

解 説

## 新・分析化学者のための熱力学

神崎 亮

鹿児島大学大学院 理工学研究科

(受取日：2019年7月16日，受理日：2019年9月11日)

### Chemical Thermodynamics for Analytical Chemist

Ryo Kanzaki

Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University

(Received July 16, 2019; Accepted Sept. 11, 2019)

One of the fundamental roles of analytical chemistry is to provide the information of chemical species distributing in solutions, where chemical equilibria of acid dissociation, dissolving of salts, complex formation, electrode reaction, etc., are considered. This extensively owes to chemical thermodynamics, however, the relationship is rarely taught in detail in the class of physical chemistry nor analytical chemistry. It will be a great loss in both fields. In this article, with beginning from the usual equilibria in analytical chemistry, its groundwork of chemical thermodynamics will be explained. First, chemical potential is introduced as the determining factor of equilibrium constant, then Gibbs energy is defined. Although this is inverted from the ordinary way of instruction, possibly more convenient for the field of analytical chemistry. Then, activity coefficient and the standard state are explained, followed by the derivation of chemical potential from the work for changing concentration of solute in solution for clarifying its physical meaning. Turning to the solvent, the solvent transfer is considered by both transfer Gibbs energy and transfer activity coefficient. Finally, electrochemical potential is outlined. They are described within the word of analytical chemistry. Hopefully, this article will help establishing the energy-based perspective on the chemical equilibria in solutions.

Keywords: analytical chemistry, chemical equilibria, Debye-Hückel, solvent transfer, electrochemical potential

#### 1. はじめに

分析化学の範疇は化学の広い領域を含んでおり、むしろ「分析」そのものが研究のコア部分であることも少なくない。一方で、そういった研究現場で日常的に活用されるがゆえに、その原理が熱力学によって下支えされている事実が覆い隠されている面もある。大学のカリキュラムとしての「分析化学」では、かなり早い段階で平衡定数が登場し、これは熱力学の珠玉の結晶の一つであるはずだが、授業ではその背後にあるエネルギー観に触れられることは稀で、いかに平衡定数を使って濃度計算をするかのテクニカルな部分に主眼が置かれる。そのせいで、ともすれば理不尽な説明を受け入れざるを得ない場面も出てくる。一方、物理化学、熱力学分野は大抵、カルノーの熱機関から説明が始まる。このことは、熱力学が最低限の法則に数学を組み合わせで構築されており、関係式の導出に「種も仕掛けもない」ことを示すために必要ではあるが、分析化学において必要な、希薄溶液やその中での化学反応、あるいは電解質溶液のような非理想溶液を扱うのは随分後になってからである。結果として、熱力学は分析化学と乖離した、何か別

世界の出来事と認識されがちである(著者はそうであった)。

しかし熱力学はもともと、「使う」ために展開されたはずである。そのアウトプットは、当初は熱機関において大いに発揮されたのであるが、普遍的な体系であるがために、溶液中の化学反応、すなわち溶質と溶媒が明確に区別された、粒子の増減が起こる凝縮系においても、大いに有用なのである。このような状況は、しかしながら熱力学で扱う範囲の全体から見ればかなり限られた一部分であり、教科書的には随分後半になって、発展部あるいは傍流としての扱いとなりがちである。一連の「分析化学者のための熱力学と反応速度論」りなど、この部分を埋める試みも多くあり、化学熱力学における溶液および反応の分野を重点的に解説している例もある。本稿では、これらとは逆に、分析化学分野において馴染み深い化学反応や現象を取り上げ、これを遡り、背景にある熱力学を導くというプロセスを試みたい。様々な制約によって、鵜呑みにすることを強いられたり、時には故意に説明を濁していたような部分を丁寧に説明することによって、真に分析化学者にとって「理解して使える」熱力学を提供できないものかと期するものである。本誌の多くの読者にとって当たり前のことを列挙す

ることになる愚を冒すことになるが、熱力学が大いに活用されている場面を提供できる読み物ということで、どうかご容赦いただきたい。

## 2. 平衡定数と化学ポテンシャル

地球上の物質は様々な時間スケールで動的に循環しているが、局所的な動態は酸塩基平衡、沈殿（溶解）平衡、溶媒抽出平衡、あるいは錯生成平衡といった組み合わせによって支配されている。これらの平衡定数は、共存物質に依存しない（あるいはその依存性が明らかである）から、実験室で決めた値をサンプリングした試料や仮定上の溶液条件に適用し、溶液中の化学種（実際の溶存化学形態）の分布を推定することができる。例として、ある酸 HA の酸解離平衡を取り上げると、その平衡定数である酸解離定数  $K_a$  は以下のように与えられる。

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (1)$$

角括弧は、各々の化学種の溶液中の濃度であることを示す。この右辺は、実際の濃度から計算される、溶液の状況を示す一種の状態量であり、濃度商と呼ぶ。平衡に達していれば、濃度商は一定であり、平衡定数と等しくなる。この関係式は、別の酸塩基平衡が共存していても、あるいはこれらの化合物が別の平衡に関与するような多段階の平衡にあっても成り立っているから、溶液中に存在する全ての化学平衡の平衡定数と各成分の全濃度が分かれば、溶液中で化学種ごとの濃度を計算することができる。全濃度とは、この例で言えば HA の場合 HA と  $A^-$  の総濃度である。中和滴定などによって決定されるのはこの濃度なので、これを分析濃度と呼んだり、あるいは HA として含まれる濃度という意味合いで、式量濃度と呼んだりする。機器分析手法の目覚ましい発展で、全濃度はかなり精度良く、あるいは高感度で検出・定量することができるようになった。これらの手法はしかし、溶液中の化学種の濃度を非破壊的に決定するのは苦手である。HA と  $A^-$  は、組成に共通部分があったとしても、溶液中では全く別の化合物として振る舞う。したがって、HA としての動態を知るため、あるいは溶液の性質を評価するためには、個々の濃度が必要なものであり、「分析化学」はまさにその情報を提供するための分野である。例えば HA の電離度は、その時の pH から得られることが式(1)から容易に分かる（だからこそ pH が重要なパラメータなのである）。だから、平衡定数や電離度、これらを計算するためのテクニックが最初に出てきて、しかも重点が置かれるのは当然かもしれない。ところが、この平衡定数があたかも「神の見えざる手」のように化学平衡を支配し、濃度商が一定に保たれるのは不思議なことではなからうか？ こういった疑問は、往々にして置き去りにされる。また、水溶液中の平衡にはこれらに水のイオン積（塩基性溶液中ではこれを考慮せざるを得ない）や溶解平衡も絡んでくるが、このとき、溶媒や塩（沈殿した固体）の濃度は「無視して良い」ことになっているか、あるいは「1として扱う」ように教わる。例えば、溶解平衡の平衡定数は溶解度積  $K_{SP}$  と呼ばれ、以下のように書かれる。

