

やさしい化学熱力学



化学エッセンス

11

B・H・M・G・A・N

二原
隆山

化学モノグラフ 11

やさしい化学熱力学

B. H. Mahan 著

千原秀昭・崎山稔 共訳

化学同人

ち はら ひで あき
千 原 秀 昭

1627年 東京都に生まれる

1948年 大阪大学理学部化学科卒

現 在 大阪大学理学部 教授

専 攻 物理化学

理学博士

さき やま みのも
崎 山 稔

1932年 兵庫県尼崎市に生まれる

1960年 大阪大学大学院理学研究科修士課程卒

現 在 大阪大学理学部 助教授

専 攻 物理化学

理学博士

やさしい化学熱力学

検印廃止

第1版 第1刷 1966年11月10日

第1版 第13刷 1977年12月20日

訳者代表 千 原 秀 昭

発行者 曾 根 寿 明

発行所 饗 化 学 同 人

本 社 (604) 京都市中京区柳馬場御池下ル

電話075-211-8391(代):振替京都5702

営業部 (607) 京都市山科区西野野色町5-4

電 話 0 7 5 (5 9 2) 6 6 4 9 (代)

印刷所 法 文 社 印 刷 饗

製本所 清 水 製 本 所

Printed in Japan.

3043-002011-0921

© H. Chihara, M. Sakiyama 1966.

序

本書では、熱力学の化学への応用とその物理的解釈に重点をおき、数学的な展開は単純化して、熱力学を直截な形で示そうと努めた。私が本書を執筆するに至った理由は、初級コースの化学のカリキュラムに熱力学をとり入れることができれば、それは大きな進歩であるし、また実現可能なことであると思うからである。これまで初級コースで最もうまく行なわれたやり方は、“分子論的な原理”を用いて化学現象を教え、説明することであった。私の経験によれば、このようなアプローチのしかたは、学生が熱力学的な方法で化学過程を解析することをあらかじめ学んでいれば、さらに強力なものになる。化学的挙動をエネルギーとエントロピーを用いて考察し、そのあとでそれらの変化の大きさが原子の諸性質によってどのように支配されているかを説明すれば、初級コースで教える記述化学は、興味深く、また首尾一貫したものになるであろう。

本書の全内容は、すでに化学量論、巨視的性質、化学平衡、電気化学、分子構造についての講義を聞き終えた学生に対して、5週間にわたって講義したものである。微積分の初級コースも同時に聴講しているものと仮定しているが、この本で使わなければならない数学的な演算の種類はきわめて少ないと私は思っている。本書における熱力学の取扱いは、物理化学のコースで教授される、もっと厳密な展開に取って代わろうとするものではなく、それを補うものである；したがって、いくつかの問題は重点からはずされている。ヘルムホルツ自由エネルギーは化学的な問題ではほんのわずかの用途しかないので、一つの練習問題の中で説明されている。カルノーの熱機関は、第二法則を展開する際の中心的な(そして、退屈で難解なことがあまりにも多い)部分としてよりは、むしろ熱力学の一つの応用として取り扱われている。これに対して、私はエントロピー概念にかなりの考慮を払い、エントロピー変化と化学的挙動を分子の性質から定性的に解

積することに力を入れた。エントロピー概念に親しんでおくと、これから以後のコースで学ぶ、もっと形式の整った熱力学的取扱いを理解する上で助けになるものと思われる。

私はまた、表 1-1 を Zemansky 教授の “Heat and Thermodynamics,” McGraw-Hill, New York, 1951 から、図 3-6 を Daniels, Alberty 両教授の “Physical Chemistry,” Wiley, New York, 1955 から、それぞれ転載させていただいたが、転載を許された各位に対してお礼を申し上げる。また、熱力学的なデータは、“Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties,” edited by F.D. Rossini et al., National Bureau of Standards Circular 500 からとった。

