

§ 10 反応の親和力と電池の起電力

De Donder, T. (1872-1957)に始まる親和力 (affinity) の考え方は、平衡系のみならず不可逆変化も取り扱う「ベルギー学派熱力学」¹⁷⁾の中核をなす。しかし、可逆変化のみを扱う平衡系の熱力学には必ずしも必要ではないので、§ 9 の議論では用いなかった。しかし、親和力は「化学反応の駆動力」を表現する熱力学量として、平衡系の熱力学でも大変有用である。親和力の考え方をを用いると、§ 9 の議論はもう少し明解になるので、ここで補足する。

1) 化学反応駆動力としての親和力：外場が無視できる場合

静電場などの外場を無視できる条件を前提にして、次の化学反応を考える。



A, B は反応物 C, D は生成物を表す。 $\nu_A, \nu_B, \nu_C, \nu_D$ はこれら化学種の化学量論係数で、すべて正の係数である。今、この反応が僅かに進行して、A は $dn_A (< 0)$ モルだけ減少したとする。(1)は、

$$A + \frac{\nu_B}{\nu_A} B = \frac{\nu_C}{\nu_A} C + \frac{\nu_D}{\nu_A} D$$

とも書けるから、B が dn_B モルだけ減少するとすれば、 $dn_B = (\nu_B / \nu_A) dn_A < 0$ でなければならない。だから、

$$-\frac{dn_A}{\nu_A} = -\frac{dn_B}{\nu_B} > 0 \quad (2)$$

である。この時に、C は dn_C モル、D は dn_D モルだけ増加するとすれば、

$$dn_C = (\nu_C / \nu_A)(-dn_A), \quad dn_D = (\nu_D / \nu_A)(-dn_A)$$

であるので、

$$\frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{(-dn_A)}{\nu_A} > 0, \quad \frac{dn_D}{\nu_D} = \frac{(-dn_A)}{\nu_A} > 0 \quad (3)$$

となる。(2), (3)では $(1/\nu_A)(-dn_A) > 0$ が共通であるから、これを共通因子 $d\xi$ として、

$$d\xi \equiv -\frac{dn_A}{\nu_A} = -\frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D} \quad (4)$$

と表現できる。この ξ は、**反応進度**とか**反応進行度** (extent of reaction)と呼ばれる。温度、圧力一定の下では、(1)の Gibbs free energy の変化 dG は、変化したモル数と化学ポテンシャルの積の和で与えられるから、

$$\begin{aligned} dG &= \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D \\ &= (-\nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B + \nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D) d\xi \leq 0 \end{aligned} \quad (5)$$

となる。最後の不等式は、熱力学の第一、第二法則による。 $dG=0$ が平衡の条件である。(5)の等式、不等式の意味を以下で再論する。

<熱力学の第一、第二法則，エントロピー生成速度>

ここで、**反応系全体は閉鎖系(closed system)**であることに留意して、(5)の等式と不等式の意味を考えよう。閉鎖系とは外界との熱・仕事のやりとりはあるが、物質のやり取りは無いことを言う。この系の Gibbs Free Energy (G) は、

$$G = U + PV - TS = H - TS$$

と定義される熱力学関数であり、熱力学の第一、第二法則によると、 G は等温・等圧条件での熱力学ポテンシャル、即ち、 $dG \leq 0$ である。 G の全微分は、

$$dG = d(U + PV - TS) = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

であるが、等温・等圧条件 ($dT=0$, $dP=0$) では、この全微分は、

$$dG = dU + PdV - TdS \quad (6)$$

となる。閉鎖系に対する熱力学の第一法則は、閉鎖系が得た熱エネルギーを δQ 、閉鎖系が得た力学的仕事を $-PdV$ とすると(体積変化が負である時に、系は正の力学的仕事を得ると約束している)、

$$dU = \delta Q - PdV \quad (7)$$

である。これを(6)に代入して、

$$dG = \delta Q - TdS \quad (8)$$

となる。一方、熱力学の第二法則は、閉鎖系に限らず一般に、

$$dS \geq \delta Q/T \quad (\text{等号は可逆変化}) \quad (9)$$

と表現される(Clausiusの不等式)。これは $\delta Q - TdS \leq 0$ であるから、(8)に代入して、等温・等圧変化の dG では、(5)の不等式 $dG \leq 0$ が成立する。

可逆な準静的変化のみならず不可逆変化も取り扱う熱力学¹⁷⁾では、**閉鎖系**

に対する第二法則 を次の様に表現する.

$$dS = d_e S + d_i S, \quad d_e S = \delta Q/T, \quad d_i S \geq 0 \quad (11)$$

第二法則の Clausius 表現(10-9)を $dS - \delta Q/T \geq 0$ と書き直して, $d_e S = \delta Q/T$ と指定すると, 残り分が $d_i S \geq 0$ となると理解すれば良い. $d_e S = \delta Q/T$ は, 外界と閉鎖系の間での熱交換に伴うエントロピー変化, エントロピー輸送とも呼ばれる. $d_i S$ は不可逆変化に伴う散逸熱に由来し, エントロピー生成と呼ばれる. $d_i S = 0$ が平衡状態の条件である. 散逸熱と言うとやや堅苦しいが, シリンダー内のガスをピストンで圧縮する場合でも, ピストンとシリンダー壁との間で摩擦熱は生じてしまう. 自転車のタイヤに「空気入れ」で圧縮空気を注入すると, 「空気入れ」自体が熱くなる. このような摩擦熱を考えれば良い. クラウジウス(Clausius, R., 1822~1888)が非補償熱と呼んだもので, 外的仕事の一部が不可避免的に散逸熱 (=非補償熱) となると理解し, 第二法則の不等式を(11)のように考える.