$$MX \rightleftharpoons M^{Z+} + X^{Z-}$$

$$K_{SP} = [M^{Z+}][X^{Z-}] \quad (2)$$

あるいは、水のイオン積  $K_w$  は、実際には水の自己解離平衡の平衡定数である。

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \quad (3)$$

MX や  $H_2O$  の濃度が平衡定数に表れなくても良いのだろうか？ しかし、この式が成り立ってさえいれば、そのような取り決めは実用的であり、理屈が伴わなくとも平衡定数の役割は十分に果たすことができる。だから初学者は、そのような扱いにどのような意味があるのか、破綻しないのか考える余裕も無く、無批判で受け入れることを求められる。

もちろん、この「神の手」の存在は、ギブスエネルギーあるいは化学ポテンシャルから導かれた正当なものであるが、このような背景によって、分析化学からも物理化学からも十分な説明がなされないまま放置されるケースも多い。しかし、これまでの式を受け入れて、以下の式(4)や式(7)を無視するのは、いかにも勿体無い。そこで、まずこれらを受け入れるところから始めて、少しずつ遡り、ギブスエネルギーまで到達しようというのが本稿の趣旨である。

平衡定数は、化学ポテンシャルによって説明される。溶液中の全ての化学種  $i$  について、化学ポテンシャル  $\mu_i$  が以下の通り定められる。

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln c_i \quad (4)$$

$c_i$  は溶液中における化学種  $i$  の容量モル濃度である ( $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度)。HA や  $A^-$  のような化学種は、それぞれ独立して振る舞い、それぞれに化学ポテンシャルが定義される。化学ポテンシャルは、ここでは「平衡を押し進めるためのエネルギー」、あるいはもっと単純に反応エネルギーのようなものとして理解すれば良く、それで十分有用である。式(4)は、濃度が大きければ反応エネルギーが大きくなり、その大きさは濃度が 10 倍になるごとに  $RT \ln 10 = 5.71 \text{ kJ mol}^{-1}$  (25 °C において) だけ大きくなることを示している。 $\mu_i^\circ$  は化合物（化学種）に固有の定数であり、標準化学ポテンシャルと呼ばれる。つまり式(4)は、化合物の反応エネルギーは、化合物依存の項と濃度依存の項の和となっていることを示している。そうして、反応系（左辺）と生成系（右辺）の化学種の化学ポテンシャルの総和が等しくなったとき、反応は（見かけ上）止まる。すなわち、平衡に達する。例えば HA の電離であれば以下が成り立つ。

$$\mu_{HA} = \mu_H + \mu_{A^-} \quad (5)$$

これを書き換えると、以下ようになる。

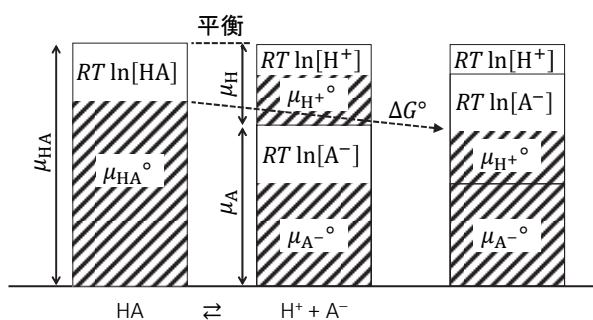
$$\mu_{HA}^\circ - (\mu_H^\circ + \mu_{A^-}^\circ) = -RT \ln \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (6)$$

式(6)の右辺の真数は、HA の酸解離定数（濃度商）に他ならない。左辺は標準化学ポテンシャルのみからなっており、反応系と生成系が決まれば一意に定まる値である。これが、濃度商が一定に保たれるエネルギー的な観点である。左辺を良く見ると、生成系と反応系の標準化学ポテンシャル（の総和）の差となっており、見ている変化、ここでは酸 HA の電離反応に紐づけられたエネルギー差を表している。それが反応ギブスエネルギー  $\Delta G^\circ$  である。

$$\Delta G^\circ = \mu_{HA}^\circ - (\mu_H^\circ + \mu_{A^-}^\circ) = -RT \ln K_a \quad (7)$$

ギブスエネルギーは、系の安定度を示している。例えば反応によってギブスエネルギーが低下するならば、その反応は起こりやすい。その関係は、Fig.1 のように示される。斜線が標準化学ポテンシャルの項、白抜きが濃度に依存する項である。平衡であるためには、反応系と生成系の化学ポテンシャルの総和が等しくなければならない。もし反応によってギブスエネルギーが低下するのであれば、これを補うために生成系は（相対的に）より高い濃度となる。物質質量ではなく濃度であることに注意しなければならない。

本来化学ポテンシャルはギブスエネルギーの物質質量微分として定義されるが、このように説明することで、反応系



**Fig.1** Relationship between the standard reaction Gibbs energy ( $\Delta G^\circ$ ) and the standard chemical potentials ( $\mu^\circ$ ) for an ionization of the acid HA.

