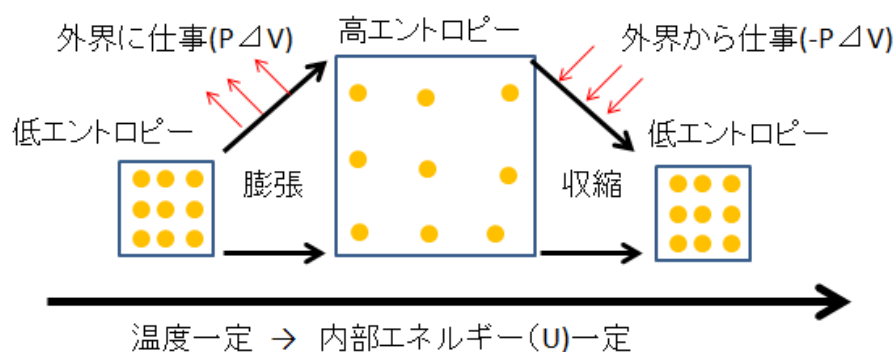
再び、温度一定条件における体積の膨張・収縮を例にだす。

今度は、体積が変化したときのエントロピー変化と内部エネルギー変化について考える。

ここで、内部エネルギーとは、「系を構成する分子の運動エネルギーの総和」と定義され、内部エネルギーは「温度に比例する」。(内部エネルギーについては、次々ページで少し補足する)

以下の絵のように、温度一定のまま、気体を膨張させたり、収縮させたりする。温度一定なのだから、膨張や収縮の前後で内部エネルギーは変わらない。先のページで説明したように、温度一定で体積が 10 倍に増えれば、エントロピーは 19.3 (J/K) だけ増える。

1molの理想気体について、温度一定のまま、体積が10倍に変化したときのエントロピー変化を求めよ。また、温度一定で元の体積に戻ったら？



体積の大小で比べると、内部エネルギーは同じだけれど、
体積大では、高エントロピー

→ その分、外界に仕事として取り出せるエネルギー(自由エネルギー)が小さい

逆に、外部から仕事を与え、体積を収縮させて、温度一定に保てば、内部エネルギーは同じなのに、収縮前に比べてエントロピーは 19.3 (J/K) だけ減る。

つまり、集合状態を調整するのに要するエネルギーを加えてやれば、エントロピーを減らすことができる。内部エネルギーは温度 T_0 に比例するだけなので*、系がもつ内部エネルギーは膨張・収縮前後で変わらない。収縮前の高エントロピーの方は、外界に仕事をして取り出すことができない“束縛エネルギー”が大きいのである。

※ 内部エネルギーの正体については、次々ページで説明

そこで、

内部エネルギー (U) には、

【外界に仕事として取り出せない束縛エネルギー】

と

【仕事として取り出し得る自由エネルギー】

が内在する、と考えよう。

したがって、内部エネルギーの変化 ΔU は、

【内部エネルギーの変化： ΔU 】

= 【ある温度のときのエントロピー変化： $T\Delta S$ 】

+ 【自由エネルギー変化： ΔF 】

と表される。この、内部エネルギーに内在する自由エネルギーをヘルムホルツの自由エネルギー(F)と定義する。したがって、以下の式が成り立つ。

$$\Delta U = T\Delta S + \Delta F$$

ここまで“内部エネルギー”を定義せずに説明してきた。内部エネルギーの定義を知ると、内部エネルギーに束縛エネルギーが内在することをイメージしやすいので、次項で簡単に触れておく。”

内部エネルギーに内在する束縛エネルギー（補足）

高校か大学一年で物理をかじっていれば、“内部エネルギー”というワードは聞いたことがあるだろう。しかし、内部エネルギーの定義までシッカリ説明されなかったか、忘れていたかもしれない。ここでは内部エネルギーの定義と概念だけを説明する。

