

電気化学は溶液中のイオンに何をみるか（第一断篇）

坂本 一光・岡崎 敏*・李 興洛**

An electrochemical sketch of ions in solution (1)

Ikko SAKAMOTO, Satoshi OKAZAKI* and Hung Lark LEE**

Faculty of Education, Shimane University, Matsue 690-8504, Japan

** Faculty of Engineering, Fukui University, Fukui 910-8507, Japan*

*** College of Natural Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea*

本研究の概要：物質の存在と変化，運動は多様である。物質は，変幻自在に姿形を変えているように見える。物質の運動を規定するものは，一体，何か。近代科学は，数百年にわたって，物質運動の本質を見極めようとしてきた。その成果の化学的応用は，今日，自らを生み出した自然を支配的に利用する人間活動の根幹を成すまでになった。このような時代にあって，豊かな物質観を獲得し自然理解を深めることは，化学を学ぶ者にとってさえ，必ずしも容易ではない。溶液電気化学の基礎研究に関わってきた立場から，何か提案できることはないだろうか。著者らの問題意識はそこにあった。さて，そういう訳で，本研究では物質が存在し変化する主要な場として溶液をとりあげた。そして，あらゆる物質間相互作用に介在する電子の役割に注目し，電気化学の立場から物質の化学的理解を深めるための統一的視点を提供しようと試みた。この試みは，以下に示す本研究の構成予定に見るとおり，初歩的である。しかも，物質理解のためにすでに確立されたさまざまな視点を再構成しようとするに過ぎない。それでも，第一章までを扱う本稿を第一断篇として公表したのは，このような著者らの試みを良しとするかどうかが等々について，読者諸賢のご批判を仰ぎたいからである。

本研究の構成予定：

はじめに

第1部 溶液中のイオンをどうみるか

第0章 物質とエネルギー及び化学平衡

0-1 物質の成り立ちに対する基本理解

0-2 力学的エネルギーと電気エネルギー

(1) 速度について

(2) 電場の強さについて

(3) 電位について

0-3 物質とエネルギー及び化学平衡

(1) 熱力学が教えること(第一法則)

(2) 熱力学が教えること(第二法則)

(3) ギブズ自由エネルギーと平衡

- 第1章 酸塩基平衡に対する基礎的視点
 - 1 - 1 酸塩基とはなにか
 - (1) Arrheniusの酸塩基理論
 - (2) Brønsted - Lowryの酸塩基理論
 - (3) Lewisの酸塩基理論
 - 1 - 2 水溶液中の酸塩基平衡をどう理解するか
 - (1) 電解質の電離平衡に，溶媒の酸塩基的性質，誘電率などはどう影響するか
 - (2) 強酸，強塩基水溶液中の電離平衡
 - (3) 弱酸，弱塩基水溶液中の電離平衡
 - (4) 共役酸塩基対水溶液中の電離平衡
 - (5) 中和滴定の進行と溶存化学種の変化
 - 第2章 酸化還元平衡に対する基礎的視点
 - 2 - 1 酸化還元とはなにか
 - (1) 物質変化としての酸化還元
 - (2) 酸化還元反応式の成り立ち
 - 2 - 2 酸化還元反応の理論
 - (1) 電極 / 溶液界面における電子授受と電気化学の用語
 - (2) 電極反応と電極電位
 - (3) 電極電位と酸化還元平衡
 - 第3章 電解質溶液の電気伝導に対する基礎的視点
 - 第2部 イオン - 溶媒 - 溶媒間相互作用の電気化学的スケッチ風考察
 - 第4章 溶液電気化学に対する基礎的視点
 - 4 - 1 水の特異的性質
 - 4 - 2 イオンと溶媒
 - 4 - 3 イオンの溶媒和
 - (1) 電極電位と溶媒和エネルギー
 - (2) 共通電位尺度とイオンの溶媒間移行ギブズエネルギー
 - 第5章 イオン - 溶媒 - 溶媒間相互作用のスケッチ風考察
- おわりに

[キーワード：イオンと溶媒，酸と塩基，酸化と還元，化学エネルギーと化学平衡]

ABSTRACT

From a unified standpoint of view, how can we understand the various chemical reactions such as neutralization, acid-base reaction, oxidation-reduction, precipitation, complex formation, ion solvation and so on? Although the substances are often called differently such as acids and bases, oxidants and reductants, molecules and ions, solutes and solvents, and so on, only electrons in substances play the most important role in chemical reactions. So, in this study we will present an electrochemical sketch of ions in solution and offer a fundamental viewpoint to understand the substances. This paper only deals with some topics such as substance and energy, chemical equilibrium and acid-base equilibrium. Another topics such as oxidation-reduction equilibrium, electrolytic conductivity in solution and ion-solvent-solvent interaction will be presented in the near future.

[**Key words:** ion and solvent, acid and base, oxidation and reduction, chemical energy and equilibrium]

はじめに

われわれが学ぼうとする化学は、一言で表現するならば、物質の構造、性質及び反応に関する学問である。そうではあるが、物質の構造、性質及び反応のいずれの側面も他と切り離すことはできず、物質はこれらの側面が互いに密接に関連し総合したものとして、常にわれわれの目の前にある。

ある状態における物質の存在、あるいは他の物質との相互作用及びその結果として起きる物質の変化をその全体として理解するためには、物質の存在と変化を本質的に規定するものが何であるかを知らなければならない。それを知る鍵はどこにあるか。

さて、われわれの身の回りをみると、どこに物質は存在し、変化しているか。実験室を出て、目を自然界に向けてみよう。地球上における物質の存在と変化を規定する場合は、地圏、水圏及び気圏とよばれる三圏である。これら三圏は、一般的な意味では物質系としての固相、液相及び気相に対応している。あるいは、物質の三態としての固体、液体及び気体に対応した物質の存在形態を示していると言ってもよい。重要なことは、地球の地球たる本質が水圏の存在、すなわち海を圧倒的な中心とする広大な水溶液系の存在にあることである。われわれが広く溶液に注目する理由、その際にとりわけて水溶液中の物質の存在と変化を溶液系の基本としてきた理由はここにある。

それでは、溶液系における物質の存在と変化に如何に目を向けるか。第一の視点は、物質変化とエネルギー変化は同義であること、物質とエネルギーは互に変換されうること理解することである。第二の視点は、溶液中では、いつでも明確に局在した部分電荷をもつ分子、またはおかれた環境のなかでもつにいたる分子、あるいはそのほぼ完全な姿であるイオンが、反応において決定的に重要な役割を果たしていることを理解することである。同種物質間であれ異種物質間であれ、物質間に働く力の本質には、物質中の電子が関与することに基づく電気的な相互作用がある。電気化学は、この相互作用を認識するためにとくに大きな役割を果たしてきた。

本書では、溶液系における物質の存在と変化を上記の2つの視点から理解するために、全体を2部に分けて溶液中のイオンに対する電気化学的スケッチ風考察を試みる。第1部で扱う素材は、酸塩基、酸化還元、電解質溶液の電気伝導等の基本に関するものである。溶液内反応の重要な部分を占める若干の事項について、基礎的理解を深める視点を提供する。第2部ではやや専門的な視点

から、イオン-溶媒-溶媒間相互作用について基礎的理解を深めるための考察を行う。著者らの行ってきた研究事例が中心となるので論点は限定されるが、溶液電気化学に対する基礎的視点を与えるものとなろう。

われわれの生きている地球上で、あるいは遙か彼方の宇宙のどこかで、物質は時々刻々に変化している。このささやかな小論が、物質の存在と変化に対する若い学生諸君の化学的理解を深める一助になれば幸いである。

第1部 溶液中のイオンをどうみるか

第0章 物質とエネルギー及び化学平衡

この章で扱う内容は、初歩的なことであり、しかも部分的な概略に過ぎない。そうであるけれども、初歩的なことがある意味で最も本質的であったりすることは、われわれがしばしば経験することである。そういう意味で、初歩的であるが、第1章以下の議論の前提であり見過ごすわけには行かぬ若干の事項について、第0章を起こし注釈する。

0-1 物質の成り立ちに対する基本理解

あらゆる物質は、原子がある特定の仕方集合してできている。原子はまた、それを構成する陽子、中性子及び電子が別の特定の仕方集合したものであるが、いまはそれ以上のことを問わない。ここでは、物質を構成する1つの基本粒子として原子を考える。原子の種類は、それを元素として数えれば、およそ100種類ほどである。天然元素は約90種にすぎない。一方、この世界に存在する物質は、天然物質及び人工の合成物質を合わせて、何千万という種類のものが知られている。

物質が何であるか、つまり、物質種とも言うべきものは物質の基本単位を構成する原子の組み合わせ方、原子の種類と数及び原子の空間配列などで一義的に決まる。原子の組み合わせ方と物質は1対1で対応する。

それでは、およそ100種類の元素の原子間で起こる集合の仕方(化学結合)が、物質種の数だけ、何百万あるいは何千万通りもあるのだろうか。そうではない。原子と原子とが結合し、物質を構成する基本的な過程は、次の図0.1に示すように驚くほど単純である。

図0.1中に番号で示した線が意味することは、次の通りである。

- 1 原子同士が直接に、無限と言えるほどに多数結合して物質となる過程。金属結合で生じる金属結

晶や共有結合で生じるダイヤモンドなどの共有結晶がその例である。物質の種類は少ない。

2, 3 同種あるいは異種の複数の原子が共有結合して分子となり（2の過程）、その分子が分子間力によって無限と言えるほどに多数集合（3の過程）して物質となる過程。2の過程で結合する原子の数は、1個、2個、3個のものから何百万個、何千万個のものまでである。水をはじめとして、物質の圧倒的に多数のものはこの過程で生じる。これらの物質の結晶は、分子結晶である。

4, 5, 6 原子あるいは原子団が所有する電子を失って陽イオンになったり、新たに電子を得て陰イオンになったりする4又は5の過程を経て、陰陽両イオンがイオン結合によって無限と言えるほ

どに多数集合（6の過程）して物質となる過程。塩化ナトリウムや炭酸カルシウムなどがその例で、結晶をイオン結晶という。物質の種類は多数ある。

7 物質の集合体、物質系としての地球に至る過程。

8 物質の集合体である地球の中で生じたものであるが、地球に至る過程とは質的に異なる生命への過程。

9 生命体を含めた地球内部での物質循環の過程。

10 無限小の世界から原子に至るまでのマイクロなレベルにおける物質の構成過程。

11 太陽系、銀河から無限大の宇宙に至る物質の構成過程。

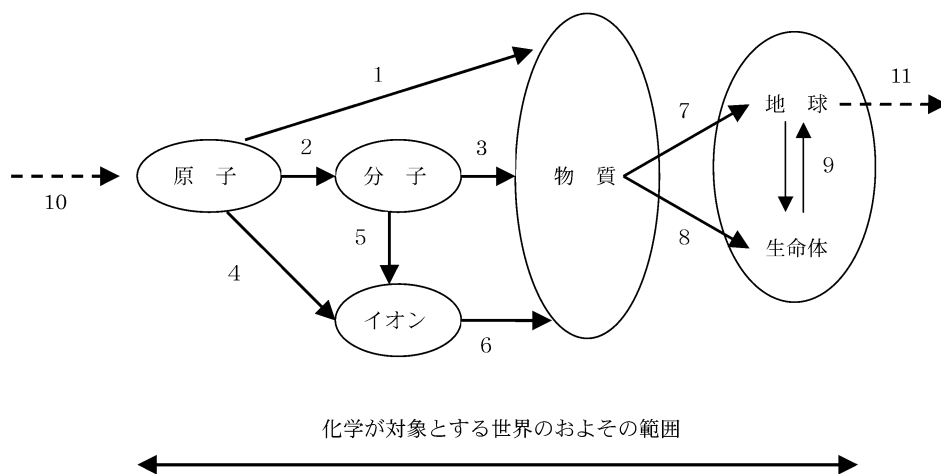


図 0.1 自然における物質の成り立ち

このように、あらためて物質の構成に関する過程をみると、われわれは何を感じるだろうか。われわれは、時として物質存在としての自然の単純さに驚き、また、時として自然の複雑さ、多様さ（豊かさ）に驚く。しかし、自然の単純さと自然の豊かさは、2つの別のことであったのではない。自然の単純さは、自然の豊かさと一緒にある。自然の単純さと豊かさの根底にあるものは、何だろうか。それは、物質における量的な発展がある段階まで進むと、物質存在に質的な飛躍がもたらされること、そして、質的に飛躍した物質の各段階にはそれまで

とは異なる新しい固有の自然法則が貫いているということである。

ただ1つのイオンに注目するときにも、そのイオンの背景には全宇宙が存在することを知らなければならない。

0 - 2 力学的エネルギーと電気エネルギー

電気エネルギーに関する議論をあとで展開するうえで、ここに述べておきたいことがある。力学と電磁気学におけるある種の共通性に関するものである。

(1) 加速度について

まず、力学的な運動について考える。いま、静止した質量 m [kg] の物体に一定の力 f [N = kg m s⁻²] が働き、物体が力の方向に等加速度直線運動を始めたとする。このとき、物体が得る運動の加速度を a [m s⁻²] とすると、

$$f = m a \quad (1)$$

の関係が成立する。時刻 t [s]における物体の速度を v_t [m s⁻¹] とし ($t = 0$ においては、 $v = v_0 = 0$ である)、時刻 t までに物体が移動した距離を l [m] とすると、 v_t と l は以下ようになる。

$$v_t = v_0 + a t = a t \quad (2)$$

$$\Delta l = v_0 t + (1/2) a t^2 = (1/2) a t^2 \quad (3)$$

この間に力 f が物体に与えた仕事 w [N m = J] と物体が獲得した運動エネルギー u [J] は、以上の式の関係からそれぞれ次のように表され、互いに等しいことがわかる。初速度が0でないときには、力のなした仕事は、物体の運動エネルギーの増加(新たに獲得した運動エネルギー)に等しい。

$$w = f \Delta l = m a \Delta l = (1/2) m a^2 t^2 \quad (4)$$

$$u = (1/2) m v_t^2 = (1/2) m a^2 t^2 \quad (5)$$

単位時間あたりの速度変化である加速度とは、単位質量あたり物質に働いている力であり、運動している物体が単位距離を移動したときに単位質量あたり獲得する運動エネルギーに等しい。

以上述べたことは、物体に働く力が地球の重力であり、加速度が重力加速度 g である重力場において、物体が自由落下する系にも当然当てはめることができる。このことは、次の議論に係するであろう。

(2) 電場の強さについて

適当な電気エネルギー供給源を用いて、平行に置かれた2枚の電極 [electrode] の電位 [electrical potential, electric potential, or simply, potential] (電極電位 [electrode potential]) の差を V [V = J C⁻¹] に設定した真空中の電場を考えよう。この電場中を一方の電極から他方の電極まで電荷 Q [C] を有する荷電体が移動したとする。このとき、電場の中を荷電体が通過することによって獲得するエネルギーは $Q V$ [J] である(1 V という電位差が2点間に存在することは、この2点間を1

Cの電荷をもつ荷電体が移動したとき、この荷電体に1 Jの仕事が与えられることを意味する)。電場を設定した電気エネルギー供給源の立場から言えば、荷電体が獲得したエネルギーは供給した電気エネルギーに等しい。

ここで、荷電体が獲得したエネルギーを、荷電体の力学的な運動から考えてみよう。荷電体の質量を m [kg] とし、電極間の距離を l [m] とする。電場の強さを E [V m⁻¹] とすると、

$$E = \Delta V / \Delta l \quad (6)$$

荷電体は、電場の中で一定の力 f を受けて等加速度運動をする。

$$f = Q E = m a \quad (7)$$

この力がなした仕事(荷電体に与えられた電気エネルギー)は、

$$w = f \Delta l = Q E \Delta l = Q \Delta V \quad (8)$$

荷電体が電極間を時間 t の間に等加速度運動したことを考えれば、(1)の議論から荷電体が獲得する運動エネルギーは、

$$u = (1/2) m v_t^2 = (1/2) m a^2 t^2 \\ = (m a) (1/2) a t^2 = Q E \Delta l = Q \Delta V = w \quad (9)$$

となり、与えられた電気エネルギーに等しいことがわかる。このように、電場の中で荷電体に与えられる電気エネルギーを、荷電体が行う力学的運動に関連させて理解することができる。なお、電場が重力場の中にあつたとしても、これまでみた運動を電場によって引き起こされる電場の方向の運動に限定すればよいので、重力場の影響は考えない。また、重力場において重力加速度が一定であるように、電場の強さが一定である一様な電場を想定している。

(3) 電位について

以上の議論を飛躍させれば、質量を有する物体に一定の力が働く場としての地球の重力場における物体の運動と、重力の影響を受けないとした真空中の電場における荷電体の運動との間には、ある共通性が存在することに気づく。その関係を、図0.2に示す。

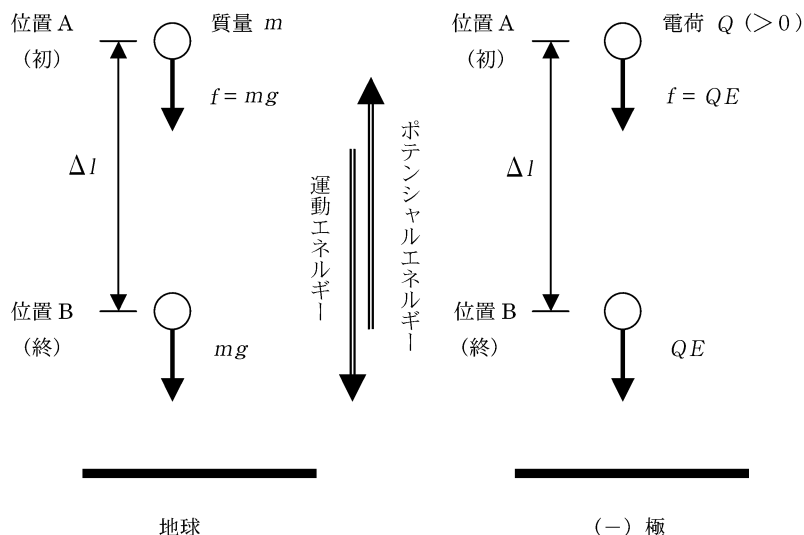


図0.2 地球の重力場中を自由落下する物体と電場中を(-)極に向かって運動する正に帯電した荷電体(重力加速度 g , 電場の強さ E)

- ・いずれの場合でも、物体及び荷電体には一定の力が作用している。
- ・質量に対して重力場がなす仕事は、物体の位置エネルギー（位置に関するポテンシャルエネルギー [gravitational potential energy]）を減少させる。ポテンシャルエネルギーの減少は物体の運動エネルギーの増加となり、物体の全エネルギーは保存される。仕事及びポテンシャルエネルギーの変化は、 $mg \cdot l$ である。
- ・電荷に対して電場がなす仕事は、荷電体の静電ポテンシャルエネルギー [electrostatic potential energy] を減少させる。重力場中の運動と同様に、荷電体の全エネルギーは保存される。仕事及び静電ポテンシャルエネルギーの変化は、 $QE \cdot l$ である。

さて、図0.2に示した両者の間では、質量と電荷及び加速度と電場の強さが、以下に示すようにそれぞれ対応する概念になっていることを確認しておく。

加速度（単位時間あたりの速度変化）

：単位質量あたり物体に働く力、物体が単位距離移動したときに単位質量あたり獲得する運動エネルギー（重力場中における単位距離及び単位質量あたりのポテンシャルエネルギーの減少）

電場の強さ（単位距離あたりの電位差）

：単位電荷あたり荷電体に働く力、荷電体が単位距離移動したときに単位電荷あたり獲得する運動エネルギー（電場中における単位距離及び単位電荷あたりのポテンシャルエネルギーの減少）

ただし、加速度と電場の強さに関する上記説明中（ ）書きの部分は、互に対応する概念でないことは明らかである。まず、その点を注意しておく。しかし、もっと重要なことは次のことである。

すなわち、電場中の位置AとBには、それぞれの位置を区別する（その位置におけるポテンシャルエネルギーの違いを区別する）ための電位という特別の概念があることである。2点AとBの間には、 $E \cdot l$ [$V = J \cdot C^{-1}$] の電位差 [potential difference] がある（Aの電位は、Bの電位よりも正）。一方、重力場中ではこれに対応して $g \cdot l$ [$J \cdot kg^{-1}$] という表現でAとBの位置を区別する概念はなく、位置を区別するのは単に高度差 l のみである。

一方にない概念が他方にはあるというこの間の事情は、実は、化学を学び始めたものにとって、電位という概念の理解を必要以上に難しくする。いったい、電位とはなんだろうか。その概念を説明することなしにすでに使用してきた用語であるが、ここに、あらためてその要点を記すことにする。

重力場であれ電場であれ、これらの場が物体になした

仕事は、物体のポテンシャルエネルギーを減少させる。ポテンシャルエネルギーを U とし、電場中で図0.2に示した荷電体が一定の力を受けて微小な位置変化を起こしたときの静電ポテンシャルエネルギー変化を示すと、

$$dU = -f dl = -Q E dl \quad (10)$$

負の符号は、正の荷電体が(-)極に向かうことによって、静電ポテンシャルエネルギーのより低い位置に移動したことを示す。荷電体に対して電場がなした仕事は、荷電体の U をこの仕事のみだけ減少させる。したがって、位置AからBまで移動したときのポテンシャルエネルギーの変化は、

$$\begin{aligned} \Delta U = U(B) - U(A) &= \int_A^B dU \\ &= -Q E \Delta l \quad (11) \end{aligned}$$

位置を示す座標軸 l は、運動の方向 (AからBの方向) に伸びている。

荷電体のポテンシャルエネルギーの変化はその電荷に比例するから、ここで単位電荷あたりのポテンシャルエネルギーの変化を電位差と定義することにしよう。電位を V で表すと、

$$dV = dU / Q = -E dl \quad (12)$$

$$\Delta V = V(B) - V(A) = \Delta U / Q = -E \Delta l \quad (13)$$

図0.2に示した位置Bの電位は、位置Aの電位よりも $E \cdot l$ だけ負である。別の表現をとった繰り返しであるが、電位差 $V(B) - V(A)$ とは、荷電体が位置AからBまで移動したときに、荷電体に対して電場がなした単位電荷あたりの仕事 (正の値) の符号を変えたものである。

電位とは、(13) 式の定義に示したように、事実上は、他から独立したある1点のみに与えられる概念ではなく、適当な任意の他の1点と組み合わせて、これら2点間における単位電荷あたりのポテンシャルエネルギーの差を2点間の電位の差とすることによって初めて意味をもって定義される概念である。ある1点の電位 V は、絶対的な意味では単位電荷あたりのポテンシャルエネルギーであり、ポテンシャルエネルギー U と電荷 Q を使って、 $V=U/Q$ と定義することができる。しかし、この絶対的な定義のみでは、われわれは何ものも知りえない。電位の絶対値及びポテンシャルエネルギーの絶対値は、不可知である。

そのことを理解したうえで言えば、電位も電位差も

SI 単位系ではボルト単位で表される。 $1 V = 1 J C^{-1}$ である。基準の選択、つまり、いかなる点の電位を $0 V$ とするか、あるいは、いかなる点のポテンシャルエネルギーを 0 とするかは、まったくわれわれの自由である。常に注目しなければならないのは、何が基準かということ及び2点間の差である。適当な他の1点か、基準電極という形でどんな意味をもつことになるかは、第2章で明らかにされるだろう。

ところで、先に触れたように、なぜ、地球の重力場においては電場中の電位に相当する概念がないのか。理想的に地球を質点であると考えれば、重力加速度は一定である (実際上も、地球表面の地点を固定すれば g は一定の値とみなせる) ので、単位質量あたりのポテンシャルエネルギーの変化 ($U/m = -g \cdot l$) に電位差のような特別な名称を与える必要はなく、単に位置の高度差をもってポテンシャルエネルギーの差を理解しうるからであろう。その際、高度0の基準位置をどこに置くかは、電位基準と同様にわれわれの自由である。海面レベルを 0 とすることは、たとえ公の約束事であるといえども、1つの任意の選択にすぎない。

一方、電場について言えば、電場の強さは、電極間の電位差 (電極間に付加したいわゆる電圧 [voltage]) と電極間の距離によって自由に変わりうるものである。電場の強さと位置の差の両方を知らなければ、われわれはポテンシャルエネルギーの差を知ることはできない。電場の強さと位置を併せ代表する概念が電位であり、われわれはこの電位の差をもついつでも、単位電荷あたり2点間にポテンシャルエネルギーの差がどれだけあるかを認識することができるようになる。なお、電場中に存在する金属のような導電体中の電位は、導電体中の位置に依らずどこでも一定である。

0 - 3 物質とエネルギー及び化学平衡

溶液系における物質の存在と変化に目を向ける第一の視点として、はじめに述べたように、物質変化とエネルギー変化は同義であること (一般的に言えば、物質とエネルギーは互いに変換可能であること) を理解することが大切である。溶液中に存在する物質はいかなるポテンシャルエネルギーを有し、それは物質の反応性の指標である活量 [activity] とどう関係するか、あるいは、化学反応によって物質が運動し変化するとき、反応に關与する個々の物質のポテンシャルエネルギーはそれぞれどう変化するか。その結果、反応に關与する全物質系のポテンシャルエネルギーはどのように変化し、それは何を意味するか。化学平衡を、物質変化はエネルギー変化であ

るという観点から理解するための基礎事項から始めよう。

(1) 熱力学が教えること(第一法則)

熱力学は、系がある1つの初めの状態から別の終わりの状態に変化する時、系に出入りするエネルギーを問題にする。系が変化する経路に依らず、その状態に固有な関数である状態量として、内部エネルギー U [internal energy] とエンタルピー H [enthalpy] について考える。

物質の内部エネルギーを構成するものは、分子の並進・振動・回転運動エネルギー、原子間の結合エネルギーを初めとして分子内部で原子核や電子が関与するエネルギー、分子間相互作用のエネルギーなどである。なお、内部構造をもたず相互作用もしない質点の集合体である理想気体の内部エネルギーは、温度のみの関数である。熱含量とも言われるエンタルピーは、内部エネルギーと体積仕事 PV (P は圧力、 V は体積) から、次のように定義される。

$$H = U + PV \quad (14)$$

U と H は状態量であり、状態が変化すればそれぞれ変化する。

$$\Delta U = U(\text{終わり}) - U(\text{初め}) \quad (15)$$

$$\Delta H = H(\text{終わり}) - H(\text{初め}) \quad (16)$$

変化量は、常に、終わりの値から初めの値を差し引いて考える(初めの値が基準値になること、はじめと終わりの値だけで決まり経路は無関係であることに注意)。

H と U の一般的な関係は、(14)式から、

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P \quad (17)$$

である。一般に状態変化は、温度 T (T は絶対温度 [absolute temperature]) が一定の条件下で考える。定温定圧での変化においては $P=0$ であるから、エンタルピー変化を、

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (18)$$

と書くことができる。この式からわかるように、ある化学反応に伴うエンタルピー変化 H は、定圧反応熱(定温定圧下の反応熱)である。エンタルピーが減少し H が負の値になる反応は発熱反応である。逆に、正の値に

なる反応は吸熱反応である。なお、化学反応に伴う内部エネルギー変化 U を定容反応熱とよぶ。

さて、化学反応は一般に恒温槽中で温度を一定に保ち、大気圧という一定の圧力のもとで行われる。このとき反応系が外界(恒温槽)からある熱量 Q を吸収し、外界に対して体積膨張による仕事 $P\Delta V$ とそれ以外の仕事 W をしたとする。熱力学の第一法則(エネルギー保存則)が教えることは、次式の成立である。

$$\Delta Q = \Delta U + P\Delta V + W = \Delta H + W \quad (19)$$

W は、系が外界に対して行う体積仕事以外の仕事であり、有効仕事とよばれる。わかりやすく例をあげれば、自然に起こる物質変化を利用した電池からとり出しうる電気エネルギーは、この有効仕事の1つに相当する。

ここで、エンタルピーに関する項を(17)式の表現に改めれば、(19)式は次のように一般化できる。

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta(PV) + W = \Delta H + W \quad (20)$$

(2) 熱力学が教えること(第二法則)

次に、熱力学の第二法則に移ろう。エネルギーの保存を述べた第一法則に対し、第二法則は、自然に、自発的に、ひとりだけで起こる変化の方向を教える。第二法則にはエントロピー [entropy] S という新しい状態量が系に導入され、その内容は次のように表現される。エントロピーがどういう状態量であるかの説明は、いましばらく置くことにする。

$$\Delta S \geq \Delta Q / T \quad (21)$$

この式の等号は、可逆過程の変化に適用される。不等号は、非可逆過程の変化に適用される。上の式をていねいに書き直し、少しだけわかりやすくしてみよう。

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta Q(\text{可逆過程}) / T \\ &> \Delta Q(\text{非可逆過程}) / T \end{aligned} \quad (22)$$

エントロピーは状態量である。初めと終わりの系の状態が与えられれば、その状態変化に対するエントロピー変化 S は、系の変化する過程が可逆であるか非可逆であるかに影響されない。 S は、その過程に依らず一定であり、可逆過程で系が吸収した熱量を温度で割り算したものに等しい。しかし、変化する過程によって異なるものがある。(22)式は、系が可逆過程で変化したときに吸収する熱量は、非可逆過程の変化で吸収する熱量より

も常に大きいことを言っている。

このことから得られる最終的な結論として、熱力学の第二法則は、自然に起こる変化の方向に関し、「自発的な変化はエントロピー増大の方向にだけ進む」と言う。どのようにすれば(21)または(22)式にたどり着き、第二法則が述べることを理解できるか。理想気体が外界から熱量を受け取りながら行う定温膨張による仕事 W を例にとって考えてみよう。

《理想気体の定温膨張による仕事から何がわかるか》

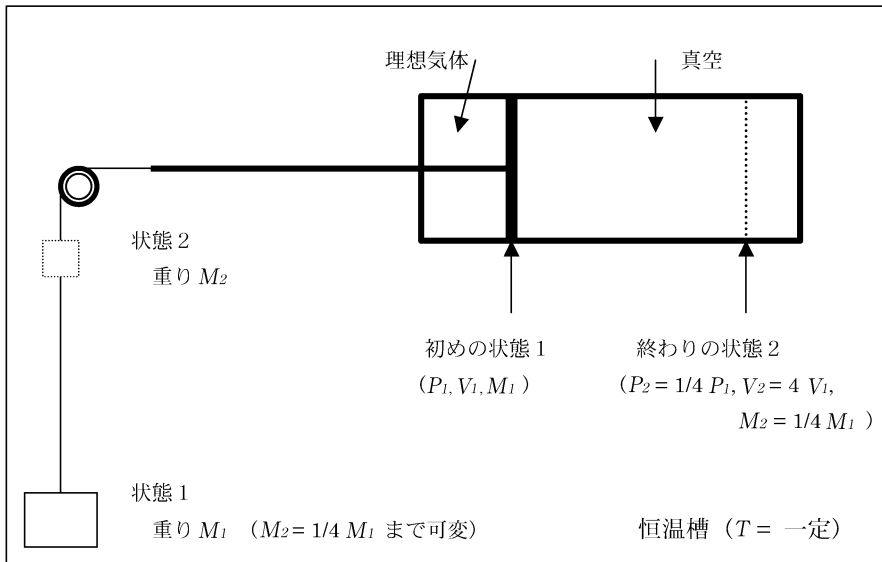
n molの理想気体が図0.3に示したように、一定温度でシリンダー内に閉じ込められている。初めの釣り合いの状態1(圧力 P_1 、体積 V_1 、重りの質量 M_1)から、重りの質量を少しずつ減少させて、理想気体を体積膨張させる。終わりの状態2は、(圧力 $P_2 = 1/4 P_1$ 、体積 $V_2 = 4 V_1$ 、重りの質量 $M_2 = 1/4 M_1$)になったときとする。この変化について考える。

理想気体の定温膨張においては、 $U = 0$ 、 $H = 0$ 、 $Q = W$ であること。

理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数であり、定温膨張で変化しない。エンタルピー変化は、(17)式より、 $H = U + (PV)$ である。理想気体の状態方程式より、 $PV = nRT$ であるから、エンタルピー変化は、 $H = U + (nRT)$ となる。 R は気体定数[gas constant, 約 $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]であり、物質質量と温度も変化しないから、結局エンタルピー変化はない*。したがって、熱力学の第一法則を述べた(20)式より、 $Q = W$ である。気体を定温膨張させて仕事をさせるためには、外界から熱量を供給しなければならない。系が外界から吸収する熱量は、系が体積膨張し重りを持ち上げて行う仕事に等しい。

* 別の計算で、 $(PV) = 0$ であることを示す。

$$\begin{aligned} \Delta(PV) &= P\Delta V + V\Delta P = \int_{V_1}^{V_2} PdV + \int_{P_1}^{P_2} VdP \\ &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV + \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP = nRT \left(\ln \frac{V_2}{V_1} + \ln \frac{P_2}{P_1} \right) = 0 \\ &(\because P_1 V_1 = P_2 V_2) \end{aligned}$$



(恒温槽と系は、孤立系である。その外側の世界との間に、熱及び物質の出入りはない)

図0.3 理想気体の定温膨張が行う仕事

$Q = W$ であるが、その値は可逆過程と非可逆過程で異なること。

次に、外界から熱量を吸収しながら気体が行う仕事について、可逆過程と非可逆過程を比較してみよう。両過程の仕事に差があっても、に述べたように $Q = W$ であり、第一法則に何ら矛盾するわけではない。しかし、もし両過程の仕事に差があれば、第一法則では説明できない、又は考慮されていない別の事情があることになる。

まず、可逆過程での状態変化を考える。シリンダー内に閉じ込められた気体は理想気体であり、初めの状態 1 から終わりの状態 2 に至るまで、圧力と体積の間には常

に $PV = nRT$ ($=$ 一定) の関係が成立する。この関係を、図 0.4 に示す。可逆過程とは、この曲線に沿った膨張過程である。そのためには、重りの質量を無限にゆっくりと減少させることによって気体の圧力を無限にゆっくりと減少させながら、気体を無限にゆっくりと膨張させなければならない。もちろん、これは現実的には不可能な操作である。また、ここでは問題にしないが、現実には摩擦熱の発生などの問題もある。いずれにせよ、熱力学では、現実にはありえないこの理想化された変化の過程を扱う。後でわかるように、可逆的な変化の過程で得られる仕事最大の仕事であり、このことが重大な意味をもつことになる。

