

化学熱力学は熱力学か

熱力学で化学熱力学と言われる分野は，実用面として大きな分野だが，その説明が化学をほぼ論じない通常の初等熱力学と整合しているとは考えにくい．しかし，熱力学を教えている人々は何も言わないし，すべての教科書が問題視しないのは，元化学者としては釈然としない．そこでできるだけ素朴に何を問題視しているかまとめる¹．

1 このメモの目的

今まで存在するすべての化学熱力学の教程には深刻な問題があることを指摘し，それをいかに修正するかを提案する²．

いわゆる化学仕事(あるいは質量作用)と通常の機械的な仕事の関係がどの程度一般的かつ経験的に答えられているかは懐疑的批判的な検討を必要するようには見えるが，問題はそれ以前にある．

2 基礎的な化学

化学熱力学は化学についてのいくつかの経験事実を一般的前提とする．電磁氣的，機械的仕事の定義，測定法，表現が巨視的な古典物理から来るように，化学についての基礎的事実も熱力学の外から前提として受け入れられる．化合物の表現など初等化学は当然の前提であるが，特筆すべきことは，次の3項目である：

- (I) 化合物の可逆的分離混合の可能性 (→[20])，
- (II) 化学平衡の一義性 (→[21])，および
- (III) 酸化還元反応によるあらゆる化合物の生成可能性 (→[22])．

ここで (II) は次のことを意味する：系が初めにエネルギー E ，体積 V および化学物質をモル数 \mathbf{N} 仕込んで用意された系の平衡化学組成 $\tilde{\mathbf{N}}$ を与える写像 R (化学写像と呼ぼう)： $\tilde{\mathbf{N}} = R_{E,V}(\mathbf{N})$ が在る (→[21])．

¹大野克嗣 oono@me.com 2025 Jan 27.

²まともだと思われる熱力学の教程 (ver. 0.82) は筆者の homepage に提案されているがまだ改良中であり実際の教科書の形のものも一月以内に公開予定 [[http://www.yoono.org/download/ji-chu-re-li-xuever0.82r%20\(1\).pdf](http://www.yoono.org/download/ji-chu-re-li-xuever0.82r%20(1).pdf)].

今ある (化学) 熱力学教程の困難

3 化学熱力学の基本的な変数

熱力学で状態を記述する示量的な基本的な変数 (熱力学座標) として現存する (化学) 熱力学教程は内部エネルギー E , 示量的な仕事座標 (ここでは, 簡単のために, 系の体積 V のみとする) および系中に現存する化学物質のモル数 $\tilde{N} = (\tilde{N}_1, \tilde{N}_2, \dots)$ (化学組成座標と呼ぶことにしよう) を採用する³.

4 化学反応がある場合の熱力学の原理, まえおき

現存の教科書では, 熱力学のいわゆる原理が説明される際, 化学反応や化学物質への言及が特にないのが通例である. そして, 化学抜きで熱力学が完成した後で, 質量作用を付け足し, 化学反応を付け足して, 化学熱力学が何の挨拶もなしに展開される.

しかし, 「原理」がまったく言及しない対象までその「原理」が統制できるのだろうか? これは非常に素朴で真っ当な疑問であると筆者には思われる.

熱力学が物理として成立するためには物質的な舞台が必要であり, それは化学反応がある場合は特に, 熱を加えたり仕事をしたりする熱力学の普通の過程で変化する. 熱力学を始めるにあたってまず系の物質組成の記述法, 物質に絡むエネルギーの出入り (いわゆる質量作用) が多少なりとも記述されるべきだろう. 少なくとも, 化学反応に関与するいわゆる質量作用 Z として表現されるエネルギーと通常の機械的仕事 W が熱力学的に等価であることが経験事実に基づく原理として述べられなくてはならない⁴.

ここに書いてある要件をみたしている熱力学の教科書はあるだろうか.

5 化学反応がある場合の Thomson の原理

「一熱源で仕事をして他に何の痕跡も残さないことは不可能である」という従来の

³「系中に現存する化学物質のモル数」とは, 熱力学は平衡状態のみを対象にするから「系の現時点の平衡状態の各化学物質のモル数」のことにほかならない. そうすると, 当然ながら, $\tilde{N}_1, \tilde{N}_2, \dots$ のすべてが独立変数にはならずややこしくなるので, 真面目な教科書 (Guggenheim や Kirkwood-Oppenheim など) は化学反応を好きな時に凍結してよいという要請をおく.

⁴まずエネルギーの量としての当量関係, つまり, Mayer-Joule が熱の仕事当量を確立したような第一法則的な意味での化学エネルギーと機械的仕事の関係は Faraday 以来電気化学的に確立されているとみなされている. しかしこれは熱力学紀元前 (BC = Before Clausius) の話だ,

通常の熱力学は, 化学熱力学も含めて, 化学エネルギーと機械エネルギーが第二法則的な意味でも等価であることを当然とみなす. 両者の関係は, 熱力学としては, 熱と仕事の関係と同様, 熱力学の冒頭で経験に裏打ちされた原理として明記されなくてはならないはずだ.