「内部エネルギーとは、系を構成する分子の運動エネルギーの総和である」

質量 m の分子が速度 v で移動していれば、その分子一個の運動エネルギーは $1/2 \cdot mv^2$ である。ある体積の箱の中に分子 n 個が閉じ込められていれば、運動エネルギーの総和は $1/2 \cdot nmv^2$ である。速度 v で移動する分子たちは壁に衝突して力積($2mv$)を与える。単位時間・面積当たりの力積が圧力(P)に等しい。運動エネルギーの総和($U=1/2 \cdot nmv^2$)を PV で表したのち、気体の状態方程式 ($PV=nRT$) より RT に変換すると、「内部エネルギーは温度に比例する」という面白い結果が得られる。これを式にすると以下。

$$U = 1/2nmv^2 = \dots = 3/2RT$$

「 $\dots$ 」の途中式は、 $P = \Sigma 2mv$ の関係と箱の体積 V や面積 S を使って式変形。ただし、万有引力や電磁場による位置エネルギーは含まないものとする。途中式を知りたいければ、金原寿郎著・基礎物理学（上）を参照すること。

ただ、「内部エネルギーが運動エネルギーの総和で、温度に比例する」と信じてくれば、内部エネルギーには仕事して取り出せない束縛エネルギーが内在することを以下の例よりイメージしやすい。

例) 1 リットル(1dm^3)の牛乳パック空間に分子が 10^{23} 個 (1 億×1 億×1 千万個) もあって、各分子が四方八方に 10km/s の猛スピードで運動していれば、分子同士が衝突して化学反応を起こし、何か仕事をしてくれそうだ。一方、1 万キロ立方メートルのお月さまサイズの箱に分子が 10^{23} 個しかなく、各分子が四方八方に 10km/s で運動している系と比べてみよう。お月さまサイズの空間に分子が 10^{23} 個ある密度は、皆さんが住んでいるアパートの一室 (10 立方メートル) に分子が 10 個しか飛んでいない密度に相当する。分子サイズは 0.1nm (ナノメートル) くらいなので、これほどスカスカでは、分子がいくら高速で動いていようと、分子同士が衝突して化学反応を起こすことは期待できない。牛乳パックとお月様サイズの空間に存在する分子の総運動エネルギー (内部エネルギー) は同じなのに、後者の内部エネルギーからは、化学変化を起こすのが難しい。つまり、化学結合を組み直すなど、仕事を取り出すのが難しい。逆に言うと、後者の内部エネルギーには、仕事として取り出せない“束縛エネルギー”の占める割合が多そうだ。なんとなく、イメージできただろうか。

熱力学第一法則を、もう一度記述する。

$$\Delta Q = \Delta U + P\Delta V$$

$$\rightarrow \text{微小変化量を考えると、} \quad dQ = dU + PdV \quad (1)$$

ここで、エンタルピー(H)を、 $H = U + PV$ と定義する。

ある物質のエンタルピーとは、その物質がもつ総エネルギーを意味する。

$$\begin{aligned} \text{【エンタルピー（総エネルギー）】} &= \text{【内部エネルギー（分子の総運動エネルギー）】} \\ &+ \text{【外界に仕事して取り出せるエネルギー（圧力×体積）】} \end{aligned}$$

系全体のエンタルピーの微小変化を考える。

$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP$ と表されるが、化学実験では全圧一定（大気圧）で行われるので、 $dP = 0$ 、つまり、 $dH = dU + PdV$ (2) と表される。

したがって、(1) と (2) より、 $dQ = dH$ が成り立ち、化学反応前後の系全体のエンタルピー変化(ΔH)は、化学反応による熱の出入り(ΔQ)に等しい。