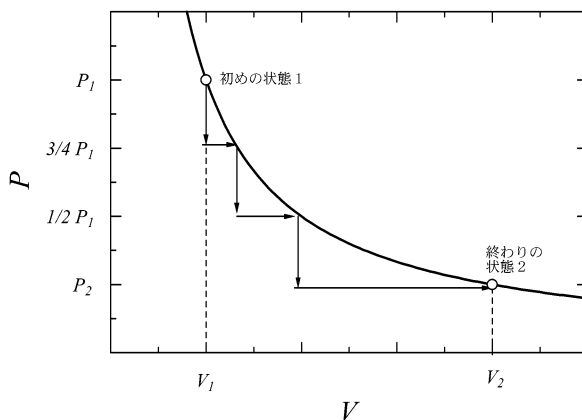


図 0.4 圧力と体積の関係、可逆及び非可逆過程で得られる仕事の比較

可逆過程での仕事： $V = V_1, V = V_2, V$ 軸及び曲線が囲む面積

非可逆過程での仕事： $V = V_1, V = V_2, V$ 軸及び階段状矢印が囲む面積

可逆過程での仕事の量を求めてみよう。一定圧力のもとで体積膨張があれば、仕事は圧力と体積変化の積となる。しかし、いま、圧力の減少と体積の増加は同時に進行している。そこで、ある圧力のもとで体積が無限小増加することが、圧力を無限にゆっくりと減少させながら無限に繰り返されたと考えよう。そうすれば、圧力と体積は一定の関係で結ばれているから、得られた仕事の量 W 、すなわち系が吸収した熱量は、

$$W = \int PdV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = \Delta Q$$

となるのがわかる。 $V_2 / V_1 = P_1 / P_2 = 4$ であるから、 $W = 1.40 nRT = 1.40 P_1 V_1$ である。

仕事の量は、次のようにして求めることもできる。図 0.3 で気体が膨張するときに、どんな力 f がどれだけの距離 l に作用したかを考えるのである ($dw = f dl$)。ただし、シリンダー内の気体の圧力は重りの質量 m で制御されているから、 $f = mg$ の値は膨張とともに減少しつづける。シリンダーの断面積を S とすれば気体の圧力 P は、 $P = f / S$ である。またピストンの位置を示す座標 l の原点を、シリンダーの左端にとれば、気体の体積は、 $V = lS$ となる。したがって、 $PV = fl = nRT$ 。初めの状態の位置を l_1 、終わりの状態の位置を l_2 とすれば、

$$W = \int_{V_1}^{V_2} f dl = nRT \int_{V_1}^{V_2/S} \frac{1}{l} dl = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

となり、結論はもちろん一致した。

それでは、次に非可逆過程で変化した場合に得られる仕事の量を計算してみよう。体積膨張を起こし仕事をさせるためには、初めの釣り合いの状態から重りの質量を減じて圧力を下げなければならない。この操作を図0.4に示した理論曲線に沿って、無限にゆっくりと可逆的に行うことは現実にはできない。そこで、少し極端な例であるが、まず、いきなり重りの質量を $m = 3/4 M_1$ に減じて、 $P = 3/4 P_1$ で $V = 4/3 V_1$ まで膨張させたとする。このとき到達する状態は、理論曲線上にある。次には、またいきなり $m = 1/2 M_1$ まで減じてそのときの圧力で膨張させて理論曲線上に至り、最後に $m = 1/4 M_1$ に減じて最終状態に到達したとする。変化の様子は、図0.4に示されている。この非可逆過程による変化で定温膨張が行う仕事は、

$$\begin{aligned} W &= \Sigma (P \Delta V) = 3/4 P_1 (4/3 V_1 - V_1) \\ &\quad + 1/2 P_1 (2V_1 - 4/3 V_1) \\ &\quad + 1/4 P_1 (4 V_1 - 2 V_1) \\ &= 13/12 P_1 V_1 = 1.08 P_1 V_1 \end{aligned}$$

である。この仕事は、先に求めた可逆過程での仕事 $1.40 P_1 V_1$ よりも小さい。膨張段階をどれだけ増やそうと、それが有限回数である限り不可逆過程の変化であり、そこで得られる仕事は可逆過程での仕事に到達することはない。気体が理想的に、可逆的に膨張したときに得られる仕事は、最大仕事である。

ここで、これまでとは逆に、重りを重くして定温圧縮する変化で仕事はどうなるかもみておこう。このとき、外界から系に仕事はなされ、系は外界に熱を放出する。仕事の量と熱の量は、互いに等しい。状態2から状態1への圧縮に必要な仕事は、可逆過程で最小となり ($1.40 P_1 V_1$)、非可逆過程では、もっと大きくなる。例えば、 $1/2 P_1$, $3/4 P_1$, P_1 という3段階での圧縮では、 $11/6 P_1 V_1$ となる (確かめよ)。

長い道のりを経て、ようやく (21) 式及び (22) 式に立ち戻る準備ができた。両式を、もう一度掲げる。

$$\Delta S \geq \Delta Q / T \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta Q(\text{可逆過程}) / T \\ &> \Delta Q(\text{非可逆過程}) / T \quad (22) \end{aligned}$$

すでに明らかになったように、理想気体の定温膨張では、可逆過程の変化においても非可逆過程の変化においても $Q = W$ であり、系が吸収した熱量が同じ大きさで系が行う仕事に変化するという熱力学の第一法則が成立した。しかし、両過程の変化の間には、

$$\begin{aligned} \Delta Q(\text{可逆}) &= W(\text{可逆}) \\ &> \Delta Q(\text{非可逆}) = W(\text{非可逆}) \quad (23) \end{aligned}$$

の関係があった。第一法則の関知しないこの関係は、何を意味するだろうか。この関係から第二法則を表現する (21) 式あるいは (22) 式に至るまでには、まだ少しの距離がある。それをたどってみよう。以下、例示した理想気体の定温膨張を念頭において考えを進める。

(23) 式のなかでまず注目すべきは、 Q (可逆) の項である。この項は、系の初めと終わりの状態だけで決まる固有値である。理想化された変化である可逆過程に関するこの項が、非可逆過程での変化を含めて、1つの意味をもって系の変化を代表しうるのであろう。一方、非可逆過程に関する項は、系の初めと終わりの状態が決まっても、その間にありうる無数の非可逆的な経路に応じて常に値が変動する。系の変化に固有な項ではない。第一に指摘しておきたい点は、これである。

次に、系の変化が可逆過程を通るか、非可逆過程を通るかによって、変化のあとに残された痕跡にどんな違いがあるだろうか。系の状態の変化は、過程に依らず完全に同じである。系内に残された痕跡に、違いはない。しかし、系が外界に対して行った仕事の大きさは異なっていた。つまり、外界が失った熱量は、可逆過程のときの方が大きかった。したがって、変化の痕跡は外界に残る。指摘すべき第二点は、これである。なお、第一点と第二点を指摘した一般的な意味は、ある変化が起こった結果をみるとときには、われわれは常に系の内と外の両方に目を向けなければならないということである。

それでは、第二点から考慮することにして、まず外界に目を向けることにしよう。系の変化する過程が可逆か非可逆かに応じて、外界が吸収する熱量 Q (外界) は変化する。それは、各過程で系が吸収する熱量 Q (可逆, または非可逆) の符号を変えたものである。先の定温膨張の例で言えば、系はある熱量を吸収したから、 Q (可逆, または非可逆) > 0 である。外界は、各過程に対応する同じ大きさの熱量を失ったから、 Q (外界) $= -Q$ (可逆, または非可逆) < 0 である。 Q (可逆, または非可逆) も、 Q (外界) も過程により異なる値であるが、次の関係は常に成立する。

$$\left. \begin{aligned} & \text{(可逆過程の変化)} \\ & \Delta Q(\text{可逆}) + \Delta Q(\text{外界}) = 0 \\ & \text{(非可逆過程の変化)} \\ & \Delta Q(\text{非可逆}) + \Delta Q(\text{外界}) = 0 \end{aligned} \right\} (24)$$

しかし、これでは、系が吸収する熱量は外界が失う熱量に等しいというエネルギー保存則の成立を繰り返しているに過ぎず、(23)式から一步も前に出ていない。

次の問題は、上に指摘した第一点をどう考慮するかである。系が吸収する熱量のうち、系の変化自体に固有なのは $Q(\text{可逆})$ である。非可逆過程の変化においても、系は可逆過程のときと同じ最終状態に至ることに注目し、これを使って(24)式を書き直してみる。

$$\left. \begin{aligned} & \text{(可逆過程の変化)} \\ & \Delta Q(\text{可逆}) + \Delta Q(\text{外界}) = 0 \end{aligned} \right\} (25)$$

$$\left. \begin{aligned} & \text{(非可逆過程の変化)} \\ & \Delta Q(\text{可逆}) + \Delta Q(\text{外界}) > 0 \end{aligned} \right\} (26)$$

何とすることも無い変形のように見える。しかし、両式のこの関係は、系の内と外の両方に目を向けながら、ある系において同一の状態変化が可逆過程で起こるか、あるいは非可逆過程で起こるかをはじめて明確に区別できる関係になっている。それでも、非可逆過程での変化に対して、実際には系が吸収していない $Q(\text{可逆})$ をそのまま用いることは、その表現自体に未解明の問題を残しているようにみえる。可逆過程に縛られた $Q(\text{可逆})$ という形式では、変化する過程とは無関係に系の状態変化が有する本質の一面が、まだ直接的には表現されていないのである。その本質の一面が何であり、上記両式の新たな関係が何を意味しようとするかは、さらに明らかにされる必要がある。

ここで、 $Q(\text{可逆})$ は定温膨張で系が行う最大仕事であり、その値をすでに計算したことを思い出そう。

$$\begin{aligned} \Delta Q(\text{可逆}) &= \int P dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV \\ &= nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = W(\text{最大}) \end{aligned} \quad (27)$$

(27)式にあるように、 $Q(\text{可逆})$ は、確かに系の状態変化そのものに固有であり、さらに、温度 T の関数である(この(27)式の根底には、言うまでもなく、 $PV = nRT$ の関係がある)。 $Q(\text{可逆})$ は、 (P_1, V_1) から (P_2, V_2) への系の状態変化が起こる温度 T に比例する。いま新しい関数として、 $Q(\text{可逆}) / T$ を導入しよう。すると、一定量の理想気体の状態変化がいかなる温度において起ころうとも、この関数は、初めと終

りの気体の圧力比 P_1 / P_2 (または、体積比 V_2 / V_1) だけで決まる値をもつ。この値は、圧力または体積の比が一定であれば、圧力や体積及び温度の個々の値に左右されない一定の値になる(この根底には、もちろん、 $PV / T = nR$ の関係がある)。この関数によって、どんな温度においても、気体の圧力または体積の比だけで気体の状態変化に共通するある一面を示すことができるとすれば、この関数は、気体の存在状態そのものがもつ本質的一面を直接的に表していると推測できる。この新しい関数が、系の状態変化がもつ本質の一面を、 $Q(\text{可逆})$ よりもさらに一般的に表現していることは明らかである。結論すれば、 $Q(\text{可逆})$ が系の状態変化に固有であることの背後には、すでに述べた内部エネルギーとエントルピーという2つの状態量とは明らかに異なるもう1つの状態量が隠されていたのである。この状態量は、エントロピー S とよばれる ($dS = dQ(\text{可逆}) / T$)。エントロピーの導入とその概念説明にはさらに言葉を重ねる必要があろうが、先を急がなければならない。

ある状態変化に対するエントロピー変化は、次のように定義される。すなわち、 S は、その変化が可逆過程で起こったと仮定したときに、その過程で系が吸収した熱量をそのときの絶対温度で割った値とする。したがって、気体の定温膨張では(27)式より、

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta Q(\text{可逆}) / T \\ &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \end{aligned} \quad (28)$$

このエントロピー変化を使って、(25)及び(26)の両式を書き換えよう。 $Q(\text{可逆}) = T \Delta S$ である。この S は系の状態変化だけで決まり、変化の過程が可逆であっても非可逆であっても同じ値、系の変化自体に固有な値である。 S は状態量であることを、改めて注意しておく。外界におけるエントロピーの変化 $S(\text{外界})$ と区別して、これを $S(\text{系})$ と書くことにする。ところで、 $S(\text{外界})$ はどう表されるか。ここで考えている外界は、その内部構造や変化などを一切無視できるとした温度一定の理想的な熱エネルギー貯蔵タンクである。このような外界のエントロピー変化は、単に、外界が吸収した熱量をそのときの絶対温度で割ったものとして表される。 $S(\text{外界})$ は、 $S(\text{外界}) = Q(\text{外界}) / T$ であり、その値は系の側の状態変化がどういう過程で起こるかによって変化する。先に、可逆過程と非可逆過程における変化を区別する関係だと述べた(25)及び(26)の両式は、ここで最終的に次のようになるだろう。

$$(\text{可逆過程での変化}) \Delta S(\text{系}) + \Delta S(\text{外界}) = 0 \quad (29)$$

$$(\text{非可逆過程での変化}) \Delta S(\text{系}) + \Delta S(\text{外界}) > 0 \quad (30)$$

この両式は、各過程での変化について、系に実際に起こった結果を $S(\text{系})$ によって、また外界に実際に起こった結果を $S(\text{外界})$ によって、それぞれ直接的に表現している。そのことによって両式は、系の内外を合わせた全体の変化が、可逆過程と非可逆過程でどう違うかを明確に語る。

これが意味することは、以下の通りである。可逆過程では、気体は最大仕事 ($W(\text{最大}) = Q(\text{可逆}) = T S(\text{系})$) に対応する熱量を吸収し、恒温槽である外界は同じ大きさの熱量を失っている。したがって、気体と外界をふくめた全エントロピーの変化は0である(全エントロピーは変化しない)。一方、非可逆過程では、気体の状態変化に伴うエントロピー変化は可逆過程のときと同じであるが、外界が失った熱量(最大仕事より小さい仕事を行うために気体が吸収した熱量)は $T S(\text{系})$ よりも小さい。したがって、気体と外界をふくめた全エントロピーの変化は0より大きい(全エントロピーは、初めの状態より増大する)。

可逆過程での変化と非可逆過程での変化がどう違うかを示したこの関係は、理想気体の定温膨張を一例として得られた関係であるが、自然界における一般的な物質変化にも適用できるものである。この関係を一般化するにあたり、改めて確認しておきたいことがある。1つは、ある変化をみようとするときには、系と外界の両方の変化に目を向けなければならないことである。もちろん、系が孤立していて外界の影響を全く受けないとしてよい特別な場合があるが、そのときにも外界の影響なしを確認する必要がある。現実には起こる変化の痕跡は、必ず自然界に残る。自然界とは、このとき、系と外界を合わせたものを指す。もう1つは、可逆過程は理想化された変化の過程であり、現実には存在し得ない過程だということである。自然の変化、自然に自発的に起こる変化はいつでも、非可逆過程を通じて起こっている。

この小節を終えるにあたり、(30)式への道をもう一度たどれば、非可逆過程においては、

$$\begin{aligned} \Delta S(\text{系}) + \Delta S(\text{外界}) &\ll \Delta S(\text{自然}) \\ &= (\Delta Q(\text{可逆}) - \Delta Q(\text{非可逆})) / T \\ &= (\Delta W(\text{可逆}) - \Delta W(\text{非可逆})) / T > 0 \end{aligned}$$

であった。これは、 $H = 0$ である理想気体の定温膨張を例として導かれた関係であった。したがって、 $H = 0$ ではない一般的な状態変化においては、(20)式より

わかるように、右辺の項 $W(\text{可逆}) - W(\text{非可逆})$ を $(H + W(\text{可逆})) - (H + W(\text{非可逆}))$ としなければならない。けれども、結果は何も変わらないことは明らかである。

非可逆過程を通る自然の変化で得られる仕事はいつでも可逆過程で得られる最大仕事より小さいことは、実はそのことによって、この差が系と外界を合わせた自然全体のエントロピー増大をもたらすことを表している。自然は、物質系がある状態から別の状態へ自発的に変化するとき、その変化が非可逆過程を通ることによって自然全体のエントロピーが増大する道を選挙する。自然は、この法則を貫く。なお、付け加えれば、エントロピーとは物質系の乱雑さ(物質系がとりうる微視的な存在状態の自由度の大きさ)の指標となるものである。

以上に述べたことから、(29)式と(30)式の意味を一般化すれば、それは、「自然の変化は一方向にだけ、すなわち、エントロピーの増大する方向にだけ進む」ということである。われわれは、熱力学の第二法則を簡潔に示した(21)式に、いま最終的に到着した。

ある変化について現実にはあり得ない可逆過程を仮定して考察した結果が、どうして現実には非可逆過程で起こる変化を考察するときに役に立つのか。問題を整理しながら、考えてみたい。

そのまえに、可逆過程 [reversible process] と非可逆過程 [irreversible process] についてもう少し考えてみよう。理想化された変化の過程である可逆過程は、平衡状態からのずれが無限に小さい状態を保ちながら変化する道すじのことである。理想気体の定温膨張が可逆過程で起こるとき、気体は常に $PV = nRT$ の関係を保ちながら膨張する。このとき、気体が外界に対して行う仕事(有効仕事)は最大になる。逆に言えば、最大仕事を行いながらでなければ、気体は可逆過程で変化していることにならない(この点は、見落としてはならない重要点である)。非可逆過程でえられる仕事は、この最大仕事よりも常に小さい。

外部との間に物質及び熱の出入りがない孤立系で自然に起こる変化の方向は、必ず、非平衡状態から平衡状態へ変化する方向である。一般的な表現をすれば、不安定状態から安定状態への、あるいはエネルギーの高い状態から低い状態への変化であり、その逆の変化は自然には起こり得ない。最終的に到達する平衡状態は、そのままではもはやそれ以上変化することのない安定状態である。この非平衡状態から平衡状態への変化で何が生みだされるか。われわれは、それを可逆過程と非可逆過程で

考察することになる。

さて、可逆過程とは、常に平衡状態を保って最大仕事をしながら変化する過程のことである。平衡状態を保ちながら変化してゆくとは形容矛盾であるが、これは、われわれの頭のなか以外に現実には存在しない理想化された過程である。この過程では、系の状態変化だけで決まる最大仕事が生みだされる。変化の総結果は、系の状態変化、外界の変化及び最大仕事であり、全エントロピーは変化しない。一方、非可逆過程が通る経路は、論理的には、無数に考えることができるが、それに応じてこのとき生みだされる仕事 W (非可逆) は、 $0 < W$ (非可逆) $< W$ (可逆) である。総結果は、可逆過程のときと同じ系の状態変化、可逆過程のときとは違う外界の変化、 0 である場合をふくめて最大仕事より小さい仕事及び全エントロピーの増加である。系の状態変化は同じであること、つまり、 W (非可逆) $< W$ (可逆) に基づく全エントロピーの増大の原因は外界(系の外)で生じていることをいま一度指摘しておく。非平衡状態から平衡状態への変化について、現実にはありえない可逆過程を仮定して考察した結果が、無数にあるという非可逆過程で起こる変化を考察することに役立つ根拠はここにある。もちろん、これは、ある変化が自然に起こるとき、無数にありうるという非可逆過程のなかから、いつでも自然はただ1つのものを選びとるのではないかという疑問に答えるものではない。それとこれとは、おのずと別の問題である。

(3) ギブズ自由エネルギーと平衡

これからは、すでに述べた内部エネルギー U 、エンタルピー H 及びエントロピー S という状態量を使って、化学反応において物質が変化する系の考察に入る。ここで新たに、自由エネルギー [free energy] とよばれる状態量が登場する。自由エネルギーには、他の状態量を用いて次のように異なる形式で定義されるヘルムホルツ [Helmholtz] の自由エネルギー A と、ギブズ [Gibbs] の自由エネルギー G がある。

$$A = U - TS \quad (31)$$

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad (32)$$

一般に化学反応による物質変化に注目するとき、われわれは化学反応系(一般に反応物及び生成物を含む反応物質系)を恒温槽に入れて温度を一定に保つ。そのとき、反応系を体積一定のボンベなどの容器に密閉してあれば定温定容下の反応を考えていることになるし、容器が密

閉系でなければ反応系は大気圧下(普通、1気圧とする)にあるから定温定圧下の反応として扱うことになる。それぞれの条件下での自由エネルギー変化は、次のようになる。

$$\begin{aligned} & \text{(定温定容下の変化)} \\ \Delta A &= \Delta U - T \Delta S \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} & \text{(定温定圧下の変化)} \\ \Delta G &= \Delta U + P \Delta V - T \Delta S \\ &= \Delta H - T \Delta S \end{aligned} \quad (34)$$

化学反応は、定温定圧下で取り扱うのが普通であるから、これ以降、自由エネルギー変化は G を考察の対象にする。

さて、物質 A, B, C, D が関与する次のような化学反応系があるとしよう。この反応は、最初の状態(具体的には、調製された溶液中で A, B, C, D の各物質の初濃度がいくらであったかというようなこと)に応じて、右向きにも(正反応の方向)左向きにも(逆反応の方向)進むうる可逆反応であるとする。反応速度は、与えられた条件下で、必要にして十分なある大きさをもっているものとする。



初めの状態が与えられたときに、われわれが知りたいことは、

反応は起こるか、起こらないか。

起こるとすれば、左右どちらの方向に、どこまで進むか。

これらの判定は、何をもちて可能か。

ということである。これらの問いに答えることが、本小節の課題になる。

反応が左右いずれの方向であれ起こるときには、反応系の初めの状態は非平衡状態にある。この状態から平衡状態に向かって変化する過程は実際には非可逆的でありえないが、可逆過程で変化する場合と理論的に比較して、どういことがわかるか解明しなければならない。これを第一の考察としよう。次には、反応が非可逆的に進んで最終的に到達する状態、もはや反応系にそれ以上の変化がみられなくなる状態、すなわち、化学反応における化学平衡の状態とはいかなる状態のことか、その状態は反応に関与する物質の存在状態とどう関係するかを

明らかにする必要がある。これが、第二の考察になる。

なお、平衡状態においても、反応物系（反応式の左辺に書いた物質である反応物の系）から生成物系（同様に、右辺に書いた物質である生成物の系）への変化及びその逆の変化は、ある大きさ（0でない）の速度で起こっている。化学反応が静止しているわけではない。正逆の両反応が互いに釣り合っており、正味の物質変化がない平衡状態が保たれているのであるが、反応速度に関する議論にはここでは立ち入らない。また、可逆過程とは、平衡状態からのずれが無限に小さい状態を保ちながら変化する道すじのことであるから、化学反応系は、平衡状態においてはじめて可逆変化をしている（ごく微小な物質の変化で反応の方向を逆転できる）ことになる。さらに、右向きまたは左向きに反応が進むときにも、それがいかなる大きさの速度で進むかが実際には問題になるが、ここで行う議論はただ、進むとすればどちら向きにどこまで進むかということに答えるだけである。

第一の考察

ここでは、化学反応における状態変化を可逆過程と非可逆過程で比較し、何がわかるかを述べる。状態変化の設定は、一般的には初めと終わりの状態が異なってさえいればそれでよいが、(35)式の問題設定に従い、まずは、次のように想定する。

- ・化学反応系：
定温定圧下での溶液内反応とする。
- ・初めの状態 1：
化学反応に関与するすべての物質の濃度と溶液の体積が与えられていて、全物質系の状態は、 $(H_1, S_1, G_1 = H_1 - T S_1)$ で記述できるとする。
- ・反応の方向：
左右いずれの向きか不明であるが、状態 1 は非平衡状態であり、平衡状態に向かって実際に反応が起きるものとする。
- ・終わりの状態 2：
初めの状態 1 から平衡状態に向かって進んだ任意の状態とする。最終の平衡状態でもよい。全物質系の状態は、 $(H_2, S_2, G_2 = H_2 - T S_2)$ である。
- ・その他の条件及び注意：
状態 1 から状態 2 への変化は、反応が自然に起こる方向の変化である。状態 1 から状態 2 へ変化するとき、系は外界に対して体積仕事以外の有効仕事を行う。それに必要な工夫は、系の変化や恒温槽の状態に無関係である。状態 1 から状態 2 への全物質系の状態量変化

は、 $H = H_2 - H_1, S = S_2 - S_1, G = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) = H - T S$ で表される。状態 1 から状態 2 への変化で起こる各物質の物質質量変化の間には、化学反応式に示された量的関係を満足する化学量論的關係 [chemical stoichiometry] が成立する。

状態変化に関する (19) 式を思い出してみると、

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

この関係は、(35) 式の反応系が実際にどちらかに進むとき、外界から熱量 Q を吸収し、外界に対して体積膨張による仕事 $P \Delta V$ とそれ以外の有効仕事 W をしたときのエネルギー保存則の関係になる。前の小節では、理想気体の定温膨張を例にして、この関係が可逆過程での変化と非可逆過程での変化でどう違うかを考察した。その結果を、化学反応系の変化に適用すれば、何がわかるだろうか。まず、理想気体の定温膨張では $H = 0$ だが、ここでは一般に 0 ではないことに注意する。有効仕事は、化学反応系においても可逆過程での変化の際に最大となり、可逆過程の変化には必ずこの最大仕事の項が伴うことにも注意する。 S に関する関係式には、あとの議論のため、 T を乗じている。外界に関する項だけに（外界）と添えて系に関する項と区別しまとめると、

（可逆過程での変化）

・熱力学第一法則：

$$\begin{aligned} \Delta Q(\text{可逆}) &= T \Delta S = \Delta H + W(\text{可逆}) \\ &= -\Delta Q(\text{外界}) = -T \Delta S(\text{外界}) \end{aligned}$$

・熱力学第二法則：

$$\begin{aligned} T \Delta S + T \Delta S(\text{外界}) &= 0 \\ \rightarrow T \Delta S + (-(\Delta H + W(\text{可逆}))) &= 0 \end{aligned}$$

（非可逆過程での変化）

・熱力学第一法則：

$$\begin{aligned} \Delta Q(\text{非可逆}) &= \Delta H + W(\text{非可逆}) \\ &= -\Delta Q(\text{外界}) = -T \Delta S(\text{外界}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \Delta Q(\text{非可逆}) \rangle &< \langle \Delta Q(\text{可逆}) \rangle, \\ 0 &\leq W(\text{非可逆}) < W(\text{可逆}) \end{aligned}$$

・熱力学第二法則：

$$\begin{aligned} T \Delta S + T \Delta S(\text{外界}) &> 0 \\ \rightarrow T \Delta S + (-(\Delta H + W(\text{非可逆}))) &> 0 \end{aligned}$$

系と外界を合わせた全体のエントロピー変化の関係式を、反応系の状態変化に伴うギブズ自由エネルギー変化 $G = H - TS$ を用いて書き直すと、

(可逆過程での変化)

$$T \Delta S - \Delta H = -\Delta G = W(\text{可逆}) \quad (36)$$

(非可逆過程での変化)

$$T \Delta S - \Delta H = -\Delta G > W(\text{非可逆}) \quad (37)$$

同じ結論は、当然のことながら、熱力学の第一法則《(19)式: $Q = H + W$ 》及び第二法則《(21)式: $S = Q/T$ 》から、ただちに、 $T \Delta S = H + W$ の関係として導かれる。こうして、定温定圧下での化学反応から得られる有効仕事が、反応に関与する物質系のギブズ自由エネルギー変化といかなる関係にあるかがわかる。1つの式にまとめておくと、

$$T \Delta S - \Delta H = -\Delta G \geq W$$

(等号は可逆過程, 不等号は非可逆過程) (38)

可逆過程での変化には、必ず、最大有効仕事が伴う。その値は極限的な最大値であり、物質系に起こったギブズ自由エネルギー変化の符号を変えたもの、すなわち物質変化によって物質系の束縛から解放されたエネルギー《 $-G$ 》に等しい。非可逆過程の変化で得られる有効仕事は、このエネルギー《 $-G$ 》より常に小さい。いずれの場合にも、物質変化によって物質系から解放されたギブズ自由エネルギー《 $-G$ 》が、有効仕事に変化している。ギブズ自由エネルギーは、定温定圧下の化学反応によって物質から解放されうるエネルギーである。自由エネルギーとよばれる所以は、そこにある。なお、物質のギブズ自由エネルギー G は $G = H - TS$ で表されるから、物質の存在状態が変化してそのエンタルピー H が減少しエントロピー S が増加すると、物質のギブズ自由エネルギーは減少することになる。それは、物質がより安定な状態になること、反応における能動性を失うことを意味するだろう。活量 [activity] とよばれる物質の能動性については、後ほど触れる。

ここで、念のために、これまで述べたことを確認し、その他の注意をしておこう。

(36) ~ (38) 式は、ただ単に、ギブズ自由エネルギー変化と有効仕事の関係を示しているだけではない。これらの式は本来、その関係を含めて、熱力学第二法則をギブズ自由エネルギーによって表現したものである。よく理解しておかないと、これらの式が独り歩きしはじめる。例えば、それ自体はエネルギー保存則でもある可逆過程

での関係《 $-G = W$ (可逆)》が残像として定着しているにすぎない程度の理解だと、それと比べて《 $-G > W$ (非可逆)》という関係はエネルギー保存の第一法則に反するのではないかと錯覚したりする。物質系のギブズ自由エネルギー変化で生じたエネルギー《 $-G$ 》の行方を探して、残りのエネルギーを外界が熱として吸収したとすれば反応熱 H が一定であることに矛盾するなど、迷路に陥ったりする。しかし、これは、学び始めたときには誰にでもあるつまずきである。つまずきを恐れることはない。何かをしようとしなないものは、つまずかないのだから。大切なことは、つまずいたときには、基本に立ち返ることである(それは、熱力学の世界に限らないことであるけれども)。基本に返れば、系が解放したギブズ自由エネルギー《 $-G$ 》と系が行う仕事 W の差《 $-G - W$ 》は、系と外界(恒温槽)を合わせた全体のエントロピー変化に要したエネルギー《 $T \Delta S + T \Delta S(\text{外界})$ 》に等しいことがわかる。可逆過程の変化ではその差は0であり、全エントロピーは変化しない。非可逆過程の変化で生じる差は、全エントロピーの増加になる。それだけのことであるが、これらの全体像を理解するために、これまでに出てきた熱力学の関係式を整理しておこう。

自然の変化で、全エントロピーが増加するのはなぜか。

(系が吸収する熱量の関係: 第一法則)

$$Q(\text{非可逆}) = H + W(\text{非可逆}) < Q(\text{可逆}) \\ = H + W(\text{可逆}) = T \Delta S$$

(外界が吸収する熱量と系が吸収する熱量の関係: 第一法則)

$$Q(\text{外界}) = -Q(\text{可逆}) = -H - W(\text{可逆}) \\ = T \Delta S(\text{外界}) \quad \text{可逆} \\ Q(\text{外界}) = -Q(\text{非可逆}) = -H - W(\text{非可逆}) \\ = T \Delta S(\text{外界}) \quad \text{非可逆}$$

(全体のエントロピー変化の関係: 第二法則)

$$S + \Delta S(\text{外界}) = Q(\text{可逆})/T + Q(\text{外界})/T \\ T = (Q(\text{可逆}) - Q(\text{可逆}))/T = 0 \quad \text{可逆} \\ S + \Delta S(\text{外界}) = Q(\text{可逆})/T + Q(\text{外界})/T \\ T = (Q(\text{可逆}) - Q(\text{非可逆}))/T \\ = ((H + W(\text{可逆})) - (H + W(\text{非可逆}))) / T \\ = (W(\text{可逆}) - W(\text{非可逆}))/T > 0 \quad \text{非可逆}$$

第二法則は、ギブズ自由エネルギー変化とどう関係するか。

$$T \Delta S + T \Delta S(\text{外界}) = T \Delta S + (-H - W(\text{可逆})) \\ = -G - W(\text{可逆}) = 0 \quad \text{可逆}$$

$$T \Delta S + T \Delta S(\text{外界}) = T \Delta S + (-H - W(\text{非可逆})) \\ = -G - W(\text{非可逆}) > 0 \quad \text{非可逆}$$

物質系のギブズ自由エネルギー変化で生じたエネル

ギーはどこへ行ったか。

上記 の関係から、いずれの過程においても、
 $T \Delta S + T \Delta S(\text{外界}) = T \Delta S - H - W = -G - W$
 の関係が成立していることがわかる。すなわち、
 $-G = W + T \Delta S + T \Delta S(\text{外界})$

である。物質系から解放されたギブズ自由エネルギーは、有効仕事と全エントロピー変化に使われる。非可逆過程では必ず、 $-G > W$ で、全エントロピーは増加する。

有効仕事の大きさは、系及び外界が吸収する熱量を変える。

系が吸収する熱量は、

$$Q = H + W$$

である。有効仕事が大きくなるほど系が吸収する熱量も大きくなり、可逆過程で最大となる。しかし、系の ΔS は可逆過程で吸収する熱量で決まる値であり、常に一定である。一方、外界が吸収する熱量は、系が吸収する熱量の符号を変えたもので、

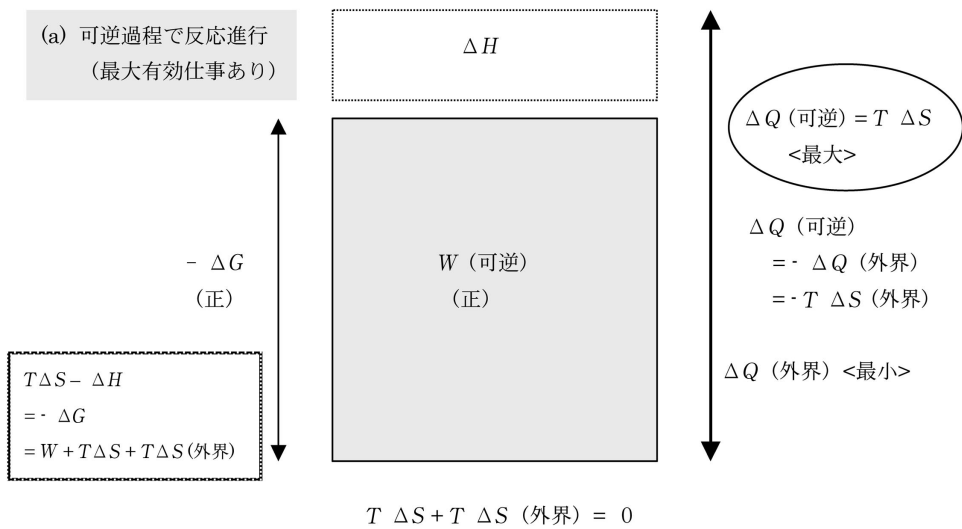
$$Q(\text{外界}) = -Q = -H - W$$

である。外界が吸収する熱量は、有効仕事の減少とともに増大して $W = 0$ で最大になる。このとき、 $T \Delta S(\text{外界})$ も最大になる。最大値はいずれも、 $-H$ である。