および生成系の化合物が標準状態において本質的に持っている反応性を示すものとして認識される。なお、平衡定数が一定に保たれる説明としていわゆる「質量作用の法則」が持ち出されることもあるが、式(4)では反応にエネルギーの概念が導入されることが重要である。

ここまでを受け入れると、式(2)および式(3)が容易に説明づけられる。固体の塩は化学式  $MX$  と書くが、凝集しているため量が増減しても反応エネルギーは変化しない、すなわち化学ポテンシャルは常に一定である。これを  $\mu_{MX}^*$  とおくと、平衡時には  $\mu_{MX}^*$  が溶液中の  $M^+$  と  $X^-$  の化学ポテンシャルの和と等しくなる。

$$\mu_{MX}^* = \mu_{M^+} + \mu_{X^-} \quad (8a)$$

式(4)を使って書き換えると、以下ようになる。

$$(\mu_{M^+}^\circ + \mu_{X^-}^\circ) - \mu_{MX}^* = -RT \ln [M^+][X^-] = -RT \ln K_{SP} \quad (8b)$$

溶媒の水も同様であって、その化学ポテンシャルは一定であり、これを  $\mu_W^*$  とおくと、以下ようになる。

$$\mu_W^* = \mu_{H^+} + \mu_{OH^-} \quad (9a)$$

$$(\mu_{H^+}^\circ + \mu_{OH^-}^\circ) - \mu_W^* = -RT \ln [H^+][OH^-] = -RT \ln K_W \quad (9b)$$

また、多段階の平衡の平衡定数が積で表されることも、直感的に理解し得る。例えば、金属錯体  $ML_n$  の錯生成定数(安定度定数)は、逐次生成定数  $K_n$  と全生成定数  $\beta_n$  による表現があり、各々は以下のように定義されている。

$$[ML_{n-1}] + L \rightarrow [ML_n] \quad K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad (10)$$

$$M + nL \rightarrow [ML_n] \quad \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (11)$$

配位数の変化は、配位子の電子供与性による中心金属イオンのルイス酸性の低下や、非対称な脱溶媒和を引き起こす。その影響を調べるためには、逐次生成定数を比較する。一方、全安定度定数を用いると、各錯体の濃度を少ない変数で表現できるため、配位数が最大の錯体の生成率など濃度計算をする場合はこちらの方が便利である。両者は同じ現象を異なる形で表現しているだけであり、 $\beta_n = \prod_{i=1}^n K_i$  で結び付けられている。式の形を確認すればすぐに分かることではあるが、 $M$  から  $[ML_n]$  に至るまで化学ポテンシャルが段階的に変化すると捉えた方が理解しやすい。

$$\mu_{ML_n}^\circ - (\mu_{ML_{n-1}}^\circ + \mu_L^\circ) = -RT \ln K_n \quad (10')$$

$$\mu_{ML_n}^\circ - (\mu_M^\circ + n\mu_L^\circ) = -RT \ln \beta_n \quad (11')$$

多塩基酸や多酸塩基の酸解離定数でも同様である。ただし、化学反応はあくまで段階的に起こることは指摘しておく。実際に1個の金属イオンに対し、2個(以上)の配位子が同時に結合する素反応は考えにくく、 $\beta_n$  はあくまで、濃度比あるいは標準化学ポテンシャルの差を数値化したものである。また酸塩基反応では、最初に  $H^+$  の授受が行われるのは、溶液が酸性か塩基性かによらず、おそらく溶媒分子である。最終的に、水溶液中では  $H_3O^+$  と  $OH^-$  の濃度は  $K_W$  に縛られることになる。本項では、このような平衡状態のみ扱う。ダイナミクスはまた別問題であることに注意されたい。

溶液中における全ての化合物の全濃度と存在する化学平衡の平衡定数が分かれば、各化学種の濃度が決定できる。具体的な手順は割愛するが、計算結果は例えば Excel の VBA 関数として提供できるから、ソルバー機能を用いて最小二乗法などが容易に実行できる。化学反応が起こる系において測定結果をフィッティングする際において強力な手法となる。

### 3. 活量係数と標準状態

式(4)は、濃度とエネルギーを変換する重要な関係式となっている。しかし実際には、存在する化学種が濃度においても常に期待通りの振る舞いで化学反応に関与するわけではない。化合物の濃度増加に伴う自己会合などによって、反応性が低下する場合がある。これを溶液中の実効的な濃度が低下したことによって表現すると、平衡定数の考え方がそのまま使えて便利である。このとき、実際の容量モル濃度との比を活量係数  $\gamma$  であらわす。つまり式(4)を以下のように書き直す。

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i c_i \quad (12)$$

特にイオンの反応性は共存イオンに影響を受ける。例えば前述の酸  $HA$  の電離平衡を考えてみると、各々のイオンの活量係数  $\gamma_{\pm}$  によって見かけの電離定数  $K_a'$  が以下のように表される。

$$K_a = \frac{\gamma_{\pm} [H^+] \gamma_{\pm} [A^-]}{[HA]} = \gamma_{\pm}^2 K_a' \quad (13)$$

もし  $\gamma_{\pm} = 0.9$  ならば、電離定数は見かけ上、本来の値の  $1/0.81$  になっていることになる。すなわち、イオンの(生成系の)反応性が  $0.9$  倍に低下したことによって、電離が促進される(平衡が右に進む)ことを示す。この  $\gamma_{\pm}^2$  の項は活量係数商、「本来の」 $K_a$  の値は熱力学的平衡定数と呼ばれる。

活量係数に関する一般的な説明はかくの如くであるが、「実効的な濃度」とは何かという問いには答えにくい。むしろ化合物の一部が失活したせいで有効濃度が低下しているといった勘違いを引き起こす危険もある。活量係数は、化学ポテンシャルの低下と説明する方が、現象を正しく言い表しているであろう。このことは、式(12)を以下のように分割して書くことで、より分かりやすく表現できる。

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i + RT \ln c_i \quad (12')$$

右辺の各項はエネルギーの次元を持っており、活量係数のエネルギー相当は第2項によって表されている。つまり活量係数は、標準化学ポテンシャルに上乘せ(活量係数が1より小さければこの項は負となる)される濃度以外の反応に関するエネルギーとして解釈できる。平衡定数などから活量係数を知ることができれば、ここから溶液中における化合物の標準状態と比較したエネルギー状態の違い、例えば溶媒和エネルギーの増減などを推定することができる。あるいは活量係数が計算できれば、ある条件下で平衡定数