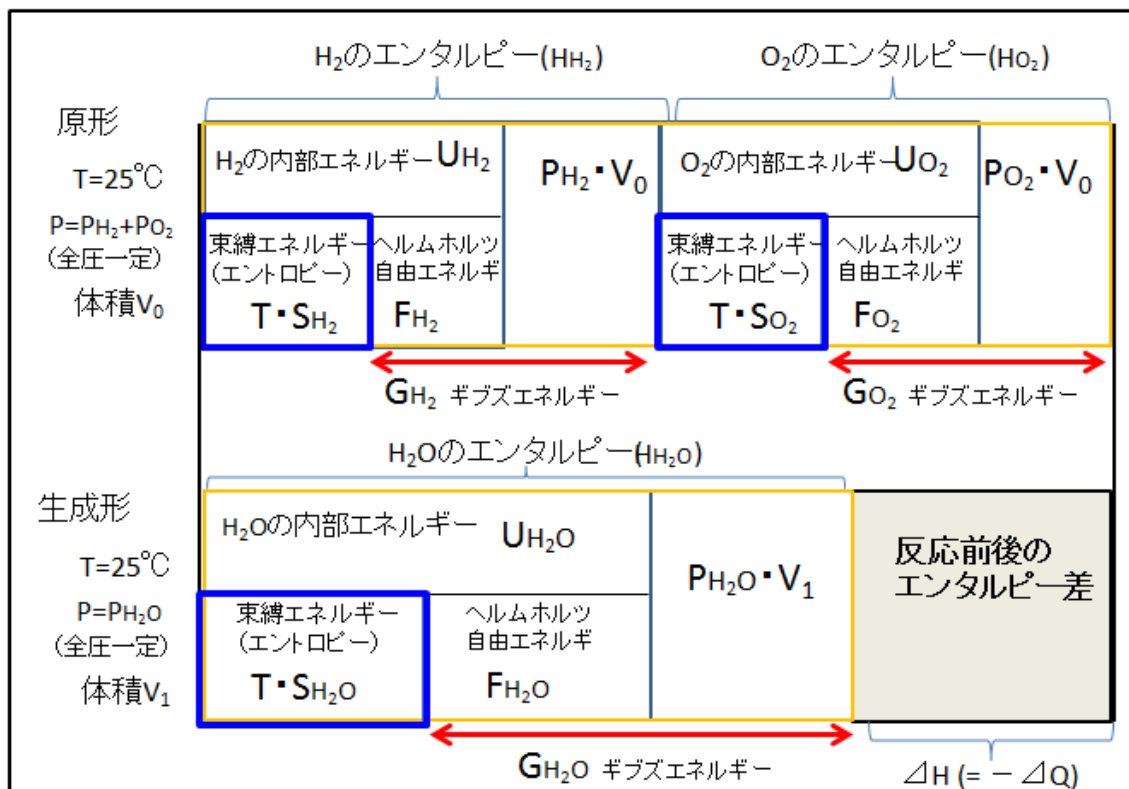
熱の移動を記述するときは、系が熱を失って“マイナス符号”をつけるのか、外界が系から熱をもらって“プラス符号”がつけるのか。これらは同じ現象なのに、プラスやマイナスのどちらをつけるのか混乱しやすい。熱力学第一法則 ($\Delta Q = \Delta U + P\Delta V$) を記述したときの $+\Delta Q$ は、系が熱をもらった場合である。

物体の熱力学的な状態を表す状態変数には、温度、圧力、体積、エントロピーの4つがある。これらの変数で表せるパラメタ（内部エネルギー、自由エネルギー、エンタルピー、比熱など）を状態量とよぶ。いっぽう、加えた熱量 (ΔQ) は、内部エネルギーの変化や仕事（圧力×体積変化）として表されるように、“状態を変える”ことに使われる。熱量や仕事 ($P\Delta V$) は、ある物体の状態を表していないので、状態量

ではない。いっぽう、エンタルピー(H)は $U+PV$ で定義されるように、状態変数で表すことができる状態量である。

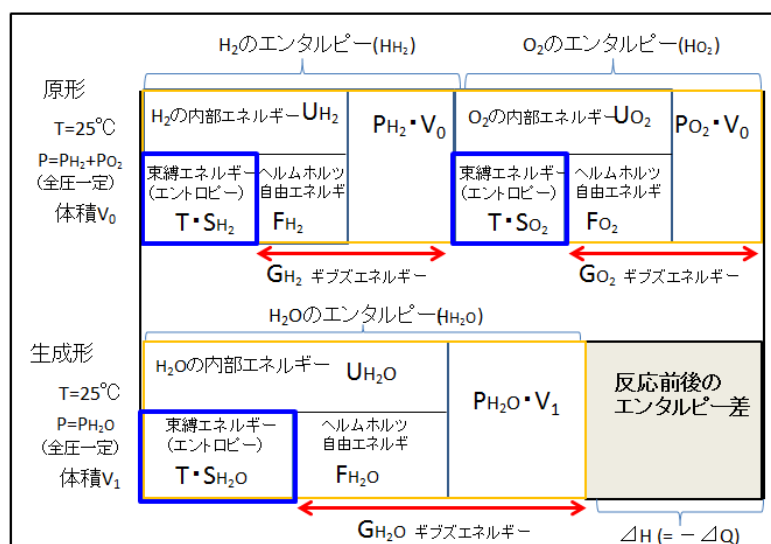
次に、水素と酸素から水が生成される反応を例として、反応前後のエネルギー変化を調べてみる。