エネルギー保存は、系と外界（恒温槽）の間でやり取りされる熱の出入りを含めて成立している。

以上の関係を、次の図0.5にまとめた。 H と ΔS の正負は不明だが、考え方には影響しない。ただし、 $-G = H - T \Delta S$ は、必ず負の値である（後述の(39)式を参照のこと）。

それにしても、温度を一定に保つ恒温槽の存在は、あまりにも当然のことであるため、かえってわれわれの目から消えることさえある。恒温槽は、熱の出入りやそれに伴うエントロピーの増減があっても内部の変化は常に可逆的であり、かつ一定の温度を保つ理想的熱源とされている。物質の自由エネルギーに例えて言えば、エンタルピーの増減をエントロピーの増減で速やかに補償しながら、温度を変えずにその自由エネルギーを一定の値に保っているようなものである。その仮想された働きは、偉大である。なお、これまで外界である恒温槽とか、系が外界に対して行う仕事とかの表現をした。しかし、恒温槽が仕事を受け取るわけではないことを蛇足しておく。有効仕事の取り出しは、それ自身が系の状態変化や恒温槽に影響を及ぼさないように行われるとしている。なお言えば、主に物質変化に注目して化学反応を研究するとき、有効仕事が問題になることは通常むしろまれである。実際の化学反応は、有効仕事0で行われることが多い。もちろん、電池のように、自然に起こる化学反応から有効仕事としてのエネルギーを取り出そうという



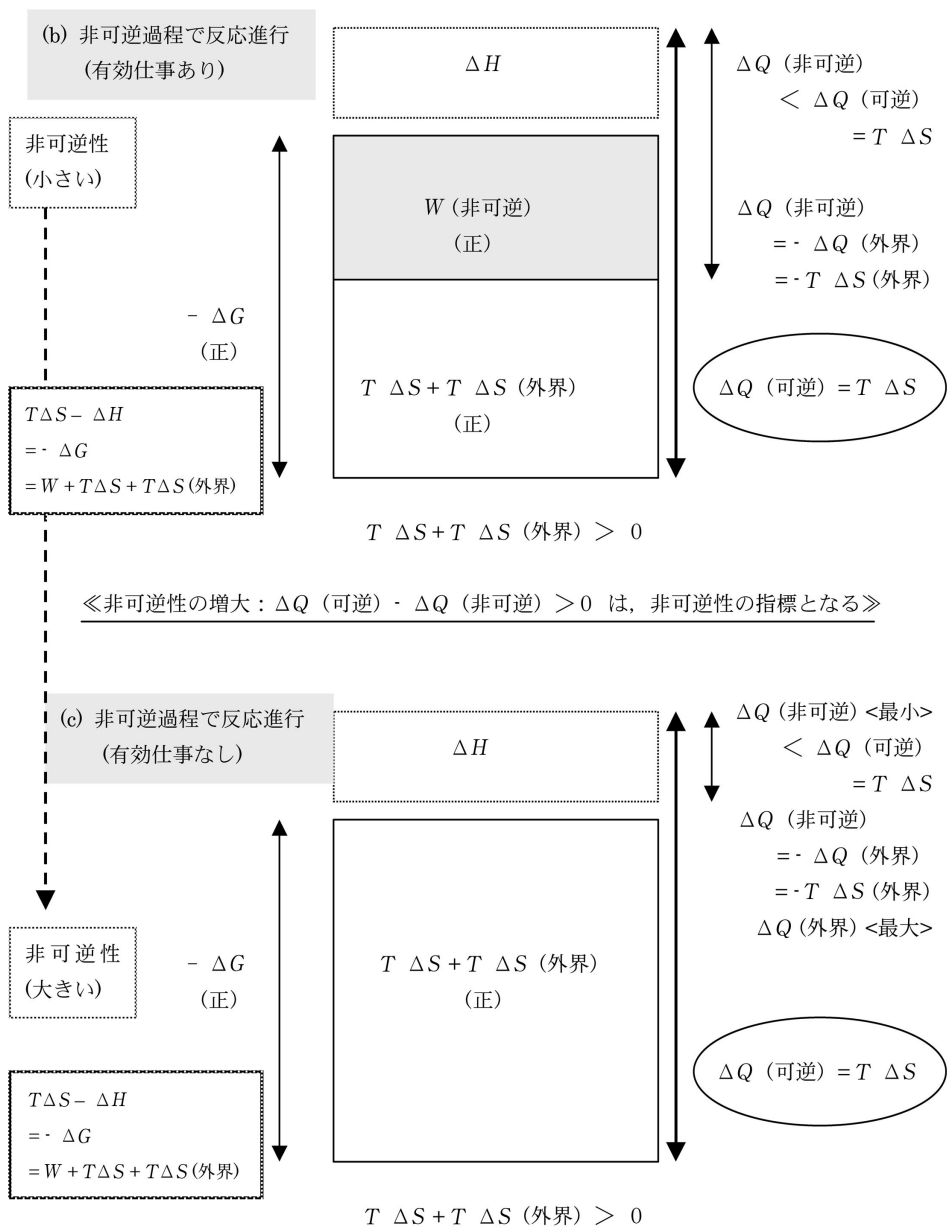


図 0.5 可逆過程と非可逆過程で進行する反応の熱力学パラメータの関係

きには、物質変化、有効仕事の大きさ、さらにその仕事の取り出し方のすべてが問題になるであろう。

長い確認と注意を終えるにあたって、次のような問題を考えてみよう。

(Q.1) 理想気体の定温膨張を $W = 0$ で行う過程は、いかなる過程か。また、熱力学パラメータの関係はどうなっているか。

(A.1) 真空中への気体の拡散は、自然に起こる変化であり、このとき気体は仕事をしない。図0.3の状態1で、ピストンを保持している重りを取り去れば、それと同じことが起こる。気体は、状態2へ向かって非可逆的に膨張する。系が吸収する熱量は0である ($Q = H + W$ で、いずれの項も0)。外界が吸収する熱量も0で、外界の $S = 0$ になる。状態1から2への変化における系の S は、最大仕事を行う条件のもとで可逆過程の変化からすでに求めた値になる。 $S = n R \ln(P_1 / P_2)$ である。これは、全エントロピー変化でもあり、増加している。この状態変化は、 $G = H - T S = -T S < 0$ の変化であり、自発的に起きる。

(補足) なお、仕事なしに起こる理想気体の真空中への非可逆的膨張は、図0.3の気体が入ったシリンダーだけの系を恒温槽やその外の外界と切り離し、孤立した断熱状態にしておいても、定温で起こる。しかし、その断熱状態で重りをつけて仕事をさせることもできる。そのときには外界から熱を吸収することはないから、事情が異なる。 $W = -H$ の関係を満たすように、気体のエントロピーが低下する。内部エネルギー自体も、低下する。気体の温度が下がるということである。このことから、圧縮された気体が大気圧の下で急激に非可逆的な膨張をするとき、温度が低下する現象を説明することができる。この場合には、系と外界の間には熱の出入りがあるが、熱平衡は保たれていない。気体が大気圧に抗して膨張するときに行う仕事が、外界からの熱で補償されていないのである。熱力学は、注目する系と熱源(恒温槽)がその外の世界とは孤立している状態を設定し、定温下での系の変化を可逆過程と非可逆過程で考察する。そこで得られる結論は、さまざまな条件下で起こる実際の変化にも応用できる。

(Q.2) $Q = H + W$ という式をみると、系は、外界から一定量以上の熱量を吸収すれば、 $Q - H = W$ に相当する仕事をするのではないか。仕事を行うエネルギーは、外界からくるのではないか。

(A.2) 確かに、定温で系が吸収する熱量は、系が外

界に対して行う仕事が大きくなればそれだけ大きくなる。熱力学の第一法則が、それを教える。しかし、そうなるのは、その条件下で系内にギブズ自由エネルギー変化が負となるような変化の可能性が存在するときに限られる。その可能性がなければ、外界からの熱の吸収自体が起こらない。例えば、使い切った電池が、同じ温度の恒温槽から熱量を吸収して電気エネルギーを生み出すというようなことはない。 $-G = W + T \Delta S + T \Delta S$ (外界)の関係は、 $G < 0$ であるときにのみ、 $-G$ より小さい仕事と全エントロピーの増加がもたらされると言っている。また、外界から断熱状態に置かれた電池が、外界から熱を吸収することなく電気エネルギーを生み出すことができるのも自明である。ただし、このときには系内の温度は一定に保たれず、熱力学パラメータの変化は複雑である。それでも、物質系から自由エネルギーが解放され、有効仕事が行われ、全エントロピーが増加していることには変わりはない。

(Q.3) 自然に起こる電池の反応から、最大有効仕事として最大電気エネルギーを取り出す方法は、どのようなものか。また、最大電気エネルギーは、電池の起電力とどう関係するか。(この問題は、本小節の後半と第2章を学んだあとで、もう一度考えること)

(A.3) 電池反応を無限にゆっくりと起こすことができれば、可逆過程での変化となり、最大有効仕事を得られる。電池から電気エネルギーが取り出されるときには、電池は電気エネルギーを使って仕事をさせる装置(負荷)と回路を形成している。電池反応は、正極及び負極と物質との間に電子の授受が行われる酸化還元反応である。流れる電流の単位はアンペア [A] で、 $1 A = 1 C s^{-1}$ であることからわかるように、電流値は反応の速さでもある。したがって、大きな電流が流れるほど、反応の非可逆性は大きく、取り出せる電気エネルギーも小さくなる。反応を無限にゆっくりと起こすためには、電気抵抗を無限に大きくすればよい(そういう使い方で、電池が現実に用をなすかどうかはもちろん別の問題である)。ここで、電池の起電力(正極と負極の間の電位差)を E [V] ($E > 0$)、電池反応に関与した電子を n [mol] とする。この電位差の間を n molの電子が負極から正極に向かって移動したときに減少する電子の静電ポテンシャルエネルギーの総計は、 $n F E$ [J] (F はファラデー定数で、 $1 F = 96485 C mol^{-1}$)となる。このエネルギーが、最大電気エネルギーとして利用される。このときの電池反応系のギブズ自由エネルギー変化を G とすると、 $G = -n F E$ となる。ただし、これは起電力が一定の値を保ちな

から、可逆過程で反応が起こると仮定したときの関係である。現実の非可逆過程では、起電力が低下するから、同じ物質量の電子が反応に関与しても取り出せる電気エネルギーは小さくなる。

以上、化学反応において物質系のギブズ自由エネルギーが解放されるとき、ギブズ自由エネルギー変化は有効仕事及び全体のエントロピー変化といかなる関係にあるかを述べた。次には、これらの関係から、物質系のギブズ自由エネルギー変化は、反応が進む方向について何を語るかを明らかにしなければならない。そのまえに、(36)及び(37)の両式、あるいは両式を1つにまとめた(38)式の表現形式に目を留めておこう。(36)式は、可逆過程の変化では全エントロピー変化が0であることと同義である。また、(37)式は、非可逆過程の変化では全エントロピーが増加することと同義である。これらの両式は、(38)式にまとめられる。いずれも同義であることの変形であるが、これらの式では、外界のエントロピー変化の項を、 $T \Delta S(\text{外界}) = - (H + W)$ に基づき、各過程に対応する $- (H + W)$ の項で表現している。ギブズ自由エネルギー変化や、それを構成するエンタルピー及びエントロピーの変化は、反応系内の物質変化そのものの指標である。これらの指標を用いれば、系内の物質変化を直接的に表現できる。その意味で、これらの式は、物質系への注目を一歩前進させた表現になっていることに注意したい。しかし、物質系の自由エネルギー変化だけに注目するためには、系が外界に対して行う有効仕事との関係をどう清算すればよいかという問題が残っている。

それでは、ギブズ自由エネルギーの変化は、反応の進む方向について何を語るのか。物質系が有するギブズ自由エネルギーは、化学反応を通して、有効仕事に変換することができる。化学反応で変化する物質のエネルギーがギブズ自由エネルギーで表現できるものであるなら、自然に起こる変化の方向は、必ず物質系のギブズ自由エネルギーが減少する方向 ($G < 0$ の方向) でありその逆ではあり得ないことは、自明の原理とみえる。あるいは、ある反応が自然に起こるとき、最大有効仕事が得られる可逆過程を想定すれば、 W (可逆) は必ず正の値である。非可逆過程で得られる仕事はそれより小さいが、最小値でも0である。(38)式より、 $G = -W$ であるから、 $G < 0$ はこのことから当然のことであるようにみえる。しかし、自明あるいは当然とすることは、必ずしも証明したことはない。熱力学の第一法則と第二法則に基づいた証明が必要である。

ある反応が、自然に、非可逆的にある方向に向かって

進むとする。このとき有効仕事を取り出す工夫を何もしなければ、反応は、黙っていても $W = 0$ で起こる。熱力学の第二法則は、それ自体が第一法則からの帰結であるが、自然に起こる変化の方向はエントロピー増大の方向であることを、次のように言う。

$$T \Delta S + T \Delta S(\text{外界}) > 0$$

$T \Delta S(\text{外界}) = -Q(\text{外界}) = -Q(\text{系})$ であり、 $Q(\text{系}) = H + W$ であるから、 $W = 0$ であれば、 $T \Delta S(\text{外界}) = -H$ となる (外界が吸収する熱量及び外界のエントロピー変化は、この反応系で外界がとりうる最大値である)。そうすると、反応が自然に非可逆的に進んでいる方向は、 $T \Delta S + T \Delta S(\text{外界}) = T \Delta S - H = -G > 0$ の方向であることがわかる。すなわち、

$$\begin{aligned} & \text{(物質変化が自然に進むときの自由エネルギー変化)} \\ & \Delta G < 0 \quad (39) \end{aligned}$$

この証明は、外界を考える束縛から、われわれを最終的に解放してくれる。これからは、対象とする物質系の状態変化に伴う自由エネルギー変化だけに注目すれば、実際に起こる反応変化の方向を予測できる。ある方向への状態変化を想定したとき、

$G < 0$ であれば、反応は、想定した方向へ自然に進む。

$G > 0$ であれば、反応は、想定した方向とは逆の方向へ自然に進む。

$G = 0$ であれば、反応は平衡状態にあり、どちらの方向へも変化しない。

しかし、ここにも注意して確認しておくべきことがある。1つは、これからは物質系の自由エネルギーがどう変化するかだけに注目すればよいといったが、先に指摘したように、外界のことを忘れ去ってしまうと、不要な混乱に陥ることがあるということである。系内に集中できるのは、有効仕事やそれに関係する系外のエントロピー変化の項を、すべて系外の出来事として切り離しても、系内の結果に変わりはないからである。系内の考察に専念することと系外存在を忘れることは、2つの別のことである。熱力学の基本法則は、系内と系外を合わせた全体を貫いているのである。もう1つは、これと関連するが、物質系のエントロピー変化と系と外界を合わせた

全体のエントロピー変化を混同してはいけないことである。ある反応についてある方向への状態変化を考えたとき、そのギブズ自由エネルギー変化が負であれば、反応は必ずその方向へ自然に進む。 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S + T \Delta S_{\text{外界}}$ であり、非可逆過程では必ず $\Delta G > W$ である。したがって、 $\Delta G < 0$ であれば、有効仕事の大小に関係なく、 $T \Delta S + T \Delta S_{\text{外界}} > 0$ となるからである。ギブズ自由エネルギー変化から反応の進む方向を考えると、下記の点に注意する必要がある。

$\Delta S > 0$ で物質系のエントロピーが増大しても、 $\Delta G < 0$ であるとは限らない。

- ・ $\Delta H > 0$ の吸熱反応で $\Delta H > T \Delta S$ のときには、 $\Delta G > 0$ である。

- ・ 吸熱反応でも、 $\Delta H < T \Delta S$ のときには、 $\Delta G < 0$ である。

$\Delta H < 0$ で発熱反応であれば、 $\Delta G < 0$ であるとは限らない。

- ・ $\Delta S < 0$ でエントロピーの減少が大ききときには $\Delta H > T \Delta S$ となり、 $\Delta G > 0$ である。

- ・ $\Delta S < 0$ の反応でもエントロピーの減少が小さく、 $\Delta H < T \Delta S$ のときには、 $\Delta G < 0$ である。

$\Delta S > 0$ で $\Delta H < 0$ であるならば、 $\Delta G < 0$ であり、反応はその方向に自然に進む。

これまでに行った考察から、ギブズ自由エネルギー変化を知れば、自発的に反応が進む方向を明言できるようになった。自然に起こる化学反応は、そのまま進行させれば、やがて化学平衡の状態に到達する。平衡状態とはいかなる状態で、それは物質の濃度をはじめとする存在状態とどう関係するか。ようやく、第二の考察に移るところまで来た。

第二の考察

それでは、平衡状態の考察に入ろう。ギブズ自由エネルギーは、有効仕事に変化する。状態1から状態2への変化を考えたとき、必ず最大有効仕事を得られる可逆過程での変化を仮定しても仕事の大きさが0であれば、すなわち、 $\Delta G = 0$ であれば、状態1と2の間には化学平衡状態が成立している。化学平衡の状態にある物質系からは、もはや有効仕事は得られない。平衡状態は、与えられた条件下で変化する物質系が最終的に到達する状態である。これは、もちろん、個々の物質がその物質の最終状態になったということの意味しない。他の条件下で他の物質と共存したとき、その同じ物質が別の反応でさらに変化する例はいくらでもある。

さて、いま述べたことはその通りなのであるが、ある疑問をもたないだろうか。状態1が、仮に平衡状態であったとする。状態2には、普通ならば平衡状態からずれた状態が設定されるのではないか。すると、この状態変化に伴うギブズ自由エネルギー変化は $\Delta G > 0$ となるのではないか。したがって、反応は状態2から状態1へ自然に進むということにならないのだろうか。あるいは、そもそも、ある状態が平衡状態であることがどうしてわかるのか。平衡状態について、ギブズ自由エネルギー変化から何をどのようにして得ることができるのだろうか。そういう疑問である。

これは、もっともな疑問である。化学反応系における状態変化の具体的な設定方法について、これまで何も述べていないのだから。まず、そのことから始めよう。

化学反応系における状態変化の考え方は、化学に特有である。状態変化について化学反応系で実際に考えなければならないことは、例えば、反応に関与するすべての物質の濃度がわかっているというように、ある1つの状態だけが与えられたときに、この反応系に何が起きるかという問題である。化学反応は最終的に平衡状態に至るのだから、問われているのは、平衡状態を1つの基準にしたときに、与えられた状態がそれより反応物系に偏っているのか、それとも生成物系に偏っているのかである。問題は常にそのように設定され、われわれはそれに答える必要がある。そのためには、基準とする平衡状態が、反応系にとってどんな意味をもっているかを知らなければならない。平衡状態には反応系に固有な意味があるのか。それとも、反応開始時の物質の濃度などに依存して、到達する平衡状態は常に変わるのだから、その反応系に共通する意味などないのか。それを明らかにする必要がある。それにしても、2つの別の状態が与えられないときに、反応が進む方向や平衡状態に関する情報をどのようにして得ることが可能か。疑問は、また元に戻る。

結論を急ごう。任意の1つの状態(状態1)がある。その状態から、反応式が示す化学量論の関係に従って、右向き(正反応の方向)にごく微小な変化をした状態を考える。われわれは、この状態を状態2として、いわば勝手に設定するのである。この特殊な状態変化で起こるギブズ自由エネルギー変化の考察から、われわれは化学反応系の基準となる平衡状態に関する情報を得ることができる。そして、それを基準にすれば、与えられた状態が平衡状態からどちらの方向にどれだけずれているかわかるのである。

そのために考えるべきことは、何か。

溶液中の化学反応系の設定：定温定圧下の反応で、

($aA + bB = cC + dD$) とする。

A, B, C, Dを含む任意の状態 1 の設定: このとき, 各物質がそれぞれの存在状態において有するギブズ自由エネルギーは, いかなる形式で表されるか。

状態 2 の設定: 状態 1 から右向きにごく微小な変化があった進行状態とする。

状態 1 から 2 への微小な変化に際して, ギブズ自由エネルギー変化 G をどう表すか。微小な変化を設定した意味はどこにあるか。

それが表現できれば, G の正負によって, 実際に反応が進行する方向がわかる。また, この微小な変化で, $G = 0$ ならば, 状態 1 は平衡状態である。それはいかなる状態か。

まず, 溶液中に存在する個々の物質のギブズ自由エネルギーをどのように表すことができるかを考える ()。理想気体の定温膨張における G は, 理想気体のエントロピー変化を用いて, $G = H - TS = -nRT \ln (P_1 / P_2)$ のように表すことができた。定温であれば H は一定で (この場合は 0), G はエントロピー項の関数になっている。また, S は物質質量 n に比例するから, これからは単位物質質量 1 mol あたりのエントロピー変化を考えることにしよう。同様に, ギブズ自由エネルギー, エンタルピー, エントロピーも, これからはすべて 1 mol あたりの量として扱うことにする。それを確認したうえで, これまでと同じ記号 G, H, S を使って, 状態 1 と 2 における理想気体のギブズ自由エネルギー及び状態 1 から 2 になったときのその変化を示すと,

$$G_1 = H_1 - TS_1$$

$$G_2 = H_2 - TS_2$$

$$G = G_2 - G_1 = -RT \ln (P_1 / P_2) \\ = RT \ln P_2 - RT \ln P_1$$

となる。定温において理想気体の状態が異なっても, エンタルピーは変化しない。状態による自由エネルギーの違いは, エントロピーの違いである。エントロピーは系の乱雑さの尺度であり, それは圧力の違いで表現された。すでにみたことを, 理想気体 1 mol あたりで示した式ではあるが, 少し見方を変えてみよう。この式は, 状態 1 や 2 における G, H, S の絶対値を知ることができなくても, 圧力差がわかれば自由エネルギーの差 (実際はエントロピーの差) がわかることを示している。われわれにとって重要なのは, 変化量である。そこで, 温度が T K で, 圧力が 1 気圧の状態を, 理想気体の状態を考えるときの基準にとってみよう。この基準の状態では 1 mol の

理想気体が有するギブズ自由エネルギーを G° で表すことにすれば, $G_1 = G^\circ + RT \ln P_1$, $G_2 = G^\circ + RT \ln P_2$ と書くことができるようになる。一般的には, T K, P 気圧における理想気体 1 mol のギブズ自由エネルギー G は,

$$G = G^\circ + RT \ln P \quad (40)$$

となる。ただし, $G^\circ = H^\circ - TS^\circ$ であり, G°, H° 及び S° 項は T K, 1 気圧で定数である。しかし, われわれは, 温度以外の各項の絶対値を知ることができない。圧力が高いほど, 理想気体のギブズ自由エネルギーは大きくなる。それは, $G = G^\circ + RT \ln P = H^\circ - TS^\circ + RT \ln P = H^\circ - T(S^\circ - R \ln P)$ であり, 圧力が高いほどエントロピーが小さくなるからである。また, 各記号に上付きで添えたしるし ($^\circ$) は, 一般に, その記号で示された量が標準状態の量であることを示している。

さて, 次の問題として, われわれが対象とする溶液中に存在する物質の自由エネルギーをどう表すかということに移ろう。気体の状態が温度と圧力で示されるように, 溶液中に存在する物質の状態は温度と濃度で示される。圧力の高い状態の気体は, 大きな自由エネルギーをもち, 圧力の低いところへ自然に拡散する。同様に溶液中の物質も, 濃度の高いところから低いところへ自然に拡散する。気体の圧力という指標と溶液中の濃度という指標が意味する類似性に基づき, 溶液中の物質のギブズ自由エネルギーは, 次のように表される*。

$$G = G^\circ + RT \ln C \quad (41)$$

気体のときの表現と同様に G 及び G° は物質 1 mol あたりの量である。また, $G^\circ = H^\circ - TS^\circ$ で, 温度以外の各定数項の絶対値はわからない。 C は, 物質の濃度である。

[* 関連して, 幾つかの注意を述べる。溶液 [solution] は, 溶媒 [solvent] とそこに溶解した物質である溶質 [solute] で構成される。溶液中には, 溶質 - 溶媒間, 溶質 - 溶質間及び溶媒 - 溶媒間の相互作用が存在する。そのため, 溶液中の溶質の状態を表すときにどういう状態を基準とするかは, 気体のときのように単純ではない。ある物質の濃度が変われば, すべての相互作用が変わり, 自由エネルギーを変動させるからである。そのため, 基準状態 [reference state] と標準状態 [standard state] を次のように決めている。まず, 溶液中の溶質の基準状態は, どんな濃度においても, 溶質が溶液中に濃度 0 で無

限希釈された状態とする。濃度 0 で溶質が存在するとは、もちろん 現実にはあり得ない理想化された状態である。しかし、溶質がイオンであれ、無電荷の分子であれ、それを基準状態にする。溶液中の溶質は溶媒分子と相互作用し、溶媒分子によって溶媒和 [solvation] された状態にあるが、同時に共存する他の溶質（同種及び異種の溶質）とも相互作用している。しかし、無限希釈の状態では、溶質間の距離は無限に遠くなる。上に述べた 3 つの相互作用のうち、溶質 - 溶質間相互作用はなくなる。溶質は、溶媒分子とのみ相互作用をしている。溶媒 - 溶媒間相互作用も、溶媒に固有のものとなる。この理想化された状態においてはじめて、溶液中の溶質はその本来の性質を発揮すると考えるのである。溶液中にある溶質の標準状態は、いま述べた無限希釈状態がどんな濃度のときにも溶質の基準状態であることを確認したうえで、溶質の濃度が 1 mol dm^{-3} になった状態とする。溶液中の溶質の標準状態には、ふつう、 25°C (298.15 K)、 1 気圧でその濃度が 1 mol dm^{-3} （ただし、溶質は無限希釈されていると仮定）である状態を選んでいく。

しかし、現実の溶液に戻ればわかるように、溶質の濃度が大きくなれば、基準とした無限希釈状態からのずれは無視できないほどに大きくなる。第一に、溶質と相互作用する溶媒分子の数が減少し、溶質 - 溶媒間相互作用は無限希釈時とは異なってくる。第二に、溶質粒子間の距離が小さくなり、溶質 - 溶質間相互作用が大きくなる。とくに電荷をもつイオンでは、静電的相互作用が強くなる。溶媒 - 溶媒間相互作用も変化する。これらのことは、個々の溶質の、また溶液系全体のギブズ自由エネルギーに影響する。

したがって、(41) 式のように、ある溶質のギブズ自由エネルギー G を表現しても、それは溶液系全体の影響下にある。そこで、厳密には、溶液中のある化学種 i の化学ポテンシャル [chemical potential] μ_i を次のように定義している。

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G (\text{溶液系})}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

化学ポテンシャル μ_i は、定温定圧下で i 以外の化学種 j (他の溶質及び溶媒分子のすべてである) の物質量を一定に保ちながら、 1 mol の i を溶液系に可逆的に加えたときに生じる溶液系全体のギブズ自由エネルギー G (溶液系) の増加量である。また、(41) 式の溶質の濃度は無限希釈時を基準とした濃度であるといっても、さまざまな相互作用の影響を受けて、溶質は、現実にはそういう意味での濃度として存在していないことになる。ある

溶質の濃度が高いことは、一般に、その溶質のギブズ自由エネルギーが大きくて反応性に富んでいることである。溶液中に溶質がある濃度で存在するとき、現実には無視し得ない基準状態からのずれを補正し反応における溶質の能動性をよりよく示す指標として、溶質の活量 [activity] a_i という概念が導入されている。活量と濃度との関係は、 $a_i = C_i f_i$ で示され、 f_i は活量係数 [activity coefficient] とよばれる。希薄溶液中では、一般に、 $0 < f_i < 1$ となることが多い。イオンの活量係数を理論的に見積もったものとしては、DebyeとHückelによる強電解質理論があまりに有名である。

これらの事情を確認しつつ、本書ではこれ以降にも (41) 式の表現をとる。厳密に言えば、 G は化学ポテンシャルであり、 C は活量であることを表すものとする。]

さて、上記注釈に述べたように、溶液中の溶質の標準状態は、無限希釈状態を基準状態としつつ、 25°C 、 1 気圧で溶質濃度が 1 mol dm^{-3} になった状態である。したがって、これからはこの標準状態を採用し、定温定圧下での反応を、 25°C 、 1 気圧の下での反応であるとして考察を進めることにする。(41) 式の標準状態も同じであるとする。ある溶質の標準ギブズ自由エネルギー G° 、標準エンタルピー H° 及び標準エントロピー S° は、 25°C 、 1 気圧でその溶質の濃度が 1 mol dm^{-3} になったときの値であること、つまり、溶液中の溶質に固有なある値であることを確認しよう。気体の場合と同様に、 $G = G^\circ + RT \ln C = H^\circ - TS^\circ + RT \ln C = H^\circ - T(S^\circ - R \ln C)$ であり、 G° 、 H° 及び S° は、 25°C 、 1 気圧、 1 mol dm^{-3} である各溶質に固有の定数である。濃度が高いほど溶質のギブズ自由エネルギーは大きくなるが、それはエントロピーが小さくなるからである。

次に、微小な変化とは何か、そのときのギブズ自由エネルギー変化をどう表すかという問題 () に移ろう。微小な変化とは、それによって溶質 A, B, C, D の濃度が変わらず、したがって、各溶質の G も変わっていないと考えてよいような、限りないほどに小さい物質系の変化とする。微小な変化ではあるが、化学反応であるから、各溶質の変化量の間には化学量論的關係が成立するのは当然である。「変化していながら、変化していない」という矛盾には、いましばらく目をつむろう。後でわかるように、このことは、化学反応における可逆過程での変化と非可逆過程での変化を考えるとときに重要な意味をもつ**。

限りなく小さいが、その大きさがわかっていない変化のギブズ自由エネルギー変化をどう表現すればよいか。この微小な変化で起こる溶質の物質質量変化が、化学量論

的關係に従うことに注目しよう。そこで、さらに大胆に仮定を進めて、もし各溶質がその濃度を変えずに(したがって、 G も変わらない)、微小な変化どころか、反応式が示す係数どおりの物質質量変化を起こしたとする。右向きの変化を想定しているから、 A は $-a$ mol, B は $-b$ mol, C は $+c$ mol, D は $+d$ mol の変化を起こしたとするのである。いま考えようとしている微小な変化でのギブズ自由エネルギー変化は、この大胆な仮定をしたときに生じるギブズ自由エネルギー変化の微小な比例部分になる(例えば、何千億分の一とか、何千兆分の一とかである)。

それでは、係数どおりの物質質量変化があるとき、溶液系の全ギブズ自由エネルギー変化 G はどうなるか。各溶質の濃度を $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ で表し、各溶質に (41) 式を適用すれば、次の式ようになる。各溶質の 1 mol あたりのギブズ自由エネルギー G は何も変化していないこと、しかし、各溶質はその物質質量の増減によって溶液系の全ギブズ自由エネルギーの増減をもたらすことに注意する。

$$\begin{aligned} \Delta G (\text{溶液系}) &= \text{変化後の } G(\text{溶液系}) - \text{変化前の } G(\text{溶液系}) \\ &= \text{各溶質の物質質量変化がもたらす溶液系の} \\ &\quad \text{全ギブズ自由エネルギー変化} \\ &= (c G(C) + d G(D)) - (a G(A) + b G(B)) \\ &= (c G^\circ(C) + c R T \ln [C] + d G^\circ(D) \\ &\quad + d R T \ln [D]) \\ &\quad - (a G^\circ(A) + a R T \ln [A] + b G^\circ(B) \\ &\quad + b R T \ln [B]) \\ &= (c G^\circ(C) + d G^\circ(D) - a G^\circ(A) - b G^\circ(B)) \\ &\quad + R T \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (42) \end{aligned}$$

(42) 式の右辺第一項は、溶質 A , B , C , D の標準ギブズ自由エネルギーと反応式の係数からなる項で、化学反応に固有な値である。これは、すべての溶質が標準状態を保ったままで、反応式が示す係数どおりの物質質量変化をしたときの G (溶液系) であり、(化学) 反応の標準ギブズ自由エネルギー変化とよばれる。それを、 G° と書くことにする。各溶質の濃度が任意の値 ($[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$) であるときの G (溶液系) を、(化学) 反応のギブズ自由エネルギー変化とよぶ。以下、これを単に G で示すことにすれば、反応の自由エネルギー変化 G は、次式で表される。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R T \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (43)$$

先に想定した微小な変化は、反応式の係数どおりに物質質量が増減する変化のごく微小な一部分にあたる。限りなく小さくできる微小な変化ならば、各溶質の濃度も 1 mol あたりの G も何ら変化していないとしたことに、とくに問題はない。重要なのは、この微小な変化に伴う溶液系の全ギブズ自由エネルギー変化は、(43) 式に示す反応のギブズ自由エネルギー変化 G の限りなく小さい一部分だということである。つまり、一部分であるがゆえに、その値の正負または 0 は、全体である G の正負または 0 に一致する。こうして、われわれは、ある反応系についてただ 1 つの任意の状態が与えられれば、反応の自由エネルギー変化を考えることができるようになった。ここに得られた G によって、自然に起こる反応の方向を予測したり、平衡状態に関する情報を獲得したりする準備が整ったことになる。

いよいよ、最後の問題 () を考えるときである。(43) 式に注目して考える。反応のギブズ自由エネルギー変化 G は、それ自体は、すでに述べたように大きな物質質量変化があるときの値である。ある状態が与えられたときにわれわれが考えているのは、その大きな変化の微小な一部分であることを覚えておこう。

(i) $G = 0$ であるとき。

反応系は化学平衡の状態である。平衡状態では、(43) 式より、

$$\Delta G^\circ = - R T \ln \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b} \quad (44)$$

平衡状態の濃度であることをとくに注意するために、各溶質の濃度項に平衡状態 [equilibrium state] を示す記号 eq を添えた。 G° は反応系に固有の定数であるから、(44) 式の右辺に示された平衡状態における各溶質の濃度関係に関する項も定数になる。これを、平衡定数とよび、 K で表すことにすれば、