閉鎖系に対する第一法則(7)を使うと,

$$d_e S = \delta Q/T = (dU + pdV)/T \quad (12)$$

である. これを (8)の $dG = \delta Q - TdS$ に代入して,

$$dG = \delta Q - TdS = \delta Q - Td_e S - Td_i S = -Td_i S \leq 0 \quad (13)$$

となる. (11)の $d_i S \geq 0$ に対応していることが判る.

<閉鎖系と孤立系, 開放系 >

外界とのエネルギーや物質の出入りがない**孤立系** (isolated system)は, $\delta Q = 0$ である特別な閉鎖系である. **第二法則**は (11)で $d_e S = \delta Q/T = 0$ としたものとなる.

$$dS = d_i S \geq 0 \quad (14)$$

これは, 平衡状態に達するまでエントロピーは増大するとの「エントロピー増大の法則」の表現となる.

一方, 外界との熱と仕事のエネルギーのやり取りだけではなく, 物質のやり取りも起こるのが**開放系** (open system)である. **開放系の第一法則**では, 閉鎖系の場合の dU に, **物質移動に伴う仕事**, $\sum_k \mu_k dn_k$, が加わる.

$$dU = \delta Q + (-PdV + \sum_k \mu_k dn_k) \quad (15)$$

物質量の出入り dn_k に対しても、可逆な物質移動と不可逆の物質移動の二つにこれを分割して、

$$dn_k = d_e n_k + d_i n_k \quad (16)$$

と考える。何故このように考えるかは、化学反応を考えると判り易い。系内部での反応によって物質の再構成が起これば、物質量の増減が起これる。これが $d_i n_k$ であると考えれば良い。外界とのやり取り分が $d_e n_k$ である。

$$\sum_k \mu_k dn_k = \sum_k \mu_k (d_e n_k + d_i n_k) = \sum_k \mu_k d_e n_k + \sum_k \mu_k d_i n_k$$

従って、 $d_e S$ に相当する外界とのエネルギー（仕事と熱）と物質交換に伴うエントロピー変化は、

$$d_e S = \{dU + PdV - \sum_k \mu_k d_e n_k\} / T \quad (17)$$

であり、不可逆過程のエントロピー生成は、

$$d_i S = -(\sum_k \mu_k d_i n_k) / T \geq 0 \quad (18)$$

である。これが開放系に対する第二法則の表現 となる。

両者を加えると、

$$dS = d_e S + d_i S = \{dU + PdV - \sum_k \mu_k dn_k\} / T$$

であるから、

$$dU = TdS - PdV + \sum_k \mu_k dn_k \quad (18)$$

である。これから、 $dU + PdV - TdS = dG_{(P,T const)}$ である(10-6)を作ると、

$$dU + PdV - TdS = dG_{(P,T const)} = \sum_k \mu_k dn_k \quad (19)$$

となり、(5)の第一の等式になっている。この等式は、平衡状態が成立しているか否かに無関係に常に成立している。即ち、不可逆変化でも成立していることに注意されたい。

< 化学反応系：全体は閉鎖系だが系内反応で物質量は変化する >

(15)は化学種 A, B, C, D の間の化学反応であり，全体は閉鎖系である．ただし，閉鎖系内部での反応は物質量を変化させる訳だから，(18)を考えねばならない．即ち，系でのエントロピー生成がある．この点が大変重要である．(16)の $dn_k = d_e n_k + d_i n_k$ で言えば，外界との物質交換にかかわる物質量変化はないので， $d_e n_k = 0$ ，である．全ての物質量の変化は系内部での反応によるから， $dn_k = d_i n_k$ となる．故に，(18)が適用され，

$$d_i S = -\left(\sum_k \mu_k d_i n_k\right)/T = -\left(\sum_k \mu_k dn_k\right)/T \geq 0 \quad (20)$$

である．これに(19)を結合すると，

$$d_i S = -\left(\sum_k \mu_k dn_k\right)/T = -dG_{(P,T const.)}/T \geq 0 \quad (21)$$

となる．これより，(10-5)の不等式が得られることが判る．

$$dG_{(P,T const.)} \leq 0 \quad (22)$$

更に，(5)の第二の等式

$$dG_{(P,T const.)} = (-\nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B + \nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D) d\xi \leq 0$$

の意味も明らかになる．これは，

$$dG_{(P,T const.)} = \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha} d\xi \leq 0$$

と書くことが出来る．ただし，化学量論係数は，反応物は負符号，生成物は正符号とする．これを(21)に代入すれば，

$$d_i S = -\left(\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha} d\xi\right)/T \geq 0 \quad (23)$$

となる．ここで，親和力 A を次のように定義する．

$$A \equiv -\left(\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha}\right) = \nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B - \nu_C \mu_C - \nu_D \mu_D \quad (24)$$

(23)の $d_i S$ は

$$d_i S = (A/T) d\xi \geq 0 \quad (25)$$

となる．この両辺を dt で割って，エントロピー生成速度の表現にとすると，

$$\frac{d_i S}{dt} = (A/T) \frac{d\xi}{dt} \geq 0 \quad (26)$$

となる。エントロピー生成速度=0が平衡状態である。これは、ベルギー学派¹⁷⁾の不可逆過程に対する基本的考え方、

「エントロピー生成速度」=「駆動力」×「流れの速度」

に対応している。熱の流れ、電子の流れ（電流）、物質粒子の流れ、が存在するところでは、その流れの駆動力が存在し、エントロピー生成が生じている¹⁷⁾。化学反応では、 A/T が化学反応の駆動力で、 $(d\xi/dt)$ は反応の進行度の時間微分で反応速度である。化学反応の平衡状態とは、反応におけるエントロピー生成速度=0の状態である。