標準状態（25℃、1 気圧）において、水素と酸素から水を生成する反応前後のエネルギーの内訳を下図に示す。反応前（原形）は、 H_2 と O_2 の二成分が存在して、それぞれの成分のエンタルピー（物質がもつ総エネルギー）を HH_2 、 HO_2 と記した。エンタルピーの内訳は、内部エネルギー(U)と PV である。ここで注意したいのは、この P は全圧（1 気圧）ではなく、各成分の分圧である。各成分の分圧の合計（全圧）が標準状態では 1 気圧なのである。（柔らかいビニール袋に、水素ガスと酸素ガスを注入した状態を想像すればよい） 水素と酸素が同じ空間に存在するのだから、体積 V は両成分共通である。内部エネルギーは、束縛エネルギーとヘルムホルツ自由エネルギーで分配されている。ヘルムホルツ自由エネルギー(F)と PV を合計したものが、ギブズエネルギーである。原形の合計エンタルピーは、【 HH_2+HO_2 】で表され、同様に、原形の合計ギブズエネルギーは、【 GH_2+GO_2 】で表される。



原形の水素と酸素が反応すると、水(H_2O)が生成される。生成形の合計エンタルピーは $\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ 、合計ギブズエネルギーは $\text{G}_{\text{H}_2\text{O}}$ である。生成形と原形のギブズエネルギーの差 ($\Delta \text{G}_{\text{【生成形】} - \text{【原形】}}$) は、 $\text{G}_{\text{H}_2\text{O}} - (\text{G}_{\text{H}_2} + \text{G}_{\text{O}_2})$ である。同様に、生成形と原形の束縛エネルギー差 ($\text{T} \Delta \text{S}_{\text{【生成形】} - \text{【原形】}}$) は $\text{T} \cdot \text{S}_{\text{H}_2\text{O}} - (\text{T} \cdot \text{S}_{\text{H}_2} + \text{T} \cdot \text{S}_{\text{O}_2})$ 、エンタルピー差 ($\Delta \text{H}_{\text{【生成形】} - \text{【原形】}}$) は $\text{H}_{\text{H}_2\text{O}} - (\text{H}_{\text{H}_2} + \text{H}_{\text{O}_2})$ である。

さて、原形と生成形の合計エンタルピーに違いが生じている。つまり、水素と酸素が反応して水になると、反応系の総エネルギーは減少している。つまり、外界に熱として逃げているのだ。つまり、 $\Delta \text{H}_{\text{【生成形】} - \text{【原形】}}$ が熱量 (ΔQ) に等しい。これが反応熱である。系からみると熱を失っているのだ、マイナス符号がつく。



原形と生成形のエンタルピーを右辺に、その内訳を、束縛エネルギーとギブズエネルギーとして左辺に書きだした。

$$\begin{aligned} \text{原形：} & \quad \text{T} \cdot \text{S}_{\text{水素}} + \text{G}_{\text{水素}} + \text{T} \cdot \text{S}_{\text{酸素}} + \text{G}_{\text{酸素}} = \text{H}_{\text{水素}} + \text{H}_{\text{酸素}} \\ \text{生成形：} & \quad \text{T} \cdot \text{S}_{\text{水}} + \text{G}_{\text{水}} = \text{H}_{\text{水}} \end{aligned}$$

ここで、生成形と原形の両辺で差をとる (【生成形】 - 【原形】)

$$\text{T} \cdot \text{S}_{\text{水}} + \text{G}_{\text{水}} - (\text{T} \cdot \text{S}_{\text{水素}} + \text{G}_{\text{水素}} + \text{T} \cdot \text{S}_{\text{酸素}} + \text{G}_{\text{酸素}}) = \text{H}_{\text{水}} - (\text{H}_{\text{水素}} + \text{H}_{\text{酸素}})$$

これをまとめると、

$$T\Delta S_{\text{【生成形】}-\text{【原形】}} + \Delta G_{\text{【生成形】}-\text{【原形】}} = \Delta H_{\text{【生成形】}-\text{【原形】}}$$

になる。

$$\Delta H_{\text{【生成形】}-\text{【原形】}} = T\Delta S_{\text{【生成形】}-\text{【原形】}} + \Delta G_{\text{【生成形】}-\text{【原形】}}$$