B. H. メイアン

カリフォルニア州バークリーにて
1962年10月

訳者のことば

熱力学に関する書物はすでに多数出版されている。化学熱力学の解説を目的にしたものにかぎっても数種類を数えることができる。それらは基礎的な原理に重点をおき、厳密な取扱いを展開しているものと、むしろ具体的な応用に重点をおき、関係式を列挙した受験参考書的なものに大別することができるだろう。本書はそのどちらにも偏らず、基本的な概念についても数学をあまり使わないで明快な説明を与えており、しかも応用面にもこまかな配慮がされている点、化学熱力学の入門書として必要で十分な条件を備えたものということができる。特に熱力学の勉強では、第一歩から誤解しないで進むことが非常に大切であるが、この種の“やさしい”書物がややもすれば大切な部分を難解だからとして簡略に済ませているのに対し、本書ではオーソドックスなやり方で熱力学を説明していて論理の飛躍がない。これは著者メイアン教授がアメリカにおける熱力学の教育の専門家であるカリフォルニア大学で「優れた教育者」賞を授与され、University Chemistry (Addison-Wesley Co., 1965)の著者で、また「ケムス化学」の計画にも参与しているという深い経験の現われであるといえよう。本書で化学熱力学の流れの中からカルノー・サイクルを除外して応用の部にまわしていることから化学系の学生への配慮が見られる。

訳し終わってみると、なるほどこれは入門書ではあるが、すでに熱力学を一応勉強した人びとにとっても非常に示唆に富んだ箇所があることに気がつく。たとえば気体の膨張の仕事は PV ということは知っているが、この P は気体の圧力なのか、外界から気体に加えられている圧力なのかについてはたいいていの人が無関心である(この答は19ページ)。初学者だけでなく、すでに一通りを知っている人にとっても一読の価値あるものと信ずる。

ほん訳にあたっては、原文の意味を損なうことなく、しかも日本語とし

てなるべく抵抗を感じないで読めるように注意したつもりである。もし誤りがあれば、それは訳者の至らないためであって、読者の皆さんの御叱責をいただきたいと思う。

最後に、ほん訳を一部分手伝っていただいた崎山文夫氏に厚く御礼申しあげ、また本書の製作にお世話になった化学同人の西口守氏にも感謝の意を表したい。

訳 者

昭和41年盛夏

物理定数と換算率 (1963)

アボガドロ数 N	6.02252×10^{23} 分子／モル
ファラデー定数 $\mathcal{F}$	96,487 クーロン
	23,060.9 カロリー／ボルト-当量
氷 点 0°C	273.15°K
気体定数 R	0.08205 リットル-気圧／モル-度
	1.9872 カロリー／モル-度
1 カロリー	4.1840 ジュール
	4.184×10^7 エルグ
	0.04129 リットル-気圧

目 次

1	はじめに	1
1. 1	熱力学系	3
1. 2	状態と状態関数	4
1. 3	平衡状態	7
1. 4	温度	9
2	熱力学第一法則	13
2. 1	仕事と熱	13
2. 2	＜圧力-体積＞仕事	18
2. 3	エンタルピー	22
2. 4	熱化学	27
2. 5	生成エンタルピー	30
	原子のエンタルピー	36
	電解質溶液	37
2. 6	結合エネルギー	38
2. 7	熱容量	40
2. 8	ΔH の温度依存性	42
2. 9	爆発と炎	45
2. 10	理想気体の計算	48
	定圧における膨張	48
	定容における圧力変化	50
	等温膨張	52
	膨張過程の比較	54
	不可逆膨張	55
	問題	57