(24)は単一の反応が起こっている場合である。複数の反応が同時に起こっている場合は、それぞれの反応に対して親和力 A_k とその反応進行度 ξ_k を考えねばならない。(25)の A は、次の様に一般化される。

$$d_i S = \sum_k \frac{A_k}{T} d\xi_k \geq 0 \quad (27)$$

従って、(26)も次の様になる。

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k \frac{A_k}{T} \frac{d\xi_k}{dt} \geq 0 \quad (28)$$

(24)から判るように、確かに、化学反応系の G に逆符号を付けた熱力学量が親和力 A になっている。しかし、親和力 A は、De Donder が化学反応を不可逆的熱力学的変化として考察するなかで提起した概念であり、本来は、科学の普遍的法則である熱力学の第二法則の不等式に基づく(26), (28)から理解すべきである。だから、単に A を $-G$ で置き換えれば良いとするだけの説明は適切ではない¹⁷⁾。

2) 様々な不可逆過程でのエントロピー生成

「エントロピー生成速度」=「駆動力」×「流れの速度」が該当する現象は色々ある。電流は電子の流れであり、この流れを駆動するのは電位差である。だから、電流が流れることは、エントロピー生成速度が0ではないことを意味し、不可逆過程としてのエントロピー生成を生じる。明らかに平衡状態ではない。§9では、無限小の電流を準静的（可逆的）に流すことだけを考えた。また、電池起電力の測定は、外部電圧と電位を釣り合わせることで、電流を実質的に流さない状態で行うことを述べた。これらは全て平衡状態を実質的に維持するためであった。電流の問題は、以下の熱伝導と拡散の具体例を考えた後に議論する。

<熱の移動：熱伝導>

熱の移動は温度差に駆動される。図10-1は、二つのセル（部屋）からなる孤立系内部での熱伝導に伴うエントロピー生成を考えたものである。

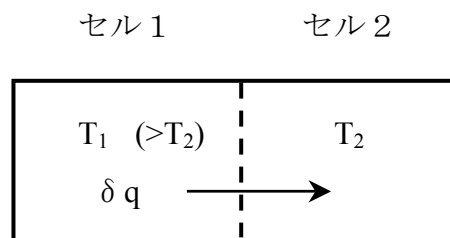


図10-1. 二つの部屋（セル1と2）からなる孤立系内部での熱伝導。外部壁は断熱壁であり、部屋を隔てる内部壁は透熱壁とする。系全体は孤立系だが、内部での熱の移動は許される。- $\delta q_1 = \delta q_2 = \delta q$ が成立する。

二つの部屋（セル1とセル2）のそれぞれでは、温度が正確に定義できるものとする。即ち、局所平衡を前提とする。T₁>T₂と仮定しているのもので、当然、セル1からセル2への熱の移動が起こり、最終的には、両セルの温度が同一の状態（平衡）が実現するはずである。移動する熱は、T₁>T₂としているので、- $\delta q_1 = \delta q_2 = \delta q > 0$ である。系全体のエントロピー生成は

$$d_i S = -\delta q_1/T_1 + \delta q_2/T_2 = (1/T_2 - 1/T_1)\delta q \geq 0 \quad (29)$$

となる。この不等式は $T_1 > T_2$ の仮定に由来するが、(14)の孤立系に対する第二法則に合致している。両辺を時間変化 dt で割れば、

$$\frac{d_i S}{dt} = (1/T_2 - 1/T_1) \frac{\delta q}{dt} = \frac{(T_1 - T_2)}{T_1 T_2} \cdot \frac{\delta q}{dt} \geq 0 \quad (30)$$

となる。平衡状態では $T_1 = T_2$ となる。系内の熱的不均一を解消するように自発的变化が起こり、平衡状態では熱的不均一は解消されている。熱の移動速度（熱流束）は $J_q \equiv \delta q/dt$ で与えられるが、熱伝導の経験法則によれば、熱流束は温度差に比例し、 $J_q = \alpha(T_1 - T_2)$ であり、比例係数 α は熱伝導度である。

$$\frac{d_i S}{dt} = (1/T_2 - 1/T_1) J_q = (1/T_2 - 1/T_1) \alpha (T_1 - T_2) = \alpha \cdot \frac{(T_1 - T_2)^2}{T_1 T_2} \geq 0 \quad (31)$$

熱流束（熱の流速）の駆動力は $(1/T_2 - 1/T_1)$ である。

<物質粒子の移動：拡散>

物質移動を駆動するのは親和力が与える化学ポテンシャルの差である。物質粒子 (k) が場所 α から場所 β に移動することは、離散化した空間座標を使えば、二相 α と β からなる化学反応系での成分 k の移動と同じになる (図 10-2)。

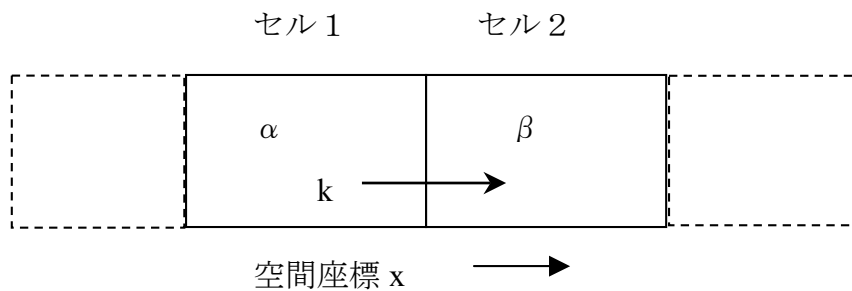


図 10-2. 物質粒子 (k) が場所 α から場所 β に移動することを、座標を離散化して、隣り合うセルで考える。それは、二相 α と β からなる化学反応系で粒子 k が α 相から β 相に移動することと同じである。

即ち、反応のように $k^{(\alpha)} \rightarrow k^{(\beta)}$ と書けるので、これに対応して、 k の α 相、 β 相中での粒子数変化を $dn_k^{(\alpha)}$ 、 $dn_k^{(\beta)}$ とすると、

$$-dn_k^{(\alpha)} = dn_k^{(\beta)} = d\xi, \quad A = \mu_k^{(\alpha)} - \mu_k^{(\beta)} \quad (32)$$