これが意味するところは、化学反応前後の総エネルギー差（ ΔH ）が、

【物質の集合状態を調整するのに要する束縛エネルギー変化： $T \cdot \Delta S$ 】

と

【仕事として使える自由エネルギー差： ΔG 】

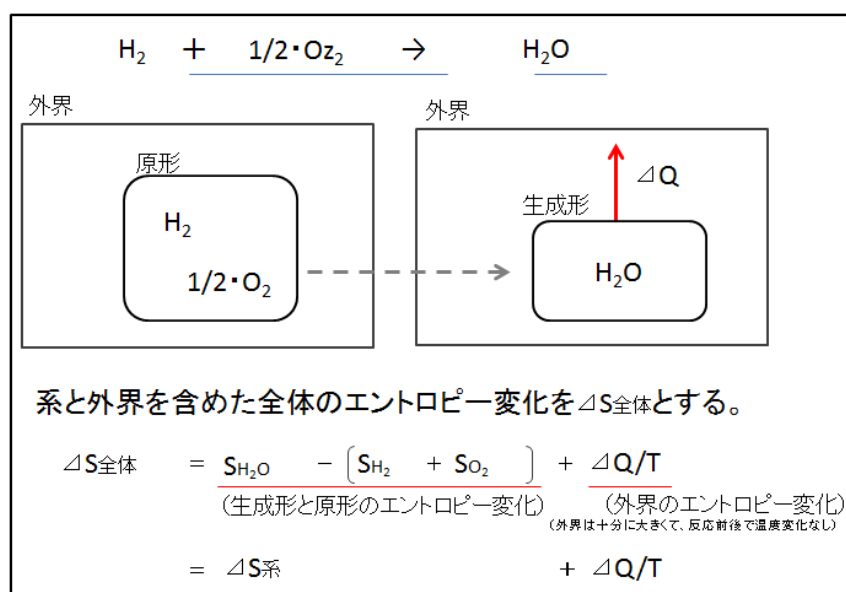
に分配される。

ここで、化学反応が進む向きや、化学平衡の条件を考えると、「エントロピー増大」の法則が登場する。

（先ページの物質がもつエネルギーの内訳を図示したもの、および説明については、渡辺正著「基礎化学コース 電気化学」p23-27を参考にした）

反応系と外界を含めたエントロピー、反応の進む向き

反応系の原形には H_2 と O_2 、生成形には H_2O が存在する（下図）。生成形と原形を含めた反応系の束縛エネルギー変化は、 $T \cdot \Delta S_{\text{【生成形】} - \text{【原形】}}$ である（下図では、 $T \cdot \Delta S_{\text{系}}$ と表示）。この反応が起こると、反応熱（ ΔQ ）が外界に伝わる。外界を含めて考えると、外界は熱 ΔQ をうけとっているので、外界のエントロピーは $\Delta Q/T$ 増えた。ただし、外界は十分に大きく、反応前後で外界を含めた温度 T は変わらない。



反応系と外界を含めた全体のエントロピー変化を $\Delta S_{\text{全体}}$ とすると、

$$\Delta S_{\text{全体}} = \Delta S_{\text{【生成形】} - \text{【原形】}} + \Delta Q/T$$

が成り立つ。この外界を含めた系は十分大きくて温度変化がないので、断熱系とみなせる。断熱系では、自然法則により、エントロピーが増大（ $S_{\text{全体}} > 0$ ）する。

上の式に、エントロピー増大の条件を課すと、

$$\Delta S_{\text{全体}} = \Delta S_{\text{【生成形】} - \text{【原形】}} + \Delta Q/T > 0 \quad \text{①}$$

これに、先に求めた以下の式を代入する。

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{【生成形】}-\text{【原形】}} &= T \Delta S_{\text{【生成形】}-\text{【原形】}} + \Delta G_{\text{【生成形】}-\text{【原形】}} \\ \rightarrow T \Delta S_{\text{【生成形】}-\text{【原形】}} &= \Delta H_{\text{【生成形】}-\text{【原形】}} - \Delta G_{\text{【生成形】}-\text{【原形】}} \\ \rightarrow \Delta S_{\text{【生成形】}-\text{【原形】}} &= \Delta H_{\text{【生成形】}-\text{【原形】}} / T - \Delta G_{\text{【生成形】}-\text{【原形】}} / T\end{aligned}$$