3 熱力学第二法則	61
3. 1 エントロピーの計算.....	66
可逆等温膨張	66
不可逆等温膨張	67
一般等温過程	69
エントロピーの温度依存性	71
3. 2 孤立系での平衡.....	73
3. 3 エントロピーの分子論的解釈.....	74
3. 4 絶対エントロピーの計算.....	80
3. 5 自由エネルギー.....	86
3. 6 自由エネルギーと平衡定数.....	91
3. 7 自由エネルギー変化の決定.....	98
3. 8 化学電池.....	101
3. 9 平衡の温度依存性.....	105
問題	109
4 熱力学の諸原理の応用	113
4. 1 相平衡.....	113
蒸気圧	113
凝相の平衡	119
4. 2 理想溶液の性質.....	120
沸点上昇.....	121
凝固点降下.....	125
固体の溶解度	127
渗透圧	129
4. 3 化学的応用.....	132
平衡の温度依存性.....	133
弱酸のイオン化	138

電極反応.....	142
4. 4 熱機関.....	145
4. 5 結び.....	150
参考書.....	151
問題	151
索 引	153

1 はじめに

熱力学は複雑な物理的現象を研究し、理解するための、最も一般的でしかも効果的な方法を与えてくれる。したがって、熱力学は化学やその他の物理的科学的に真剣な興味を抱いている学生にとって、まず最初に学ばなければならない課目であるといわねばならない。われわれがよく知っている物理的世界の諸特徴は、最新流行の装置を用いて初めて知ることのできる原子の諸性質ではなく、むしろわれわれの五感の一つで感知でき、あるいは、簡単な装置で測定できる物質の全体的な諸性質である。このようなものとしては、たとえば、圧力、体積、温度、そして組成があり、いずれも、個々の分子の性質というよりは、むしろ、物質の全体的な性質である。

われわれが五感で感知することのできる物質のいろいろな性質は、**巨視的性質** (macroscopic properties) と呼ばれ、当然のことながら、これはわれわれが物理的状況をいい表わすのに最初に用いる諸特徴である。熱力学はこれらの巨視的性質だけを取り扱う学問である：熱力学的な議論では、分子の概念を用いる必要はぜんぜんない。

原子や分子について日常不断に話し慣れている基礎化学の学生の眼から

見れば、熱力学に原子概念を使わないということが決定的な弱点であるように思えるかもしれない。ところが、実は、その反対なのである。熱力学の偉大な力は、こみ入った、時には基礎のぜい弱なものさえある分子構造理論を用いないという点にあるのである。熱力学にはいつてくる量と概念は、実験によって測定することのできる物質の巨視的な諸性質だけである。熱力学は、これらの性質を体系づけ、議論し、関連づける骨組を提供する。この学問が物理的世界を理解する上で非常に重要であり、また、初歩の学生にとってこの学問は注意深く学ぶ価値があるという理由の一つは、ここにある。

熱力学は、有用な科学的言語を提供する以上のことをする。熱力学は、物質のふるまいを決める上で最も基本的な役割を果たす二つの巨視的な性質に対して注意を喚起している。これらの量の第一はエネルギーであり、第二は、それほど馴染みな量ではないが、エントロピーである。これらの量が最も基本的であるというわけは、すべての物理的な事象が最終的にたどる経過が次の二つの表現に要約されるからである。

「宇宙のエネルギーは保存される」

「宇宙のエントロピーは増大する」

これらは、それぞれ、熱力学の第一および第二法則である。これを理解し、そして、エネルギーやエントロピーが、どのような形で物質の他の物理的性質に依存しているかを理解しておけば、ある与えられた条件の下で、ある化学反応がどの程度まで進みうるかを推測するための基準を設定することが可能になる。すなわち、今まで一度もうまく進行したためしのない反応の平衡定数を、純粋な反応物と生成物、それぞれの性質の測定から得られるデータを使うだけで計算する方法を熱力学は示してくれるのである。その上、温度が変化したときに平衡定数がどのように変化するかということも教えることもできる。あとでわかるように熱力学にはほかにも多彩な応用面があり、手軽に行なわれる実験から最大限の知識を引き出すのに熱力学的な解析が利用されている。そして、そのおかげで、やりにくい、あ