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K \quad (45)$$

$$K = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b} \quad (46)$$

平衡定数は、定温定圧下では反応系に固有な値である。そうであるが、平衡状態における各溶質の濃度の組み合わせは、無数にありうることに注意しよう。平衡状態 ($G = 0$) では各溶質の濃度間の関係は (46) 式を満たしているし、逆に、各溶質の濃度間の関係が (46) 式を満たしていれば、その状態は平衡状態である。

平衡定数は、さまざまな方法で測定することができる。

平衡定数は反応の標準ギブズ自由エネルギー変化で決まる定数であるが、平衡状態における各溶質の濃度の組み合わせは無数にあるから、その測定を25℃, 1気圧で各溶質の濃度が1 mol dm⁻³である標準状態にして行う必要はない。測定法に適した状態で測定することができる。平衡定数がわかれば、(45)式の関係から、その反応の標準ギブズ自由エネルギー変化 G° を知ることができる。

(ii) $G < 0$ であるとき。

反応は想定したとおり、右向きに進む。最終的には平衡状態になり、溶質の濃度間には(46)式の関係が成立する。しかし、そのとき各溶質がいかなる濃度になっているかは、初めに設定された状態次第である。また、平衡状態までに各溶質に起こった物質変化の関係は化学量論の関係に従う。しかし、実際に起こった物質変化の大きさが、 G で想定された物質変化の大きさに比べて、どれだけ小さいか、あるいは大きいかということは、これも初めに設定された状態(各溶質の濃度と溶液の体積、つまり、初めに存在した物質)に依存する。

ここで、(43)式中の G° を(45)式の関係に置き換えてみると、

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \\ &= -RT \ln K + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}\end{aligned}$$

右辺第二項中に示された、初めの状態で各溶質の濃度間にある関係を Q とすれば、

$$\Delta G = RT \ln (Q / K) \quad (47)$$

$G < 0$ であることは、 $Q / K < 1$ であることを示している。 Q が K よりも小さいということは、初めの状態は、平衡状態からみてAとBの濃度が相対的に大きい状態であること、反応系は反応式の左側(反応物系)に偏っているということである。 $G > 0$ の場合も含めて一般的にいえば、反応のギブズ自由エネルギー変化 G は、平衡状態からのずれがどちらの方向にどれだけあるかの指標である。

(iii) $G > 0$ であるとき。

反応は、想定した方向とは逆に、左向きに進み、最終的には平衡状態に至る。 $Q / K > 1$ で、初めの状態は生成物系に偏っている。その他のことは、(ii)に準じて考えることができる。

(iv) 反応のギブズ自由エネルギー変化 G を、各溶

質の標準生成自由エネルギーから計算する方法について。

反応系の任意の状態として各溶質の濃度が与えられたとき、 G を計算する方法を述べる。各溶質の濃度から上に述べた Q の値がわかるから、これと G° の値を用いて(43)式から計算する。 G° はどのようにして求められるか。

- ・ ある物質の G° , H° 及び S° の絶対値を決めることはできない。そこで、すべての物質を扱うときに共通する基準状態を約束する。基準状態は、25℃, 1気圧という標準状態で存在する元素の単体とし(単体が固体であるか、液体又は気体であるかは一義的に決まることになる)、単体の G° , H° 及び S° の値は0であると定義する。
- ・ さて、標準状態において、注目しているある物質がそれを構成する基準状態にある元素の単体から生成するとき、この反応のギブズ自由エネルギー変化をその物質の標準生成ギブズ自由エネルギー G_f° という。標準状態で生成するという意味は、温度と圧力の条件は25℃, 1気圧であるということ、その条件で固体や液体で存在する物質はその状態で生成するという、溶液中のイオンや分子などは1 mol dm⁻³の濃度で生成することである。さまざまな物質の G_f° は、標準生成エンタルピー (H_f°)の値とともに、適当な化学データブックに記載されている。したがって、それをみれば、化学量論的關係によって反応の標準ギブズ自由エネルギー変化 G° を求めることができる。この値から、平衡定数を計算することもできる。

[**] ここで、微小な変化を設定するという問題が、その背景にもっている意味を考えておきたい。一般的には、上に述べた反応の自由エネルギー変化 G は、ある任意の状態におかれた反応系が、その状態から反応するとき発揮する1つの可能性を示しているに過ぎないとも言える。可能性のなかの何が現実となり、何が現実にはならないかを区別する必要がある。

G は、自然に起こる変化の方向を示している。その方向に、現実に変化する。

G は、反応系の任意の状態が平衡状態からどれだけずれているかを示している。したがって、現実には、その状態から各溶質がどれだけ物質変化をして平衡状態に達するかがわかる。平衡状態での各溶質の濃

度もわかる。

上記のと に関しては、確かに、 G が示す可能性は現実のものになる。現実にならないものは何か。

化学反応を、状態1から状態2への溶液系の状態変化として改めて考えてみよう。この状態変化に伴う反応のギブズ自由エネルギー変化 G は、負の値であるとする。初めの状態1は、任意のものであるが与えられていればそれでよい。状態2のギブズ自由エネルギーは、状態1の値よりも小さく、その差は G である。さて、状態1から反応は自然に起こり平衡状態に至り、もはや何の変化も示さなくなる。

この状態が、初めに考えた状態変化の状態2であることはありえない。状態1が平衡状態に到達するまでに実際に起こった物質変化が、偶然、反応のギブズ自由エネルギー変化で考えている物質変化に等しかったとしても、それは状態2ではない。状態1と状態2で、溶質の濃度は変化しないと想定していたはずだからである。つまり、状態2も非平衡の状態でなければならぬ。

何だ、そんなことかと思うかもしれない。しかし、このことは、有効仕事は念頭になく化学反応を利用してある物質を合成したいだけだということにも、電池反応などで化学反応から有効仕事を電気エネルギーとして取り出そうとするときにも、必ず考慮しなければならない問題になる。 G は、ある反応が係数どりの物質変化をしと取り出せる有効仕事を見積もる指標になる。また、その値が負であれば、それに見合う物質変化は自然に起こるといふ。しかし、反応系のスケール（結局、初めにあった反応物質の物質量になる）がそれに必要なスケールより小さければ、 G が前提とする物質変化が起こるまでの変化によって溶質の濃度が大きく増減し、反応系は平衡に達してしまう。合成したい物質の目的量が得られない。電池の起電力は0になる。反応系のスケールが必要な大きさよりも小さければ、それだけで、 G は1つの可能性を示すに過ぎないものになる。

反応系のスケールは、必要に応じて大きくできるかもしれない。反応のギブズ自由エネルギー変化 G に基づき実際に起こる反応を考察するとき、本質的に重要な問題は、現実には避けられない溶質濃度の増減の影響である。反応系は、反応の進行とともに、 G の前提を無視して平衡に近づく。反応の進行とともに、反応系の G 値は、刻一刻と変わりながら0に向かっているのである。スケールを大きくしても、現実にそれを止めることはできない。われわれは、 G が仮定

している変化と実際に起こる変化を、常に区別して考えなければならない。

G を考えたときには、各溶質は反応が進んでもその濃度を变えず、したがって1 molあたりのギブズ自由エネルギーも変わっていないと仮定されていた。状態2へは、ある状態1から、各溶質の濃度を变えることなく、反応式の係数が示すとおり各溶質の物質量が増減して到達しなければならない。しかし、それは、現実にはいかなる経路を通っても不可能である。物質量的変化があつて、濃度が変らないなどということはあり得ない。不可能であるから、先に示したような限りなく小さい微小な変化をとりあえず考えたのである。そのとき同時に仮定した状態1から2への変化は、実は、化学反応における可逆過程での変化として想定したものであった。有効仕事について言えば、 $-G = W$ の最大有効仕事は、可逆過程で得られる仕事、そのときにしか得られない仕事である。非可逆過程でできるだけ大きな仕事をしようとするれば、可逆過程での変化に近い状態で反応を起こす必要がある。

それでは、可逆過程での変化とはどういう変化であろうか。思いつくままであるが、溶液中の溶質は、溶液内に均一に分散して存在している。しかし、実際に反応が起こりある溶質の一部が消滅したり、新たに生成したりすると、部分的であれ均一性が失われ濃度に濃淡が生じる。これは、新たな相互作用につながり、ギブズ自由エネルギーを变化させる。可逆過程では、こういうことがあつてはならず、無限小の変化だけが起きている。また、可逆過程では、常に平衡が保たれている。平衡が保たれているということは、無限小の変化が起ころとも、系は一切乱されないということである。状態1から2へ無限小の変化を積み重ねてゆくどの瞬間にも、各溶質の濃度は変わらず、1 molあたりのギブズ自由エネルギーも変化してはならない。

そうであれば、可逆過程では、次のようなことが想定されていると考えられる。まず、反応系は無限に大きいスケールで設定されていること（最終的に有限の物質変化があつても、無限にある物質量には変化がなく、濃度は不変である）である。次に、注目している反応は常に正逆両方向に起きているが、その速さは正逆ともに無限大であり平衡していること（正逆両反応の速さに有限の差があると、非可逆的な一方向の有限の大きさをもった変化になる）である。さらに、上に一例として述べたような物質変化に伴う濃度差の解消というような反応に伴うあらゆる他の変化も無限大の速さで起きることである。また、物質量が無限大

で無限小の変化ということは、反応が起こる場所は、無限大の反応系の中に均一に分散しているであろう。外界との熱のやり取りも無限大の速さで起こり、常に熱平衡を保っている必要がある。これらのことなどが、仮定されているであろう。可逆過程では、無限小の変化を無限に積み重ねながら、結果としては有限である状態変化がおこななければならない。無限小の変化は、無限大の速さで起こっている。その積み重ねに無限大の時間をかけて、有限である状態変化を行う。この可逆過程で起こる化学反応では、反応のギブズ自由エネルギー変化は、必ず、最大有効仕事に転化しながら反応が進んでいる。系と外界を合わせた全エントロピーは変化しない。可逆過程での化学反応とは、そういう物質変化である。

これが、現実には存在し得ない変化であることは明らかである。現実には起こっている化学反応は、有効仕事を取り出されていなければもちろん、また取り出されているときでも、すべて非可逆過程での物質変化である。反応系のスケール、反応速度、反応する場所などに関する限られた条件のすべては、現実の変化の過程を、可逆過程から遠ざけることにつながる。化学反応は、平衡状態において正逆両方向の反応速度が釣り合ったとき、はじめて、可逆的に変化している状態になる。

なお、31頁の(Q.3)の解答中に、「大きな電流が流れると非可逆性が大きくなる、電気抵抗を無限大にして電流を0にする云々」と書いたことに注釈しておく。まず、電池で起こる酸化還元反応、電極での電子授受反応は、一般にかなり速い反応である。したがって、ごく微小な電流が流れているときでも、この変化自体は速いことを誤解してはいけない。電流値を小さくすることは、瞬間的には速い変化をゆっくり積み重ねていることを意味する。大きな電流を流し、この積み重ねを短時間に行うと、電極付近に反応で変化した物質が集積する(拡散してゆく速さは、電子授受反応より遅いから)。これは、電池の起電力を低下させることになる。また、濃度が均一になっても、物質量の増減は補償されず系内にとどまるから、起電力が低下する事実は変わらない(第2章)。現実の反応にはさまざまな制約が伴い、変化の過程は可逆過程から遠ざかることがわかる。

それでは、ここで第0章を終えるにあたり、考えるべき最後の課題を提起しよう。それは、化学反応系の状態変化の設定はいかに行われるかという問題である。図0.6を参照しながら、考えてみよう。理想気体

の定温膨張では、初めの状態(P_1, V_1)も終わりの状態(P_2, V_2)も、変化の過程によらず、同一の状態であった。それは熱力学的考察を行うときの当然の前提であり、化学反応系の状態変化にも適用されなければならない。初めの状態は、任意に与えられていればよい。その状態に対応して、反応の G が決まる。終わりの状態はどうか。仮にそれを G に対応する物質質量変化が起こったときの状態とすれば、図0.6に示したとおり、可逆過程での変化と非可逆過程での変化で同じ状態になることはあり得ない。しかも、可逆過程と非可逆過程での終わりの状態のずれは、反応系のスケールが小さいほど大きくなり、 G に対応する物質質量変化の前に平衡に達することさえある。初めの状態において、各溶質の濃度状態が同一であれば、反応系の G は確かに同一である。しかし、 G に対応する物質質量変化が起こったときの状態を終わりの状態にすることはできない。それではなぜ、はじめに G などを考えたのか。

熱力学が対象とする化学反応系の状態変化とは、ある反応系に限りなく微小な変化が起こるときの状態変化である。しかし、そこで扱うパラメータは、その反応系に反応式どおりの物質質量変化が可逆過程で起こったときの G, H, S とする。これでよいか。]

本書を始めるにあたり、第0章を起こし物質とエネルギー及び化学平衡について述べてきたが、ようやくにして第1章を迎えるときがきた。

われわれの回りにはさまざまな物質が存在し、絶えず変化し、多様な運動をしている。文字通りの意味で運動することをやめ、終末を迎えて存在しているような物質は、1つもない。われわれが対象とする化学反応系の物質も、同様である。自然に起こる変化のなかで、物質は自らのエネルギーを解き放ち、運動する。どのように変化し、いかなる状態に向かうかは、熱力学が教えてくれる。ただし、この理論は、われわれに対してある意味で実にそっけないもの言いをする。例えば、熱力学は、物質から解放された自由エネルギーは有効仕事に変換できると言う。その変化が可逆過程で進めば、必ず、自由エネルギーの変化はそのすべてが最大有効仕事に変わり、自然全体のエントロピーは変化しないことを教える。一方、非可逆過程で進むときには、必ず、自然全体のエントロピーが増加するために、自由エネルギーの変化はそのすべてが有効仕事に変わることはできない(有効仕事が0のときもある)ことも教える。これが自然の法則である、と宣言する。しかし、物質が自然に変化するとき、物質系の自由エネルギーが、いかなる方法でいかなる質

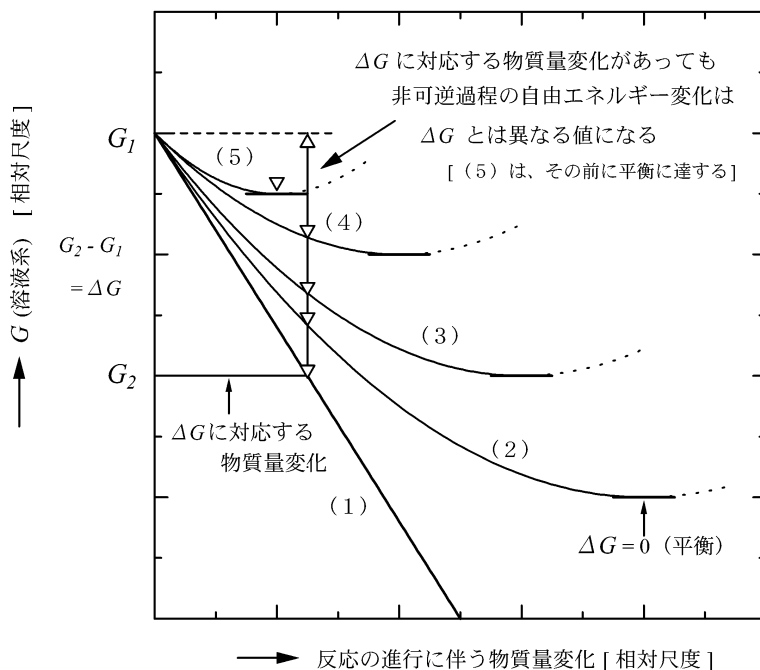


図 0.6 物質質量変化が限りない微量ではなく有限の大きさであるとき、溶液系のギブズ自由エネルギー G (溶液系) はどう変化するか (初めの状態の $G < 0$)

反応系: $aA + bB = cC + dD$ 初めの濃度: $[A], [B], [C], [D]$ は反応系に共通。

反応系 (1): 可逆過程で変化すると想定された理想的反応系, (2) ~ (5): 非可逆過程で変化する実際の反応系。 [(2) → (5) へと反応系のスケールは, 小さくなっている]

G_1 : 初めの状態における G (溶液系) の値。(反応系ごとに異なるが, 便宜的に位置をそろえた)

G_2 : ΔG に対応する物質質量変化があったとき, 反応系 (1) が有する G (溶液系) の値。

- ・ 反応が進行したある時点での反応系の ΔG は, G (溶液系) の変化を示す曲線上の接線の傾きに相当する。可逆過程の反応系 (1) では不変。非可逆過程では反応の進行に伴って, その時点での ΔG は増加し続け, やがて 0 になる (平衡状態)。反応系のスケールが小さいほど, この ΔG の変化は急激に起こる (非可逆性が大きい)。**
- ・ 各反応系で起こった物質質量変化が同じときには, 反応系に生じる実際のギブズ自由エネルギー変化は反応系により異なる。また, 各反応系に生じる実際のギブズ自由エネルギー変化が同じときには, 物質質量変化は反応系により異なる。

** 反応の進行とともに, $\Delta G = (cG(C) + dG(D)) - (aG(A) + bG(B))$ の右辺第一項は増加し, 第二項は減少するから, ΔG は増加してゆくことに注意。この図は, 反応系のスケールの影響を考える模式図。

のエネルギーに変わりうるかについては, 何も語らない。
電池反応による物質の変化であれば, そのときの自由エ

ネルギー変化は電気エネルギーに変換されうることを,
われわれは知っている。しかし, 例えば, 硝酸銀水溶液

に塩化ナトリウム水溶液を加えると塩化銀の沈殿が生じる反応は自然に起こる変化であるが、この反応系からどんな有効仕事かどのようにして取り出せるかを、即座に答えるのは難しいかもしれない(第2章で述べるが、適当な電池: $\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{Ag}^+, \text{Cl}^- / \text{Ag}$ を組むと、この沈殿反応を利用して電気エネルギーを取り出すことができる)。それがわからないと、可逆過程で起こる沈殿反応と非可逆過程で起こる沈殿反応をイメージできないのではないかと悩んでみても、それは仕方のないことである。そのとき熱力学は、反応系が外界に対して有効仕事をしなければ、その反応は非可逆過程で進行すると言うだけである。そして、反応系から解放されたエネルギーはすべて、自然のエントロピー増大に結実していると。もちろん、沈殿反応がどこまで進み、いかなる平衡状態に至るかも教えている。いま、われわれにできる理解は、それで十分なのである。

熱力学はそっけないもの言いをすると言ったが、それは、われわれの理解の深さが問われているのである。熱力学の第一法則も第二法則も、それを述べるには、1つの単純な式をもってすればこと足りる。その基本式が宣言する豊かな内容を受けとめるのは、われわれ自身である。それを忘れないで、第1章に入ることしよう。

第1章 酸塩基平衡に対する基礎的視点

物質の酸塩基的性質は、一般的に言えば、物質がもつさまざまな性質のなかの1つに過ぎない。それにもかかわらず、物質の酸塩基的性質の解明は、化学の発展に大きな役割を果たしてきた。また、その知識はいまなお、基礎から応用に至る化学の広範な領域で不可欠なものになっている。酸塩基に関する研究が独自の領域として発展してきた背景には、何よりも、われわれの世界にありふれた存在である水溶液中においてプロトン(水素イオン)が果たしている独自で際立った働きがあった。物質は、その酸塩基的性質の発揮によって、物質としてのいかなる普遍性を示そうとするのであるか。それをみることにしよう。

1-1 酸塩基とはなにか

酸 [acid] と塩基 [base] という一群の物質の存在は、古くから知られていた。“acid”という言葉の語源は、食酢のような酸性の植物性液体を意味するラテン語“acetum”である。また、塩基を表す“base”という言葉の前には“alkali”が用いられたが、これは、植物の灰を意味するアラビア語“al kalja”に由来していた。“base”(基部、基礎、土台)という言葉は、ある種の

酸-塩基反応生成物(例えば、炭酸カルシウム)を加熱すると、揮発性の酸性成分(二酸化炭素)が出たあとに、その物質の基礎となる部分(酸化カルシウム)が不揮発性成分として残るということに基づいて用いられるようになった。

酸塩基とは何かをめぐっては、17世紀以降、Boyle, Priestley, Lavoisier, Davy, Gay-Lussac, Berzeliusなどの化学者が、実験観察の結果に基づきながら、さまざまな考え方を提示した。ここでは、酸性物質の酸性の根源はどこにあるか、酸に共通する元素は何かに大きな関心が払われた。一方、塩基については、塩基は単に酸と反対の性質をもつ物質であり、酸と反応して塩をつくる多様な物質であるとみなされて、その根源を問うことに大きな関心は払われなかった。

さて、酸とは何かに関して、その1つの典型をわれわれは、Lavoisierの酸素酸にみることができる。物質の燃焼は物質と酸素との化合であることを見出した彼は、この新しい酸素という元素こそが酸性の根源であると考えた。今日用いられる酸素という元素名は、彼自身がそう命名したように、多くの言語で酸をつくる元素を意味する(酸素の英語名はoxygen。ギリシャ語のoxys(酸)とgennao(生ずる)から成るといふ)。その後、Davyは塩酸中に酸素元素が含まれないことを立証して、酸性の根源が必ずしも酸素元素にないことを明らかにし、その後、水素元素こそが酸の根源であるとした(因みに、水素の英語名はhydrogen。ギリシャ語のhydro(水)とgennaoから成るといふ)。Gay-Lussacはそれを水素酸と命名し、酸には酸素酸と水素酸があることを主張した。一方、Berzeliusは、Gay-Lussacの酸理論を、彼の二元論的な電気化学概念と結びつけて考えていた。彼によれば、酸塩基反応は、電気的に陽性な物質(例えば、金属の酸化物がそれであり、これは塩基であるとした)と電気的に陰性な物質(例えば、ハロゲン化水素がそれであり、これは酸であるとした)の反応であった。つまり、酸塩基反応は、電気的に陽性な塩基と電気的に陰性な酸が反応する電気的中和によって二元化合物が生成する反応である。さらに、彼の概念には、ハロゲン化アルカリ(電気的に陽性で、塩基であるとした)とハロゲン化ホウ素(電気的に陰性で、酸とした)が結合する反応も含まれていた。電気的陽性とか陰性という言葉を目でみれば、それは彼が目指している元素の性質に過ぎない。また、注目した元素自体が必ずしも反応において本質的部分を担っているわけではないけれども、彼の二元説に基づく酸塩基概念は、いまでいう電子対授受反応までも包含しようとするものであった。

しかし、Berzeliusの先駆的な二元論的電気化学概念とそれに基づく酸塩基理論が新たな形で登場し受け入れられるまでには、19世紀終わりの電離仮説の提案と20世紀に入ってその理解が可能になるまでの長い年月が、さらには、その間における酸塩基理論の発展が必要であった。その間に、酸の根源が何であるかの議論については、1838年のLiebigの定義、酸素酸であれ水素酸であれ、「酸とは、金属元素に置き換えることができる水素を含んだ化合物である」という定義が広く受け入れられるようになっていた。

こうした背景のなかから登場することになった最初の包括的な酸塩基概念は、Arrheniusの酸塩基理論として知られるものである。Brønsted・Lowry及びLewisの酸塩基理論と続けて、酸塩基概念がどう発展してきたか、その道をたどることにしよう。

(1) Arrheniusの酸塩基理論 (水溶液中の水素イオン及び水酸化物イオン電離説)

1880年代の10年間に、ArrheniusとOstwaldは電離説(1884年) [theory of electrolytic dissociation] と今日よばれる理論を大きく発展させた。いまわれわれが電解質 [electrolyte] とよんでいる物質は、水に溶解するだけでその一部または全部がイオンに電離する。この電離で生じたイオン、正電荷をもつ陽イオン [cation] と負電荷をもつ陰イオン [anion] は、水溶液中の反応において大きな役割を演じるというイオン説 [ionic theory] を唱えたのである。この仮説は、電離で生じたイオンは溶液の電気伝導性に寄与すること、また、イオンは溶液の蒸気圧降下、凝固点降下、沸点上昇、浸透圧といった希薄溶液の束一的性質 [colligative property] に影響することなどを説明できる新しい理論であった。水中の溶媒和であるイオンの水和 [hydration] がイオン-溶媒間の相互作用として理解されるまでには、20世紀の到来と若干の経過を待たなければならなかったにしても、それまで知られていた水溶液中の酸塩基反応を統一的に説明する理論は、この電離説から生まれることになった。

Arrheniusは、1887年、電離説に基づき酸と塩基、並びに酸と塩基の中和を次のように定義した。

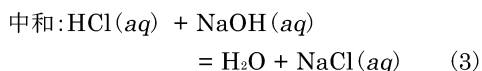
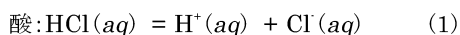
酸：水溶液中で水素イオンと陰イオンに電離するような水素元素を含む化合物

塩基：水溶液中で水酸化物イオンと陽イオンに電離するような水酸基を含む化合物

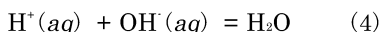
中和：水素イオンと水酸化物イオンが結合して水が生成し、同時に、陽イオンと陰イオンからは

塩が生成する反応

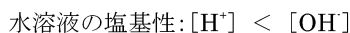
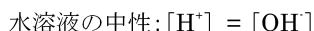
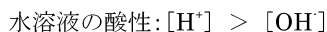
以下に、反応式を例示する。Arrheniusの理論は、酸と塩基の水溶液中における電離及び酸と塩基の水溶液中における中和を定義したものであるから、それを明示するために、物質の化学式に記号 (aq) を添えた。aqは、「水の、水のような、水成の」などを意味するaqueousの略である。



Arrheniusの酸塩基理論の画期的な点は、第一に、塩基性の本質を、水溶液中で塩基から電離して生じた水酸化物イオンの働きとして明確に定義したことである。この概念は、塩基を単に酸と反応する物質とする認識から大きく前進している。第二に、そのことによって、中和反応のイオン反応式が下記の(4)式で表されることがわかるように、



酸と塩基の反応の関係をはじめて定量的に示したことである。強酸と強塩基の中和では、この反応は完全に右側に進む。このことは、第三に、水溶液が示す酸性、中性及び塩基性の意味を、水素イオンと水酸化物イオンの濃度の関係として明確にしたことでもあった。



ただし、この関係は、今日のように水の電離平衡に関連して理解されているわけではない。酸の水溶液中、塩基の水溶液中、酸塩基反応後の水溶液中、あるいは酸でも塩基でもない中性物質の水溶液中などで、水素イオンと水酸化物イオンの濃度がいかなる量的関係にあるかは、確かに示されている。しかし、これらの濃度を、いつでも定量的に知ることができるわけではない。例えば、中性で存在する水素イオンと水酸化物イオンの濃度は、事実上0であるとしか言いようがない。

酸性の本質は水溶液中で酸から電離して生じた水素イオンの働きにあることを明示したことを含めて、ここに述べたいずれの点もArrheniusの酸塩基理論が電離説に

基礎をおいたことから導かれた結論である。Arrhenius は、水溶液中の反応においてイオンが重要な役割を担っていることを彼の酸塩基理論を通して宣言したのである。

電離説は、また同時に、水溶液中の酸と塩基の強弱を電離定数 [electrolytic dissociation constant] を指標にして定量的に表すことにも成功した。これには、Ostwald の貢献が大きい。彼は、酸塩基の電離平衡 [dissociation equilibrium] にGuldbergとWaageの質量作用の法則 (1864年) [law of mass action] を適用して、希釈律 (1888年) [dilution law] を導いた。水溶液中の弱酸HA及び弱塩基BOHを例にして、希釈律を説明しよう。彼は、これらの弱酸、弱塩基は水溶液中でその一部が電離してイオンになり、残りの電離していない分子と電離平衡の状態を保っていると考えた。

(弱酸の電離平衡と酸電離定数

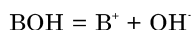
K_a [dissociation constant of acid])



$$K_a = [H^+] [A^-] / [HA] \quad (5)$$

(弱塩基の電離平衡と塩基電離定数

K_b [dissociation constant of base])



$$K_b = [B^+] [OH^-] / [BOH] \quad (6)$$

電解質の電離平衡に対して質量作用の法則が適用できるならば、酸及び塩基電離定数は弱酸及び弱塩基に固有な定数となり、電離定数の大小は酸や塩基の強弱の指標になる。以下の説明では、弱酸を例にとる。

いま、弱酸HAが、ある濃度 C [mol dm⁻³]において電離度 [degree of dissociation] で平衡を保っているとす。ここで濃度の逆数を V [dm³ mol⁻¹] で表すことにすれば、それは弱酸 1 molあたりの溶液の体積であり、これを希釈度 [degree of dilution] という。平衡状態での各成分の濃度は、 $[HA] = (1 - \alpha) / V$, $[H^+] = [A^-] = \alpha / V$ である。質量作用の法則が成立しているならば、酸電離定数は次のように表され、それは一定値になるはずである。

$$K_a = \alpha^2 / ((1 - \alpha) V) \quad (7)$$

(7) 式の右辺の値を求めるには、希釈度ごとの電離度がわかればよい。さて、当時、電解質溶液の研究において電気伝導率 [electrolytic conductivity] を測定する方法 (電気伝導率測定法[conductometry], コンダクトメトリ) が盛んに用いられるようになっており、Ostwald

もこの方法を利用した (電気伝導率の詳細については、第3章を参照のこと)。

電解質溶液の電気伝導率は溶液の電気抵抗 [electrical resistance] の測定から得られ、抵抗率 [resistivity] の逆数として表される。電気伝導率の大きさには電離で生じたイオンの移動が関与し (イオンの数、価数、移動速度が影響する)、イオンの数が多いほど電気伝導率は大きくなる。そこで、この方法では電気伝導率に対するイオンの数の影響を考えなくてよいようにするために、ある濃度における電気伝導率をそのときの濃度で割り算することになっている。その値は、単位濃度あたりの電気伝導率であり、モル電気伝導率 [molar conductivity] とよばれる。さて、こうして求めたある濃度における弱酸の

(実験値)は、電離度が1よりも小さいために、その濃度で完全電離していると仮定したときの (理論値)に比べて小さくなっている。実験値の理論値に対する比

(実験値) / (理論値)は、電離度に相当すると考えられる。ここで、たとえ弱酸であっても無限希釈時 (希釈度無限大)には完全電離していると考えてよいか

ら、そのときのモル電気伝導率 κ_0 を理論値に選ぶことにする。しかし、弱酸の (実験値)は濃度増加とともに急激に減少するため、弱酸の κ を、(実験値)の濃度 0 への外挿値として得ることはできない。

Kohlrauschのイオン独立移動の法則 [Kohlrausch's law of the independent migration of ions]によれば、弱電解質の κ は、強電解質の κ_0 を組み合わせて表すことができる。例えば、 $\kappa(HA) = \kappa(HCl) + \kappa(NaA) - \kappa(NaCl)$ の関係により、 $\kappa(HA)$ を知ることができる。 $\kappa_0 = \kappa(HA) / \alpha$ とし、これを(7)式に代入して求めた K_a 値は、表1の酢酸の例に示すように、一定の値になった。弱酸の電離度は、希釈度の増大 (濃度の減少)とともに大きくなって1に近づく。それは、どの濃度においても弱酸は電離平衡の状態にあり、希釈度と電離度で表すことができる電離定数が一定の値であるからである。このように(7)式の関係が成立し、水溶液中における電解質の電離反応に対して質量作用の法則が適用できることを、Ostwaldの希釈律という。

Ostwaldはこのようにして種々の電解質に電離平衡が存在することを示し、弱酸や弱塩基の強弱を定量的に比較する方法を提供した。なお、上に述べた弱酸の電離平衡では溶媒である水の電離は考慮されていない。この時点では、水は、酸塩基反応において酸や塩基に対して中性物質として振舞う単なる媒体であった。水と酸あるいは塩基との間にどんな相互作用があり、その相互作用が酸塩基平衡にどう影響するかなどについての認識はほと

表1.1 酢酸水溶液に対する希釈律の適用例

希釈度 $V / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$	モル電気伝導率 $\Lambda / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$	電離度 $\alpha = \Lambda / \Lambda_0$	電離定数 $10^5 K_a / \text{mol dm}^{-3}$
8	4.34	0.01193	1.80
16	6.10	0.01673	1.79
32	8.65	0.02380	1.82
64	12.09	0.0333	1.79
128	16.99	0.0468	1.79
256	23.82	0.0656	1.80
512	32.20	0.0914	1.80
1024	46.00	0.1266	1.78
∞	364.0	1.0000	-

25 °Cにおける値。津田栄著『改訂新版 化学通論』, 1981年(朝倉書店)による。

んどなく、それは次の時代の課題であった。

ここで、弱酸や弱塩基のような弱電解質に対して適用することができた希釈律を、強電解質の電離平衡にそのままあてはめることはできないことを注意しておく(表2)。ここに示した濃度範囲では、強電解質は事実上完全電離していると考えてよい。したがって、酢酸などの弱電解質の場合と違って、水溶液中の実際のイオン濃度ははるかに高い。第3章で述べるように、モル電気伝導率は対イオン[counter ion]の影響などで完全電離系においても濃度の増大とともに減少するから、弱電解質に適用できた電離度の見積もり方を強電解質に用いると、大きな誤差が伴うことになる。これが、強電解質水溶液に希釈律を適用できない1つの理由である。もう1つの理由は、電離定数を表現するときの溶質濃度の扱いにある。平衡定数のなかに表れる溶質の濃度は、第0章にすでに述べたように、無限希釈時を基準状態とする溶質の

濃度でなければならない。実際の溶質濃度をそのまま用いると、無限希釈時を基準にした濃度からのずれが生じる。このずれも、水溶液中に存在するイオンの全濃度が高いほど大きくなる。溶質の活量を用いて、そのずれを補正する必要がある。

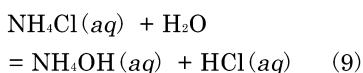
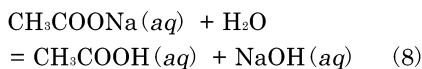
Arrheniusの酸塩基概念は、中和反応で生じたある種の塩(酢酸ナトリウム、塩化アンモニウムなど)が水溶液中で弱酸性や弱塩基性を示すことを、加水分解反応[hydrolysis]として説明することができた。すなわち、これらの塩は水と反応することによって、もとの酸と塩基を生成すると考えたのである。これは中和反応の逆反応である。事実上、完全に電離する強酸と強塩基の中和で生じた塩(塩化ナトリウムなど)は、加水分解して強酸や強塩基を生成するようなことはない。仮に生成したとしても、その強酸も強塩基も完全に電離し、両者の中和も完全に進むからである。しかし、酸または塩基のい