であり、(25) の $d_i S = (A/T)d\xi \geq 0$ がそのままあてはまる。化学ポテンシャルはモル当たりのエネルギーで与えるから、粒子数変化はモル単位で表現されることに注意。また、化学反応系全体は閉鎖系であるから(17)は

$$d_e S = \{dU + PdV - \sum_k \mu_k d_e n_k\} / T = \{dU + PdV\} / T$$

となり、 $d_i S = -(\sum_k \mu_k d_e n_k) / T = (A/T)d\xi$ であるから、

$$dS = d_e S + d_i S = \{dU + PdV\} / T + (A/T)d\xi$$

となる。物質粒子 (k) が場所 α から隣り合う場所 β に移動することに話を戻すと、 $dU = 0$, $dV = 0$ であれば、

$$dS = d_i S = (A/T)d\xi = -\frac{[\mu_k^{(\beta)} - \mu_k^{(\alpha)}]}{T} d\xi \geq 0 \quad (33)$$

となる。この条件は、

$\mu_k^{(\beta)} > \mu_k^{(\alpha)}$ ならば、 $dn_k^{(\alpha)} = -dn_k^{(\beta)} = -d\xi > 0$ 故に、粒子は β から α に移動、

$\mu_k^{(\beta)} < \mu_k^{(\alpha)}$ ならば、 $dn_k^{(\alpha)} = -dn_k^{(\beta)} = -d\xi < 0$ 故に、粒子は α から β に移動、

$\mu_k^{(\beta)} = \mu_k^{(\alpha)}$ ならば、 $dn_k^{(\alpha)} = -dn_k^{(\beta)} = -d\xi = 0$ 故に、粒子移動は起こらない。

粒子は化学ポテンシャルの大きい場所 (セル) から小さい場所 (セル) に移動する。即ち、高濃度領域から低濃度の領域に粒子の拡散が起こることを意味する。図 10-2 のように、隣り合うセルを並べて、セルからセルへの粒子の移動を議論できる。(33)は不可逆過程としての物質拡散過程でのエントロピー生成を表している。

図 10-2 は、空間座標を離散化した場合であるが、空間座標を連続関数 x で表現する場合を考えよう (図 10-3)。位置 x におけるエントロピー密度を $s(x)$ を考える、図 10-3 は 1 次元であるので、考えるべき $s(x)$ は単位長さ当たりのエントロピー密度である。図 10-3 の区間 $(x, x+\delta x)$ での全エントロピーは、距離が δx であるから、 $s(x)\delta x$ となる。粒子 k の移動の駆動力である親和力は、(33)から考えれば良いので、

$$A_k = \mu_k(x) - \mu_k(x + \delta x) = \mu_k(x) - \left\{ \mu_k(x) + \frac{\partial \mu_k(x)}{\partial x} \delta x \right\} = -\frac{\partial \mu_k(x)}{\partial x} \delta x \quad (34)$$

となる。

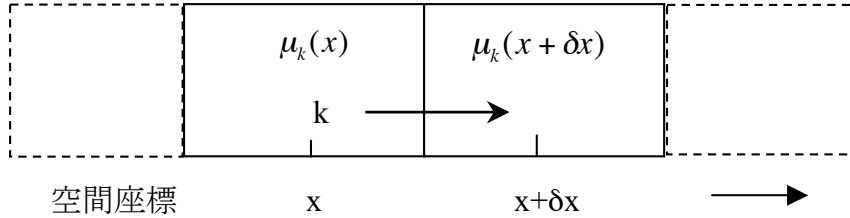


図 10-3. 物質粒子 (k) の移動を連続的な空間座標で考える。離散化した座標を連続的な座標に戻して考えれば良い。

これを(10-33) の $dS = d_i S = (A/T)d\xi$ に代入する。この時

$$dS = d(s \cdot \delta x) = ds \cdot \delta x + s \cdot d(\delta x) \approx ds \cdot \delta x$$

であるから、二次の微小変化は無視して考える。この場合は、全てのエントロピー変化はエントロピー生成であるから、 $ds = d_i s$ で且つ $dS = d_i S$ である。即ち

$$dS = d_i S = d_i s \cdot \delta x = (A_k/T)d\xi = -\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_k(x)}{\partial x} \delta x d\xi$$

である。整理すると、

$$d_i s \cdot \delta x = -\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_k(x)}{\partial x} \delta x d\xi$$

となるが、両辺の δx を消去して、 dt で割れば、エントロピー生成速度の表現

$$\frac{d_i s}{dt} = -\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_k(x)}{\partial x} \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad (35)$$

が得られる。図 10-2 で説明したように、この場合の $d\xi/dt$ は、単位時間内に隣接領域に移動する粒子 k の数であるので、 $d\xi/dt$ は「モル単位での粒子数/時間」の次元をもち、**粒子流束**と呼ぶことができる。この粒子流束を $J_{nk} \equiv d\xi/dt$ と書くと、

$$\frac{d_i s}{dt} = -\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_k(x)}{\partial x} \cdot J_{nk} \quad (36)$$

である。これは単位長さ当たりでの粒子 k の流れによるエントロピー生成速度を表現している。平衡状態に近い線形領域では、流束は駆動力に比例するので、 β を比例定数として、

$$J_{nk} = -\beta \cdot \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_k}{\partial x} \quad (37)$$

これは経験則として知られている拡散に関するフィック(Fick)の法則に結びつく¹⁷⁾.