①の ΔS に代入

$$\Delta H_{\text{【生成形】}-\text{【原形】}} / T - \Delta G_{\text{【生成形】}-\text{【原形】}} / T + \Delta Q / T > 0 \quad \textcircled{2}$$

エンタルピー変化と反応熱 ($-\Delta Q$) が等しく ($\Delta H_{\text{【生成形】}-\text{【原形】}} = -\Delta Q$)、 $T > 0$ なので、
($-\Delta Q$ のマイナス符号は、系からみると熱を失っているから。)

$$\textcircled{2} \text{は、} \Delta H_{\text{【生成形】}-\text{【原形】}} / T - \Delta G_{\text{【生成形】}-\text{【原形】}} / T - \Delta H_{\text{【生成形】}-\text{【原形】}} / T > 0$$

$$-\Delta G_{\text{【生成形】}-\text{【原形】}} > 0$$

つまり、

$$\Delta G_{\text{【生成形】}-\text{【原形】}} < 0 \quad \text{の向きに反応が自然に進む。}$$

化学平衡の条件式

化学反応が平衡にある条件とは、反応系と外界を含めたエントロピーが変化しない場合である。つまり、以下の条件が成り立つ。

$$\Delta G_{\text{【生成形】} - \text{【原形】}} = 0$$

この条件から、

$$\text{化学平衡の条件式：} \Delta \sum G_i^0 = -RT \cdot \ln\{(\text{生成形の濃度積}) / (\text{原形の濃度積})\}$$

を導出したい。そのため熱力学関数を変形しておく。

エネルギーの内訳図（総エネルギー $H = G + TS = U + PV$ ）を変形すると、以下の関係が成り立つ。

$$G = U - TS + PV \quad (\text{式 1})$$

この微小変化量をとる。

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP \quad (\text{式 1-1})$$

熱力学第一法則を微小変化量で記載： $dQ = dU + PdV$

エントロピー変化の定義を微小変化量で記載： $dS = dQ/T$ （両辺 T を乗じて）

$$\rightarrow TdS = dQ = dU + PdV \quad \text{これを(式 1-1)に代入}$$

$$dG = dU - (dU + PdV) - SdT + PdV + VdP = -SdT + VdP$$

化学反応の前後で温度一定にすれば、 $dT = 0$ だから、

$$dG = VdP$$

気体の状態方程式： $PV = RT$ （1 モルのとき）より、

$$dG = RT/P dP$$

$$\int dG = RT \int (1/P) dP$$

これを、「標準状態で分圧 1」から「任意の状態の分圧 P」まで積分すると、

$$G_{\text{任意}} - G_{\text{標準}} = RT \cdot \ln(P_{\text{任意}}/1) = RT \cdot \ln(P_{\text{任意}})$$

この $G_{\text{標準}}$ が、これまで出てきた、標準生成ギブズエネルギー G_f^0 である。

つまり、

$$G_{\text{任意}} = G_f^0 + RT \cdot \ln(P_{\text{任意}}/1) = RT \cdot \ln(P_{\text{任意}})$$

前項で述べたように、気体の状態方程式で 1 モルあたりとしたので、この式が意味するのは、1 モルあたりのギブズエネルギーのことである。化学の世界では、「1 モルあたりのギブズエネルギー」のことを、化学ポテンシャルという。

ここで、簡単な反応系（物質 A $\rightleftharpoons$ 物質 B）を考える。

	原形		生成形
	物質 A	$\rightleftharpoons$	物質 B
標準生成ギブズエネルギー	$G_f^0_{(A)\text{生成形}}$		$G_f^0_{(B)\text{原形}}$

$$\text{原形のギブズエネルギー：} \quad G_{(A)\text{原形}} = G_f^0_{(A)\text{原形}} + RT \cdot \ln P_A$$

$$\text{生成形のギブズエネルギー：} \quad G_{(B)\text{生成形}} = G_f^0_{(B)\text{生成形}} + RT \cdot \ln P_B$$

$$\text{生成形と原形が平衡状態の条件：} \quad \Delta G = G_{(B)\text{生成形}} - G_{(A)\text{原形}} = 0$$

$$\text{より、} \quad G_f^0_{(B)\text{生成形}} + RT \cdot \ln P_B - (G_f^0_{(A)\text{原形}} + RT \cdot \ln P_A) = 0$$

$$G_f^0_{(B)\text{生成形}} - G_f^0_{(A)\text{原形}} = RT \ln P_A - RT \ln P_B = -RT \cdot \ln(P_B / P_A)$$