るいは実際上不可能な実験をせずに済ませているのである。

当然のことながら、物質の巨視的な性質だけを調べていては、分子の構造やふるまいについての諸概念、諸理論に通じた人を完全に満足させることはできない。研究者は、巨視的性質についての観察結果を、分子構造についてわかっていることをもとにして説明しようと常に努力している。熱力学は分子論的な理論ではないが、分子の諸性質を用いて物理的現象を理解する仕事を単純化してくれる。熱力学は、エネルギーとエントロピーが、物質のふるまいをコントロールする量であることを明確に示している。それで分子構造の理論は、次のはっきりした形の問題に答えられるものでなければならない：エネルギーとエントロピーが個々の分子の構造と性質にどのような形で依存しているのだろうか？ 以下では、熱力学の諸概念を化学の諸問題の解決に利用する方法について説明するのであるが、機会があれば、熱力学と分子構造の関連を定性的に説明することも試みてみようと思う。

1.1 熱力学系

物質の挙動について学ぶための最も効果的な方法は、うまくコントロールされた実験を行なうことである。もともとわれわれが測定できるのは、いつも物理的宇宙のほんのわずかな部分にすぎないから、この小さな部分の限界を十分注意して決めておかねばならない。ある実験において研究の対象になる宇宙の一部を、系 (system) といい、この系に作用するほかのものはすべて、外界 (surroundings) という。

ある系を外界から分離するための境界が実験的にはっきり決められたら、それは最も幸運な場合といえよう。たとえば、水溶液中で起こっている大部分の反応では、その溶液のはいっているガラスのビーカーはその反応系の一部ではなく、むしろ外界の無関係な部分とみなしてまったくさしかえがない。またもし、水に対するある種の塩の溶解度について考えてみるならば、その塩の飽和水溶液をパイレックス製あるいは石英製あるいは磁

器製の容器の中でつくってみても、その飽和溶液の濃度は、容器の性質とはまったく無関係であることがわかるだろう。それゆえ、われわれが測った溶解度は、塩と水とからなる系の性質によるのであって、塩と水とビーカーからなる系の性質ではないというのが適当である。

系の限界を理解することの重要性を示す他の例として、ある量の気体の体積と圧力との関係について調べてみよう。この実験をまったく摩擦のないピストンのついた頑丈な鉄製の円筒中で行ない、一定温度のもとで気体にかかる圧力を増加させるとき、体積の変化は気体の性質のみによって決まる。この場合、この系の圧力-体積関係はその気体の性質そのものであるというのが正しい。

一方、もしゴム風船に同じ体積の気体を入れ、風船に対する圧力を変化させるときは、測定される体積の変化は気体自身の性質のみによるのではなく、風船自体の弾性的な性質によっても左右される。この場合には、系は気体とその容器とからなると考えなければならない。したがって、もし気体自身の性質だけに興味を持っているのなら、鉄製の円筒とピストンを使って研究しなければならないのは明らかであろう。

1.2 状態と状態関数

われわれが議論したり研究するために取り上げる系の限界をはっきりと決めたのであるから、次には一步進めて系の諸性質について述べることにする。この諸性質を記述するということの目的は、他の科学者が重要な点は細部に至るまでくまなく盛り込んで同じ系をもう一つ作ったときに、その系が元の系とまったく同じような挙動をするようにするためである。それで系の記述は完全なものでなければならないが、その反面できるだけ簡潔であることが望ましい。すなわち、その系のとるふるまいの中で実際に測定にかかる性質に影響するような情報だけに限られるべきである。