粒子 k の化学ポテンシャル μ_k をその粒子成分の活量 a_k で表現すると,

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln a_k = \mu_k^0 + RT \ln(\gamma_k \cdot X_k) \quad (38)$$

となる. μ_k^0 は標準化学ポテンシャル, 活量 a_k は $\gamma_k \cdot X_k$ の活量係数とモル分率の積で表現できるとする. 化学ポテンシャル μ_k を活量 a_k で表現する場合は, 対象とする物質によって表現は同じではない. ガス, 液体, 固体, 溶媒, 溶質などにより, μ_k^0 と濃度変数の指定法が異なるが, ここでは(38)を仮定する.

濃度変数に当たるモル分率 X_k は位置座標 x の関数と考えねばならない. モル分率 X_k は, 粒子 k の粒子数密度 n_k を全粒子数密度 n_{total} で割った無次元量の相対濃度で, $X_k = n_k / n_{total}$ である. 全粒子数密度 n_{total} は, 移流を考えていないので, 位置によって変化しないことができる. また, 活量係数 γ_k は濃度変数に依存しても良いが, ここでは活量係数 $\gamma_k = 1$ である理想溶液を仮定しよう. μ_k^0 は活量 = 1 と固定された時の化学ポテンシャルである. この場合は $X_k = 1$, 粒子 k だけからなる純物質の値であるから, 位置座標 x の関数ではない. 従って,

$$\frac{\partial \mu_k}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \{ \mu_k^0 + RT \ln(\gamma_k \cdot X_k) \} = RT \frac{\partial \ln X_k}{\partial x} = RT \frac{\partial \ln X_k}{\partial X_k} \frac{\partial X_k}{\partial x} = \frac{RT}{X_k} \frac{\partial X_k}{\partial x} \quad (39)$$

となる. $X_k = n_k / n_{total}$ を代入して, 全粒子数密度 n_{total} は位置変数によって変化しないことから,

$$\frac{\partial \mu_k}{\partial x} = \frac{RT}{X_k} \frac{\partial X_k}{\partial x} = RT \frac{n_{total}}{n_k} \frac{\partial(n_k / n_{total})}{\partial x} = \frac{RT}{n_k} \frac{\partial n_k}{\partial x} \quad (40)$$

となる. これを(10-37)にさらに代入すれば,

$$J_{nk} = -\beta \cdot \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_k}{\partial x} = -\beta \cdot \frac{1}{T} \frac{RT}{n_k} \frac{\partial n_k}{\partial x} = -\beta \cdot \frac{R}{n_k} \cdot \frac{\partial n_k}{\partial x} \quad (41)$$

となる. 粒子流束の大きさは粒子 k の粒子数密度 n_k の勾配に比例する. 比例係数の負符号は, 粒子流束の向きは粒子数密度の高い部分から低い部分に向かうことを意味している. 一方, 粒子拡散に関する経験則 Fick の法則は,

$$J_{nk} = -D_k \cdot \frac{\partial n_k}{\partial x} \quad (42)$$

と表現され、 D_k は拡散係数と呼ばれている。(10-41)の係数 $\beta \cdot R/n_k$ がこれに対応することが判る。

3) 不可逆過程としての電気伝導：電流とオームの法則

静電場の下で金属導体を移動する電子、即ち、電流について不可逆過程の熱力学から考える。さきほどの図 10-3 の議論で得た「単位長さ当たりでの粒子 k の流れ (J_{nk}) によるエントロピー生成速度」

$$\frac{d_i s}{dt} = (A_k/T) \frac{d\xi_k}{dt} = -\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_k(x)}{\partial x} \cdot J_{nk} \quad (43)$$

の表現で、粒子 k の化学ポテンシャル $\mu_k(x)$ を、電子の電気化学ポテンシャル $\tilde{\mu}_e(x)$ に置き換えれば良い。親和力は電気化学ポテンシャルで表現されるので、これを \tilde{A}_e と書く。粒子 k の流れ (J_{nk}) は「モル単位での移動粒子数/時間」であるから、ここでの電子の流れ、電子の流束 (J_e) は「モル単位での移動電子数/時間」となる。従って、荷電粒子の電子について、

$$\frac{d_i s}{dt} = (\tilde{A}_e/T) \frac{d\xi_e}{dt} = -\frac{1}{T} \frac{\partial \tilde{\mu}_e(x)}{\partial x} \cdot J_e \quad (44)$$

となる。電子の流束 (J_e) は「モル単位での移動電子数/時間」であるから、通常の電流 I 「正電荷量(C)/時間」に変換するには、電子 1 モルの電荷量 -F (Faraday 定数に -1 を掛けたもの) 倍する必要がある。

$$I = -FJ_e = F(-J_e) \quad (45)$$

これは電流は電子流束の向きと反対であることも表現している。電流は電子流束の符号を変えて Faraday 定数倍すると考えても良い。

一方、荷電粒子の電気化学ポテンシャルは、既に §9 で述べたように、化学ポテンシャルと静電ポテンシャルの和であり、 $\tilde{\mu}_k = \mu_k + z_k F\phi$ である。電子では、 $\tilde{\mu}_e = \mu_e - F\phi$ となる。 μ_e は導体金属自体の性質として固有の値であることは既に §9 で述べた。位置変数の関数ではない。しかし、電位 ϕ は位置の関数であるから、

$$\frac{\partial \tilde{\mu}_e(x)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}(\mu_e - F\phi) = -F \frac{\partial \phi}{\partial x} = FE \quad (46)$$

最後の等式では、電場 E は、 $E = -(\partial\phi/\partial x)$ であることを使っている。(45), (45) を(44)に代入すると、

$$\frac{d_i S}{dt} = (\tilde{A}_e/T) \frac{d\xi_e}{dt} = -\frac{1}{T} \frac{\partial \tilde{\mu}_e(x)}{\partial x} \cdot J_e = -\frac{1}{T} FE \cdot \left(-\frac{I}{F}\right) = \frac{EI}{T} \quad (47)$$