これが求めるべき、化学平衡の条件式

$$\Delta \Sigma G_f^0 = -RT \cdot \ln\{(\text{生成形の濃度積}) / (\text{原形の濃度積})\}$$

である。ここでは原形と生成形の物質を一つずつしか考えなかったが、複数あっても同じである。また、化学ポテンシャルを μ で記すことにして、より詳しく式を展開してみる。

先の出発点に戻る。

$$dG = (nRT/P)dP$$

これを積分して、ある物質 n モルを状態(0)から状態(1)に変化したときのギブズエネルギーの変化量を計算する。

状態(0)：分圧 P_0 、温度 T_0

状態(1)：分圧 P_1 、温度 T_0 (一定)

$$\Delta G = G_1 - G_0 = nRT \cdot \int_{P_0}^{P_1} \frac{1}{P} \cdot dP = nRT \cdot \ln(P_1/P_0)$$

状態(0)を標準状態として、その系には当該物質しか含まれていないとして、 $P_0 = 1$ 気圧 (atm) とおく。

標準状態(0)から、状態(1) (分圧 P_1) に変化させたときのギブズエネルギーの変化(ΔG)は以下のように表される。

$$\Delta G = G_1 - G_0 = nRT \cdot \ln P_1$$

ここで、1 モルあたりのギブズエネルギーを化学ポテンシャル(μ)と呼ぶことにする。

$$\Delta \mu = \mu_1 - \mu_0 = RT \cdot \ln P_1$$

(化学分野では、1 モルあたりのギブズエネルギーを化学ポテンシャルと呼び、物理分野では、粒子 1 個あたりのギブズエネルギーを化学ポテンシャルとよぶ)

慣例的に、添え字の“0”は標準状態を表す。変化した先の任意の状態（任意の分圧 P ）を表す場合は、添え字“1”を省く。

つまり、ある物質 1 モルが、標準状態から圧力 P になったときのギブズエネルギーの変化は化学ポテンシャルを使って、以下のように表される。

$$\mu - \mu_0 = RT \cdot \ln P$$

$$\rightarrow \quad \mu = \mu_0 + RT \cdot \ln P$$

この式が意味するのは、

【ある物質 1 モルが圧力 P にあるときのギブズエネルギー】

= 【その物質 1 モルが標準状態にあるときのギブズエネルギー】

+ 【その物質が標準状態から圧力 P に変化したときのギブズエネルギー変化量】

である。（この μ_0 が標準生成ギブズエネルギーのことである）

ある化学反応（反応前を原形、反応後を生成形）を考える。

原形 【物質 Q が q モルで分圧 P_Q 、物質 R が r モルで分圧 P_R 、物質 S が s モルで・・・】

これらの物質が反応して、

生成形 【物質 X が x モルで分圧 P_X 、物質 Y が y モルで分圧 P_Y 、物質 Z が z モル・・・】

になった。

原形の各物質のギブズエネルギー

$$\text{物質 Q} : G_Q = q \cdot (\mu_Q^0 + RT \cdot \ln P_Q)$$

$$\text{物質 R} : G_R = r \cdot (\mu_R^0 + RT \cdot \ln P_R)$$

$$\text{物質 S} : G_S = s \cdot (\mu_S^0 + RT \cdot \ln P_S)$$

...

生成形の各物質のギブズエネルギー

$$\text{物質 X} : G_X = x \cdot (\mu_X^0 + RT \cdot \ln P_X)$$

$$\text{物質 Y} : G_Y = y \cdot (\mu_Y^0 + RT \cdot \ln P_Y)$$

$$\text{物質 Z} : G_Z = z \cdot (\mu_Z^0 + RT \cdot \ln P_Z)$$

...