表1.2 塩化カリウム水溶液に対する希釈律の適用例

希釈度 $V / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$	モル電気伝導率 $\Lambda / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$	電離度 $\alpha = \Lambda / \Lambda_0$	電離定数 $K_a / \text{mol dm}^{-3}$
10	112.0	0.862	0.54
50	120.0	0.923	0.22
500	126.3	0.972	0.07
5000	128.8	0.991	0.02
∞	130.1	1.000	-

18 °Cにおける値。津田栄著『改訂新版 化学通論』, 1981年(朝倉書店)による。

ずれかが弱電解質であるときには、中和で生じた塩は、弱電解質の電離定数に対応して加水分解する。生成した酸と塩基のなかで、電離定数の大きい方の性質が溶液の性質として表れる。すなわち、加水分解の程度は、もとの酸と塩基がどれくらいの大きさの電離定数をもって、それらの電離がどこまで進行して平衡になるかに依存すると考えたのである。結論は、中和の進行が不完全だと言うのと同じである。加水分解反応を例示する。



Arrheniusの酸塩基理論でもう1つ触れるべきことは、酸塩基に関する定義から明らかなように、物質の酸塩基的性質を物質に固有な不変的性質としている点である。ある物質が酸性物質であるか、塩基性物質であるか、あるいは中性物質であるかは、物質によって決まる一義的な性質である。ただし、物質自体の性質が問題になるのではなく、その物質の水溶液中でのイオン化に関わる性質が問題になる。このことは、酸と塩基を明確化すると同時に、この理論の限界を示すことになった。最初に現れた包括的な酸塩基理論であるArrheniusの考えは多くの優れた点をもちながら、同時に欠点も大きかったのである。それを例示しておく。

塩化水素を水に溶解した塩酸は酸であるが、塩化水素自体は酸ではない。同様に、アンモニアは塩基ではないが、アンモニア水は塩基である。Arrheniusの理論では、アンモニア水は NH_4OH と書く。しかし、塩化水素とアンモニアは気相中で反応して塩化アンモニウムを生成する。同じ意味において、二酸化炭素や三酸化硫黄なども酸ではないが、固体の水酸化ナトリウムなどと反応する。また、酸と反応して塩基性を示す多数のアミン類やピリジン誘導体などの有機化合物があるが、これらは塩基ではない。こうした矛盾があった。

Arrheniusの理論では、水溶液中でイオンに電離して反応することが、酸塩基に不可欠の要素になっている。したがって、上に述べたように、当時すでに知られていた気相中や固相中の酸塩基反応をこの理論は説明できない。また、イオン化が起こる液体アンモニア中やイオン化が起こらないベンゼン中などをはじめとして、水以外の溶媒である非水溶媒 [nonaqueous solvent] 中の酸塩基反応なども知られていたが、これ

らもすべて酸塩基反応とはみなされないことになる。溶媒としての水の役割をはじめとして、酸塩基反応の本質をめぐる議論は、さらに続くことになった。

(2) Brønsted - Lowryの酸塩基理論 (プロトン移動説)

Arrheniusの酸塩基理論が発表されてからも展開され続けた酸塩基反応をめぐるさまざまな議論は、35年後の1923年、Brønsted とLowryによってそれぞれ独立して、新しい酸塩基理論へと集約されることになった。Brønsted - Lowryの酸塩基理論である。

この理論は、酸、塩基、並びに酸塩基反応を次のように定義する。

酸：プロトンを放出しうる物質、すなわち、プロトン供与体 [proton donor]。

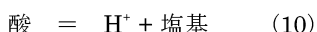
塩基：プロトンを受容しうる物質、すなわち、プロトン受容体 [proton acceptor]。

酸塩基反応：酸と塩基の間で起こるプロトン授受反応、すなわち、酸から塩基へのプロトン移動反応。

Brønsted - Lowryの酸塩基理論が有する最大の特徴は、上に示したとおり、ただひとつの化学種プロトンに注目し、その移動によってすべての酸塩基反応を統一的に説明しようとする点にある。この理論によって、酸塩基反応を水溶液中の水素イオンと水酸化物イオンの反応に限定するArrheniusの酸塩基理論は大きく乗り越えられた。Arrheniusの酸塩基理論が対象とした酸塩基反応は、水という特別な溶媒中での一例に過ぎないものになったのである。しかし、他の化学種と区別してプロトンに特別な役割を与えたという点に限って言えば、Arrhenius以来の考え方を継承しており、決してそこから抜け出しているわけではない。つまり、この新しい理論は、一方では、酸塩基反応を水溶液中への束縛から完全に解放しながら、他方では、水溶液中の水素イオンが他のイオンと比較したときに示す特異な性質にまだ縛られたままであった。物質が変化する場としての水溶液という存在はわれわれにとってあまりにも大きく、しかも水はその本性に基づき、物質中に特定の形式で存在する水素原子 (電気陰性度 [electronegativity] の大きい原子と結合していて、部分的正電荷の局在した水素原子) と強い相互作用をすることによってプロトンの性質を際立たせているということがその背景にあるであろう。したがって、Brønsted - Lowryの酸塩基理論は、Arrheniusの酸塩基理論がもっていた矛盾をすべて解決したわけではないこ

とを注意しておく。一例をあげれば、二酸化炭素はプロトン供与体ではないから、やはり酸とはみなされない。物質間にプロトン移動がなければ、酸塩基反応ではないのである。水素イオンの物質間移動が酸塩基反応の特殊な一例に過ぎないことを示す酸塩基理論は、Brønsted - Lowryの酸塩基理論が発表された年と同じ1923年に、Lewisによって提唱された。その前に、Brønsted - Lowryの酸塩基理論がもつ大きな進歩に触れておかなければならない。

さて、Brønsted - Lowryの酸塩基理論によれば、酸がプロトンを放出する反応は、次のように表すことができる。これは、逆にみれば、塩基がプロトンを受容する反応でもある。また、後でみるように、この式に現れるプロトンが単独に、遊離して存在することはない。塩基に受容されるか、塩基として働く物質がなければ酸はプロトンを放出しないかのいずれかである。



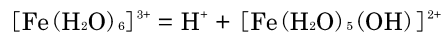
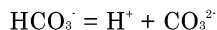
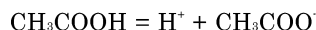
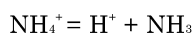
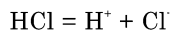
以下、この式が意味することを通して、Bronsted - Lowryの酸塩基理論の特徴を述べる。

酸と塩基の関係は、それまで考えられていたように、単に異なる物質間に存在する対立関係ではない。ある物質がプロトンを放出して酸として作用すれば、自らは塩基に変化する。同様に、ある物質が塩基としてプロトンを受容すれば、自らは酸に変化する。(10)式の関係にある酸塩基対を共役酸塩基対 [conjugate acid-base pair] という。共役酸塩基対の関係は、物質の酸性と塩基性がプロトンを媒介して本質的にどう関連しているかを見事に示すものである。(10)式は、Brønsted - Lowryの酸塩基理論における酸と塩基の定義であり、物質の性質としての酸塩基性を相対化する。すなわち、ある反応で酸として作用した物質は塩基になるが、その塩基がさらに別の反応で酸として作用する可能性を否定しない。もちろん、その塩基がプロトンとして放出しうる水素原子を有する場合のことである。同様に、ある反応で塩基として働く物質が酸になり、その酸が塩基性を示すことも認める。物質は、本質的に両性である [amphiprotic] と主張する。別に言えば、酸性、塩基性、中性といういずれの性質も、物質に固定された絶対的な性質ではない。これは、Arrhenius理論と決定的に異なる点である。これについては、また後で触れる。

Arrheniusの酸塩基理論では、酸も塩基も、水溶液中で電離してイオンになることによってその酸性や塩

基性を発揮するとしていた。つまり、酸や塩基は、それが分子性物質であるかイオン性物質であるかは別に、イオンに電離する非荷電体の電解質であった。Brønsted - Lowryの酸塩基理論には、反応する場の制限も、イオンに電離することや非荷電体であることなどの制限もなく、ただ(10)式の関係を満たすものが酸であり、塩基である。したがって、酸や塩基の種類と反応する場合は、Arrheniusの酸塩基理論が対象としたものよりも大きく拡大される。反応する場としては、水溶液中はもちろん、気相中、固相中、電離が起こる非水溶媒中、電離が起こらない非水溶媒中の酸塩基反応を考えることが可能になった。酸や塩基の種類について言えば、とくに塩基の場合は、(10)式で酸が中性分子であるときを考えればわかるように、すべての陰イオンが塩基として働きうることになった。Arrhenius理論で特別な位置を占めた水溶液中の水酸化物イオンは、塩基の一例に過ぎない位置に退く。Arrheniusの塩基NaOHは、塩基OH⁻の塩である。また、Arrheniusの酸は、実際には後で述べるように水溶液中で酸として作用する化学種が異なることもあるが、すべてBrønsted - Lowryの酸である。さらに、Brønsted - Lowryの酸には、塩基の場合と同様に、さまざまなイオン種も含まれる。

共役酸塩基対を例示する。上に述べた (10) の意味を、考えてみよう。



Arrheniusの酸塩基理論とBrønsted - Lowryの酸塩基理論は、物質の酸性の強さ(酸性度 [acidity])と塩基性の強さ(塩基性度 [basicity])をどのようにみているかを、図1.1に比較して示す。でも触れたが、Arrheniusの概念では、酸性度と塩基性度は、酸または塩基というそれぞれ異なる物質群の中で比較される。酸性、中性、塩基性の間には不連続で、断絶している。同じ物質の酸性と塩基性が同時に問題になること

は決していないし、酸と塩基である物質間で酸性度や塩基性度がそれぞれ比較されることもあり得ない。一方、Brønsted - Lowryの概念では、物質の酸性度と塩基性度は連続して逆方向に変化する。原理的には、すべての物質間で、物質の酸性度や塩基性度をそれぞれ比較することができる。原理的にはという理由は、最強の酸や最強の塩基は事実上反対の性質を示さないにしても、酸塩基反応において物質は本質的に両性だからである（プロトンとして放出しうる水素原子をもたない

物質は酸ではないから、それを酸から除くことは定義している）。物質の性質に、中性ということはない。ただし、物質は両性であるが、酸性度と塩基性度の尺度は別々に示された相対的な尺度であり、酸性度と塩基性度を直接比較することはできない。つまり、ここに示された尺度は、同じ物質の酸性度と塩基性度を比較したり、ある物質の酸性度と別の物質の塩基性度を比較したりするための尺度ではない。

図 1.1 (a) Arrhenius 理論 (水溶液中)

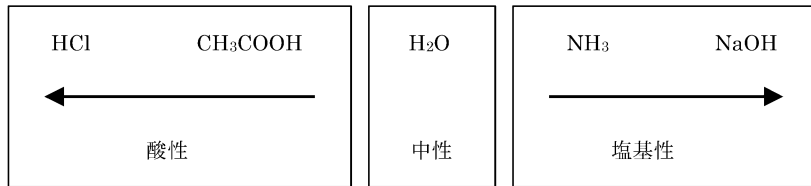


図 1.1 (b) Brønsted - Lowry 理論

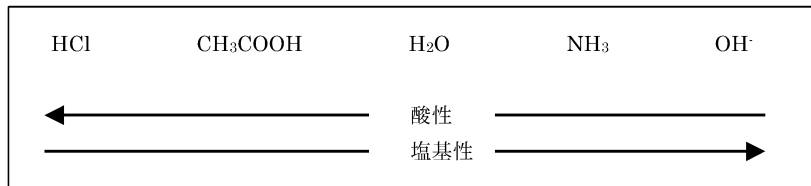
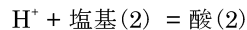


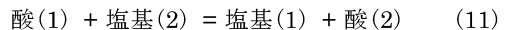
図 1.1 物質の酸性度と塩基性度の比較

一般に、ある物質の酸性度と別の物質の塩基性度を直接比較することはできない。酸性度と塩基性度を同時に示す 1 つの尺度というものはないが、共役酸塩基対については、それとは若干異なる有用な事情が存在する。(10) 式からわかるように、物質がおかれたある条件のもとで酸がプロトンを放出する性質が強ければ、その共役塩基はプロトンを受容する傾向が弱いことを意味するだろう。また、酸が弱ければ、その共役塩基は強い塩基性を示すだろう。ただし、酸はプロトン受容体がなければプロトンを放出しないし、逆に、塩基はプロトン供与体が存在しない限りプロトンを受容することはない。したがって、酸から塩基へのプロトン移動反応である酸塩基反応は、一般に、2 組の共役酸塩基対の間で起こる反応になる。一般的には、2 組の共役酸塩基対のなかで、より強い酸とより強い塩基の間でプロトンが移動する反応が進む。() 内の

数字で異なる共役酸塩基対を区別し、次のように(10) 式をあてはめると、



全体の酸塩基反応は(11) 式のように表される。

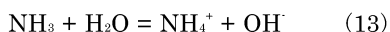


(11) 式が示すように、酸(1)と塩基(2)が反応して生成するのはそれぞれの共役塩基と共役酸である。それらは別々に存在してもよいし、化合物を形成してもよい。いずれにせよ、Brønsted - Lowryの酸塩基理論では、酸塩基反応の過程で水素イオンが電離反応で生成する必然性も、反応の結果として水が生成す

る必然性もないことに注意する。(11)式の反応が平衡になるとき、平衡状態は酸(1)の酸性度が酸(2)よりも強いほど、また、塩基(2)の塩基性が塩基(1)よりも強いほど右側に偏ることになる。

酸塩基反応は水素イオンの電離を前提としないプロトン移動反応であることを強調して、Brønstedは(11)式をプロトリス [protolysis]とよび、それに関する酸や塩基をプロトライト [protolyte]と命名した。プロトリスには、Arrhenius理論でいう中和反応だけでなく、それまで酸塩基反応と認められなかった反応も含まれることになる。その例を、次にみよう。

Brønsted - Lowryの酸塩基理論は、遊離のプロトンは単独には存在し得ないことが前提になっている。HClという酸が水に溶解する反応もプロトリスである。NH₃という塩基が水に溶解する反応も、プロトリスである。

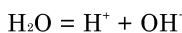


また、Arrheniusは酢酸ナトリウムや塩化アンモニウムの水溶液の性質を加水分解反応として考えたが、これらの反応もプロトリスに含まれる。

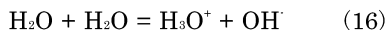


水は、これらの反応において、酸または塩基として作用し両性の性質を発揮していること、酸にも塩基にもイオン種のものがあることに、改めて注意する。

上の例でわかるように、水は両性溶媒 [amphiprotic solvent]として、酸としても塩基としても作用することができる。したがって、プロトリスとして(11)式に示した酸塩基反応は、4つの化学種がすべて異なるような2組の共役酸塩基対の間で起こる反応に限定されない。1組の共役酸塩基対の共役酸と、もう1組の共役酸塩基対の共役塩基が同一の物質であるときには、酸塩基反応は同一の物質間でも起こるのである。水の酸及び塩基としての反応は、それぞれ、



したがって、2つの式を合わせると、



(16)式は、水の自己プロトン電離反応[autoprotolysis]とよばれる。平衡定数は自己プロトン電離定数 [autoprotolysis constant] であるが、一般的には、水のイオン積 [ionic product of water] K_w とよぶことが多い。25℃, 1気圧でのおよその値は、

$$\begin{aligned} K_w &= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \\ &= 1.008 \times 10^{-14} [\text{mol}^2 \text{dm}^{-6}] \quad (17) \end{aligned}$$

である。この値から、純粋な水では、約5億個の水分子あたり1個の水分子が電離していることがわかる。なお、水のイオン積はすでに1917年、Lewisらによって見積もられているが (*J. Am. Chem. Soc.*, 39 (1917) 2245), 0℃ から60℃ にわたって適当な電池の起電力測定から精密な値が求められたのは1933年のことであった (H. S. Harned and W. J. Hamer, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 2194)。

平衡定数 K_w の分母に $[\text{H}_2\text{O}]^2$ が表れていないことを説明する。純粋な液体や固体は、1気圧のもとで、あらゆる温度において、その物質の標準状態に選ばれる。25℃, 1気圧で、純水のギブズ自由エネルギーはある一定の値になる(標準生成ギブズ自由エネルギーの値)。水のギブズ自由エネルギーの表現、 $G(\text{H}_2\text{O}) = G^\circ(\text{H}_2\text{O}) + R T \ln [\text{H}_2\text{O}]$ において、純水の $[\text{H}_2\text{O}] = 1$ と定義する。純粋な固体についても同様に、 $[\text{固体}] = 1$ とする。したがって、これらの項は平衡定数に表れないことに今後とも注意する必要がある。ただし、いま液体や固体と言った物質を平衡系の一成分である溶質として扱わなければならないときは、すでに述べたように、溶液の無限希釈時を基準状態にする溶質の濃度(つまり、活量である)が平衡定数の一項目として表れるのは当然のことである。なお、希薄水溶液を扱う限り、水のギブズ自由エネルギーは純水の値と変わらないものとして、 $[\text{H}_2\text{O}] = 1$ とみなすことが一般的である。逆にいえば、希薄溶液とは、溶媒が何であれ、 $[\text{溶媒}] = 1$ とみなせる程度までしか溶質が溶解していない溶液のことである。以上、注意する。

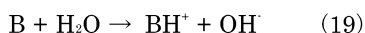
水の自己プロトン電離反応が逆向きに進む反応は、水溶液中における強酸と強塩基の中和反応である。強酸の化学式も強塩基の化学式も表れていない理由は、次にみる通りである。

希薄溶液を扱っていて、強酸が水溶液中で事実上完全電離するとき、強酸が放出したプロトンは強酸の種

類によらず、水溶液中に H_3O^+ イオンとして存在している。このイオンはプロトンが水和されて生じたイオンで、ヒドロニウムイオン [hydronium ion] とよばれる。水溶液中の水素イオンが、実際にはもっと複雑な構造をしていることは、「第4章 4-1 水の異特性」のところで述べる。強酸をHAで示せば、この反応を次のように書くことができる。水は、塩基である。



こうなると、強酸水溶液中でプロトン供与体として作用するものは最早個別のHAではなく、水和プロトン H_3O^+ である。このイオンは、水溶液中で最強の酸として作用する。強酸の強さが水溶液中で溶媒である水の共役酸の強さにそろえられる現象を、酸の水平化効果 [leveling effect] という。強塩基Bの強さもまた、水が酸として働く水溶液中では、水酸化物イオン（溶媒である水分子からプロトンが失われたものである）の強さに水平化される。溶媒である水分子の共役塩基 OH^- は、水溶液中で最強の塩基として作用する。



(16)式に示す水の自己プロトン電離反応は、水溶液が希薄溶液であれば、酸塩基を含めてどんな溶質が共存しているときでも化学平衡の状態を保っていることに注意しなければならない。(17)式に示された水のイオン積は、水溶液中で常に一定の値を保つ。逆にいえば、水のイオン積を一定に保つ形でしか、水溶液中の水素イオン（ヒドロニウムイオン）と水酸化物イオンは共存できない。(12)～(15)式、並びに(18)及び(19)式の反応では、水は、水自身よりも酸性または塩基性の強い物質と反応している。このとき、水に溶解された酸または塩基が、それぞれ酸電離定数または塩基電離定数に見合う平衡状態を保っていることは言うまでもない。しかし、このとき、水の自己プロトン電離平衡は、水自身の自己プロトン電離に基づかない水素イオン（酸によって生じた）や水酸化物イオン（塩基によって生じた）の影響を受ける。酸または塩基によって水素イオンまたは水酸化物イオンが増加したことに見合うように、(16)式の自己プロトン電離平衡は左側にずれていて、水の自己プロトン電離は抑制されている。そこには、いわゆる平衡移動に関するル・シャトリエの法則 [Le Chatelier's principle] が

働くのである。このように、ある反応系においてその一成分をなすイオンが他から供給されることによって平衡状態が移動することを、共通イオン効果 [common ion effect] という。共通イオンが塩として供給されているときには、塩効果 [salt effect] ともいう。

さて、上に述べた事情を理解したうえで、水溶液の酸性、中性及び塩基性について確認する。表現はArrhenius理論で述べたことと変わらないが、この関係は、水の自己プロトン電離平衡がどんな水溶液中においても常に成立していることに関連した結論である。水素イオンと水酸化物イオンの濃度は、いつでも定量的に知ることができる。表現されている内容は、Arrhenius理論とはまったく質的に異なるものである。

水溶液の酸性: $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$

水溶液の中性: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$

水溶液の塩基性: $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$

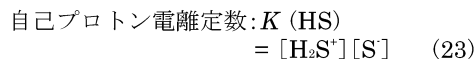
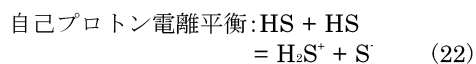
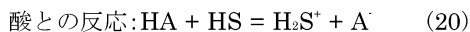
Brønsted-Lowryの酸塩基理論では、物質が絶対的な意味で中性であることはない。水溶液が中性であるというのは、ただ水の自己プロトン電離平衡の関係においてのみ意味をもつことである。水溶液の酸性と塩基性についても、同様である。

上記～では、溶媒としての水と酸塩基との反応、溶媒である水の自己プロトン電離反応、水溶液中で起こる強酸強塩基の水平化効果、水溶液中の平衡における共通イオン効果、並びに水溶液の性質としての酸性、塩基性及び中性を説明した。これらの根底にあるのは、溶媒である水が酸としても塩基としても作用しうる両性物質だということである。

両性を示す溶媒は、水だけではない。各種のアルコール類や、酸類、アンモニアやアミン類の一部等がある。これらの溶媒に共通するものは何か。強弱は別にして、これらの溶媒分子は、プロトンとして放出しうる水素原子をもっている。-OH, -NH, -COOH, -SO₃H, H-X (Xはハロゲン) などにある水素原子である。両性溶媒とよばれる溶媒は、必ず、Brønsted酸である。その意味でこれらの溶媒を、プロトン性溶媒 [protic solvent] とよぶ。プロトンとして放出しうる水素原子をもたず、事実上はBrønsted酸として機能し得ない溶媒を非プロトン性溶媒 [aprotic solvent] という。プロトン性溶媒も非プロトン性溶媒も、その塩基性に依じてプロトンを受容する

能力があることは言うまでもない。

さて、両性溶媒をHSで表すことにすれば、～に水に関して述べたことは、基本的にすべて両性溶媒中にもあてはめることができる。



H_2S^+ と S^- は、両性溶媒HSの希薄溶液中では、それぞれ最強の酸と塩基になる。両性溶媒の溶液が中性であると言えるのは、 $[\text{H}_2\text{S}^+] = [\text{S}^-]$ の場合である。酸性及び塩基性についても、溶媒の自己プロトン電離平衡と関連付けて考える。自己プロトン電離平衡が事実上存在しない非プロトン性溶媒の溶液には、酸の溶液、塩基の溶液、塩の溶液などがあるだけであり、溶液の酸性、中性及び塩基性という概念はない。もっとも、両性溶媒の溶液が酸性、中性、塩基性のいずれであっても、その溶液に酸であれ塩基であれ新たに加えられれば、どの溶液にも必ず何らかの酸塩基反応が起こる。溶液の酸性、中性、塩基性を言ってみても、それ自体は相対的な性質に過ぎない。Brønsted - Lowry

の酸塩基理論は、物質の酸塩基的性質を相対化する理論であることを改めて強調しておく。

酸塩基の強さは、その種類によって、また溶媒によって変化する。ある溶媒中の酸塩基の強さは、それぞれ、酸電離定数及び塩基電離定数に表れる。電離定数が酸塩基や溶媒の種類によって変化するとは、どういうことだろうか。

それを考える前に、溶媒を分類しておかなければならない。溶媒に関することは第4章で詳しく述べるので、ここでは酸塩基の強さとの関連を理解するための最小限にとどめる。先に触れたプロトン性溶媒と非プロトン性溶媒は、さらに次のように分類できる。図1.2に示すように、プロトン性溶媒は、溶媒自身の酸塩基性の強弱に応じてさらに3つに分類されている。酸性の強いプロトン供与性溶媒 [protogenic solvent]、塩基性の強い親プロトン性溶媒 [protophilic solvent]、酸性も塩基性もある程度の強さをもつ中性溶媒 [neutral solvent] である。非プロトン性溶媒も3つに分類されているが、極性 [polarity] の有無または大小によって、大きくは極性溶媒 [dipolar solvent] と不活性溶媒 [inert solvent] の2つに分かれる。極性溶媒に分類されるものは、大きな双極子モーメント [dipole moment] をもち、比較的高い誘電率 [dielectric constant] (厳密に言えば、溶媒の誘電率 [permittivity] の真空の誘電率に対する比、すなわち比誘電率

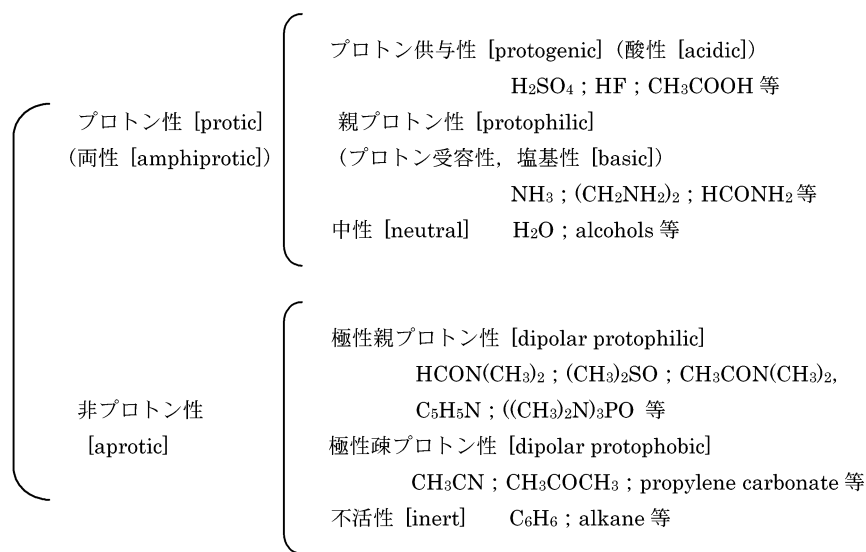
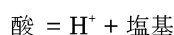


図 1.2 溶媒の分類 (I. M. Kolthoff : Anal. Chem., 46(1974)1992)

[relative permittivity]のことである)をもっている。極性溶媒は、プロトンへの親和性(塩基性)の強弱によって、塩基性の強い親プロトン性溶媒と、塩基性の弱い疎プロトン性溶媒 [protophobic solvent] の2つに分かれる。不活性溶媒とされるのは、無極性であるか、または非常に小さい極性しかもたない溶媒である。不活性溶媒は、酸性はもちろん塩基性もほとんど示さない低誘電率溶媒で、電解質の電離も事実上起こらない溶媒である。

それでは、酸の電離平衡について考える。溶媒を省略して、簡単に平衡を書くと、



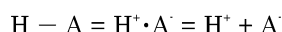
$$K_a = [\text{H}^+][\text{塩基}] / [\text{酸}]$$

酸の電離定数 K_a は、酸、プロトン及び共役塩基の安定性(ギブズ自由エネルギー)で決まる。これら3つの要素は、各化学種-溶媒間相互作用によって各化学種が受ける溶媒和の強さで変化するため、酸の電離定数は溶媒によって変化することになる。溶媒が酸を不安定化してプロトンの放出を促進するほど、また、溶媒和によってプロトンと共役塩基が安定化するほど、酸の電離は進む。

溶媒の影響を考える前に、電離していない酸自体の安定性が、初めから酸の種類によって異なることに注意しなければならない。すなわち、酸の安定性は、初めから酸内部に存在するプロトンと共役塩基の親和性(結合力)に依存していることに注意しなければならない。親和性が強ければ酸は安定な状態にありプロトンを放出しにくく、弱ければ不安定な状態にあってプロトンを放出しやすい。それでは、もともと違っているという酸の安定性に対して、溶媒はどう影響するか。溶媒が酸と相互作用をするとき、酸のどの部分に働きかけるかを分けて考えると、プロトンとして放出されることになる水素原子(部分的な正電荷が局在している)と共役塩基になる残りの部分がある。これらの部分に対する溶媒の作用の仕方は、結局、プロトンと共役塩基に対する溶媒和の仕方に類似するであろう。溶媒の作用が強ければ、酸は不安定化しプロトンを放出しやすくなる。したがって、酸の電離定数が酸の種類によって、また溶媒の種類によって変化する要因は、3つに絞られることになる。もともと酸中に存在するプロトン(になるべき水素原子)と共役塩基(になるべき残りの部分)の親和性、プロトンの溶媒和及び共

役塩基の溶媒和の3つである。

ただし、厳密に言うと、酸のイオン化 [ionization] と電離は、本来区別しなければならない。酸をHAとして、イオン化と電離を区別すれば、次のように書ける。最初の段階がイオン化、次が電離である。途中に生成したものを、イオン対 [ion-pair] という。他のイオン種と同様に溶媒を省略しているが、イオン対の回りには相互作用する溶媒分子があり、イオン対を分離しようとしている。さらに、場合によれば、イオン間にも溶媒分子が入り込む。酸は、元の状態よりもプロトンを放出しやすくなっていることに注意する。



この平衡が電離の方向にどこまで偏るかは、溶媒の誘電率(誘電率が高いと、電荷の分離、すなわち電離は起こりやすい)、イオン-溶媒間相互作用及びイオン-イオン間相互作用の強弱などに影響される。

次に、3つの要因について考えを進める。同じ溶媒中で異なる酸の電離定数を比較するときと、ある1つの酸の電離定数を異なる溶媒中で比較するときを区別して考える必要がある。

まず、同じ溶媒中では、酸の種類によってプロトンと共役塩基の親和性がもともと異なることが、酸の強弱を決める第一の要因になる。同じ溶媒中だから、プロトンと溶媒の相互作用は変わらない。電離定数を決めるのは、プロトンと共役塩基の親和性による相互作用と、共役塩基と溶媒の相互作用の差である。一般に、前者の方が後者よりも強いのである。したがって、酸内部でのプロトンと共役塩基の親和性が弱い酸は、多くの溶媒中で強酸として電離しやすい。その典型例に、過塩素酸 HClO_4 がある。過塩素酸イオンは大きなサイズをもった電荷が最小の陰イオンであり、プロトンとの親和性が弱いのである。水溶液中で完全電離するほか、アルコールや他の有機溶媒中でもかなり強い酸として電離することができる。

次に、溶媒が変化して、プロトンの溶媒和と共役塩基の溶媒和が変化することの影響はどうだろうか。プロトンと共役塩基の親和性が強いためにある溶媒 S_1 中では弱酸であった酸も、溶媒の塩基性をもっと強い溶媒 S_2 中では、プロトンの溶媒和が進み、それだけ電離しやすくなる。少なくとも、イオン化が進む。ただし、新しい溶媒 S_2 の酸性がもとの溶媒 S_1 の酸性より小さければ、共役塩基は S_1 中よりも不安定になるから、電離は抑制されることになる。したがって、溶媒の種類に

よる弱酸の電離定数の変化には、一般的には常に、プロトンの溶媒和と共役塩基の溶媒和の両方が影響していることを考慮しなければならない。水溶液中の電離と非プロトン性極性親プロトン性溶媒中の電離を比較する場合などが、これに相当する。もちろん、溶媒 S_2 の塩基性が極めて強くなった効果が、その酸性が減少した効果を上まわれれば、弱酸のイオン化または電離は促進されることになる。塩基性が極めて強いプロトン性親プロトン性溶媒中では、一般的に言って、どんな弱酸でも少なくともイオン化まで進むであろう(これらの溶媒には誘電率が小さいものがあり、そのときには電離は起こりにくい)。

同様に、弱酸の電離は、共役塩基が強く溶媒和される酸性の強い溶媒中においても促進されると考えられるが、このときにも、同時にプロトンの溶媒和に対する溶媒の塩基性の影響を考慮しなければならない。この間の事情は、すぐ上に述べたことと同じである。プロトン性プロトン供与性溶媒のように溶媒自身が酸であるとき、弱酸の共役塩基は強い溶媒和を受け、少なくとも弱酸のイオン化は進むだろう。ただし、溶媒の酸性が弱酸よりも強ければ、弱酸が塩基として溶媒からプロトンを受容することもある。弱酸のイオン化や電離が促進されるケースと、弱酸が塩基として溶媒からプロトンを受容するケースの間には、弱酸と溶媒双方の酸塩基性や溶媒の誘電率が影響して、複雑なイオン化状態があると考えられる。

一方、塩基の電離は、一般的には共役酸の電離の逆であると考えればよいが、注意が必要である。塩基の電離は、両性溶媒中、すなわちプロトン性溶媒中でしか起こらないということである。まず、塩基は、どんな両性溶媒中でも、プロトンに対する親和性が強いものほど強塩基として振舞う。そのとき、共役酸の酸性が弱いことは上に述べたとおりである。しかし、弱塩基であっても、溶媒HSの酸性が強くなれば、塩基Bの BH^+ と S^- への電離、少なくとも $BH^+ \cdot S^-$ へのイオン化は促進される。プロトン性プロトン供与性溶媒中で、塩基Bが中性分子のまま存在することはあり得ないだろう。ただし、塩基Bの溶媒HS中の電離平衡は、 $B + HS = BH^+ + S^-$ であるから、 BH^+ と S^- の溶媒和の強さも電離に影響する。一般的には常に、プロトン性溶媒の酸塩基性の強さと誘電率の大きさを考慮しなければならない。酸の場合と、同様である。なお、非プロトン性溶媒に溶解した塩基Bは、プロトン化されない。そこに酸が共存して初めて、酸からプロトンを受容できる。そういう意味では、塩基は、非