この左辺は「単位長さ当たりでの電子の流れ (J_e) によるエントロピー生成速度」である。右辺には電場 E があり、電場は $E = -(\partial\phi/\partial x)$ あるから、電場 E を金属導体の長さ L に渡って積分すれば電位差 V となる。これにより、左辺も $x=0$ から $x=L$ の積分となるので、全エントロピー生成は $d_i S$ となり、次の表現が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{d_i S}{dt} &= \int_{x=0}^L \left(\frac{d_i S}{dt}\right) dx = \int_{x=0}^L \frac{EI}{T} dx = \frac{I}{T} \int_{x=0}^L E dx = \frac{I}{T} \int_{x=0}^L \left[-\frac{\partial \phi}{\partial x}\right] dx \\ &= \frac{I}{T} \left[-\phi(x)\right]_{x=0}^L = \frac{I}{T} \{\phi(0) - \phi(L)\} = \frac{VI}{T} \end{aligned} \quad (48)$$

電位差 V は、 $V \equiv \phi(0) - \phi(L)$ であることに注意。 $\phi(0) > \phi(L)$ の時は $V > 0$ であるから、電流 I は 0 から L に流れ、座標の正方向に流れるので $I > 0$ である。 $\phi(0) < \phi(L)$ なら $V < 0$ で、電流 I は L から 0 に流れ、座標の負方向に流れるので $I < 0$ である。どちらの場合でも $VI > 0$ である。

§ 6-6 で述べたように、電位差の単位ボルト V は $V = [J/C] = [N \cdot m / (A \cdot s)]$ であり、電流 I は[電荷量/時間]=[C/s]の次元を持つから、電位差と電流の積 VI は、[J/s]の次元を持ち、単位時間当たりの発熱量、オーム熱、である。これは $VI = dQ/dt$ と書くことが出来るので、

$$\frac{d_i S}{dt} = \left(\frac{V}{T}\right) \cdot I = \frac{1}{T} \frac{dQ}{dt} \geq 0 \quad (49)$$

となる。電子が金属導体中を流れる過程は不可逆変化であり、電気エネルギーは散逸熱となる。エントロピー生成速度は、単位時間での散逸熱（オーム熱）発生量を温度で割ったものに等しい。

(49)は電流の駆動力が (V/T) であることを示している。平衡状態に接近した不可逆過程では、一般に、流れは駆動力に比例する。これは線形領域の比例則

と呼ばれる。古くからフーリエの熱伝導の法則，フィックの拡散の法則などの経験則が知られていることは既に述べた。電流の場合は，良く知られたオームの法則がある。線形領域の電流は (V/T) に比例するとして，その比例係数を γ とすると

$$I = \gamma(V/T) \quad (50)$$

である。比例係数 γ は，

$$\gamma = I/(V/T) \quad (51)$$

である。一方，経験則としてのオームの法則は，抵抗を R として

$$V = R \cdot I \quad (52)$$

であるから，

$$\gamma = T/R \quad (53)$$

である。だから，オームの法則は (50) と同じことを意味している。

4) 化学反応駆動力としての親和力：静電場が存在する場合

静電場(ϕ)のもとにある荷電粒子(k)に対しては，§9で，通常の化学ポテンシャルを電気化学ポテンシャルに拡張して議論した。

$$\tilde{\mu}_k \equiv \mu_k + z_k F \phi \quad (\text{§9-3})$$

前節で定義した反応



に対する親和力 A,

$$A \equiv -\left(\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha}\right) = \nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B - \nu_C \mu_C - \nu_D \mu_D \quad (24)$$

も，電気化学ポテンシャルを用いる電気化学反応系の親和力 \tilde{A} を用いて議論すれば良い。

$$\tilde{A} \equiv -\left(\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \tilde{\mu}_{\alpha}\right) = \nu_A \tilde{\mu}_A + \nu_B \tilde{\mu}_B - \nu_C \tilde{\mu}_C - \nu_D \tilde{\mu}_D \quad (54)$$

通常の化学ポテンシャルを電気化学ポテンシャルで置き換えることで，電気化学反応系の親和力 \tilde{A} となる。通常の化学量論係数の約束は，反応物 (reactants) で負符号，生成物 (products) で正である。(54)の第二の等式右辺の ν_{α} はこれに従っている。しかし，全体に負符号があるので，親和力では通常の化学量論係数の符号の約束を逆にする。通常の親和力でも電気化学系の親和力でもこの点は同じである。

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{\tilde{A}}{T} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{T} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \tilde{\mu}_{\alpha} \frac{d\xi}{dt} \geq 0 \quad (55)$$

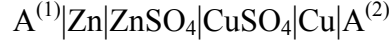
平衡条件は $\tilde{A} = 0$ である。(27)で述べたように，複数の反応が同時に起こっている場合は，それぞれの反応に対して親和力 A_k とその反応進行度 ξ_k を考えるので，電気化学ポテンシャルによる親和力でも同じである。(27)と(28)の A は，次の様のように \tilde{A}_k に置き換わる。

$$d_i S = \sum_k \frac{\tilde{A}_k}{T} d\xi_k \geq 0 \quad (56)$$

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k \frac{\tilde{A}_k}{T} \frac{d\xi_k}{dt} \geq 0 \quad (57)$$

< Daniel 電池を例にした化学電池の起電力 >

以上の結果から, Daniel 電池を例に, 再度, 化学電池の問題を考えよう.