を決定すれば、別の条件下における値を予測できることになる。

イオンの静電相互作用は、溶媒中に共存するイオンによって、(たとえそれらが反応には直接関与しなくても) 低減される。その効果は、以下の式によって見積もられている。

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{AZ^2\sqrt{I}}{1+B\bar{a}\sqrt{I}} \quad (14)$$

いわゆる、Debye-Hückel の式と呼ばれるものである。A と B は温度と溶媒の誘電率を含む定数であり、25°C の水溶液中では  $A=0.51$ ,  $B=0.33$  である。 $\bar{a}$  と Z は対象イオンの水和イオン半径と電荷である。I はイオン強度と呼ばれるもので、以下の式によって表される。

$$I = \sum \frac{Z^2 c_i}{2} \quad (15)$$

溶液中に存在する全てのイオンの濃度×電荷の 2 乗の和を 2 で割ったものであり、1:1 電解質であれば、その式量濃度に等しい。古いデータベース等では  $\mu$  で表している場合もある。1:2 電解質の場合、I は式量濃度の 3 倍に、2:2 電解質であれば 4 倍になる。電解質溶媒のイオン雰囲気を定量化したものとも言える。 $\bar{a}$  にどのような値を用いれば良いかは、参考文献 1 を参照していただきたいが、フィッティングパラメータの意味合いをもっている。いずれにせよ高いイオン強度まで適用できるというわけではない (I < 0.1 程度) が、この式から分かることは、電解質をある程度共存させておけば、それ以上の電解質濃度の増減があっても活量係数の変化が小さいことである。電離反応を観測するときは、必然的に電解質濃度の変化を伴うため、測定中にイオン強度が変化する。この影響を避けるため、通常は、0.1 mol L<sup>-1</sup> 程度の不活性強電解質を加えることによって、活量係数あるいは平衡定数を定数と見なし測定する。より濃厚な電解質溶液中における活量係数の見積もりは、工業的なニーズが高いため、式(14)をさらに拡張したような式も知られている。ただし経験的パラメータを塩ごとに決定するような手順が必要となるため、普遍的でなく、物理化学的意味合いも低い。一方、(先に示した  $K'_a$  のような) 「見かけの」平衡定数でなく、熱力学的平衡定数を知りたいような場合、定量できる限界の低濃度で測定し、生成したイオンによる影響を補正するためにも用いられる。このような目的では、I が小さいため、分母の第 2 項を無視して以下の式が用いられる。

$$\log \gamma_{\pm} = -AZ^2\sqrt{I} \quad (16)$$

これは Debye-Hückel 極限式と呼ばれる。フィッティングパラメータを用いない利点がある。

さてこの熱力学的平衡定数には、どういう意味があるのであろうか。平衡定数の役割は、溶液中における実在の化学種の濃度を見積もるためのものであった。だから、目の前の条件下における平衡定数さえ分かれば、「本来の」値には興味が無いというのが、分析化学の立場である。実際、一般的な教科書に掲載されている電離定数などのデータベースは、多くの場合、ある程度のイオン強度における値が採用されている。この見方は潔いが、ギブスエネルギーと関係するのは、熱力学的平衡定数の方である。ここで式(12)を見ると、 $\gamma_i=1$  および  $c_i=1$  のときに、 $\mu_i = \mu_i^\circ$  ということになる。この条件において標準化学ポテンシャルを与えるから、これが熱力学的平衡定数を与える「本来」の状態、すなわち標準状態である。ただしあくまで任意の状態であり、むしろ『この状況を「本来」ということにしよう』、という取り決めである。ではどのような状況における活量係数を標準状態とするか、すなわち  $\gamma_i = 1$  となるかを考えると、溶液である以上、溶媒よりも圧倒的に分子数が少な

い状況を仮定するのが自然である。すなわち、無限希釈状態を標準状態とすることになっている。一方、 $c_i=1$  は、単純に考えると 1 mol L<sup>-1</sup> である。しかしこの状況は、無限希釈状態とは程遠い (さっき無限希釈を標準状態とする、と言ったばかりではないか、という声が聞こえてきそうである)。実際、溶液中において  $\gamma_i=1$  と  $c_i=1$  を同時に達成することは不可能であり、仮想的な状態ということになる。特に電解質溶液中のイオンの場合、自身のイオン強度への影響も考えなければならないため、二重の意味で実現不可能である。ただし、この状況を実際に実現しなければならないわけではない。実在の系はどのみち標準状態ではないため、条件間の比較や変換が容易となるような条件が設定されていればそれで良い。標準状態における値が必要であれば、低濃度における実験結果から外挿するか、イオンの関係する反応であれば Debye-Hückel 式で補正するなどすれば良い。

濃度単位には容量モル濃度が一般的に使われる。式(4)の  $c_i$  には、その数値部分を入れ込むのであるが、これはしかし単位を無視することになってしまう。式(4)は本来、このように書かなければならなかった。

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{c_i}{\text{mol/L}} \quad (4')$$

こうすることで、ln の真数として「容量モル濃度の数値部分を使う」ことが合理性を持つ。式(6)や式(12)も同様である。このことは、濃度の標準として 1 mol L<sup>-1</sup> を採用し、濃度をその比で表していることに他ならない。これを標準濃度  $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$  で表して、以下のように書くこともできる。

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \quad (4'')$$

一般的には、活量係数を  $\gamma_i$  で表すときは質量モル濃度  $m_i$  に対して使われ、容量モル濃度  $c_i$  に対して使う場合は別の記号 (例えば  $y_i$ ) が用いられる。しかしながら、室温において溶媒が水の場合、1 mol kg<sup>-1</sup> = 1 mol L<sup>-1</sup> と見なし得るから、この条件においては  $\gamma_i = y_i$  として差し支えない (活量係数は無次元である)。