プロトン性溶媒中でその本来の塩基性を発揮しやすいとも言える。

関連して、酸と塩基の強弱をできるだけ幅広く区別できる溶媒(酸塩基の示差溶媒という)とは、どのようなものであろうか。

- ・プロトン性溶媒は、強酸や強塩基と反応してこれを水平化する。水平化が起これば、強酸や強塩基の強さを区別できない。プロトン性溶媒は、一般に、酸塩基の示差溶媒に適さない。ただし、プロトン性溶媒でも、塩基性が弱ければ(典型的には酸性溶媒である)、強酸の強弱を示差することができることもある。プロトン性溶媒でも酸性が弱ければ(典型的には塩基性溶媒である)、強塩基の強弱を示差することができることもある。
- ・非プロトン性溶媒は酸塩基を水平化しないから、一般に、酸塩基の示差溶媒になる。塩基性が弱い疎プロトン性溶媒は、とくに酸の示差溶媒として適している。塩基性の強い親プロトン性溶媒はプロトンに強く溶媒和し酸の電離を促進するから、酸の強弱の差を小さくする。

溶媒の酸性及び塩基性については、さらに第4章で後述する機会がある。

以上、Brønsted - Lowryの酸塩基理論の特徴を概観した。酸塩基の理論と実際を大きく発展させた核心は、何よりもその酸塩基の定義(10)式にあるとおり、物質の酸塩基的性質を、プロトンを媒介にして相互に関連するものとして理解したことにあった。両性溶媒の自己プロトン電離、両性溶媒中の水平化効果、共通イオン効果、酸塩基反応に対する溶媒効果などについても、プロトリスによる統一的視点に立って定量的に理解することが可能になり、深められた。

Brønsted - Lowryの酸塩基理論の限界あるいは問題点については、すでにこの小節の初めに指摘したところである。まず、この理論は、プロトンとプロトリスに無縁なものを酸塩基の範疇から排除した。二酸化炭素、三酸化硫黄、ハロゲン化ホウ素などは、酸塩基反応の対象にならなかった。この限界については、Lewisの酸塩基理論の発展を待たなければならなかった。初めに指摘した通りである。しかし、もう1つの問題点として指摘したことに關しては、注釈が必要だと思う。すなわち、この理論は酸塩基反応を水溶液系から解放しながら、まだプロトンの特異性には縛られたままである、という点についてである。

Arrheniusの酸塩基理論は、水溶液中で電離した水

素イオンに注目し、その対極にある物質として水酸化物イオンに注目した。Brønsted - Lowryの酸塩基理論は、いかなる媒体中においてであろうと、物質間のプロトン移動（プロトリス）に注目した。彼らが、彼らだけでなく同時代の化学者が等しく、プロトンに注目したことに必然性があるということを書き記さなければならない。水素原子は、電子1個を有する最小の原子である。他の原子と共有結合をし、またイオン（プロトン）になる。最小の陽イオンであるプロトンは極めて大きなエネルギーを有し反応性に富むから、気相中の特別な条件を除けば単独に、他の物質から孤立して存在することはできない。必ず、大きなエネルギーをもって、他の物質と相互作用する。水素イオンの特異性は、水溶液中だけでなくさまざまな媒体中においても、他のイオンと比較して常に際立つものであった。

確かに結果はそうなのであるが、われわれはさらに、物質中に存在する水素原子のあり方に目を向けなければならない。何百万種、何千万種と言われる物質中で、金属イオンを除けば、正電荷が明確に強く局在する場所は、小さな水素原子上にしかないということである。水素原子の電気陰性度は小さいから、電気陰性度の大きい酸素原子、窒素原子、一部のハロゲン原子と共有結合したときに、小さな水素原子上に正電荷が局在する。酸中の水素原子、水を含めてプロトン性溶媒中で酸性を発揮する水素原子は、すべてこの正電荷が局在した水素原子である。正電荷密度が高く電子不足の状態にあり、負電荷（孤立電子対）を有するものと強い相互作用ができる状態になっている。非プロトン性溶媒分子中には、このような水素原子はない。一方、水素原子と共有結合した酸素原子や窒素原子上には負電荷が局在する。プロトン性溶媒の塩基性（プロトン受容性）は、この局在した負電荷に由来する。プロトン性溶媒中で起こる自己プロトン電離平衡や水素結合の原因も、正電荷の局在する水素原子と負電荷が局在する酸素原子や窒素原子の存在にある（あらゆる物質間、物質内の水素結合にもあてはまる）。また、酸素原子や窒素原子は水素原子と直接結合していないときでも、分子中の電気陰性度の小さい原子から電子を引き寄せるから、負電荷の局在が生じている。非プロトン性溶媒の塩基性は、これに基づくものである。なお、正電荷の局在できる状態に水素原子が結合していなければ、正電荷はある原子上に明確な形で局在せず、炭素原子やそれと結合した水素原子など電気陰性度の小さいいくつかの原子上に分散する。さらに、こうした

酸素原子、窒素原子、ハロゲン原子などには、孤立電子対がある。塩基がプロトンを受容できるのは、局在した負電荷や孤立電子対があるからである。

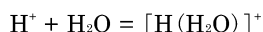
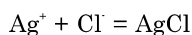
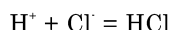
水素原子は、他の原子に決して置き換えることができない独自の位置を物質中に占めている。この位置は、水素原子だけがもつ特異な位置である。酸塩基反応という極めてありふれた物質運動のなかで、物質は絶えず相互に影響を及ぼし合いながら変化している。この物質の運動と変化において、水素原子が物質中に占める特異な位置が注目され、解明された意義は計り知れないほどに大きい。なるほど、この物質の運動の本質は電子の運動に帰着することが理解された。Lewisが酸塩基理論の更なる拡張のなかで明確にしたように、プロトリスを含めて酸塩基反応の本質は物質間の電子対授受である。プロトンの関与がないためにそれまで酸塩基反応として認められなかった多くの反応が、酸塩基反応として理解されるようになった。そのように、単に、酸塩基反応の範囲が拡大しただけではない。物質及び物質の運動の多様性に共通するのは物質中に存在する電子の運動であるという、自然に存在する物質の本質に関わる理解が深められたのである。物質間に電子対の授受がある反応は、すべて酸塩基反応である。酸塩基反応は、こうして自らの枠組みをほとんど完全に近い形にまで取り払うことになった。しかし、プロトンが関与するプロトリスの本質は電子対の授受であるという到達点にわれわれが達したことと、相互に作用しながら変化する物質のなかに水素原子という特異な存在があることに、いまなお、われわれが注目することとは、2つの別のことであるだろう。後者は前者に吸収され、消滅するのではないからである。われわれは、プロトンの特異性に注目することによってはじめて、物質の多様性と自然の豊かさを記述することができる。そして、同時に、その多様性と豊かさの根底には電子対の授受があることを知ることによってはじめて、自然の単純性、普遍性を認識することができる。普遍性のない個別性もないし、個別性のない普遍性もないことを知らなければならない。個別なものとは必ず普遍的なものを体現しており、普遍的なものは必ず個別なものとして存在している。Lewisの酸塩基理論が発展した後になお、Brønsted - Lowryの酸塩基理論が語られなければならない必然性はそこにある。いま到達している地平に立ってプロトンの特異性に注目する必然性は、失われていない。

(3) Lewisの酸塩基理論(電子対移動説)

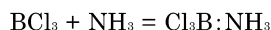
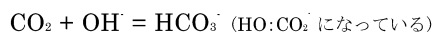
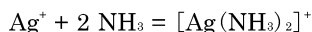
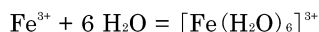
Lewisが酸塩基理論を発表したのは、Brønsted - Lowryの酸塩基理論が発表されたのと同じ1923年である。Lewisの考えは、塩基性の本質を水酸化物イオンだけに限定しない点ではBrønsted - Lowryの酸塩基理論と一致していた。しかし、Lewisは同時に、酸性の本質をプロトンに限定することにも反対した。プロトン性物質 - 塩基間の反応と、非プロトン性物質 - 塩基間の反応とに共通性があることを主張し、反応の機構に立ち入ってそこで起こっていることの本質をみようとしたのである。例えば、次のような反応で、それをみてみよう。



(2 AgOH = Ag₂O + H₂O に変化することは、いま問わない)



(これは、H₃O⁺のことである)



Lewisは、これらの反応で生成するのは酸と塩基の化合物であり、酸と塩基の間には電子対を介して新たな化学結合が生じると考えた。酸塩基反応の本質的な意味は、塩基から酸に対して電子対が供与されることであると考えたのである。

Lewisの酸塩基理論では、酸、塩基及び酸塩基反応の定義は次のようになる。

酸：電子対受容体 [electron pair acceptor]

塩基：電子対供与体 [electron pair donor]

酸塩基反応：酸と塩基との間で起こる電子対授受反応、すなわち、塩基から酸への電子対移動反応

Lewisの塩基は、實際上、Brønsted - Lowryの塩基に一致する。しかし、酸の概念は大きく拡大される。プロトンや金属イオンを含めてすべての陽イオンは酸である。Arrhenius理論とBrønsted - Lowryの酸塩基理論が排除

しつづけた二酸化炭素、三酸化硫黄、三塩化ホウ素なども新たに酸に分類される。酸塩基理論はついに、プロトンの束縛を断ち切った。

ただし、上の反応例から、プロトンが酸であり、Brønsted - Lowryの酸HAは最早酸ではないと単純に考えてはいけない。例えば、A⁻ + HA = [A⁻:HA] (普通、単にHA₂⁻と書く)の反応は、極性疎プロトン性溶媒中で起こりうる反応であり、このときHAは酸である。Brønsted - Lowryの酸塩基理論で、ある酸の共役塩基が、さらに酸として別の塩基と作用するのと同じことである。何を酸塩基とし、酸塩基反応とみるかの指標になるのは、電子対だけである。また、上の例でもそうであるが、酸と塩基の間で電子対の授受があるとき、新たにその間に生じる化学結合はいわゆる配位結合であると単純に考えてもいけない。共有結合であれ(配位結合も共有結合の一種である)、イオン結合であれ、金属結合であれ、また分子間力であれ、同じ物質中の原子間や異なる物質の原子間に生じる化学結合をそのように命名するのは、電子を介する原子間の相互作用の仕方に対するわれわれの認識の表明である。それぞれの化学結合が互いに他と明確に区別される異質な結合であることを、われわれは知っている。同時に、われわれは、原子と原子を結びつける電子の介在の仕方が特定の仕方だけに限定されることによって各結合間は断絶しているのではなく、電子の介在の仕方は連続して変化しうることを知っている。

Lewisの酸塩基反応は、プロトリスとして定義されるBrønsted - Lowryの酸塩基反応のすべてを含むとともに、錯形成反応 [complex formation] などにも拡張される。酸塩基反応の化学は、配位化学の領域を含むことになった。この錯形成反応もまた、今日では、極めて広い意味で理解されている。酸塩基間の電子対授受を電子対共有による典型的な配位結合の形成に限定せず、例えばイオンの溶媒和現象のように、一般的にはもっと弱い相互作用に対しても、イオン - 溶媒間相互作用をLewis酸 - Lewis塩基相互作用として理解するのである。溶媒のLewis酸及びLewis塩基としての性質については、第4章で述べることになる。

Lewisの酸塩基理論は、また、有機化合物の反応性にみられる置換基効果などを説明するときにも有用であった。電子吸引性の強い置換基は有機化合物の内部に電子移動を引き起こし、酸性度を強める。酸性度の強くなった部位は親電子的[electrophilic]であり、塩基である求核試薬 [nucleophile] の攻撃を受ける。逆に、電子供与性の強い置換基は有機化合物の塩基性を高め、求核的

[nucleophilic] になった部位は酸である親電子試薬 [electrophile] と反応しやすくなっている。(化学反応の考察を物質の親電子性, 求核性に基づいて行う議論は, Ingoldによって始められた。C. K. Ingold: *J. Chem. Soc.*, (1933)1120; *Chem. Rev.*, 15(1934)225)。

本書は, 溶液中のイオンをどうみるか, イオンが関与する溶液内平衡の基礎的理解をどう深めるかに主眼をおいているから, Lewis酸塩基反応の広大な領域にこれ以上立ち入ることはできない。ただ, Lewis酸塩基の反応性に関する理論として, 「硬い酸塩基と軟らかい酸塩基」[hard and soft acids and bases] の理論 (HSAB理論) が重要であることを記すにとどめる。(R. G. Pearson: *J. Am. Chem. Soc.*, 85(1963)3533; *J. Chem. Ed.*, 45(1968)581)

ここで, Lewisの酸塩基理論が発表されたのが1923年であったことに触れておく。この年は, Brønsted-Lowryの酸塩基理論が登場し, プロトリス理論によってArrhenius理論が大きく乗り越えようとした年である。酸塩基理論に対する関心は, 1世紀以上にわたって酸性の根源とみなされてきた水素イオンに新しい玉座を準備したプロトン移動説に注がれていた。その魅力には極めて大きなものがあったから, Lewis理論はそれから15年もの間, 大きく注目され支持されることはなかった。また, 共有結合理論も生まれてまだ間のない頃であり, Lewisの考えはその立場からもかけ離れているとみられた。事態が変化するのは, 原子価結合理論や分子軌道理論が生まれ, 化学結合の本質に対する理解が発展する1930年代の終わりになってからである (G. N. Lewis: *J. Franklin Inst.*, 226(1938)293)。

(4) Usanovichの酸塩基理論 (正負電荷移動説)

1939年, Usanovichは, 現代においてもっとも普遍的で包括的な酸塩基理論を提唱した。酸塩基の定義は, 次のとおりである。

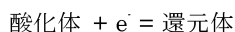
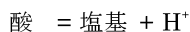
酸: 陽イオン (プロトンを含む) を分離することができる, または陰イオン (電子を含む) と結合することができる物質。つまり, 陽性化学種の供与体, または陰性化学種の受容体。

塩基: 陰イオン (電子を含む) を分離することができる, または陽イオン (プロトンを含む) と結合することができる物質。つまり, 陰性化学種の供与体, または陽性化学種の受容体。

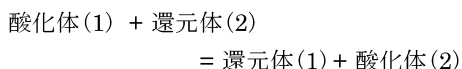
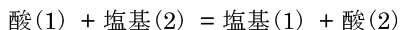
また, 物質の酸塩基性については, 「プロトンあるいは

陽イオンを受け取るとその物質はより酸性となり, 失うとその物質はより塩基性となる。また, 電子または陰イオンを受け取るとより塩基性となり, 失うとより酸性となる」と言うことができる。こうした一般化によれば, 物質の酸性とは塩基との反応で減少する物質の電気的に陽性な性質であり, 塩基性とは酸との反応で減少する物質の電気的に陰性な性質である。本章のはじめに述べたBerzeliusの電気化学的二元説の先駆性は, 明らかであろう。Usanovichは, 電子を1つの塩基とみなすことによって, 酸塩基反応のなかに電子授受反応である酸化還元過程をも包括した。酸塩基反応の地平は, ついに酸化還元反応の領域にまで拡張されたのである。

ここで, 酸塩基反応と酸化還元反応の関連について少し触れておく。まず, Brønsted自身が酸塩基反応と酸化還元反応に強い類似性を認めていたことを述べなければならぬ。プロトンも電子も物質のなかで特異な位置を占め, 溶液中に単独に, 他の物質から遊離したままで存在することはできない。プロトンと電子は, それぞれ, 酸塩基反応及び酸化還元反応において物質間を移動することによって本質的な役割を担う基本物質である。酸と塩基に対応する酸化体と還元体には, 次のように共通性がみられる。



ある物質の酸化体 [oxidant] は酸化剤 [oxidizing reagent] として作用して他の物質から電子を受け取ると, 自らはその物質の還元体 [reductant] に変わる。逆に, ある物質の還元体は還元剤 [reducing reagent] として機能して他の物質に電子を与えると, 自らはその物質の酸化体に変化する。ある物質の酸化体と還元体は, 共役酸塩基対の場合と同様に, 共役の関係にある。ある物質の酸化体の酸化力が強いほど, 共役な関係にある還元体の還元力は弱い。プロトンと電子の電荷がちょうど逆であることを考えれば, 酸と酸化体, 塩基と還元体に対応することになる。また, 酸塩基反応のときと同様に, ある酸化体が還元されて生じた還元体が別の反応で酸化剤として作用することがあり, 逆に, ある還元体が酸化されて生じた酸化体が別の反応で還元剤として作用することもある。酸化剤と還元剤にも, 両性的な性質が認められる。さらに, 酸塩基反応が2組の共役酸塩基対からなる平衡であるように, 酸化還元反応も2組の共役対で構成される平衡である。



酸化剤の強さが、酸化体(1) > 酸化体(2)であるほど、つまり、還元剤の強さが、還元体(2) > 還元体(1)であるほど、酸化還元反応の平衡は右側に偏る。ある物質の酸化体の酸化力及び還元体の還元力を示す指標は、第2章で述べるように、それらの酸化体と還元体で

構成される酸化還元共役対の電極電位である。Brønstedは、共役酸塩基対の酸及び塩基の強さを、酸塩基の電離定数によってではなく、電極電位の表現方法に対応する酸性度ポテンシャル及び塩基性度ポテンシャルによって表す提案までしている。Brønstedは、酸塩基反応と酸化還元反応の類似性を強く認識していたことがわかる。

Lewisも、酸塩基反応と酸化還元反応の形式的類似性に気づいていた。例えば、酸であるナトリウムイオンと

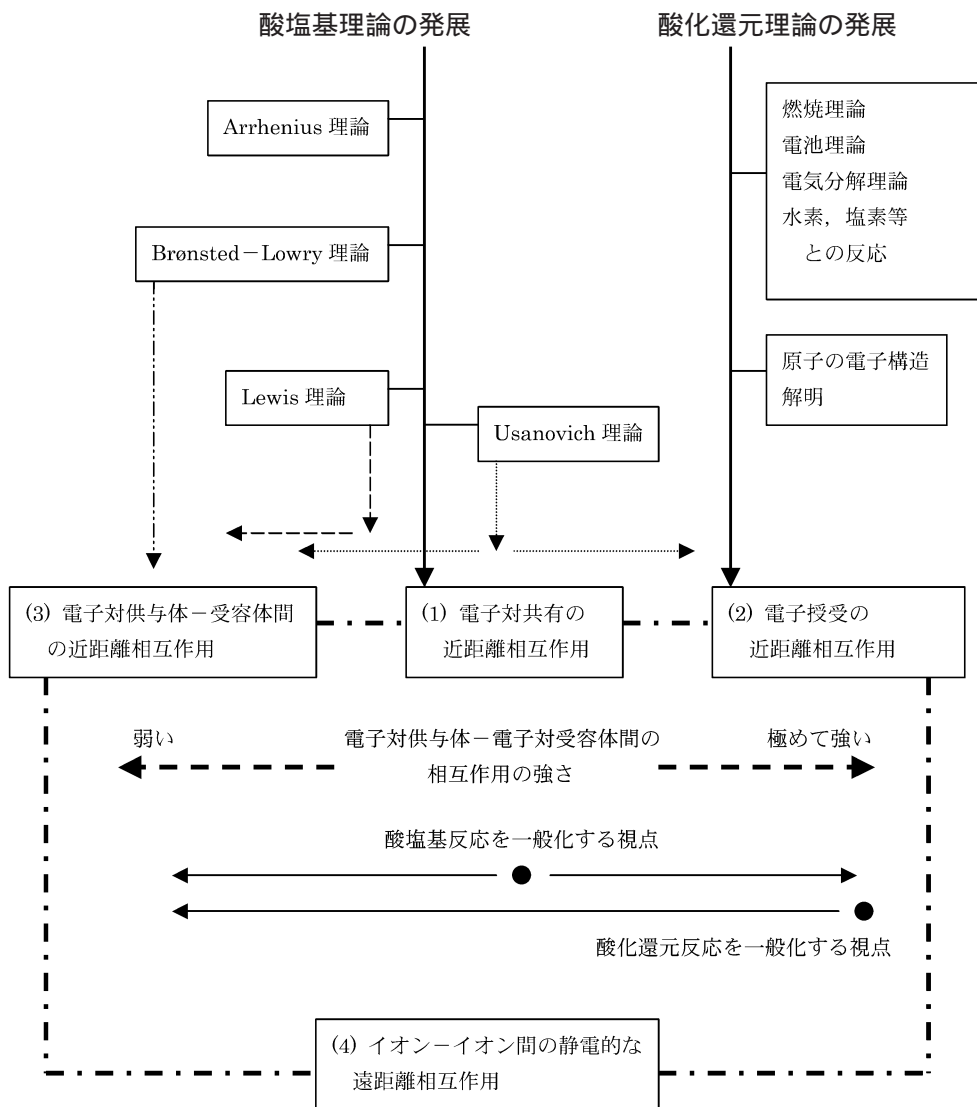
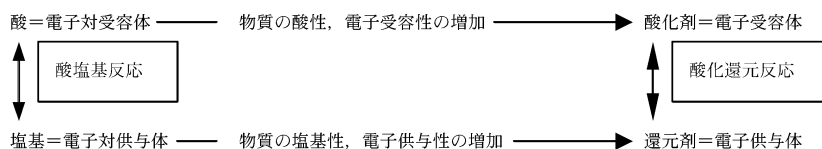


図 1.3 電子は、物質間の相互作用にどのように介在するか (溶液中の酸塩基及び酸化還元反応に注目した模式図。次頁の注釈参照)

● 図 1.3 の注釈：

- ① (1)～(3)は、物質間の近距離相互作用。(4)は、物質間の遠距離相互作用(固体中では強いが、溶液中では弱い)。
 ② (1)～(4)の物質間相互作用をつなぐ環は、電子の介在を示す。この環は連続していて、途中で断絶しない。(1)と(2)は非常に強い相互作用で、(3)はそれより弱い、一般にかなり強い相互作用である。(4)は、弱い相互作用。
 ③ (1) 酸塩基反応と(2)酸化還元反応の関係は、次のように理解できる。



物質間の反応が酸塩基反応であるか、酸化還元反応であるかは、一般的には、一方の電子受容性と他方の電子供与性の強さ及び両者の関係で決まる(反応例： $H^+ + H_2O = H_3O^+$ 及び $2H^+ + Zn = H_2 + Zn^{2+}$)。ただし、酸塩基反応と酸化還元反応の境界は連続し、断絶していない。区別は不明確である。反応例： $H_2O \rightarrow H-Cl \rightarrow H_2O = H_3O^+ + Cl^-(H_2O)$ で、水分子とHCl分子は矢印のように電子対供与と電子対受容の相互作用をし、HClは電離する。これは、一般に酸塩基反応として理解されている。実際、HとClの酸化数は不変である。水の溶媒和がHClの分極を促進し、電離に至らしめたのである。しかし、HCl分子の内部に限って言えば、還元剤であるH原子と酸化剤であるCl原子間で電子の授受が行われていて、酸化還元反応とみることもできる。酸化数の変化で酸化還元を考えると自体が、この不明確さを認めているのである。有機化合物の親電的あるいは求核的相互作用の前後には、同様のことがしばしば伴う。また、ラジカル同士の反応で電子対が生成する反応も、(1)と(2)の中間領域にある酸塩基または酸化還元反応の特殊な一例とみなすことができよう。

- ④ (3)に示したのは、溶液中を想定した電子対供与体-電子対受容体間の近距離相互作用である。溶質-溶媒間相互作用(イオンの溶媒和など)、溶媒-溶媒間相互作用、及び溶質-溶質間相互作用(錯形成やイオン対生成など)がある。プロトン移動に至らない、不完全なプロトリス過程を含む。(1)と(2)より弱い、(4)より遥かに強い。
 ⑤ (4)に示したイオン-イオン間の静電的な遠距離相互作用は、電解質溶液中には必ず存在し、とくにイオンの活量、したがってイオンのギブズ自由エネルギーに影響を及ぼす。イオンに注目するとき、同種異種ともに、共存するイオンの影響を常に考慮しなければならない。溶液中の(4)は、(1)と(2)はもとより、(3)に比べてもかなり弱い。
 ⑥ 酸塩基理論発展の歴史と酸化還元理論発展の歴史は、時代が重なり合いながら進行した。これもまた、興味深い。

塩基である塩化物イオンは、ナトリウムと塩素の酸化還元反応で生じる。このとき、ナトリウムから塩素へ電子の移動が起こっている。酸化還元反応におけるこうした電子移動と、酸塩基反応における電子対供与と受容の類似性を認めていた。しかし、酸塩基反応の本質を追求することによって、酸化還元反応が酸塩基反応の一領域であることを示した酸塩基理論は、Usanovichの酸塩基理論において他にない。Usanovichの理論によって、酸塩基反応は酸化還元反応を含めるところまで一般化された。

逆に、酸化還元反応を一般化すれば酸塩基反応も含まれるようになるという考えは、先にLewis理論によって有機化合物の反応性を説明する際に関連して紹介したIngoldが示している。Ingoldは、化学反応のある物質の

親電子性と他の物質の求核性に基づく電気的な相互作用として理解していた。求核性が極めて強い物質から親電子性が極めて強い物質へは、電子の完全な移行が伴う。これが、酸化還元反応である。そこまで反応が進まなければ、電子対を共有する酸塩基反応になるが、これは本来、普遍的な酸化還元反応に含まれるべきものだと考えたのである。Ingoldの分類した求核性の化学種には塩基とともに還元剤が含まれており、親電子性の化学種には酸とともに酸化剤が含まれていた。

物質の酸塩基的性質を、いかに理解するか。酸塩基理論の発展をたどりながら、議論は、酸塩基反応と酸化還元反応の関連性にまで及びことになった。酸塩基反応、酸化還元反応、両者の関連性をみるとき重要なことは、物質間の相互作用には必ず電子が関与していることをよ

く理解することである。物質の運動と変化は、物質中に存在し、物質間に介在することになる電子の運動に尽きる。電子の介在の仕方に注目しなければならない。最後に、図1.3に、電子が物質間の相互作用に介在する仕方を示す。

繰り返しになるが、物質と物質の相互作用をみると、われわれは、電子がそこにどのように介在しているかに常に注目する。酸塩基反応と酸化還元反応の間で、電子の介在の仕方は連続していると述べた。それは、化学結合において電子が原子間に介在する仕方の両極に、例えば共有結合とイオン結合があるのと同じことである。その中間にどんな化学結合も存在しないのではない。物質の運動が電子の運動に尽きることに、われわれは自然の単純性をみることが出来る。しかし、電子は自らの性質によって運動しているに過ぎないかもしれないが、それがもたらす物質の多様性、自然の豊かさは、3世紀にもわたる人間の営為をもってしてもなお汲み尽くされていない。物質の多様性には、文字どおり底はない。汲み尽くされない豊かさが自然にあることを、知らなければならぬ。

1 - 2 水溶液中の酸塩基平衡をどう理解するか

ここでは、前節で学んだ酸塩基理論を踏まえて、水溶液中の酸塩基平衡を考察する。Brønsted - Lowryの酸塩基理論に立脚して水溶液中のプロトンに注目しながら、化学平衡の基本的な考え方を学ぶことに重点をおくことにしよう。まず、電離平衡に対する一般的な考察からはじめる。

(1) 電解質の電離平衡に、溶媒の酸塩基的性質、誘電率などはどう影響するか

酸塩基の電離平衡を扱うまえに、一般の電解質MXを例にして溶媒の酸塩基的性質や誘電率などが電離に及ぼす影響をみておく。この電解質は、電離して1価の陽イオンと陰イオンを生じる1 - 1型電解質 [1-1 electrolyte] とする。また、簡単のために、仮にこの電解質は2種の原子MとXで構成され、電気陰性度はM < Xとしておく。したがって、MXはもともと、 $M^+ \cdot X^-$ のように分極していることに注意する。M Hとしたのは、本小節(1)の一般的考察では、溶媒が水であるときに考慮しなければならない水の自己プロトン電離平衡の影響を考察の対象外とするためである。水の自己プロトン電離を含む酸塩基平衡は、次の小節(2)以降で行う。その一点を除けば、いまから行う考察は、M =

Hである場合にも適用できる。

なお、電解質の溶解過程 [dissolution process] (この過程は、結晶の昇華 [sublimation]、気相中でのイオン対の解離 [dissociation] 及び気相中から溶媒中へのイオンの溶媒和の過程を含むことになる) に関する熱力学的考察は、第4章で行う。電解質の電離定数の理論式についても、そこで扱う。

溶液中におけるイオン化過程と電離過程はどのように区別されるか

ある溶媒S中で、電解質MXは、次のように、イオン対 $M^+ \cdot X^-$ の生成を経て電離する。電解質、イオン対及びイオンに溶媒和する溶媒分子は、省略している。



$$K_i = [M^+ \cdot X^-] / [MX] \quad (25)$$

$$K_d = [M^+][X^-] / [M^+ \cdot X^-] \quad (26)$$

K_i と K_d は、それぞれMXのイオン化定数 [ionization constant]、イオン対 $M^+ \cdot X^-$ の電離定数 [dissociation constant of ion-pair] である。 K_i は、単位をもたない。溶質濃度を mol dm⁻³ であらわすと、 K_d の単位は mol dm⁻³ になる。いわゆる電解質の電離定数 [dissociation constant of electrolyte] K_D は、次式に示すように、MXのイオン化過程とイオン対 $M^+ \cdot X^-$ の電離過程を含む全過程の電離定数、すなわち全電離定数 [overall dissociation constant of electrolyte] である。溶質濃度を mol dm⁻³ であらわすと、 K_D の単位も mol dm⁻³ である。

$$\begin{aligned} K_D &= [M^+][X^-] / ([MX] + [M^+ \cdot X^-]) \\ &= K_i K_d / (1 + K_i) \end{aligned} \quad (27)$$

電解質MXの電離平衡ではなく、その構成イオン M^+ と X^- のイオン会合平衡 [ion association equilibrium] を議論するときに、 K_D の逆数を指標にすることがある。 K_D の逆数は、MXのイオン会合定数 (単位は、mol⁻¹ dm³) [ion association constant] K_A とよばれる。

$$K_A = 1 / K_D \quad (28)$$

(24) 式に示したイオン対の生成過程とその電離過程は、本来、明らかに区別されるべき過程である。しかし、各過程の平衡定数を別々に測定することは一般に困難であることが多い。平衡定数はさまざまな方法で測定可能であるけれども、その測定法がいつでも分極状態にある $M^+ \cdot X^-$ とイオン対 $M^+ \cdot X^-$ を区別できるとは限ら

ないからである。したがって、電離定数は、ふつう2つの過程を合わせた全平衡定数として測定されていることになる。この点については、以下のことに注意する。

- (a) 電解質がもともとイオン結晶であれば、溶媒の性質に関係なく、 $K_D = K_d$ である。
- (b) 溶媒の酸性及び塩基性の両方、または一方が相当程度以上に強く、またMXのももとの分極も大きい場合には、MXからイオン対生成への過程は事実上完結すると考えられる。この場合は、(27)式の分母中で $[MX] = 0$ とみなせるか、(27)式の分母中で $K_i = 1$ であるから、やはり $K_D = K_d$ である。ここでは、(a)の場合を含めて、主としてそういう条件下での電離平衡を考える。したがって、簡単のために電離定数を、 $K_D = [M^+][X^-] / [MX]$ と表現することがあるけれども、平衡定数中の項 $[MX]$ は、こういうケースでは実際にはイオン対の項 $[M^+ \cdot X^-]$ であることを忘れないようにしておく。において溶質 - 溶媒間相互作用がイオン化と電離をどのように促進するかを考え、においてイオン対の電離に誘電率がどう関係するかをみることにする。

- (c) しかし、溶媒の酸性と塩基性がともに弱い場合には、事情が異なる。溶質 - 溶媒間の相互作用によってもともと分極していた $M^+ \cdot X^-$ の分極の度合いは促進されるが、その程度は弱く、イオン対への変化は完全には起こらないからである。このときには、溶媒の誘電率の影響が問題になる。

高誘電率溶媒中では、生じたイオン対は、ほぼすべてが電離すると考えられる。したがって(27)式において $[M^+ \cdot X^-] \approx 0$ として、 $K_D = [M^+][X^-] / [MX] = K_i K_d$ である。 $[MX]$ と書いていても、溶液中で分極の進んだ $[M^+ \cdot X^-]$ であることに注意する。(27)式の分母中で、 $K_i = 1$ に相当する。

低誘電率溶媒中では、生じたイオン対は完全には電離しない。非電離種としては分極の進んだ $M^+ \cdot X^-$ とイオン対 $M^+ \cdot X^-$ が存在する。しかし、(27)式で $K_i = 1$ であるならば、 $K_D = K_i K_d$ であり、高誘電率中と同じ表現になる。こういうケースにおいても、 $K_D = [M^+][X^-] / [MX]$ と簡単に表現されることが多いが、MXの溶存種 [dissolved species] は分極種とイオン対の両方であることに注意する必要がある。

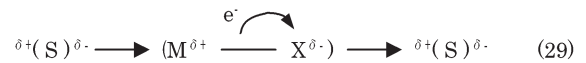
で述べる誘電率の影響は K_d に対するものであり、それを通して K_D に表れることに留意する。MXの K_D を異なる誘電率をもつ溶媒中で比較するときは、とくに注意する。溶媒の誘電率及び酸塩基

性の違いはともに K_d に表れ、溶媒の酸塩基性の違い、MXにもともと存在する分極の程度の違い、MXの分極されやすさ（電子分布のひずみややすさの指標である分極率 [polarizability]）の違いなどは K_i に表れるからである。

溶質 - 溶媒間の酸塩基的相互作用は、電解質のイオン化及び電離をどう促進するか

溶媒Sはプロトン性溶媒でも、非プロトン性溶媒でもかまわない。S分子の内部はMXと同様に分極している。溶媒であれ、電解質であれ、物質は、部分的正電荷 $+$ が局在する部位を通して酸性（電子対受容性、親電子性）を発揮し、部分的負電荷 $-$ が局在する部位を通して塩基性（電子対供与性、求核性または電子供与性）を発揮する。正または負の部分電荷が局在する程度が、物質の酸性または塩基性の強さを決める。このとき、負電荷の局在する原子は孤立電子対を有することが、物質が塩基性を発揮するときの本質的要素である。物質間の酸塩基的相互作用の過程は、ある物質から他物質へ電子が完全に移動してしまうような酸化還元過程とは当然異なるけれども、必ず、電子対共有に至るまでの電子移動が伴っている。それを伴わないような、単なる正負電荷間の静電的相互作用ではない。また、正電荷の局在は、Brønsted - Lowryの酸塩基理論というプロトン性の水素原子上にとくに強く生じていることも、何度も述べてきたとおりである。