原理は、「仕事」に化学仕事をも含めれば正しい。つまり、[4]に書いてあるくらいの Z-W 関係を最低記述した後ならば、化学熱力学の基礎として従来の形の Thomson の原理を使うことができる。

もちろんその前に第一法則に化学エネルギーについての記述を含めておかななくてはならない。

6 化学反応がある場合の Planck の原理

Planck の原理は、通常の表現では、「断熱過程において仕事座標 (V など) を変化させるサイクルでは内部エネルギーが減少することはない」と表現される。その後、化学や物質の出入りを扱う段になっても、この化学抜き原理を使って導かれるエントロピーやその増大原理が何の注意もなく化学付きでも流用され、Gibbs エネルギー最小原理が化学平衡を扱うために使われる。

(E, V, \tilde{N}) を熱力学座標として採用している教科書 (つまりすべての教科書) で化学反応がある場合にも通用する形で Planck の原理が書いてあることはない。書くとするれば、「熱力学座標のうちの E 以外についてのサイクルでは内部エネルギーが減少することはない」ということになるだろう。しかし、化学平衡の一義性 [21] から、このようなサイクルでは一般に E は変化し得ない ([2] (II) 参照) ので、すぐ上で記述した「Planck の原理」にほとんど意味がない。サイクルの後で内部エネルギーが一般には増加し得ないので、エントロピーの存在がたとえ言えたとしても、その増大原理は一般には成立しない。

温度中心の熱力学の定式化でも「断熱サイクル後に温度が上昇すること」が要請されるが、化学平衡の一義性 [21] から温度が変わってもサイクルが実現するのは特殊な場合に限るので、このようなことを一般的に要請することは不可能である。

ここで指摘した問題が起こるのはひとえに化学反応が生じるからだが、ほかにも、熱力学で使うべき基本的変数としては \tilde{N} には不都合な性質がある (\rightarrow [7], [8])。

7 現存化学物質質量 \tilde{N} は通常操作変数でない

化学反応が生じる場合、一般に、実験者が系に加えた量 dN がそのまま系の中に現れるわけではない。系に現れる量は新たな化学平衡の結果であって⁵ E, V 一定条件下では

$$d\tilde{N} = R_{E,V}(N + dN) - R_{E,V}(N) = R_{E,V}(N + dN) - \tilde{N} \quad (1)$$

のはずである。(仮想的な場合はいざ知らず) 一般には、この量を実験者が直接的に操作することはできない。

⁵平衡熱力学は平衡状態しか考えないことを忘れないようにしよう。

8 現存化学物質質量 \tilde{N} は加法的でない

二つの平衡系 (E_I, V_I, \tilde{N}_I) と $(E_{II}, V_{II}, \tilde{N}_{II})$ を硬い断熱容器の中で合体しても $(E_I + E_{II}, V_I + V_{II}, \tilde{N}_I + \tilde{N}_{II})$ には通常ならない。もちろん内部エネルギーと体積についての結果はそれらの加法性から正しい。しかし、平衡組成は一般に化学物質の濃度によるのに濃度は加法的でないから出来上がった平衡系の化学組成は $\tilde{N}_I + \tilde{N}_{II}$ にならない。したがって、たとえ断熱条件下でのエントロピー $S(E, V, \tilde{N})$ の増大の原理が導出あるいは証明できたとしても

$$S(E_I + E_{II}, V_I + V_{II}, \tilde{N}_I + \tilde{N}_{II}) \geq S(E_I, V_I, \tilde{N}_I) + S(E_{II}, V_{II}, \tilde{N}_{II}) \quad (2)$$

が、一般的には、成り立たない。つまり、 $-S$ は (現行教科書の採用している) 熱力学座標の凸関数にならない。したがって、 $\delta^2 S \geq 0$ のような安定性 (に関すると言われている) 基本的な不等式が成り立たず、例えば Le Chatelier の原理が一般的でなくなる。また、内部エネルギーの凸関数性も成立しない。要するに、変分原理は定式化できない。

化学熱力学教科書の書き直し

9 何をどう修正すればいいか

系の物質組成を記述することはもちろん必須であり、そのための最も自然な変数あるいは座標は系中に現存するすべての化合物のモル数 \tilde{N} である。したがって、 (E, V, \tilde{N}) が熱力学座標としてすべての教科書で採用されているのだ。少なくとも原理的に区別できる系中に現存する化合物すべてが原理的に in situ で定量可能であるから、 \tilde{N} は系を記述する座標である資格が十分にある。しかし、 \tilde{N} には、操作的でなかったり [7]、加法的でなかったり [8] と悩みは多い。