どのような濃度体系を使っても、平衡定数の計算は矛盾無くできる。容量モル濃度が選択されているのは完全に任意である。ただし、標準濃度の依存性は標準化学ポテンシャルの値に組み込まれ、標準濃度が異なると全ての関連する数字目盛りが変わるから、注意が必要である。例えば、濃度を ppm で表すとどうなるか、酢酸の電離平衡を例に示してみよう。容量モル濃度で表したときの (すなわち普通に使われる値)  $pK_a = 4.76$  である。これに対応する、ppm で表したときの平衡定数  $pK_a^{\text{ppm}}$  は、1 mol L<sup>-1</sup> の酢酸、酢酸イオン、および水素イオンがそれぞれ 60052 ppm, 59044 ppm, 1008 ppm となることから、 $pK_a^{\text{ppm}} = 1.76$  となる。この値を使って、例えば pH = 5 ( $[\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} = 0.01 \text{ ppm}$ ) のときの電離度を求めてみると、容量モル濃度ベースで計算すると 0.635、ppm ベースでは 0.631 となる。前者がモル電離度、後者が質量電離度 (全酢酸質量に対する酢酸イオンの質量の比) である。酢酸および酢酸イオンのモル質量によって換算すると、両者は一致する。電離と言う現象を表現するのに、使った単位に依存しないのは当然である。一方、式(7)によって得られる電離の反応ギブスエネルギーは、容量モル濃度を使うと 27.2 kJ mol<sup>-1</sup>、ppm を使うと 10.1 kJ mol<sup>-1</sup> ということになる。見かけの値が電離度の差以上に変わってしまっている。式(7)のギブスエネルギーに degree sign が付いていて、これは標準状態における値であることを示しているが、普通は、暗黙のうちこれに標準濃度も含まれる。だから、似た反応の  $\Delta G^\circ$  を比較して反応が起こりやすいかどうかを議論することはできるが、 $\Delta G^\circ$  の正負から直接、その反応が自発的に起こるかどうかを判断

することはできない。尤も、化学平衡は反応に関与する化学種の濃度によって平衡の位置（反応進行度）が変化する現象であるので、「自発的かどうか」の議論自体、ナンセンスではある。

#### 4. 化学反応による仕事と溶媒

式(4)において、濃度がエネルギーに変換されるというのは直感的には受け入れがたい（だからこそ、式(4)を鵜呑みにするだけでも随分とエネルギーに関する理解が深まるのではないかと思われるのである）。また、どんな物質でも、その変換のされ方は同様に  $RT \ln c_i$  であること、あるいは、気相反応ではない、ボイルーシャルの法則とは縁遠い状況を扱っていないながら、気体定数  $R$  が含まれることにも、違和感を覚えるのではなからうか。このことを端的に説明した教科書はあまり見ないので、ここで試みたい。アプローチの1つは、浸透圧におけるファンツホッフの式である。

$$\pi = cRT \quad (17)$$

$\pi$  は浸透圧であり、これは半透膜両側の液面の高さを変えなど、実際に仕事をすることができる。この仕事  $dW$  は、以下のように表される。

$$-dW = \pi dV \quad (18)$$

ただし  $dW$  はされた仕事なので、負数で書いた<sup>2</sup>。また、濃度は  $c = n/V$  で表される。 $n$  は物質質量、 $V$  は全体の体積である。これらより、以下の式が得られる。

$$dW = nRT \frac{dc}{c} \quad (19)$$

あとは数学である。式(19)を「ある濃度」 $c_0$  から「現在の濃度」 $c$  まで積分して、以下の式を得る。

$$\Delta W = nRT \ln \frac{c}{c_0} \quad (20)$$

濃度  $c_0$  から  $c$  まで濃縮するために、これだけの仕事が必要となる。すなわち、濃度  $c$  のときは、濃度  $c_0$  のときよりも、これだけ多くの ( $c < c_0$  の場合は少ない) エネルギーを持っていることになる。そしてそのエネルギーは、化学反応を進めることに使うことができる。その1モル当たりが化学ポテンシャルである。濃度  $c_0$  の時の値を  $\mu^0$  とすると、以下の式が得られる。

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{c}{c_0} \quad (21)$$

化学種  $i$  に注目すれば式(4')となる。 $\mu^0$  が標準化学ポテンシャルである。

もう1つの説明は、溶液を「溶質が溶媒と同じ体積の空間中に分散している状態」として捉えることである。溶媒は、単に溶質分子をその空間内に留めておくための分散媒であり、この中で溶質はあたかも気体のように振る舞う。これを受け入れられれば、あとの説明は同じであり、これらの式に気体定数が関係してくる意味も理解できると思う。ただ、気体において圧力は気体分子が壁に衝突して跳ね返るときの力積であるというイメージが抜けないと、「溶液中の溶質と気体は同じ」と言われても受け入れにくいかもしれない。溶液中であっても溶質は常に拡散しようとしているのであって、例えば濃度勾配が時間によって解消されるのは（仕事をせずに）膨張する気体と同じである。

式(21)が教えてくれるのは、エネルギーは濃度比に比例して大きくなるということである。しかし、これがどこまでも成り立つというわけではないことは明らかである。溶質の濃度が高くなって空間を全て充填してしまったら、それは純物質であり、もはや溶質ではない。そこで無限希釈条件を標準状態とすることになった。どんな関数形であ

ても、それが微分可能であれば、ある区間内では直線になる。そこで、濃度ゼロを  $\gamma_i = 1$  とし、式(21)が成り立つ希薄な溶液を理想希薄溶液と呼ぶ。このときの溶質の置かれている（濃度以外の）状況を標準状態とする。電解質の場合は早い段階で理想溶液でなくなるが、ある程度まではそのずれを非経験的に見積もることができるのは先に述べた通りである。濃度ゼロに外挿した無限希釈条件での化学ポテンシャルの値を、「 $\gamma_i = 1$  のまま」標準濃度だけ濃縮した仮想的な（あり得ない）状況が、溶液の標準状態ということになる。