既に § 9 で議論したように, 電極(1), (2)での電子の授受反応は,



である. Zn 極では酸化反応, Cu 極では還元反応である. 酸化の反応の電気化学的親和力を $\tilde{A}(oxd)$, 還元反応の電気化学的親和力を $\tilde{A}(red)$ とすると, 両者の和が全反応の電気化学的親和力 \tilde{A} となる.

$$\tilde{A}(oxd) = \tilde{\mu}_{Zn}^{(1)} - \tilde{\mu}_{Zn^{2+}}^{(1S)} - \tilde{\mu}_e^{(1)} = \mu_{Zn}^{(1)} - (\mu_{Zn^{2+}}^{(1S)} + 2F\phi^{(1S)}) - 2(\mu_e^{(1)} - F\phi^{(1)}) \quad (58)$$

Zn 金属は中性であるから電気化学ポテンシャルは, 通常の化学ポテンシャルに等しい. 同様に, Cu 電極での反応に対しても,

$$\tilde{A}(red) = \tilde{\mu}_{Cu^{2+}}^{(2S)} + \tilde{\mu}_e^{(2)} - \tilde{\mu}_{Cu}^{(2)} = (\mu_{Cu^{2+}}^{(2S)} + 2F\phi^{(2S)}) + 2(\mu_e^{(2)} - F\phi^{(2)}) - \mu_{Cu}^{(2)} \quad (59)$$

となり, 全反応に対する電気化学的親和力は,

$$\begin{aligned} \tilde{A} &= \tilde{A}(oxd) + \tilde{A}(red) = \tilde{\mu}_{Zn}^{(1)} - \tilde{\mu}_{Zn^{2+}}^{(1S)} - 2\tilde{\mu}_e^{(1)} + \tilde{\mu}_{Cu^{2+}}^{(2S)} + 2\tilde{\mu}_e^{(2)} - \tilde{\mu}_{Cu}^{(2)} \\ &= \mu_{Zn}^{(1)} - (\mu_{Zn^{2+}}^{(1S)} + 2F\phi^{(1S)}) - 2(\mu_e^{(1)} - F\phi^{(1)}) + (\mu_{Cu^{2+}}^{(2S)} + 2F\phi^{(2S)}) + 2(\mu_e^{(2)} - F\phi^{(2)}) - \mu_{Cu}^{(2)} \\ &= (\mu_{Zn}^{(1)} - \mu_{Zn^{2+}}^{(1S)}) + (\mu_{Cu^{2+}}^{(2S)} - \mu_{Cu}^{(2)}) - 2(\mu_e^{(1)} - \mu_e^{(2)}) + 2F(\phi^{(1)} - \phi^{(2)}) - 2F(\phi^{(1S)} - \phi^{(2S)}) \end{aligned}$$

となる. 電極端子(1), (2)は同一の金属材料 A で出来ているので, A での電子の化学ポテンシャルは同じであるから, $(\mu_e^{(1)} - \mu_e^{(2)}) = 0$ である. また, 二つの電解質溶液間の液間電位差は 0 と考えるので, $(\phi^{(1S)} - \phi^{(2S)}) = 0$ である. 従って,

$$\tilde{A} = \tilde{A}(oxd) + \tilde{A}(red) = (\mu_{Zn}^{(1)} - \mu_{Zn^{2+}}^{(1S)}) + (\mu_{Cu^{2+}}^{(2S)} - \mu_{Cu}^{(2)}) + 2F(\phi^{(1)} - \phi^{(2)}) \quad (60)$$

となる.

< 平衡状態 > 平衡状態は $\tilde{A} = 0$ であるから,

$$\begin{aligned} \phi^{(2)} - \phi^{(1)} &= -\frac{1}{2F} (\mu_{Cu}^{(2)} - \mu_{Cu^{2+}}^{(2S)} + \mu_{Zn^{2+}}^{(1S)} - \mu_{Zn}^{(1)}) \\ &= -\frac{1}{2F} (\mu_{Zn^{2+}}^{(1S)} + \mu_{Cu}^{(2)} - \mu_{Zn}^{(1)} - \mu_{Cu^{2+}}^{(2S)}) = \frac{-\Delta G}{2F} \end{aligned} \quad (61)$$

右辺側に現れる化学ポテンシャルの和は, 上記の半電池反応の和で 2 モルの電

子を相殺する形で書いた正味の反応, $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ に対する ΔG になっている. この2モルの相殺された電子のモル数は, Faraday 定数の係数として付随している. この時の左辺の $(\phi^{(2)} - \phi^{(1)})$ は, 電極(2)の電極(1)に対する相対電位差である. 平衡状態は電流が流れない状態であるから, 電極端子(1)と(2)が導線で結線されていない「開回路」の状態と考えることができる. 或は, 結線した「閉回路」の状態で考えると, 電池起電力 $(\phi^{(2)} - \phi^{(1)})$ を打ち消す外部電圧を掛けた電流が流れない状態に当たる.

(61)は§9での結果(§9-35)と実質的に同じ結果である.(61)の ΔG は2モルの電子を相殺する正味の反応に対応するので Faraday 定数の係数に2が付く. しかし, (§9-35)は1モルの電子を相殺する正味の反応に対する ΔG を用いているので Faraday 定数の係数は1となっている. (§9-35)の ΔG は(61)の ΔG の1/2であるから(§9-35)と(61)は実質的に同じである.

(§9-35)を得た過程は, 次のようにも考えることができる. 全反応に対する電気化学的親和力 \tilde{A} を考えて, 平衡の条件 $\tilde{A} = 0$ を使うと,

$$\tilde{A} = \tilde{A}(\text{oxd}) + \tilde{A}(\text{red}) = \tilde{\mu}_{\text{Zn}}^{(1)} - \tilde{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^{(1S)} - 2\tilde{\mu}_e^{(1)} + \tilde{\mu}_{\text{Cu}^{2+}}^{(2S)} + 2\tilde{\mu}_e^{(2)} - \tilde{\mu}_{\text{Cu}}^{(2)} = 0$$