さて、溶媒Sと電解質MXの相互作用を、電荷の局在を明記して、次のように書くとしよう。矢印は、その始点で電子対供与が行われ、その終点で電子対受容が行われるという相互作用を示す。矢印は、溶媒 - 溶質 - 溶媒という電子移動の方向を表すことになる。



溶質 - 溶媒間に起こるこの一連の電子対供与 - 受容の相互作用によって、MX間の共有結合電子対はもとの状態よりもさらにXの側に偏在するようになり、分極が進む。MX内部での電子分布の部分的正負の中心間距離も、大きくなる。溶媒から M^+ への電子対供与はMX間の結合電子対を X^- の方へ押しやる効果があることに加えて、 X^- からの溶媒の電子対受容もMX間の結合電子対を X^- の方へ引き寄せる効果があるからである。MXの分極は促進され、部分電荷間の距離は増大するから、溶質 - 溶媒間の相互作用はさらに強まることになる。この相互作用がある限度を超えれば、やがてMXは完全に電荷分離

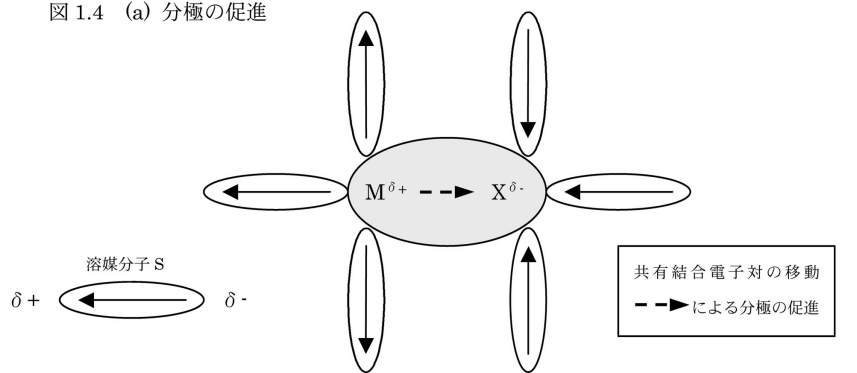
してイオン化し、イオン対 $M^+ \cdot X^-$ になる。イオン対には、陽イオンと陰イオンが直接接触するタイプの接触（型）イオン対 [contact ion-pair] と、イオン間に溶媒分子が介在するタイプの溶媒介入（型）イオン対 [solvent-separated ion-pair] などがある。これらのイオン対は、イオン - 溶媒間及びイオン - イオン間の相互作用の強さと溶媒の誘電率の大きさに依存して、遊離した自由な溶媒和イオンに電離する。なお、イオン対とよぶ限り、あるイオンとその対イオン [counter ion] はペアになって溶液中を運動するが、ペアが固定されているわけではない。微視的にみればイオン対のどちらのイオンも溶媒和と交換平衡の状態にあり、ある平均時間で入れ替わっている。イオンに溶媒和している溶媒分子も、その近傍にある溶媒和していない溶媒分子と絶えず入れ替わっている。巨視的にみたととき、各イオン対種の

濃度も溶媒和イオンの濃度も変わらず、電離平衡が成立しているということである。なお、電氣的に中性のイオン対は、電解質溶液の電気伝導性には寄与しない。

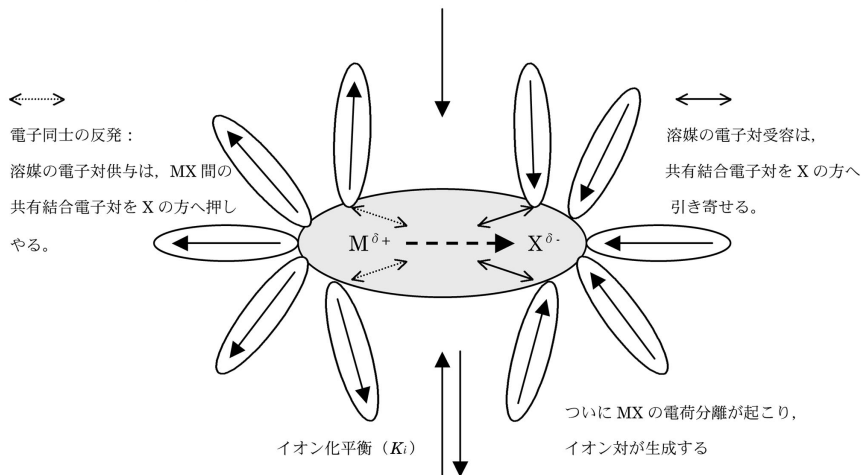
溶質 - 溶媒間相互作用により電解質が電離する過程を、図1.4に模式的に示す。溶媒分子中の矢印は、 δ^- から δ^+ に向かう溶媒分子の双極子モーメントを表す。

溶媒の誘電率は、電解質の電離平衡にどう影響するか物質の誘電率 [dielectric constant] とはどういうものか。ここでいう物質は、誘電率の名が示すとおり誘電体 [dielectric]（導電体 [electric conductor]ではなく、電氣的な絶縁体 [electric nonconductor]）であることに注意する。図1.5に示した平行板キャパシタ [parallel-plate capacitor] で考える。キャパシタの内部は真空であるか、または誘電率を測定する物質で満たされる。平行に置か

図 1.4 (a) 分極の促進



溶質 - 溶媒間の酸塩基的相互作用は、MX の分極を促進する。部分電荷間の距離は増大し、溶質 - 溶媒間相互作用はさらに強まる。



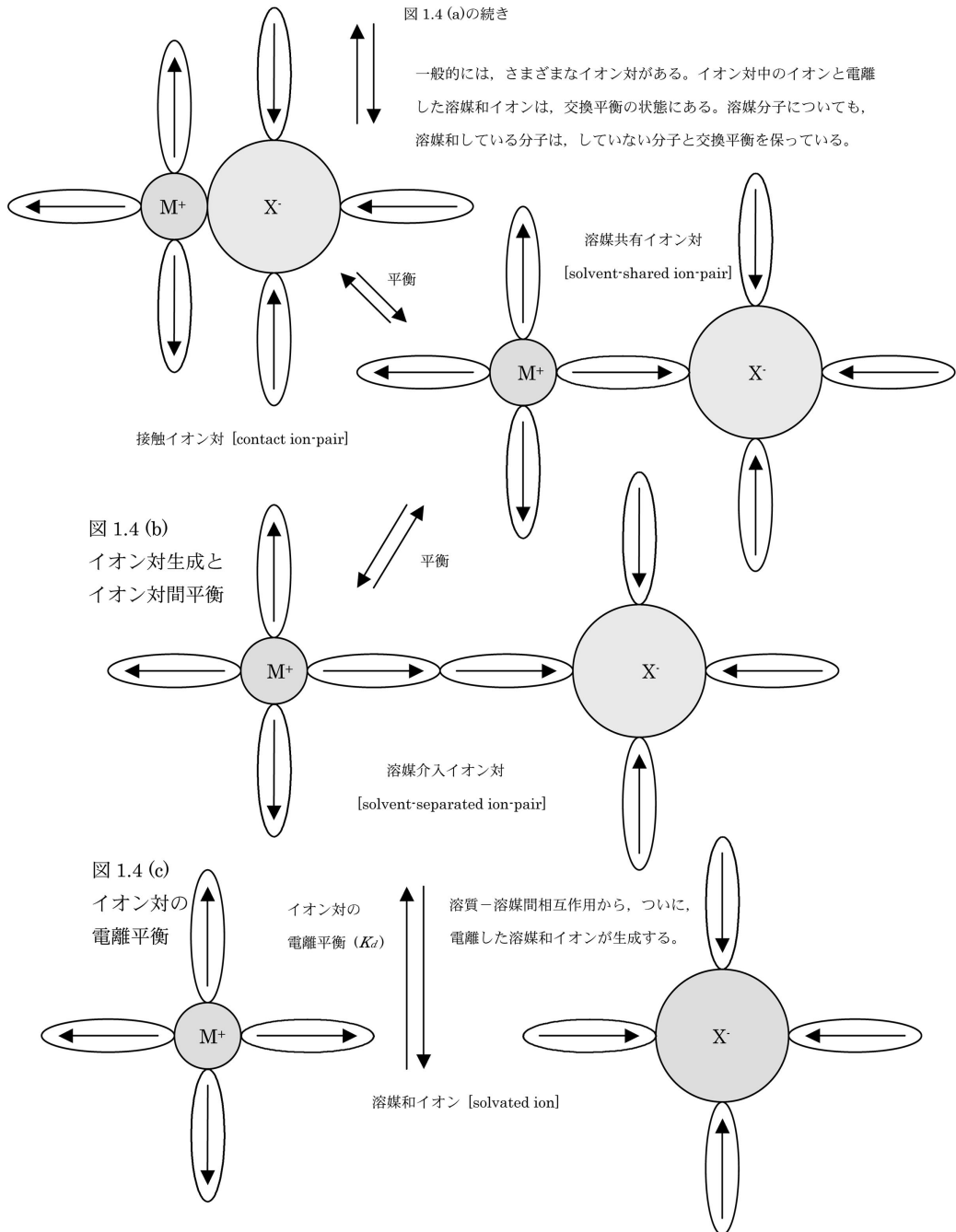


図 1.4 溶質 - 溶媒間の酸塩基的相互作用は、電解質のイオン化及び電離をどう促進するか

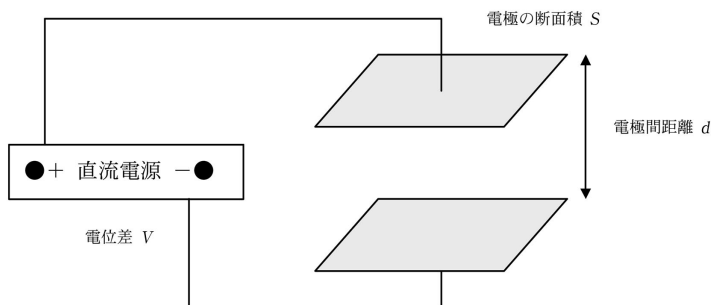


図1.5 平行板キャパシタの充電

れた電極の極板面積を S [m²]、電極間距離を d [m] とする。 d は、電極の縦横のサイズに比べて十分に小さいものとする。最初に両電極を短絡して、両電極の電位差を 0 にする。次に、任意の電位差 V [V] を一定の値に保っている直流電源に、キャパシタを接続する。

こうしてキャパシタの充電を行うと、直流電源の働きにより、一方の電極から他方の電極への電荷移動が生じる。電極に生じる電荷量は、大きさが等しくて符号が反対である。この電荷移動は、電極間に発生する電位差が電源の電位差 V に等しくなるまで続く。このとき移動した電荷量の絶対値を Q とする。 Q は、両電極に付加した電位差 V に比例する。しかし、また電極面積 S や電極間距離 d などにも依存して変化する。

ある平行板キャパシタの電気容量 [electric capacitance] (静電容量ともいう。キャパシタンス) C は、次のように定義される。

$$C = Q / V \quad (30)$$

キャパシタンス C は、ある電位差 V でキャパシタが電荷を貯蔵しうるキャパシティ [capacity] の大きさを示す指標である。キャパシタンスの単位は F (ファラッド [farad]) で表され、 $1 \text{ F} = 1 \text{ C V}^{-1}$ である。

さて、あるキャパシタの幾何学的な大きさ (電極板の縦横のサイズと面積、電極間距離) が同じであっても、電極間を満たす物質が何であるかによって、キャパシタンス C は変化する。そこで、ある思考的操作を行って、物質に依存する C の変化を考察することにする。考察の基準には、キャパシタ内部が真空であるときを選ぶことにする。考察の仕方は、次のようになる。まず一方の電極上に $+Q$ の電荷を置き、他方の電極上に $-Q$ の電荷を

置く。次に、一方の電極から他方の電極まで、キャパシタの内部に生じる電場の強さを積分して電極間の電位差を求める。このキャパシタのキャパシタンス C が物質の有無及び物質の種類で異なるとき、その原因は電極間に発生することになる電位差の違い、すなわち電場の強さの違いということになる。要するに、同一の電荷量 Q を貯蔵するのに必要な電位差は、キャパシタ内部の物質の有無及び物質の種類によって異なるということである。

いま、平行板キャパシタの内部は真空であるとする。各電極上には $+Q$ と $-Q$ の電荷があり、電極間に一様に存在する電場の強さを E_0 とすると、電極間の電位差 V_0 は、

$$\begin{aligned} V_0 &= E_0 d = \{(Q / S) / \epsilon_0\} \times d \\ &= Q d / (\epsilon_0 S) \quad (31) \end{aligned}$$

となることがわかっている。 d が電極の幾何学的サイズに比べてきわめて小さく、無限大とみなせる平行電極板上に $+Q$ と $-Q$ の電荷が存在していると仮定している。 (Q / S) は電極上の表面電荷密度であり、 ϵ_0 は真空の誘電率 [permittivity of vacuum] である。キャパシタンスを定義する (30) 式は、内部が真空のキャパシタについて、

$$C_0 = Q / V_0 = \epsilon_0 \times (S / d) \quad (32)$$

書くことができる。 V_0 は、(31) 式からわかるように E_0 に比例し、 E_0 は Q に比例する。つまり、 V_0 は Q に比例するから、この思考的操作において C_0 は個々の Q や V に依存するのではないことに注意する。(32) 式のとおり、 C_0 はキャパシタの幾何学的な大きさと真空の誘

電率で決まる量である。なお、真空の誘電率は、およそ次の値である。概略値を示したが、実際は、定義された正確な値（10桁）である。

$$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1} = 8.854 \text{ pF m}^{-1} \quad (33)$$

さて、次に、上と同じ平行板キャパシタに溶媒のような誘電体物質を満たして、真空のときと比較する。2つの電極上には、真空のときと同様に絶対値 Q の正負の電荷を置く。こうして、キャパシタに誘電体を満たしていると、キャパシタンス C はキャパシタ内が真空のときと比べて、 D 倍に増加することが知られている。この D は誘電体に固有の定数であり、誘電体のdielectric constantとよばれる（科学用語としての誘電率を意味するpermittivityとは異なる用語である。しかし、溶液を扱う化学分野では、伝統的に誘電率と訳されてきた。誘電体のdielectric constantとpermittivityがいかなる関係にあるかは、すぐにわかる）。(30)式から明らかのように、 Q が不変で C が D 倍になったことは、 V が $1/D$ 倍に減少していることを意味する。それを考えよう。

誘電体の分子は、電場の中に置かれていないときにはランダムな熱運動をしている。永久双極子 [permanent dipole moment] をもつ極性分子 [polar molecule] 間の相互作用は、それをもたない無極性分子 [nonpolar molecule] 間の相互作用よりも強い。したがって、極性分子からなる誘電体の方が内部は高い会合状態にあるが、個々の永久双極子の配向が固定されているわけではない。しかし、誘電体が外部電場の中に置かれると、ランダムな熱運動は抑制される。極性分子は、その永久双極子の向き（ $-$ から $+$ の方向）を電場の方向（ $+Q$ から $-Q$ の方向）にそろえて並ぶようになる。また、その分極率に応じて分極が促進される（分子の永久双極子モーメントは、分子が単独に孤立して存在し、他の物質と相互作用をしていないときの双極子モーメントである）。無極性の分子であっても、電場の中では、その分極率に応じて分極され（分子の内部に電子移動が起こる）、誘起双極子モーメント [induced dipole moment] をもつようになる。誘起された双極子モーメントの向きも、電場の向きにそろえるようになる。いずれにしても、主として外部電場の方向に並んだ電気双極子をもつようになった誘電体は、その電気双極子の由来を区別せずに、電場によって分極させられているという。電場の中で分極した誘電体をもつ電気双極子は、もとの外部電場とは逆向きの新たな電場を生み出し、もとの外部電場を弱めるように働く。両電極間に均質に分布する誘電体分子が電場の

中でこのように分極する正味の効果は、電極近傍の誘電体表面にある大きさの表面電荷が生じるということで説明できる。誘電体のこの表面電荷は、電極上にある $+Q$ と $-Q$ の電荷に基づく電場とは逆向きの電場をキャパシタ内部に生み出し、電極間の電場を弱める。

電極上に $+Q$ と $-Q$ の電荷があり、キャパシタの電極間は真空であるときの電場の強さを E_0 とすると、同じ条件で電極間に誘電体が存在するときの電場の強さ E は、

$$E = E_0 / D \quad (34)$$

になり、 E_0 よりも弱い。このとき電極間の電位差 V は、真空キャパシタの電極間電位差 V_0 より小さい。

$$V = E d = (E_0 / D) d = V_0 / D \quad (35)$$

いま行っている思考的操作では、電極間が真空のときも誘電体で満たされているときも、電極上には同じ電荷量（ $+Q$ と $-Q$ ）を置いたことに注意する。置かれた同一の電荷によって生じる電場の強さが、電極間の物質の有無及び物質の種類で変化する。逆に言えば、電極上に同一の電荷を生じさせるために電極間に付加すべき電位差は、電極間の物質の有無及び物質の種類で異なる。

さて、電極間に誘電体を満たしたキャパシタのキャパシタンス C は、

$$C = Q / V = Q / (V_0 / D) = D (Q / V_0) \quad (36)$$

$$C = D C_0 \quad (37)$$

(32)式の関係より、

$$C = D \epsilon_0 (S / d) = \epsilon (S / d) \quad (38)$$

ここで、

$$\epsilon = D \epsilon_0 \quad (39)$$

である。 ϵ は、誘電体の誘電率 [permittivity of dielectric]である。誘電体のdielectric constantである D は、誘電体の誘電率 ϵ と真空の誘電率 ϵ_0 の比であり、比誘電率 [relative permittivity] とよばれる。

$$D = \epsilon / \epsilon_0 \quad (40)$$

以上の関係から、誘電体の比誘電率 D は、キャパシタンスが測定できるセルの内部を真空にしたときと、誘電体で満たしたときとのキャパシタンスの比として測定できることがわかる。

$$D = C / C_0 \quad (41)$$

溶媒の誘電率が、電解質の電離平衡にどのように影響するかは、イオン対を構成するイオン - 対イオン間に働くクーロン引力が誘電率によって変化することに基づき理解される。クーロンの法則 [Coulomb's law] によれば、距離 r [m] の位置に置かれた $+Q$ [C]と $-Q$ [C]の電荷間に働く引力 f [N] は、電荷が置かれている媒体の誘電率によって次のように変化する。

$$\text{(真空中)} \quad f = Q^2 / (4 \pi \epsilon_0 r^2) \quad (42)$$

(比誘電率 D の媒体中)

$$f = Q^2 / (4 \pi \epsilon_0 D r^2) \quad (43)$$

したがって、あるイオンとその対イオンがイオン対を形成したときの電荷間距離が r であるとすれば、このイオン対を電離させるために必要な仕事 W は、次のように表

すことができる。

(真空中)

$$W = \int_r^\infty f dr = Q^2 / (4 \pi \epsilon_0 r) \quad (44)$$

(比誘電率 D の媒体中)

$$W = \int_r^\infty f dr = Q^2 / (4 \pi \epsilon_0 D r) \quad (45)$$

表1.3に、 W の計算例を示した。溶媒の比誘電率 D が大きくなると、イオン対の電離に要する仕事が増加することが理解できる。しかし、比誘電率がある程度以上に大きくなれば、この仕事の差は縮小する。したがって、ある電解質が比較的高い誘電率(その目安は、およそ $D > 20$ くらいであろう)の溶媒中でどの程度まで電離するかを決める主要な要因は、誘電率の違いではなく、イオン - 溶媒間に存在する近距離相互作用の強弱の違いになる。つまり、溶媒の酸塩基性が強く、イオンが強い溶媒和を受けて安定化されるほど、電離は進行する。

イオンの溶媒和エネルギーが溶媒の酸塩基性の違いによってどれほど変化するかについては、第4章で議論する。

表 1.3 イオン対の電離に必要な仕事 W

媒体	比誘電率 D	$W / \text{kJ mol}^{-1}$
真空	1	415
メチルイソブチルケトン	13.11	31.7
アセトン	20.70	20.0
エタノール	24.55	16.9
アセトニトリル	35.95	11.5
ジメチルホルムアミド	36.71	11.3
プロピレンカーボネート	64.4	6.4
水	78.30	5.3

イオン対を $\text{Na}^+ \cdot \text{ClO}_4^-$ とした計算例である。 Q は電気素量 [elementary charge] e になる。

$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ で、イオン対の距離は $r = 335 \text{ pm}$ とした。真空の比誘電率は1である。

W は、 1 mol (6.02×10^{23} 個)のイオン対の電離に必要な仕事で示した。

電解質の電離度は、電解質濃度にどう依存しているか
 さきに、Arrheniusの酸塩基理論を紹介するなかで
 Ostwaldの希釈律を説明し、弱電解質の電離度は溶液を
 希釈するほど大きくなり、1に近づくことを述べた。電
 離定数 K_D が与えられたとき、その電解質の電離度は
 電解質の濃度 C にどのように依存して変化するかをイメ
 ージするために、ここに図示しておく(図1.6)。希薄溶

液というのは、一般的には、濃度が 0.1 mol dm^{-3} 以下の
 溶液であることが多いので、図中の濃度上限もそこに設
 定した。

$$K_D = C \alpha^2 / (1 - \alpha) \quad (46)$$

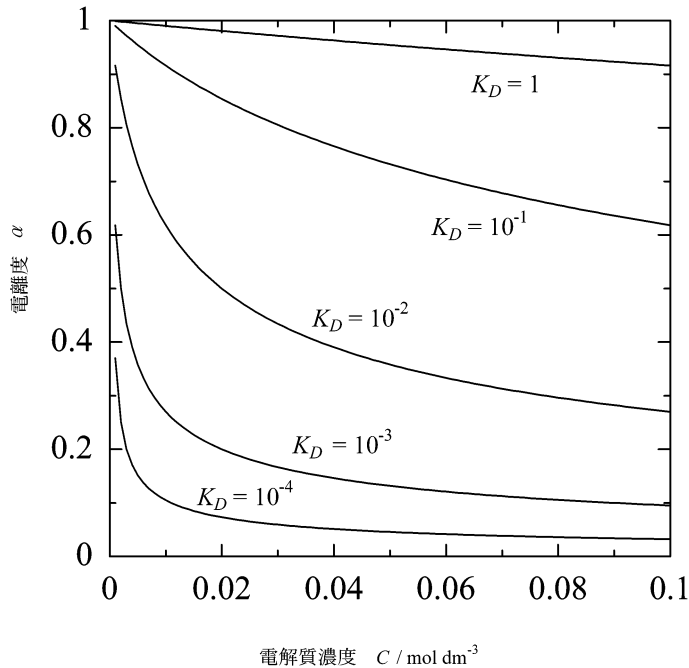


図 1.6 電解質の電離度は、電離定数と濃度によってどう変わるか
 電離定数 ($K_D \text{ mol dm}^{-3}$) によって、電離度 の濃度 C 依存性が異なることに注意

平衡定数に関する一般的注意

すでに述べたことを含めて、以下の諸点に注意する。

(a) ある化学平衡について、平衡定数 K を満たす各
 溶質濃度の組み合わせは無数にあること。すなわち、
 $G = G^\circ + R T \ln K$ において、化学平衡が成立
 している必要十分条件は、 $G = 0$ ということだけ
 であること。

(b) 反応系の各溶質と化学反応をしない物質、つま
 り反応系に無関係な他物質の共存は、反応系の溶質
 の活量(したがって、溶質のギブズ自由エネルギー)
 に対する影響が無視できるか評価できる場合には、
 何ら問題にならないこと。

(c) また、反応系の各溶質は、はじめの溶液調製時
 に加えられたものであってもよいし、反応の進行に

伴って生成したものであってもよいし、何か他の物
 質に由来して反応系内に持ち込まれたものであつて
 もよい。反応系の平衡状態を考えると重要なのは、
 平衡時における溶質濃度であって、溶質の由来では
 ないこと。

(d) 例えば、水溶液中の弱酸 HA の電離平衡で考えて
 みる。 $HA = H^+ + A^-$ の平衡は、水に弱酸を溶解
 した溶液中でだけ成立しているのではない。強電解
 質 NaA を水に溶解した水溶液中においても成立し
 ている。任意の割合で、 HA と NaA を混合した水溶
 液中でも成立している。ある濃度の HA 水溶液をある
 濃度の $NaOH$ 水溶液で滴定しているあらゆる時点
 (滴定前、滴定中、中和点、中和点を越えた任意の
 状態)においても成立している。弱酸の電離定数と

いう表現にだけ目を奪われ、弱酸の電離平衡は弱酸の水溶液中でだけ成立しているのではないのか、いま述べたような他の水溶液中でどうして成立しているのかなどと固定概念に縛られてはいけない。(a)に述べたとおり、ある反応系に關与する溶質に注目し、その反応系の G (化学反応のギブズ自由エネルギー変化) をみたとき、 $G = 0$ であることが、その反応系が平衡状態にあることの必要十分な条件である。

いまここに述べたことの意味は、次の小節以降で水溶液中の酸塩基電離平衡を考えると、もっと明瞭に理解できるであろう。

(2) 強酸、強塩基水溶液中の電離平衡

これより水溶液中の酸塩基平衡を考察する理由は、化学及び関連した他領域のさまざまな場面において、水溶液中の水素イオン濃度あるいはその指数 (水素イオン指数 [power of the hydrogen ion], pH) が重要な意味をもつからである。なお、pHは、1909年にSørensenによって水溶液の酸性度を表す方法として提案されたものである。また、SI単位系においては物理量の記号をイタリック体 (斜体) のラテンまたはギリシャ文字で書くことが基本的な約束事であるが、pHは2文字ともローマン体 (立体) で書くことになっている。厳密な定義は、次のとおりである。

$$\text{pH} = -\log_{10} ([\text{H}^+] / \text{mol dm}^{-3}) \quad (47)$$

それでは、最初に、水溶液中の酸塩基電離平衡を考える際の基本点を示す。基本点は3点あり、それらはあらゆる酸塩基平衡を考察するときに必要な十分の基本点になる。

基本点1 (化学平衡と平衡定数)

どんな化学平衡が溶液中に存在しているか。すべての化学平衡と平衡定数を書き出す。ただし、次の小節で議論するように、すべての平衡が互いに独立して存在していないこともあるので注意する。

基本点2 (物質量の保存)

化学反応では基本的に質量保存の法則 [law of conservation of mass] が成立している。電離に伴って溶液中に存在する化学種 (溶存化学種) が変化することに注目し、関連化学種の濃度を用いて、酸塩基などの物質量の保存を表現する。

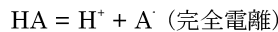
基本点3 (溶液の電気的中性)

溶液は電気的に中性であり、正負電荷のいずれかが過

剰に存在する溶液はない。そのことを、陰陽両イオンの濃度で表現する。電気的中性の原理 [principle of electrical neutrality] は、溶液にも適用される。

それでは、強酸水溶液の考察から始めることにしよう。完全に電離する強酸HAの水溶液がある。その濃度は C_a mol dm⁻³ で、この値は既知であるとする。 C_a を、初濃度 [initial concentration]、全濃度 [total concentration]、または分析濃度 [analytical concentration] などという。3つの基本点にしたがって考える。今後はとくに断らない限り、25 °C、1気圧の条件下で考察しているものとする。

化学平衡と平衡定数



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \\ = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol}^2 \text{ dm}^{-6}\text{)} \quad \text{----- (i)}$$

物質量の保存

$$C_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = [\text{A}^-] \quad \text{----- (ii)} \\ ([\text{HA}] = 0 \text{ である})$$

溶液の電気的中性

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad \text{----- (iii)}$$

C_a 、 K_w 、 $[\text{H}_2\text{O}]$ は既知である。希薄溶液中の $[\text{H}_2\text{O}]$ は、純水のそれと同じで、55.5 mol dm⁻³ とする。未知数は $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ 、 $[\text{A}^-]$ の3つで、方程式も (i)、(ii)、(iii) の3つがあるから、未知数を知ることができる。

興味があるのは $[\text{H}^+]$ であるから、これに注目して必要な式の変形等を行う。(iii) 式に、(i) と (ii) の関係を代入すると、

$$[\text{H}^+] = C_a + K_w / [\text{H}^+]$$

最終的に次式を得る。

$$[\text{H}^+]^2 - C_a [\text{H}^+] - K_w = 0 \quad (48)$$

2次方程式の根の公式から、

$$[\text{H}^+] = \left(C_a \pm \sqrt{C_a^2 + 4K_w} \right) / 2$$

となるけれども、 $[H^+] < 0$ になることはないから上の式中でのうち - は不適である。したがって、 $[H^+] > C_a$ であることが直ちにわかる。その訳は、溶液中の $[H^+]$ には水の電離が寄与しているからである。

以上のことについて、若干の注意事項を述べる。

- (a) 溶液の電気的中性から導かれた (iii) 式は、溶液中に存在する水素イオンの由来を示していることに注意する。溶液中のイオン種の濃度について、例えば $[H^+]$ と書けば、これは全水素イオン濃度を意味する。水素イオンは強酸HAと水の電離で生じるから、それを区別して書けば (iii) 式は次のことを表している。

$$\begin{aligned} [H^+] (\text{全濃度}) \\ = [H^+] (\text{HA 由来}) + [H^+] (\text{H}_2\text{O 由来}) \end{aligned}$$

- (b) 厳密に (48) 式から水素イオン濃度を求めず、近似的に計算しているときは、次のように考えていることを自覚していなければならない。(iii) 式で、 $[A^-]$ $[OH^-]$ とみなしてよければ、

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-] \approx [A^-] = C_a$$

となる。水の電離に由来する水素イオン濃度を無視している。強酸水溶液では、通常、それでよい。しかし、

水の電離を無視できるかどうかは、いつでも、近似する者が判断すべきことである。

水の電離の寄与は、次のようにして判断できる。上に述べたように近似して求めた $[H^+]$ (近似値) をつかって、 $[OH^-]$ を計算してみるののである。

$$\begin{aligned} [OH^-] &= K_w / [H^+] (\text{近似値}) \\ &= K_w / C_a = [H^+] (\text{H}_2\text{O 由来}) \end{aligned}$$

$C_a = [H^+]$ (近似値) に比べて $[H^+]$ (H₂O由来) が十分に小さいとみなしてよければ、行った近似は妥当である。近似に対する責任は常に近似した者にあることを自覚することは、一般に、他の場合にも大切である。ある理論に関する近似式を提示した者は、常にその近似が成立する条件を明記している。その条件を忘れるのは、いつでも、近似式を利用する者だからである。

- (c) 水の電離が無視できないことがありうるのは、酸の水溶液はどれだけ希釈しても酸性であり、塩基性にはならないことから明らかである。例えば、 $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ の強酸水溶液中の水素イオン濃度は、(48) 式から求めると、 $[H^+] = 1.6 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ である。 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ 分の H^+ イオンは強酸に由来し、残りの $0.6 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ 分の H^+ イオンは水に由来することがわかる。また、水の電離平衡の進行は、強

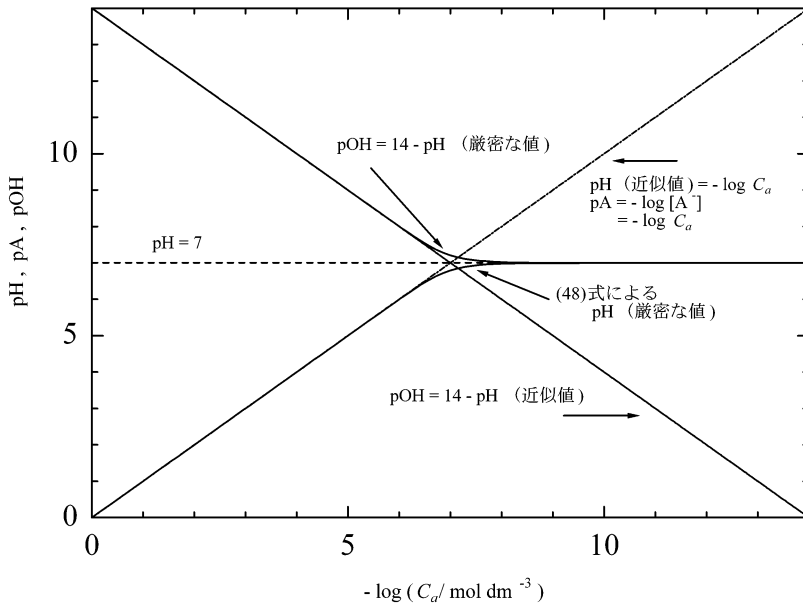


図 1.7 強酸HA水溶液中のpH, pOH及び $pA = -\log [A^-]$ と強酸濃度 C_a との関係
 $pOH = -\log ([OH^-] / \text{mol dm}^{-3}) = 14 - pH$

酸から生じる H^+ イオンの共通イオン効果で抑制されていることもわかる。

次に、 $C_b \text{ mol dm}^{-3}$ の強塩基Bの水溶液中に存在する水酸化物イオンの濃度は、強酸の水素イオン濃度を表す(48)式に対応して、次のように書ける。この式は、読者自ら導かれよ。

$$[OH^-]^2 \cdot C_b [OH^-] \cdot K_w = 0 \quad (49)$$

強酸水溶液と強塩基水溶液の対応関係が、 $[H^+]$ と $[OH^-]$ 、 C_a と C_b にあることに注意する。この対応関係は、次の弱酸弱塩基の平衡においてもみられるであろう。強酸の場合に述べた上記(a),(b),(c)についても、各自で確認されよ。

強酸の水溶液について、強酸の濃度 C_a とpHの関係をなどを図1.7に示した。

(3) 弱酸, 弱塩基水溶液中の電離平衡

今度は、水溶液中で完全に電離せず、非電離種と電離したイオンが平衡を保っている弱酸, 弱塩基の平衡を考える。まず、濃度が $C_a \text{ mol dm}^{-3}$ 、酸電離定数が $K_a \text{ mol dm}^{-3}$ の弱酸HAについてである。濃度と電離定数は既知であるとする。前小節の3つの基本点にしたがって考えよう。

化学平衡と平衡定数



$$K_a = [H^+][A^-] / [HA] \quad \text{----- (i)}$$



$$K_w = [H^+][OH^-]$$

$$= 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol}^2 \text{ dm}^{-6}) \quad \text{----- (ii)}$$