一方、濃度（数密度）に比例する量であれば、式(21)右辺第2項に何でも使うことができる。だから、ppm で表しても、エネルギーの絶対値はともかく、物理法則は機能しているのである。ただし、選択した濃度によって  $\mu^0$  の値が異なるから、反応の  $\Delta G^0$  も単位に依存するのである。もともと、溶液というのは2成分（以上）が混在する液体と見なされる。モル分率が偏っている場合に、過剰の成分（溶媒）が液体であれば、微量の成分（溶質）が固体であっても混合物は液体（溶液）となっている。モル分率と質量モル濃度は直接変換できるから、あるいは希薄領域では比例するから、物理化学の場面では質量モル濃度で表されることが多い。一方分析化学では、複数の試薬をメスフラスコで混ぜるような操作が多いから、容量モル濃度に親和性が高い。質量作用の法則でも、溶質の数密度、すなわち容量モル濃度を使って説明される。いずれにせよ、「濃度」という単位を持った量を扱うのであれば、どうしても標準濃度を仮定して、その比をとらねばならない。この比が活量（activity）であり、 $a_i$  で表す。活量とは、そういう橋渡しの位置づけであって、あまり実態を持たない。そのため、分析化学で出てくるときは、「活量は（容量モル）濃度の数字部分で、無次元の値です」といった、曖昧な表現にならざるを得ない。

熱力学において溶媒は、このように溶質を単に分散させるための存在として扱われるのであるが、実際には溶媒といっても、単に空間を埋め尽くす媒体ではなく、溶媒分子の集合体である。溶質と溶媒は個々に相互作用しており、例えば溶質-溶質相互作用（格子エネルギー）を溶質-溶媒相互作用（溶媒とエネルギー）が上回れば溶解することになる。機会があればこのことについて稿を改めたいが、ともかく、溶媒の違いをつぶさに明らかにし、溶質の動態や反応性を制御することが分析化学の要請であって、ここでも熱力学を借りることになる。特に重要なのが溶媒抽出であり、水溶液に有機溶媒を相分離したまま接触させることで疎水的な物質を有機溶媒相に移動させる。親水的な物質は水相に取り残されることから、目的物質（あるいは不純物）だけを分離して抽出することができる。このとき、化学種ごとに、水相中と有機溶媒相中における濃度比が保たれる。

$$K_{D,i} = \frac{[i_{\text{org}}]}{[i_{\text{w}}]} \quad (22)$$

$K_{D,i}$  は分配定数と呼ばれ、化学種ごとに異なる値である。 $[i_{\text{w}}]$  および  $[i_{\text{org}}]$  は、それぞれ化学種  $i$  の水相中および有機溶媒中の濃度である。電解質の電離がほとんど抑制される（イオンが溶存できない）ような場合、イオンの移動は無視される（ $[i_{\text{org}}] = 0$ ,  $K_{D,i} = 0$ ）。分配定数は、水溶液中と有機溶媒中の標準化学ポテンシャルによって説明される。有機溶媒中の標準化学ポテンシャルを  $\mu_i^\ddagger$  で表すと、分配平衡が成り立つのは以下の条件である。

$$\mu_i^0 + RT \ln [i_{\text{w}}] = \mu_i^\ddagger + RT \ln [i_{\text{org}}] \quad (23)$$

式(6)などと同様に、以下の関係式が得られる。



$$\mu_i^\dagger - \mu_i^\circ = -RT \ln \frac{[i_{\text{org}}]}{[i_{\text{w}}]} \quad (24)$$

有機溶媒中と水溶液中の標準化学ポテンシャルの差は化学種  $i$  の移行ギブスエネルギーと呼ばれ、 $\Delta_{\text{tr}}^{\text{org} \rightarrow \text{w}} G_i^\circ$  のように表される。

$$\Delta_{\text{tr}}^{\text{org} \rightarrow \text{w}} G_i^\circ = \mu_i^\dagger - \mu_i^\circ = -RT \ln K_{D,i} \quad (25)$$

$\Delta_{\text{tr}}^{\text{org} \rightarrow \text{w}} G_i^\circ$  が一定であるから、分配定数が一定値に保たれることになる。 $\Delta_{\text{tr}}^{\text{org} \rightarrow \text{w}} G_i^\circ$  は標準状態における化合物を水相から有機溶媒相に移動するために必要な仕事に相当する。degree sign は付いているものの、式中に溶媒が関与しないから、絶対値として得られる。これとは別に、分配平衡を活量係数の違いから説明する場合がある。水溶液および有機溶媒中の活量係数をそれぞれ  $\gamma_i^{\text{w}}$  および  $\gamma_i^{\text{org}}$  とすると、分配平衡が成り立つのは以下の条件である。(前述の通り、活量係数に  $\gamma$  を使うのは質量モル濃度と対であり、有機溶媒中では容量モル濃度と質量モル濃度は一致しないが、煩雑さを避ける目的で、便宜上容量モル濃度で記述する)

$$\mu^\circ + RT \ln \gamma_i^{\text{w}} [i_{\text{w}}] = \mu^\circ + RT \ln \gamma_i^{\text{org}} [i_{\text{org}}] \quad (26)$$

このとき  $\gamma_i^{\text{w}} [i_{\text{w}}] = \gamma_i^{\text{org}} [i_{\text{org}}]$  となるから、(22)式と比較すると、活量係数の比が一定であることになる。これを化学種  $i$  の移行活量係数と呼び、 $\gamma_{\text{tr},i}^{\text{w} \rightarrow \text{org}}$  のように表す。

$$\gamma_{\text{tr},i}^{\text{w} \rightarrow \text{org}} = \frac{\gamma_i^{\text{org}}}{\gamma_i^{\text{w}}} = K_{D,i}^{-1} \quad (27)$$

同じ現象を説明しているのだから、移行ギブスエネルギーとも以下のように関係付けられる。

$$\Delta_{\text{tr}}^{\text{org} \rightarrow \text{w}} G_i^\circ = RT \ln \gamma_{\text{tr},i}^{\text{w} \rightarrow \text{org}} \quad (28)$$