である. ここで $(\tilde{\mu}_e^{(2)} - \tilde{\mu}_e^{(1)})$ を作ると,

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_e^{(2)} - \tilde{\mu}_e^{(1)} &= \frac{1}{2}(\tilde{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^{(1S)} - \tilde{\mu}_{\text{Zn}}^{(1)} + \tilde{\mu}_{\text{Cu}}^{(2)} - \tilde{\mu}_{\text{Cu}^{2+}}^{(2S)}) \\ &= \frac{1}{2}(\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{(1S)} - \mu_{\text{Zn}}^{(1)} + \mu_{\text{Cu}}^{(2)} - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^{(2S)}) = \Delta G_{(9-35)} \end{aligned} \quad (62)$$

である. 第二の等式では, 二つの電解質溶液間の液間電位差は0と考えるので, $(\phi^{(1S)} - \phi^{(2S)}) = 0$ であること, 金属は中性であること, を使っている. (§9-35)の ΔG に等しい. 左辺側は, 電極間の電子の電気化学ポテンシャルの差である. 共通な電極端子金属の化学ポテンシャルは等しいので, 電位の差だけが残る,

$$\tilde{\mu}_e^{(2)} - \tilde{\mu}_e^{(1)} = \mu_e^{(2)} - F\phi^{(2)} - (\mu_e^{(1)} - F\phi^{(1)}) = -F(\phi^{(2)} - \phi^{(1)}) \quad (63)$$

となる. $(\tilde{\mu}_e^{(2)} - \tilde{\mu}_e^{(1)})$ を共通にして(10-62)と(10-63)を一行にまとめれば,

$$-F(\phi^{(2)} - \phi^{(1)}) = \tilde{\mu}_e^{(2)} - \tilde{\mu}_e^{(1)} = \frac{1}{2}(\mu_{\text{Zn}^{2+}}^{(1S)} - \mu_{\text{Zn}}^{(1)} + \mu_{\text{Cu}}^{(2)} - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^{(2S)}) = \Delta G_{(9-35)} \quad (64)$$

となる. (-F)で割って電位差で書けば,

$$(\phi^{(2)} - \phi^{(1)}) = -\frac{(\tilde{\mu}_e^{(2)} - \tilde{\mu}_e^{(1)})}{F} = -\frac{1}{2F}(\mu_{Zn^{2+}}^{(1S)} - \mu_{Zn}^{(1)} + \mu_{Cu}^{(2)} - \mu_{Cu^{2+}}^{(2S)}) = -\frac{\Delta G_{(9-35)}}{F} \quad (65)$$

となる。これは (§ 9-35)に他ならない。

以上のように、電気化学系の親和力の概念を使うと電池の平衡状態の起電力は比較的容易に理解できる。§ 9の議論では、「荷電粒子の平衡分布は電気化学ポテンシャルが場所に依らず一定である」との考え方を採用し、電気化学系の親和力の考え方は表に出さない形で行った。その分だけややまどろっこしさが付随する。

<非平衡状態> 電流が存在する場合については、 $\tilde{A} = \tilde{A}(oxd) + \tilde{A}(red)$ に対する(60)を、エントロピー生成速度と親和力、反応速度の関係式(10-49)、エントロピー生成速度と電位差、電流の関係式(55)と結合すれば良い。

$$\frac{d_i S}{dt} = \left(\frac{V}{T}\right) \cdot I = \frac{1}{T} \frac{dQ}{dt} > 0 \quad (49)$$

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{\tilde{A}}{T} \frac{d\xi}{dt} > 0 \quad (55)$$

電流(I)と反応速度($d\xi/dt$)の間には次の関係がある。反応物1モルが反応する時、 n モルの電子のやり取り起こる場合は、電流(I)は

$$I = nF \frac{d\xi}{dt} \quad (66)$$

である。(43)~(45), (47)~(48)で述べたように、電子の流れと電流は符号が反対で、電流(I)の符号は電位差(V)の符号に依存する。両者の積の符号は $VI > 0$ であるように考える。これを(55)に代入して、(49)と等置すると

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{\tilde{A}}{T} \cdot \frac{I}{nF} = \left(\frac{V}{T}\right) \cdot I > 0 \quad (67)$$

となるから、

$$V = \frac{\tilde{A}}{nF} \quad (68)$$

である。 $VI > 0$ であるように考えることは、常に $\tilde{A}I > 0$ として考えることになる。ここに $\tilde{A} = \tilde{A}(oxd) + \tilde{A}(red)$ に対する(60)を代入すれば良い。Daniel 電池の場合では $n=2$ であるから、

$$V = \frac{1}{2F} \{(\mu_{Zn}^{(1)} - \mu_{Zn^{2+}}^{(1S)}) + (\mu_{Cu^{2+}}^{(2S)} - \mu_{Cu}^{(2)})\} + (\phi^{(1)} - \phi^{(2)}) \quad (69)$$

二つの電極を直接導線でつないだ**短絡した閉回路**を考えると，電位 $\phi^{(1)}$ と $\phi^{(2)}$ は等電位となるので，この場合の起電力 V は， $I = nF(d\xi/dt) = 2F(d\xi/dt)$ のみで決まることになり，

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{2F} \{(\mu_{Zn}^{(1)} - \mu_{Zn^{2+}}^{(1S)}) + (\mu_{Cu^{2+}}^{(2S)} - \mu_{Cu}^{(2)})\} \\ &= -\frac{1}{2F} (\mu_{Zn^{2+}}^{(1S)} - \mu_{Zn}^{(1)} + \mu_{Cu}^{(2)} - \mu_{Cu^{2+}}^{(2S)}) \end{aligned} \quad (70)$$

である．通常は，電子の移動速度より化学反応の速度の方が遅いので，反応全体は $(d\xi/dt)$ のみに律速され，起電力は(70)となる．これは短絡直後の $I = 2F(d\xi/dt)$ が極めて小さい場合の起電力の瞬間値であるので，実質的に平衡の場合(65)の右辺に等しい．しかし，**短絡した閉回路を持続**すれば有限の電流が生じるので非平衡状態に移行する．