物質量の保存

$$C_a = [HA] + [A^-] \quad \text{----- (iii)}$$

溶液の電気的中性

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad \text{----- (iv)}$$

(iv)式は、強酸水溶液の場合と同様に、溶液中の水素イオンの由来を示す式でもあることに注意する。未知数は $[H^+]$ 、 $[A^-]$ 、 $[HA]$ 、 $[OH^-]$ の4つで方程式も4つあるから、水素イオン濃度を知ることができる。(i)式中の

$[A^-]$ と $[HA]$ を、(iii)及び(iv)式を使って次のように書き変える。

$$K_a = \frac{[H^+]([H^+] - [OH^-])}{C_a - ([H^+] - [OH^-])} \quad (50)$$

(ii)式に示す水のイオン積の関係から、 $[OH^-] = K_w / [H^+]$ を(50)式に代入すれば、 $[H^+]$ についての3次方程式を得る。これが、水素イオン濃度を求める厳密な式になる。コンピュータで数値計算を行えば、誰でも厳密な解を得ることができる。

それでよいのであるが、(50)式が現実にはどんな意味をもっているかをよく理解するために、その近似法について考察する。

(第一の近似)：弱酸とはいえ酸の水溶液であるから、仮に $[H^+] \gg [OH^-]$ であるとみなしてよいとしよう。そのときは、(50)式中の項について、 $[H^+] - [OH^-] \approx [H^+]$ と近似できる。したがって、(50)式は次のように簡単になる。

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_a - [H^+]} \quad (51)$$

これは、溶液の電気的中性を示す(iv)式において、 $[H^+] = [A^-] + [OH^-] \approx [A^-]$ と近似したこと、すなわち、 $[H^+]$ に対する水の電離の寄与を無視したことを意味する。与えられた弱酸の K_a と C_a の条件においてそれが妥当かどうかは、強酸のときと同じように自ら $[OH^-]$ の近似計算をして確かめなければならない。

(第二の近似)：さらに(51)式において $C_a \gg [H^+]$ であるならば、(51)式はもっと簡単になる。

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_a} \quad (52)$$

$$[H^+] = \sqrt{C_a K_a} \quad (53)$$

この近似は、物質量の保存を示す(iii)式で、 $C_a = [HA] + [A^-] \approx [HA]$ としたことを意味する。水の電離に加えて、ある意味で弱酸の電離までも無視したのである。(53)式で求めた $[H^+]$ が C_a に比べて十分に大きいかどうかは、直ちに判断できよう。

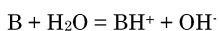
厳密な式、第一の近似、第二の近似と続けて述べてきたが、与えられた条件で近似を行わざるをえないときには(すぐそばでコンピュータが利用できないなどのとき)、まず第二の近似から行う。それが妥当でなければ第一の近似へ進み、それも妥当でなければ厳密な式を解

く。その逆の順でないことは、明らかだろう。

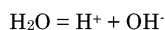
さて、Brønsted - Lowryの酸塩基理論で述べたように、弱酸にはイオン種のものもある。そこで、ある弱塩基B（例えばアンモニアNH₃のようなものを想定せよ）の共役酸BH⁺の溶液についても、弱酸水溶液中の水素イオン濃度を求める厳密な式である(50)式が成立することを各自で確かめよ。ただし、弱酸はBH⁺A⁻の完全電離する強電解質として濃度C_a mol dm⁻³で溶解されていて、弱酸BH⁺の酸電離定数はK_aである。また、A⁻は例えばCl⁻のように強酸の共役塩基であり、水溶液中でBrønsted - Lowryの塩基としては作用しないものとする。

次に、弱塩基Bの水溶液について考察しよう。濃度はC_b mol dm⁻³で、塩基電離定数はK_bである。

化学平衡と平衡定数



$$K_b = [BH^+][OH^-] / [B] \quad \dots\dots (i)$$



$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol}^2 \text{ dm}^{-6}) \quad \dots\dots (ii)$$

物質量の保存

$$C_b = [B] + [BH^+] \quad \dots\dots (iii)$$

溶液の電気的中性

$$[BH^+] + [H^+] = [OH^-] \quad \dots\dots (iv)$$

(iv)式は、これまでの強酸や弱酸水溶液の場合と同様に、今度は溶液中の水酸化物イオンの由来を示す式でもあることに注意する。未知数は[BH⁺]、[B]、[H⁺]、[OH⁻]の4つで方程式も4つあるから、水素イオン濃度を知るための水酸化物イオン濃度を知ることができる。(i)式中の[BH⁺]と[B]を、(iii)及び(iv)式を使って次のように書き変える。

$$K_b = \frac{[OH^-]([OH^-] - [H^+])}{C_b - ([OH^-] - [H^+])} \quad (54)$$

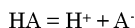
水のイオン積の関係から、[H⁺] = K_w / [OH⁻]を代入すれば、(54)式は[OH⁻]に関する3次方程式になる。これが弱塩基水溶液中の水酸化物イオン濃度を、したがって水素イオン濃度を厳密に求めるための式になる。

(50)式と(54)式は、比較してみる価値がある。弱

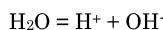
酸水溶液と弱塩基水溶液の対応関係が、K_aとK_bに、C_aとC_bに、[H⁺]と[OH⁻]にあることがわかる。(54)式がどのように近似されるかは、弱酸水溶液のときの[H⁺]を[OH⁻]に置き変えて考えればよい。弱酸のときと同様に第一の近似と第二の近似がある。

Brønsted - Lowryの弱塩基にも、弱酸と同様にイオン種がある。そこで、塩基電離定数がK_bである弱塩基A⁻（例えば、酢酸のような弱酸の共役塩基を想定せよ）のC_b mol dm⁻³水溶液について(54)式の関係が成立することを各自で確認してみよう。この弱塩基は、完全電離する強電解質M⁺A⁻を水に溶解して得られる。M⁺はNa⁺イオンなどであり、水溶液中でBrønsted - Lowryの酸としては反応しない。

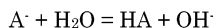
1 - 1節においてBrønsted - Lowryの酸塩基理論を議論したとき、ある酸が強ければその共役塩基は弱いこと、逆にある塩基が強ければその共役酸は弱いことを述べた。この共役酸塩基対の強弱に関する水溶液中の定量的関係を、酸塩基電離定数を用いて考えてみよう。共役酸をHAとすれば、その共役塩基はA⁻である。この共役対を例にしよう（もちろん、BH⁺とBの共役酸塩基対でもよい）。いま、弱酸HAの水溶液が電離平衡の状態にあるとする。



水の自己プロトン電離反応も平衡を保っている。



この水溶液中に存在する全化学種は、HA、H⁺、A⁻、H₂O、H⁺及びOH⁻である。これらの化学種が関与する平衡のうち、2つは上に書いたとおりHAの電離平衡とH₂Oの電離平衡である。しかし、この水溶液中には実はもう1つの化学平衡が成立している（弱酸水溶液中ではふつう注目しないから、隠されていると言ってもよい）。それに関与する化学種は、A⁻、H₂O、HA及びOH⁻であり、その平衡は次のものである。



つまり、HAの共役塩基A⁻の電離平衡も成立しているのである。その電離定数は、次のように書くことができる。[]で示したのは、同一の溶液中に存在する各化学種の濃度である。

$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{K_w}{\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}} = \frac{K_w}{K_a}$$

したがって、共役酸塩基対の酸及び塩基電離定数に関しては、

(共役酸塩基対の酸塩基電離定数の関係)

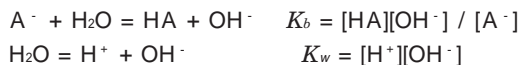
$$K_a K_b = K_w \quad (55)$$

この関係に従う形で、共役酸が強ければ共役塩基は弱く、またその逆も成り立つことがわかる。(55)式で注意すべきことは、 K_a と K_b と K_w の3つが互いに独立した関係にあるのではないことである。意味があるのは、そのうちの2つの組み合わせだけである。もう1つは、そのとき、(55)式の関係から必ずと決まってしまう。それは、次のように理解することもできる。上に書いた酸の電離平衡と共役塩基の電離平衡は同一の水溶液中の平衡であるから、これら2つの平衡式を加算すれば、反応式の左右にある同一の化学種を消去することができる。得られる結論は、水の電離平衡の式になる。これらの3つの電離平衡はこのように互いに依存しているものであり、決して互いに無関係に独立して存在しているの

はない。

(55)式の関係は、弱酸の酸電離定数がわかればその共役塩基の塩基電離定数は自動的にわかるという点でも有用である。したがって、化学のデータブックのなかには弱酸の pK_a 値のみを示して、弱塩基の pK_b 値を示さないこともある($pK_a = -\log(K_a / \text{mol dm}^{-3})$)である。不親切かも知れぬが、それは自明だからである。

ここで、共役酸塩基対の強弱関係を明らかにしたことに関連して、弱酸HA水溶液中の $[\text{H}^+]$ をHAの電離平衡定数を用いるのではなく、共役塩基 A^- の電離平衡定数を用いて求めてみよう。同じ結論である(50)式に到達しなければならない。



$$C_a = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$$

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

と の関係を の K_b に代入すると、

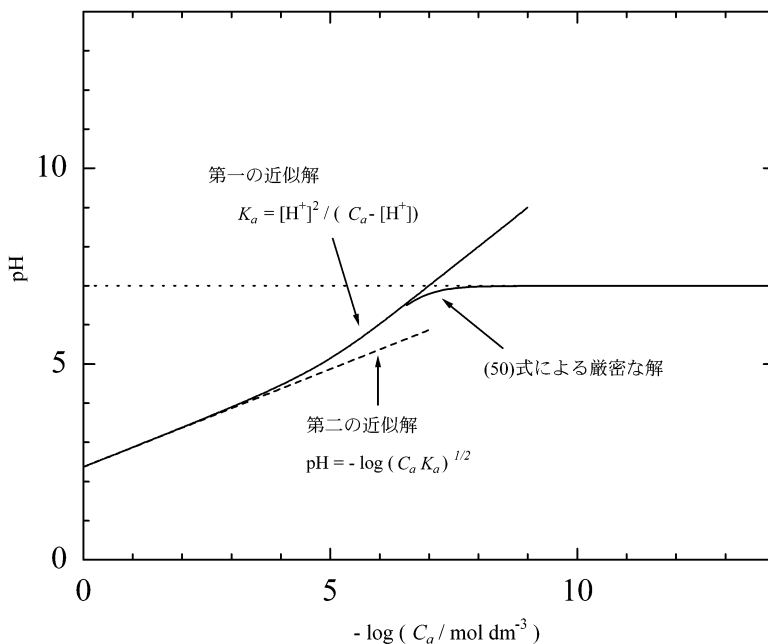


図 1.8 弱酸の濃度 C_a とpHの関係 ($K_a = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ のときの例示)

$$K_b = \frac{(C_a - ([H^+] - [OH^-])) [OH^-]}{[H^+] - [OH^-]}$$

$$= \frac{(C_a - ([H^+] - [OH^-])) K_w}{[H^+] - [OH^-] [H^+]}$$

$$\frac{K_w}{K_b} = K_a = \frac{[H^+]([H^+] - [OH^-])}{C_a - ([H^+] - [OH^-])}$$

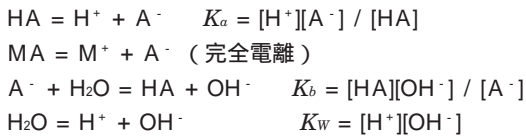
となり、当然のことながら弱酸HAの電離平衡を用いたときと同じく(50)式の関係に至る。

図1.8に、弱酸の濃度とpHの関係を示した。pK_a = 4.74の酢酸を例とした。近似に注意が必要であることがわかる。

(4) 共役酸塩基対水溶液中の電離平衡

これまでに強酸または強塩基水溶液中と、弱酸または弱塩基水溶液中の平衡を概観したので、次には同じ溶液中に弱酸と弱塩基をともに含む水溶液をとりあげることにする。意味があるのは、弱酸と弱塩基が共役酸塩基対をなすときである。

弱酸HAとその共役塩基A⁻(強電解質MAとして溶解)の濃度(mol dm⁻³)及び電離定数(mol dm⁻³)は、それぞれ、C_a及びK_aとC_b及びK_bとする。



$$C_a + C_b = [HA] + [A^-] \quad C_b = [M^+]$$

$$[M^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

物質保存の関係及びM⁺イオンの存在に注意する。[A⁻]及び[HA]をとの関係から変形して、の酸電離定数に代入すると(56)式が得られる。

$$K_a = \frac{[H^+](C_b - ([OH^-] - [H^+]))}{C_a - ([H^+] - [OH^-])} \quad (56)$$

(56)式に関連したことを、以下にまとめる。

(a) この式は、弱酸のみの水溶液に対しても、また弱塩基のみの水溶液に対しても適用できる一般式になっていることに注意する。

(56)式は、C_b = 0のとき、すなわち弱酸のみを含む水溶液であるとき、(50)式に一致する。これは、直ちにわかる。また、C_a = 0のとき、すなわち弱塩基のみを含む水溶液であるとき、(54)式に一致する。なぜなら、そのとき、

$$K_a = \frac{[H^+](C_b - ([OH^-] - [H^+]))}{[OH^-] - [H^+]}$$

$$= \frac{K_w(C_b - ([OH^-] - [H^+]))}{[OH^-]([OH^-] - [H^+])}$$

したがって、

$$\frac{K_w}{K_a} = K_b = \frac{[OH^-]([OH^-] - [H^+])}{C_b - ([OH^-] - [H^+])}$$

となるからである。

(b) 厳密に成立する(56)式は、実際には、次のように近似できる。近似できないような共役酸塩基対を含む水溶液は、実用上意味がないからである(その意味は、すぐ後で述べる)。HAは弱酸であるから、共役塩基A⁻が多量に存在する溶液中で事実上電離していないであろう。同様に、弱塩基A⁻も、共役酸が多量に存在する溶液中で事実上電離することはない。また、水の電離の寄与も無視しうと考えるのである。弱酸及び弱塩基の平衡で考察した第二の近似を適用したことになるであろう。その近似が妥当であるならば、C_a = [HA]及びC_b = [A⁻]とみなすことができるから、(56)式は簡単になる。

$$K_a = \frac{[H^+]C_b}{C_a} \quad (57)$$

または、

$$pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a} \quad (58)$$

(58)式は、共役酸塩基対を含む水溶液のpHは、共役酸の電離定数と共役酸塩基対の混合比で決まることを教えている。弱酸とその共役塩基を適当な割合で混合すれば、弱酸のpK_a値近傍で任意のpH値をもつ水溶液を自由に調製できる。これは、共役酸塩基対を含む水溶液がpHの変動に対する緩衝作用 [buffer reaction] をもつ緩衝溶液 [buffer solution] であることを考えたとき、重要な意味をもつ。

(c) 共役酸塩基対を含む水溶液は、pH変動に対する緩衝作用をいかに示すのであるか。それを考えよう。

例示としてここに、酢酸及び酢酸ナトリウムをそれ

それ0.1 mol 含む緩衝溶液が1 dm³ある。酢酸のp*K*_a値は4.74であるから、この緩衝溶液のpHもいま4.74になっている。この溶液に、HClを0.01 mol添加すれば、どういう反応が起こるか。HClは水溶液中で完全電離するから、0.01 molのH⁺ イオンが生じる。これがそのままの形で溶液中に存在すれば、pHは2になるであろう。しかし、この溶液は0.1 molの塩基CH₃COO⁻を有する溶液である。H⁺ イオンをそのままヒドロニウムイオンにはしない。次のように受けとめて、H⁺を別の形に変形してしまう。酢酸イオンの方が水よりも塩基性が強いということである。

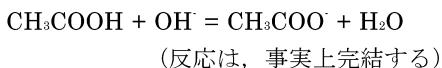


その結果、溶液のpHは次のようになるだろう。

$$\text{pH} = 4.74 + \log \left(\frac{0.1 - 0.01}{0.1 + 0.01} \right) = 4.65$$

酸を加えたのであるからpHが減少したのは当然であるが、きわめて小さいことがわかる。純水であれば、pHは7から2へ変化し、0.1 mol dm⁻³ 酢酸であれば2.87から2へ変化しているであろう。0.1 mol dm⁻³ 酢酸ナトリウムなら、8.87から5.69へ変化する。(それぞれ、実際に計算して確認してみよ)

次に、この緩衝溶液にHClではなくてNaOHを0.01 mol添加したとすればどうなるか。多量に存在する酸CH₃COOHがOH⁻をそのままの形で存在させない。酢酸は水よりも強い酸なのである。



$$\text{pH} = 4.74 + \log \left(\frac{0.1 + 0.01}{0.1 - 0.01} \right) = 4.82$$

このときにも、きわめて小さいpHの変動があるだけである。HClの添加で述べたようなその他の場合の変動は、各自で確かめてみればよい。

溶液のpHをできるだけ一定に保ちたいとき、緩衝溶液が利用される。実用的な緩衝溶液は、目的に応じて多数工夫され確立している。ここでは、いままで学んだことに基づき一般的な注意を述べる。化学反応系であろうとなかろうと、緩衝溶液が注目している系を妨害してはならない。これは、当然の前提である。選択にあたっては、一定に保ちたいpHに近いp*K*_aをもつ

弱酸とその共役塩基で緩衝溶液を調製することになる。希望するpHになるように混合比を考える。ただし、次の(d)に述べる理由によって、混合比が1から大きくずれているような緩衝溶液は、一般的に望ましくない。pHが変動する理由が系外からの酸塩基の混入なのか、系内で進行してゆく反応等によるのか、そのとき新たに増加するのはH⁺なのかOH⁻なのか、そしてそれはどれくらいの物質質量なのか、などによって事情が異なることもあるけれども、混合比を1から大きくずらさないことが原則である。また、混合比は希釈しても変わらないから、緩衝溶液を構成する共役酸塩基対の濃度はいくらであってよいかということ、これもそうではない。緩衝作用が効力をもつためには、共役酸塩基対の双方ともに、必要な物質質量が確保されていなければならないことは明らかである。

(d) このような緩衝溶液の緩衝作用がもっとも強くなるのは、緩衝溶液が*C*_a = *C*_bの混合比で調整されたときである。それを確かめよう。弱酸を強塩基で滴定して、共役酸塩基対の溶液(緩衝溶液)を調製することにしよう。

それでは、*a* molの弱酸HAを強塩基OH⁻で滴定していくとする。加えた強塩基の物質質量を*b* molとし、滴定中の溶液の体積は、簡単のため*V* dm³で不変とする。滴定は中和点[neutralization point]の直前まで行うものとする。したがって、*a* > *b*である。この滴定中の溶質の濃度及び溶液のpHは、次のようになる。(57)または(58)式の近似をしている。

$$[\text{HA}] = (a - b) / V \quad [\text{A}^-] = b / V$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log (b / (a - b))$$

さて、滴定中にできる緩衝溶液の緩衝能力をどう表現すればよいか。一定量の強塩基を加えたときのpH変化量をもって、その指標としよう。そうすれば、*b*の関数であるpHを*b*で微分した値*d* pH / *d* *b*が小さいほど、緩衝能力は大きいことになる。K_aと*a*は定数であることに注意する。*b*が0 < *b* < *a*の範囲にあるとき、*d* pH / *d* *b*がどのように変化しているかを調べるために、*d* pH / *d* *b*をもう一度*b*で微分する*。

$$\frac{d \text{pH}}{d b} = \frac{1}{2.303} \left(\frac{1}{b} + \frac{1}{a - b} \right)$$

$$\frac{d}{d b} \left(\frac{d \text{pH}}{d b} \right) = \frac{d^2 \text{pH}}{d b^2} = \frac{1}{2.303} \frac{a(2b - a)}{(a - b)^2 b^2}$$

pHをbで2回微分した関数は $b = a / 2$ のときに0になることがわかる。

$b = 0$	~	$b = a / 2$	~	$b = a$
$d \text{pH} / db$	↘	極小値 minimum	↗	
$d^2 \text{pH} / db^2$	-	0	+	

$b = a/2$ の点は、滴定における半中和点 [half-neutralization point] とよばれる。このとき生成した共役塩基 A^- と残った共役酸 HA の濃度は等しい。こうして、 $C_a = C_b$ であるとき、共役酸塩基対からなる緩衝溶液の緩衝能力は最大であることがわかる**。また、半中和点におけるpHは、弱酸の pK_a 値に等しい**。なお $d\text{pH} / db$ は、滴定曲線上の接線の傾きである。図1.9を参考に、以上のことをもう一度考えてみよう。

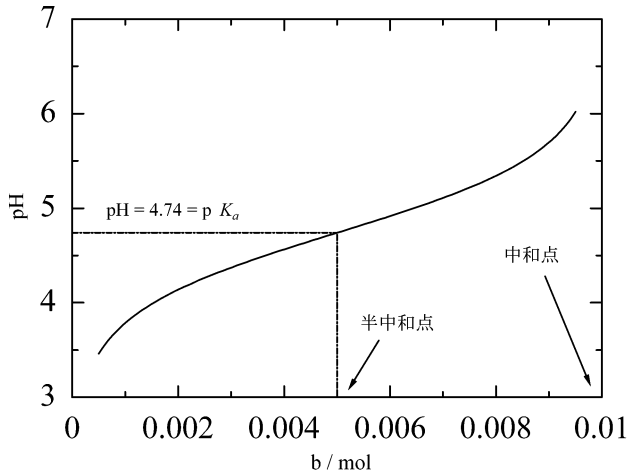


図 1.9 弱酸 (a mol) - 強塩基 (b mol) 滴定曲線 (滴定前半の拡大模式図)
条件: $pK_a (HA) = 4.74$, $a = 0.01 \text{ mol}$, 滴定中の体積不変。(58) 式による計算。

* 微分の公式等を念のために、書いておく。
自然対数と常用対数の関係:

$$\ln x = 2.303 \log x$$

微分の公式:

$$d \ln x / dx = 1 / x$$

$$\begin{aligned} d \ln f(x) / dx &= (d \ln f(x) / df(x))(df(x) / dx) \\ &= (1 / f(x))(df(x) / dx) \end{aligned}$$

$$d(1/x) / dx = -1/x^2$$

$$\begin{aligned} d(1/f(x)) / dx &= (d(1/f(x)) / df(x))(df(x) / dx) \\ &= (-1/f(x)^2)(df(x) / dx) \end{aligned}$$

** (57) または (58) 式の近似が成り立つことを前提にした結論であることに注意する。

(5) 中和滴定の進行と溶存化学種の変化

弱酸 HA を水に溶解すれば、弱酸は電離平衡の状態に達する。しかし、弱酸が電離平衡の状態にあるのは、弱酸を水に溶解しただけの水溶液中に限らない。例えば、ある弱酸を強塩基で滴定しているとき、滴定前、滴定中、中和点を遙かに越えた点などの、滴定の任意の時点において弱酸の電離平衡は常に成立している。このことは、すでに述べたところである。それでは、任意のpHの水溶液中で、弱酸の溶存化学種はどのような割合で存在しているだろうか。任意のpHという意味は、水溶液のpHが弱酸と水の電離平衡で決まっているのではなく、加えられた強酸や強塩基等によって制御されているということである。

弱酸 HA の電離平衡に基づいて、考える。



この例では、弱酸の溶存種はHAとA⁻の2つである。それぞれの溶存種の弱酸全濃度C_a mol dm⁻³に対する割合をα及びβで表すことにしよう。αは、弱酸の各溶存種の存在率（分率）[fraction]（電離分率、解離分率[dissociation fraction]などともよぶこともある）である。弱酸の物質量は電離平衡の状態においても保存されているから、

$$\begin{aligned} C_a &= [\text{HA}] + [\text{A}^-] \\ &= [\text{HA}] (1 + [\text{A}^-] / [\text{HA}]) \\ &= [\text{HA}] (1 + K_a / [\text{H}^+]) \\ C_a &= [\text{HA}] + [\text{A}^-] \\ &= [\text{A}^-] ([\text{HA}] / [\text{A}^-] + 1) \\ &= [\text{A}^-] ([\text{H}^+] / K_a + 1) \end{aligned}$$

したがって、次の関係が導かれる。

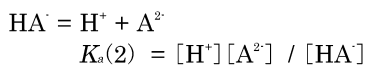
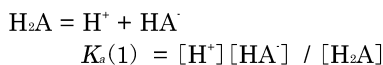
$$\alpha = [\text{HA}] / C_a = [\text{H}^+] / ([\text{H}^+] + K_a) \quad (59)$$

$$\beta = [\text{A}^-] / C_a = K_a / ([\text{H}^+] + K_a) \quad (60)$$

$$\alpha + \beta = 1 \quad (61)$$

α及びβは弱酸の全濃度C_aに依存せず、その酸電離定数とpHのみの関数になっていることに注意する。(59)及び(60)式から、pHが一定の条件で酸電離定数が異なる弱酸の溶存種の存在率を比べると、次のことがわかる。電離定数が大きい弱酸ほど、αは小さく、βは大きい。当然の結論である。また、(59)及び(60)式から、同一の弱酸について存在率のpH依存性をみると、pHが高くなるほどαは小さくなり、βは大きくなることがわかる。これも、当然の結論である。以上の関係を、図1.10に例示した。

以上は、1価の弱酸HAあるいはBH⁺についての考察である。関連して、2価の弱酸H₂Aについても考察しておこう。2段階の電離平衡が存在する。



K_a(1)とK_a(2)は、それぞれ、1段階目の電離と2段階目の電離に対する逐次電離定数であることに注意が必要である。一般に、2価の弱酸の酸電離定数については

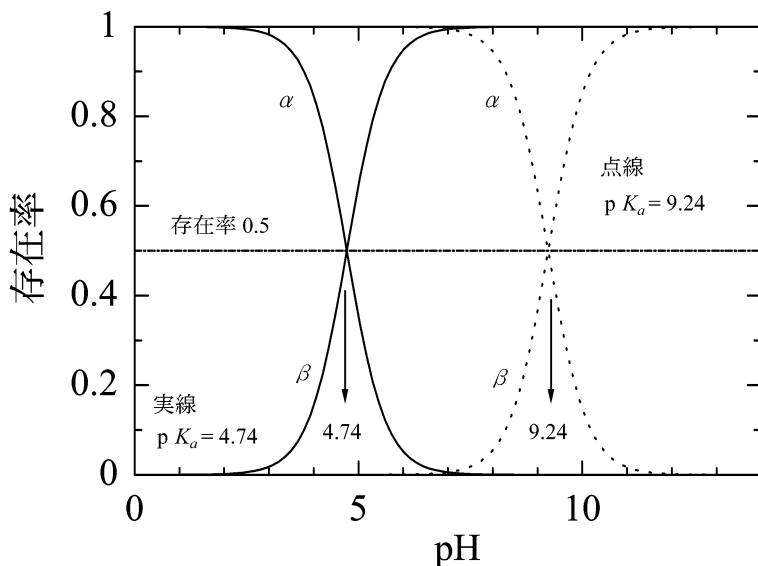


図 1.10 弱酸の溶存化学種の存在率は、pHとpK_a値でどう変わるか
pK_a = 4.74 (CH₃COOH)と9.24 (NH₄⁺)の弱酸について、例示した。
αは非電離種の存在率で、βは電離種の存在率である。

$K_a(1)$ 、 $K_a(2)$ であることが多い。例えば、炭酸 (H_2CO_3) の場合、 $\text{p}K_a(1) = 6.35$ で $\text{p}K_a(2) = 10.33$ である。最初の電離に比べて、2段階目の電離はほとんど無視できることが多い。2段階の電離平衡を式の上で加算すると、 $\text{H}_2\text{A} = 2\text{H}^+ + \text{A}^{2-}$ という平衡式が得られる。しかし、これは2価の弱酸の水溶液中に存在している支配的な、主要な電離平衡ではない。弱酸の主な電離平衡は、1段階目の電離平衡である。濃度関係で言えば、 $[\text{H}^+] \approx [\text{HA}^-]$ 、 $[\text{A}^{2-}]$ であることに注意する。また、加算した電離平衡式の平衡定数、すなわち弱酸の全電離定数については、

$$K_a(1) K_a(2) = [\text{H}^+]^2 [\text{A}^{2-}] / [\text{H}_2\text{A}]$$

の関係がある。しかし、いま述べたように、 $[\text{A}^{2-}] = (1/2) [\text{H}^+]$ などと思いを違えてはならない。

それでは、2価の弱酸について溶存化学種の存在率がpHによってどう変化するかをみることにしよう。炭酸のような弱酸は、強塩基による滴定では明確に2段階に区別されて滴定される。このとき滴定の進行に伴い、溶存種の割合はどうなるか。物質量の保存と酸電離定数から存在率を考えるのは、先の1価の弱酸と同様である。

$$\begin{aligned} C_a &= [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \\ &= [\text{H}_2\text{A}] \left(1 + \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} + \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]} \right) \\ &= [\text{H}_2\text{A}] \left(1 + \frac{K_a(1)}{[\text{H}^+]} + \frac{K_a(1) K_a(2)}{[\text{H}^+]^2} \right) \end{aligned}$$

HA^- と A^{2-} についても、同様の式の変形をしてそれぞれの存在率を求めることが可能である。したがって、

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= [\text{H}_2\text{A}] / C_a = [\text{H}^+]^2 / ([\text{H}^+]^2 + K_a(1) [\text{H}^+] + K_a(1) K_a(2)) \\ \beta &= [\text{HA}^-] / C_a = K_a(1) [\text{H}^+] / ([\text{H}^+]^2 + K_a(1) [\text{H}^+] + K_a(1) K_a(2)) \\ \gamma &= [\text{A}^{2-}] / C_a = K_a(1) K_a(2) / ([\text{H}^+]^2 + K_a(1) [\text{H}^+] + K_a(1) K_a(2)) \\ \alpha + \beta + \gamma &= 1 \end{aligned} \right\} (62)$$

存在率の変化する様子を、図1.11に示した。中間の電離種の存在率は、1にならないことがある点に注意する。

以上をもって、第1章を終わる。比較的単純な化学反応系を取り上げ、その化学平衡についてさまざまな観点から考察した。化学の理論とその実際の反応系への適

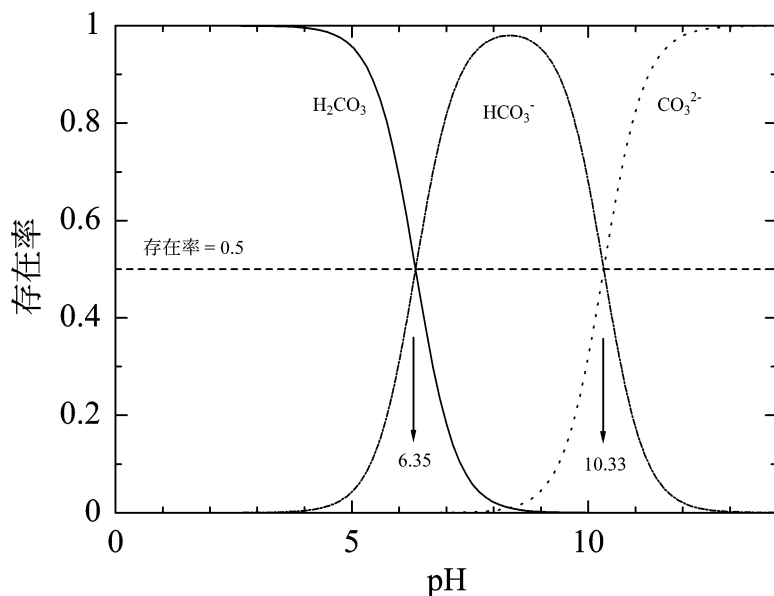


図 1.11 弱酸の溶存化学種の存在率は、pHでどう変わるか (2価の弱酸の例示)
例示には、炭酸を用いた。炭酸の $\text{p}K_a(1) = 6.35$ 、 $\text{p}K_a(2) = 10.33$ とした。

用については、絶えず基本点に立ち返りながら理解を深めてゆくことが大切である。基本は、常に単純である。それを豊かに理解するのはわれわれである。このことは、次章で酸化還元を考察する際にもあてはまるだろう。

ここで第一断篇を終えるにあたり、本稿で心がけたことを述べておきたい。本研究は溶液中イオンを扱って、最終的には、どこにもない基本的な小冊子をつくることを目標にしている。どこにもないとは、「私にもわかる」という意味である。基準はこれであり、厳密性に多少欠けながらも、この基準に従った。なぜなら、厳密な書(または講義)は他にいくらでもあるからである。しかし、それを誰もが理解できているわけではない。むしろ、多くの学生は、理解できないでいる。理解できない理由は、もちろん、必ずしもそれらの書(または講義)が厳密性を優先させているからではない。天に唾する覚悟で言えば、学ぶ者の想像性をかきたてないからである。学ぶ過程にある者にとって、恐らくもっとも本質的な部分で、不親切なのである。

物質は、自然の中で「怒り、笑い、泣いている」けれども、われわれは、物質の多様性、自然の豊かさを見、聞くことからずい分遠いところにいる。物質を学ぶものでさえ、そうである。この物質と自然を記述する書(または、伝えようとする講義)が、豊かな想像力をかきたてないとすれば、奇妙である。学ぶ者にとって、「知り得ても想像力に欠けると、無知であることに変わりはない」事態は、不幸である。慣習にとらわれず、それを打ち破ることをめざした。

自然科学の歴史に残る多くの発見のすべてが、厳密性の追求だけを継続するなかから生まれたとは考えられない。人間の存在は、自然の中で物質が到達した最高段階の存在である。豊かな想像力がその時代を代表する頭脳を刺激することによって、天の啓示(それがあるとしてのことであるが)のようにもたらされた偉大な発見もあるのではないか。そのとき、厳密性は、むしろ後から追いかけてきたであろう。いまから学ぶ者にだけ、はじめから厳密性を求めるのは、公平でない。

教育に携わってきた反省を込めて、今後も書き続けるであろう。

本稿で参考にした成書は、次のとおりである。

1. 守永健一, 『酸化と還元』第3版, 第4章 4.1.c 電池反応の熱力学 - 熱力学の法則, 1975年, 掌華房(東京). 簡潔な4頁の記述を読み解いたのが, 0 - 3節である。
2. 藤永太郎監訳(橋谷 博・藤永 薫訳), 『酸 - 塩基の理論』, 1985年, 化学同人(京都).(原著: H. L. Finston and A. C. Rychman, "A new view of current acid-base theories", 1982, John Wiley (New York) この書は, 酸塩基に関する, したがって物質一般に関するまれにみる哲学書である。
3. 藤永太郎, 『基礎分析化学』, 1979年, 朝倉書店(東京).