有機溶媒に移行しにくい物質は、有機溶媒中で不安定だからであり、すなわち反応性が高い状態にある。その結果、例えばイオンの場合はイオン対を生成しやすい、逆に言えば電離しにくいことになる。このことを、活量係数が大きいとして説明している。ただし、溶媒間移行の駆動力はギブスエネルギーである。水相中と有機溶媒中で標準状態は異なるであろうから、同じ標準化学ポテンシャルを使うことには抵抗があるし、また移行熱力学量としてエンタルピーやエントロピーなど他の熱力学量と比較できるので、移行活量係数より移行ギブスエネルギーで議論する方が良さそう。いずれにせよ、両者を混同して説明あるいは理解しようとするのは誤解の元になる。水相と有機相で標準化学ポテンシャルが異なるのは、異なる「場」に置かれているためであり、これを反応場と呼ぶこともある。

## 5. 電気化学ポテンシャル

電極反応も分析化学において重要な方法論を提供する。しかしながら分析化学においても物理化学においても応用編の扱いとなりがちで、今日では間違いなく必須の分野であろうにも関わらず、独立してカリキュラムに組み込まれることは少ない分野である。ここでは電極の平衡電位を測定してイオン濃度を測定する電位差測定法について説明する。例えば金属電極の電位からその金属イオンの遊離の濃度  $[M^{z+}]$  が得られるから、錯生成定数の決定などその反応を追跡するのに役立つ。電極電位は、以下のような酸化還元反応に対して、ネルンスト式によって与えられる。

$$\text{ox} + ne^- \rightleftharpoons \text{red} \\ E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (29)$$

$F$  はファラデー定数である。ox は酸化体、red は還元体を

表している。 $E^\circ$  はこの酸化還元対に固有の定数であり、標準酸化還元電位と呼ばれる。分析化学の講義ではこの式とその使い方が叩き込まれ、なぜファラデー定数が出てくるかという疑問は後回しとなる。電極に金属  $M$  を使うと、以下の平衡電位から金属イオン  $M^{z+}$  の濃度が得られる。

$$M^{z+} + Ze^- \rightleftharpoons M \\ E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \gamma_{M^{z+}} [M^{z+}] \quad (29')$$

$E^\circ$  は標準電極電位とも呼ばれ、この場合、金属  $M$  の標準酸化還元電位と同じである。実際にはもう 1 本の電極を対にしてその電位差(起電力とも言う)を測定することになる。この電極は、 $E$  が既知か、あるいは未知でも測定中に決定できる一定の値である必要がある。このような目的に供される電極を参照電極と呼ぶ。不活性電解質を加え、 $\gamma_{M^{z+}}$  を一定にすることで、 $E^{o'} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \gamma_{M^{z+}}$  を定数とすることができる。これを式量電極電位と呼ぶ。これを使うと、25°C において、式(29')は以下のように簡単に表すことができる。

$$E = E^{o'} + \frac{59.16 \text{ mV}}{z} \log [M^{z+}] \quad (29'')$$

このようにして  $[M^{z+}]$  を得る手法を電位差測定と呼ぶ。この式から、濃度 10 倍が 59.16 mV に相当することが示される。前述の通り、エネルギーで言うと 5.71 kJ mol<sup>-1</sup> に相当する。濃度、エネルギー、電位差は可換である。

式(29)から(29'')でも、「固体の濃度(ここでは  $a_{\text{red}}$ )は無視して良い」ルールが発動する。活量を使って「固体の活量は 1 である」とも少しましな表現をされる場合もあるが、いずれにせよ本質的ではない。溶解度積のときに説明した通り、固体中では一定の化学ポテンシャルで表されることが重要である。ただし酸化還元反応の場合、電場の中で電荷の変化が起こるため、単なる固体と溶液間の平衡に加えて、そのエネルギーを加味しなければならない。電場中の化学ポテンシャルと電気化学ポテンシャルと呼び  $\tilde{\mu}$  で表す。

$$\tilde{\mu} = \mu^\circ + RT \ln \gamma_{M^{z+}} [M^{z+}] + zF\phi \quad (30)$$

$\phi$  はイオンがその相で感じている電場である。陽イオンであれば正電場中で不安定化され、エネルギーの高い状態に置かれ、逆に負電場中では安定化する。陰イオンではこれが逆転する。その大きさは、電場とファラデー定数(と電荷)の積で表される。もともとファラデー定数は、C mol<sup>-1</sup> という単位を持つが、1 C = 1 J V<sup>-1</sup> なので、電位をエネルギーに変換するときの変換係数でもある。これは、式(30)の右辺第 3 項と第 2 項を比較すると分かりやすいように、気体定数が温度からエネルギーへの変換係数であることと良く似ている。このとき、電位は温度と同じように環境を表す示強性変数のようなものである。さておき、電極中の固相は溶液中とは別の電場がかかっており、これを  $\phi^*$  で表すと、固相の化学ポテンシャル  $\tilde{\mu}^*$  は以下のように表される。

$$\tilde{\mu}^* = \mu^* + zF\phi^* \quad (31)$$

$\mu^*$  は固体の化学ポテンシャルである。この電極界面では  $E = \phi^* - \phi$  の電位差が発生し、これが電極電位となる(溶液側から電極側を見ている)。 $\tilde{\mu}^*$  が溶液中の  $\tilde{\mu}$  と等しいとき平衡に達し、以下の式が成り立つ。

$$\phi^* - \phi = \frac{\mu^\circ - \mu^*}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \gamma_{M^{z+}} [M^{z+}] \quad (32)$$

$E^\circ = \frac{\mu^\circ - \mu^*}{zF}$  とすると式(29'')が得られる。 $\mu^\circ - \mu^*$  は、固体からイオンへの変化、すなわち酸化反応のギブスエネルギー変化に相当する。したがって、 $E^\circ$  が大きい金属ほど酸化されにくい(負に大きいほど酸化されやすい)ことになる。例えばイオン化傾向最大のリチウムは -3.045 V とされている。酸化されにくいということは金属単体が安定である、