化学平衡の条件式 ($\Delta G_{\text{【生成形】} - \text{【原形】}} = 0$) は $\Sigma G_{\text{【生成形】}} = \Sigma G_{\text{【原形】}}$ で表され、以下のようになる。

$$\begin{pmatrix} q \cdot (\mu_Q^0 + RT \cdot \ln P_Q) \\ + r \cdot (\mu_R^0 + RT \cdot \ln P_R) \\ + s \cdot (\mu_S^0 + RT \cdot \ln P_S) \\ + \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \cdot (\mu_X^0 + RT \cdot \ln P_X) \\ + y \cdot (\mu_Y^0 + RT \cdot \ln P_Y) \\ + z \cdot (\mu_Z^0 + RT \cdot \ln P_Z) \\ + \dots \end{pmatrix}$$

この式のうち、各物質について標準状態の化学ポテンシャルを左辺に、標準状態から任意の状態（原形 or 生成形）に変化したときのギブズエネルギー変化の項を右辺にまとめる。

$$\begin{aligned} & \overbrace{x \cdot \mu_X^0 + y \cdot \mu_Y^0 + z \cdot \mu_Z^0 + \dots}^{\text{原形の標準生成ギブズエネルギーの合計}} \\ & - \underbrace{(q \cdot \mu_Q^0 + r \cdot \mu_R^0 + s \cdot \mu_S^0 + \dots)}_{\text{生成形の標準生成ギブズエネルギーの合計}} = -RT \cdot (x \cdot \ln P_X + y \cdot \ln P_Y + z \cdot \ln P_Z + \dots \\ & \quad - q \cdot \ln P_Q - r \cdot \ln P_R - s \cdot \ln P_S - \dots) \end{aligned}$$

左辺にまとめた、各物質の“標準状態の化学ポテンシャル”が、それぞれの物質の“標準生成ギブズエネルギー”に等しい。生成=formation の頭文字をとって、これを G_f^0 と記す。(各書物により、略称は違うので注意が必要)

平衡条件の上式をまとめると、

$$\sum G_f^0(\text{生成形}) - \sum G_f^0(\text{原形}) = -RT \cdot \ln \frac{P_X^x \cdot P_Y^y \cdot P_Z^z \cdots}{P_Q^q \cdot P_R^r \cdot P_S^s \cdots}$$

これが、先に記した、

$$\Delta G_r^0 = -R \cdot T \cdot \ln K$$

$$K = \text{【生成形の濃度積】} / \text{【原形の濃度積】}$$

である。あれ？ 平衡定数 K に入るのは、各物質の“分圧”でしょ？ なんで、溶液化学のモル濃度にも代用できるの？

溶液化学では、水に溶けたイオンの標準生成ギブズエネルギー(G_f^0)を考える。1種類のイオンだけを含む溶液は作れないから、イオンの G_f^0 は必ず相対値になる。水溶液中の水素イオン H^+ の G_f^0 を 0 と定め、他のイオンの G_f^0 は相対値で表す。相対値で問題が無い理由は、 K は濃度積／濃度積の比率で表されるからである。

したがって、溶液化学でも「 $\Delta G_r^0 = -R \cdot T \cdot \ln K$ 」をそのまま適用できるのである。正確に説明すると、平衡定数 K は、各物質の濃度や分圧で表すのではなく、 K は各物質の“活量”の積で表される。活量とは、化学反応で有効に働く分子の割合である。“割合”を記述するには、何かを 1 に定めなくてはならない。

- 理想溶液のモル濃度 a (mol/L) を活量 a とする。
- 理想気体の分圧 b (atm) を活量 b とする。

- ・ 電子の活量を 1 とする。
- ・ 水溶液中で水分子が反応に関与するとき、水の活量を 1 とする。
- ・ 気相や液相反応で固体が存在するとき、その固体の活量を 1 とする。
- ・ 気相反応で液体が生じるとき、その液体の活量を 1 とする。

非理想（実在）溶液や、非理想（実在）気体では、ある濃度の物質が全て化学反応に関与するわけではない。濃厚溶液や高圧気体などでは、化学反応に関与せずサボっている物質の割合が大きくなる。その割合を補正するための係数を活量係数と呼ぶ。とりあえずは、理想状態で理解を深めればよい。

通常、分析化学の授業では、化学平衡の条件式の導出まではやらない。熱力学や物理化学の授業だって、ここまで詳しくやらないだろう。しかし、化学の名の付く教科書の 1 ページ目にこの条件式が出てきて、多くの人が 1 ページ目で挫折してしまう。なぜ、その条件式が出てくるの？わからないと気持ちが悪くて先に進めない人たちのために、解説した。