たとえば、重力のような一定の力が働いている既知質量の1個の粒子から成る系を考えてみると、われわれはその系が粒子の位置と速度を与える

だけで完全に記述されることを経験的に知っている。いいかえると、1個の粒子が質量 m を持ち、地球上のある位置 x, y, z にあって、ある与えられた速度成分 v_x, v_y, v_z を持っておれば、それがどんな粒子であってもすべてまったく同じふるまいを示すことを、われわれはくり返し見てきた。それゆえ、この粒子の状態を完全に記述するために必要な唯一の情報は、その位置の座標と速度成分であるといえる。単一粒子系の他のすべての性質——運動のエネルギーや位置のエネルギー——は、これらの6個の数によって決められる。

ある系を完全に記述することを、その状態を指定する (specify its state) という。今見てきたように、ただ1個の粒子から成る系の状態は、6個の数によって明確に記述される。しかし、われわれが熱力学において扱う系は、はるかに複雑である。たとえば、1モルの気体は典型的な熱力学系であるが、その気体分子1個の状態を決めるのに6個の数が必要であったから、1モルの気体状態を決めるには $6 \times 6 \times 10^{23}$ 個の数が必要であるように思われる。だが幸いなことに、このようにぼう大な情報は必要ではない。実際、熱力学の目的のためには、1モルの気体の状態は巨視的な性質、すなわち、圧力、体積、温度のうち二つの値を与えるだけで完全に指定されてしまう。

このように極端に単純化できる理由は、実験室で普通に行なわれる熱力学関係の実験の本性の中にある。これらの実験においては、物指、温度計、圧力計あるいはこれらをもう少し上等にした機器を用いて系の状態を調べる。これらの装置は、いずれも原子やそれと同程度の大きさの粒子の行動を敏感に反映するものではなく、それぞれの原子や分子の位置とか速度を記録するものでもない。その代わり、その系の粒子全体の平均的な挙動に由来する一般的な性質には敏感である。結局、これらの装置はあまりにも大きすぎるために、個々の粒子の微視的な行動をいちいち感じとれないで、系が全体として示す巨視的性質のみが感知できるのである。

物質の巨視的な性質にのみ敏感な装置を使っているかぎり、その系の中

の個々の原子の位置や速度についての詳細な知識は、われわれの実験条件や結果を記述するのに必要ではない。熱力学はただ物質の巨視的性質にのみ関係した学問で、系の熱力学的状態は若干の巨視的な量だけで完全にいい表わすことができる。

熱力学系の状態を指定するために用いられる巨視的な量を**状態変数** (state variable) とか**状態関数** (state function) という。というのは、これらの値は、熱力学系のおかれている条件とか状態にのみ依存するからである。熱力学系の状態変数相互の間には代数的な関係がある。たとえば、一定量の物質の圧力、体積、温度はそれぞれ互いに無関係ではなく、**状態方程式** (equation of state) という数学的な関係式によって互に関連しあっている。このような関係の最も簡単な例は、理想気体の状態方程式、 $PV = nRT$ である。液体、固体、非理想気体は、一般にかなり複雑な状態方程式で表わされる。系に含まれる原子の性質が、状態方程式の代数的な形を決定し、その結果この式がその系を特徴づける性質の一つになっているのである。

さて、“状態関数”ということばの意義を理解することは非常に大切なことである。圧力、体積、温度のほかにエネルギーもまた状態関数であるし、それ以外にもたくさんあるということがやがてわかるであろう。すべての状態関数は次に示す重要な性質をそなえている。すなわち、いろいろな状態関数のうち、いったん‘若干のもの’の値を与えてその系の状態を指定すると、ほかの状態関数は‘全部’決まってしまう。このことを理想気体の状態方程式を使って示してみよう。ある理想気体 1 モルの圧力と温度が決まってしまうと、体積は $V = RT/P$ という値を‘とらなければならない’。エネルギーというような他の状態関数もすべて、 P と T とで決まるある値を自動的にとる。

状態関数は、もう一つ重要な性質を持っている。ある系の状態が変わるとき、どんな状態関数でも、その変化は‘系の最初と最後の状態だけで’決まり、その系の状態変化がどのように行なわれたかということには無関