すなわちいつまでも金属光沢を失わないということである。このことから、電位の正方向を「貴」、負方向を「卑」と呼ぶこともあった。参照電極でも、溶液中の電位 $\phi$ との差が観測される。結果として、双方の電極の $\phi^*$ の差が電位差として測定される。一对の電極だけからでは、「溶液中の電位」である $\phi$ は分からず仕舞いである。電解質溶液中や極性溶媒中では、 $\phi$ は電極間でほぼ一定である(イオンが力を受けるほど大きな電場勾配をかければ電気泳動ができる)。電位差測定では、実際には、電流が流れないように、電位差を打ち消すような電圧を印可する( $\phi^*$ を平衡電位に制御する)回路を使う。理屈としては、このことによって、電極の材質となっている金属のみの酸化還元平衡の電位を測定できる。電位差はかなり精度良く測定できるから、電位差測定は古くから確立され、電気化学の礎となった。なお両極で起こる酸化還元反応からエネルギーを取り出す場合、この装置は電池である。

電極が直接酸化還元反応に関与しない場合でも、電極はその外側の電位を観測する立場になり得る。例えば白金電極を用いて、以下の金属イオンの酸化還元電位を測定することができる。



各々の化学種の電気化学ポテンシャルは、以下のように表される。

$$\tilde{\mu}_{M^{2+}} = \mu_{M^{2+}}^\circ + RT \ln \gamma_{M^{2+}} [M^{2+}] + 2FE \quad (34a)$$

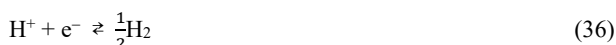
$$\tilde{\mu}_{M^{3+}} = \mu_{M^{3+}}^\circ + RT \ln \gamma_{M^{3+}} [M^{3+}] + 3FE \quad (34b)$$

$E$ はこの反応が起こる電極表面の電位であり、これが電極電位として観測されることになる。 $\tilde{\mu}_{M^{2+}} = \tilde{\mu}_{M^{3+}}$ から、 $E$ が得られる。

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{M^{3+}} [M^{3+}]}{\gamma_{M^{2+}} [M^{2+}]} \quad (35)$$

このような場合でも、実は式(29)が適用できる。また、ガラス薄膜や特定のイオンを輸送する配位子(イオノホア)を含む有機膜で隔てられた外側のイオン濃度を電位として「感じる」ことができる。この場合、平衡電位は膜の内外で等しくなる。これがイオン選択性電極の動作原理である。これらは全て、イオンの濃度によって生じる電位差を測定することに他ならない。ただし、その符号に混乱を生じやすい。式(29)は、機械的に当て嵌めるのではなく、単に絶対値を計算する道具として考え、「プラス方向の化学種(酸化体)が多ければ(密度が高ければ)電極電位は正に振れる」というような理屈で符号を判断の方が単純で間違いが少ないかもしれない。

標準酸化還元電位は標準化学ポテンシャルを含むので、その絶対値を知ることは叶わない。しかし数値化して比較するためには、何かを基準にしなければならない。そこで標準水素電極(normal hydrogen electrode, NHE)を対にした時(参照電極として用いたとき)の値で記述することになっている。これは標準圧力の水素ガス中で飽和した水素分子と標準状態の水素イオンとの間の酸化還元電位を指す。



IUPACによると pH の定義は  $pH = -\log a_{H^+}$  だから、実在の水素電極の電位は以下ようになる。

$$E = \frac{RT}{F} \left( -\ln \frac{p_{H_2}}{p^\circ} - \ln 10 \text{ pH} \right) \quad (37)$$

水素電極を参照電極として使う場合は、対象となる電極の標準酸化還元電位を水素電極の pH を使って補正しなければならない。より簡便に使える銀-塩化銀電極などを参照電極に使う場合、これと NHE との差だけ測定値を補正す

る。標準圧力 $p^\circ$ は、以前は1気圧(101.3 kPa)であったが、1982年にIUPACが100 kPaにすべきと勧告し、混乱が生じている。計算上、NHEはそれ以前の値と25°Cにおいて0.3 mVずれる(1価イオンの場合)こととなり、これは小さくはあるが無視し得ない大きさである。一方、pH測定する場合、あるいは他の電極でも電位差測定で濃度さえ分かれば良いのであれば、式量電極電位を使えばよい。較正を正しくやれば、標準酸化還元電位は分からないまま、遊離のイオンの濃度を知ることはできる。ただし pH 電極を用いたとしても、水素イオン濃度を用いて較正したときの結果は(pHでなく)水素イオン濃度に関係付けられる(つまり pH と  $-\log \frac{[H^+]}{\text{mol dm}^{-3}}$  は異なる)ことに注意されたい。

## 6. おわりに

分析化学から熱力学、電気化学に至るまで、なるべく熱力学の教科書が無くても読み進められるよう、分析化学で出てくる範囲内で記述したつもりである。分析化学が如何に熱力学を、正しさが担保される範囲で取り込み、面倒な部分は大胆に切り落とし、うまく利用していることに、気づいていただけたかと思う。結果として、各種平衡定数や電極電位は、独特の体系として出来上がっているのは仕方ないことで、そのせいで熱力学的厳密さを失ったわけでは決してない。分析化学分野の講義をしながら、この分野について丁度良い詳しく書いてある教科書が見当たらず、以前からまともな本と欲していた。そのせいで、教科書的になってしまう、「熱測定」誌にそぐわない内容となった部分もあるかもしれない。ご容赦いただきたい。

## 文 献

- 1) 大滝仁志, 田中元治, 分析化学 **18** (2), 280-290 (1969); 大滝仁志, 田中元治, 分析化学 **18** (3), 400-414 (1969); 大滝仁志, 田中元治, 分析化学 **18** (4), 529-545 (1969); 田中元治, 分析化学 **18** (5), 654-665 (1969); 田中元治, 分析化学 **18** (6), 757-764 (1969); 舟橋重信, 田中元治, 分析化学 **18** (7), 913-923 (1969); 舟橋重信, 田中元治, 分析化学 **18** (8), 1035-1049 (1969); 田中元治, 舟橋重信, 分析化学 **18** (9), 1149-1163 (1969).
- 2) E. R. Cohen, T. Cvitas, J. G. Frey, B. Holmström, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. L. Strauss, M. Takami, and A. J. Thor, "Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry", IUPAC Green Book, 3rd Edition, RSC Publishing (2007).



神崎 亮  
Ryo Kanzaki  
E-mail: kanzaki@sci.kagoshima-u.ac.jp