

化学概論 資料 石田

化学変化の推進力は何か ムーア物理化学 第四版 pp.72, 288-290.

反応熱の注意深い決定の多くは 19 世紀の後半 Julius Thomsen と Marcelin Berthelot によって行なわれた。かれらは、反応熱は反応物の化学親和力 (chemical affinity) の定量的な尺度になるものと確信して非常に広範な熱化学的測定を行なったのである。Berthelot の著書 "Essai de Mécanique chimique" (1878) にはつぎのように記されている。

どんな化学変化でも、外部からエネルギーの干渉がなければ、大量の発熱を伴うような物体または物体系を生成する方向に進行する。

Ostwald が異常にしんらつな調子で批判しているように、この間違っただ原理は Berthelot によって初めて発見されたものではないが、

確かに Berthelot は、このいわゆる原理が事実と合わない場合を説明するために、数多くの方法を見いだしているのである。特に、1 種または数種の反応物質が部分的分解または解離を行なうとき、実験的測定からじかに吸熱を生ずると認められる場合の全発熱量を計算する確かな方法を発見している。

すなわちこの Thomsen と Berthelot の原理は正しくない。この原理に従うと吸熱反応は自然には起こりえないことになるし、また多くの化学反応の可逆性を考慮していない。化学親和力の真の意味と化学反応における推進力 (driving force) を理解するには第一法則だけでは不十分であり、第二法則を含める必要がある。

(中略)

Gibbs 自由エネルギー関数 G (自由 エネルギー) は、定温定圧の状態での化学親和力の真の尺度になる。化学反応における自由エネルギー変化は $\Delta G = G(\text{product}) - G(\text{reactant})$ と定義できる。自由 エネルギー変化が零の場合には、定温定圧のもとでいかなる変化または反応をやらせても真の仕事はまったく得られない。その系は平衡状態にある。自由 エネルギー変化が正の場合には、反応をひき起こすためにはその系に正味の仕事を加えてやらねばならない。そうでないと反応は起こらない。また自由 エネルギー変化が負の場合には、反応は自然に進行しその際正味の仕事をなしとげる。系のするこの仕事の量が大きいほど系の平衡からのずれが大きかったことになる。この理由から $-\Delta G$ はしばしば反応の推進力 (driving force)

とよばれてきた。平衡法則の表現よりみて、この推進力が反応物および生成物の濃度によって支配されることは明らかである。またそれらの化学組成や、反応物と生成物のモル自由エネルギーの値を決定する因子である温度および圧にも関係する。

定温での反応たとえばサーモスタット中に行なわれる反応では $-\Delta G = -\Delta H + T\Delta S$ であるから、推進力が二つの部分すなわち $-\Delta H$ 項と、 $T\Delta S$ 項とからなることがわかる。 $-\Delta H$ 項は定圧反応熱であり、 $T\Delta S$ 項はその過程が可逆的に行なわれるときの熱変化である。そして両者の差は有効な正味の仕事に変換されうる定圧のもとでの反応熱の量、すなわち全反応熱から役立つ熱量を差引いたものである。

こうして Berthelot と Thomsen の原理 (前ページ) の間違っていた理由が明らかになった。かれらは化学反応の推進力となっている二つの因子のうちの一つ、すなわち反応熱のみを考え、 $T\Delta S$ 項を無視した。それにもかかわらずかれらの原理がみかけ上正しように思われたのは、多くの反応において ΔH 項が $T\Delta S$ 項より圧倒的に大きいからで、低温においては特にそうである。しかし温度が高くなると当然 $T\Delta S$ は増加する。

一つの反応に対する推進力が大きい (すなわち ΔG が大きな負の値である) ことは、その反応が与えられたいかなる条件のもとでも必ず起こるということを意味するものではない。一例として実験室の棚に置かれた水素と酸素が混入した球を考えてみよう。 $\text{H}_2 + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の反応が 298 K、反応系、生成系ともに 1 気圧の状態では、 $\Delta G_{298} = -228.6 \text{ kJ}$ である。このように、 ΔG が大きな負の値をもつにもかかわらず、反応混合物は何年放置しても全然水蒸気生成の様子を示さない。しかしどんなときにも、一つまみの白金海綿触媒を加えると反応は爆発的な激しさで起こる。反応に必要な親和力がもともとそこにあったことは確かである。しかし平衡を達成する速度はまったく別の因子によって決められるのである。

また別の例はアルミニウムやマグネシウムのようなきわめて反応性に富んだ金属の酸化に対する抵抗である。 $2\text{Mg} + \text{O}_2(1 \text{ atm}) \rightarrow 2\text{MgO}(\text{c})$; $\Delta G_{298} = -570.6 \text{ kJ}$ 。この場合に金属が空気にさらされると非常に薄い酸化物層でおおわれてしまう。そして反応物がこの酸化膜を通して拡散しなければならないために、その後の反応の速度は測定できないほど遅くなる。こうして平衡状態は全然達成されない。