

エントロピーが 化学変化の向きを決定する

1 自然の変化への誤解

手から放たれたテニスボールは、しばらく床を転がって一番低い場所に止まる。山に降った雨は、やがて川となり海に注ぐ。あるいは、振り子も何もせず放っておくと、徐々に振幅を小さくしながら、何百回か振れた後に停止する。これらは、雨水や球の位置エネルギーが失われて、それが最小になるところで落ち着く現象なので、あたかも物質のもつエネルギーが小さくなるのが自然変化の方向を示しているように見える。

しかし、これらの現象は、前のコラム「エントロピーとは何か？」で示したように、物質に局在していたエネルギーが熱エネルギーとして、外界に不可逆的に分散していった結果として起こっている。エネルギーについて私たちが知っているのは、エネルギーの保存（熱力学第1法則）であって、それが局在しているか、分散しているかは問われていない。川の水が海に注ぐのも、振り子が止まるのも、結局のところ、宇宙のエントロピーが増大する（熱力学第2法則）からなのである。すなわち、エントロピーこそが自然の変化の方向を決定する。

2 フラスコの中の化学反応

では、化学反応の場合はどうなのか？今、実験室のフラスコの中で起こる化学反応 ($A = B$) を考えてみよう。化合物 A は化学変化して化合物 B になる。しかし、フラスコに仕込まれた全ての A が B になってしまうことはない。やがて、ある濃度比 $K = c(B) / c(A)$ で化学反応は停止する。この状態を化学平衡、 K を平衡定数という。

系は平衡に達しているため、外界とも温度 T

で熱平衡にある。微量の A が B に変化するときの反応熱を dH とする。 H はエンタルピー (enthalpy) と呼ばれる (記号 H は熱 heat に由来する)。発熱反応なら、外界のエントロピーは $-dH/T$ だけ増大する (コラム「温度とは何か？」参照)。ここで化学熱力学では、系の内部エネルギーを増やす方向を正にする約束なので、発熱反応のときには dH は負である。また、この微小変化による系のエントロピー変化を dS とする。そうすると、系と外界から成る宇宙全体のエントロピー変化 $dS(\text{univ})$ は、 $-dH/T + dS$ となる。既に熱平衡状態にあるので、 $S(\text{univ})$ は最大化しており、系の微小変化に対して $S(\text{univ})$ は変化しない。よって化学平衡では、 $dS(\text{univ}) = 0$ 、 $dS = dH/T$ となる。

ここで、新しい熱力学量ギブズエネルギー (Gibbs energy) $G = H - TS$ を導入する。私たちが日常生活を営む温度圧力一定条件下では、 $dG = -TdS(\text{univ})$ より、化学平衡は簡単に $dG = 0$ で表されることになる。また、平衡に達していない系は、 $S(\text{univ})$ が最大化するように変化するので、自然に起こるべき化学変化は $dG < 0$ であることが分かる。

$dG < 0$ であるためには、 $dG = dH - d(TS)$ なので、 $dH < d(TS)$ であればよい。したがって、 $d(TS)$ が十分正に大きければ、 dH が正、すなわち吸熱反応であってもよいことがわかる。テニスボールを転がしたときに、運動エネルギーが摩擦熱になって必ず外界に放出されるのは、テニスボール自身は何も変わらず、そのエントロピー変化がゼロ ($\Delta S = 0$) であるからである。

(長野八久：大阪大学、生物熱力学)