さらに Gibbs が導入した物質質量の変数 N (\rightarrow [21]) は、化学ポテンシャルを提案した彼の論文が化学反応を扱っていないことから見て実験者が直接加えることのできる量、つまり操作変数だと考えられるのでそれは \tilde{N} と似て非なるものだ。

ここは素直に、熱力学において化学物質質量を表現する座標には二種類あることを認めるべきだろう。一つは実際に実験者が観測測定出来て系中に現存する量を表現する「化学組成座標」 \tilde{N} であり、もう一つは実験者が系に実際に物質を加えるなどの直接的操作を記述するための「物質座標」 N の二種類である。両者の関係は反応写像 R (\rightarrow [21]) が与える。

10 物質座標の基本的性格

[9] であらためて名前をつけた物質座標 N はすでに述べられているように、実験者が (原理的に) 操作できる物質の量を規定する座標である⁶。

⁶ N としては実験者が (原理的に) 操作できる物質の量を規定する座標なら何でもいいが、閉じた

最も普通な物質座標 \mathbf{N} の解釈は、Gibbs が少なくとも暗黙のうちに想定している「仕込み量」、つまり、閉じた系ならそれを準備するとき実験者が用意して加え合わせる諸化合物のモル数である。あるいは、系が閉じてないときは、実験者があとで(代数的な意味で)加える諸化合物のモル数変化が $d\mathbf{N}$ のように表現できる変数である。

物質座標 \mathbf{N} は二つの系を合体させるとき自明に加法的である：

$$(E_I, V_I, \mathbf{N}_I) + (E_{II}, V_{II}, \mathbf{N}_{II}) = (E_I + E_{II}, V_I + V_{II}, \mathbf{N}_I + \mathbf{N}_{II}). \quad (3)$$

系が閉じてないとき Gibbs の関係式は

$$dE = TdS - PdV + \sum \mu_i dN_i \quad (4)$$

となる。ここで S, V, N_1, N_2, \dots は互いに独立な変数である。

11 数学的に意味のある熱力学座標

[10] からの最も素直な結論は、数学的には、熱力学座標は (E, V, \mathbf{N}) であって、 $(E, V, \tilde{\mathbf{N}})$ ではあり得ない、ということだ。

12 物質座標だけで済ませないか

[11] で結論しているように、理論的には物質座標 \mathbf{N} は基本的な座標であるが、そもそも物質座標 \mathbf{N} は実験者による系外からの化学量の操作を系の内実に関わらずに表現する座標であるから、操作的にも熱力学にとって基本的な座標である。

では、従来の基本変数である化学組成座標 $\tilde{\mathbf{N}}$ を抜きにして、物質座標 \mathbf{N} だけに変数を一本化できればそれに越したことはない。しかし、化学反応がある限り、系内に各平衡状態で実在する物質と系の物質座標は一般に一致し得ない。これは化学反応の本質である。

反応写像 R (\rightarrow [21]) を知っていれば \mathbf{N} だけで話は済む。しかし、反応写像を決めるために熱力学を使って化学平衡状態を決めなくてはならないが、それに必要な化学ポテンシャルは普通反応写像の像、つまり化学組成座標で表現されているから、実際の計算には化学組成座標を、従来通り使うのが最も実践的である。

13 なんでこのような基本変数の区別が今までなかったのか？

化学組成座標 $\tilde{\mathbf{N}}$ と物質座標 \mathbf{N} の違いは自然だと思われるし、また使い分けも自然であるが、このような変数の導入はされたことがなかった。なぜか？

筆者には理由はかなり簡単に思える。要するに両者が同時に現れる場面は避けられてきたのだ。つまり、ものを加える時には反応はなく(たとえば、暗黙のうちにせよ、凍結されていて)、反応が生じるときには系は閉じている。したがって前者では、物質座標=凍結された化学組成座標なのであり、後者では化学組成座標のみが現れる。

そうなら、凍結と化学組成座標の組み合わせは先人たちの卓見である、と言いたいが、物質系(実験者が外から直接物質量を変えるような操作をしない系)では一定に取れるような変数である。

座標が自然にあらわれるときいつでも反応が凍結されているは、そもそも化学熱力学が定式化され得ないという肝心の点を見落としてはならない (→[4]).

14 化学反応を許す場合の熱力学の第二法則

[4]-[6] で問題を指摘したが、熱力学座標が (E, V, \mathbf{N}) であれば E と \mathbf{N} とは常に独立な変数であるから Planck の原理は、物質座標を含むように仕事座標を拡張するだけでよい。これから、(2) と対照的に $-S$ の凸関数性が成立する:

$$S(E_I + E_{II}, V_I + V_{II}, \mathbf{N}_I + \mathbf{N}_{II}) \geq S(E_I, V_I, \mathbf{N}_I) + S(E_{II}, V_{II}, \mathbf{N}_{II}). \quad (5)$$

従って、エントロピー増大の原理が証明できる。もちろん、これから内部エネルギーの凸関数性が従う。

従来の変数の選択 $(E, V, \tilde{\mathbf{N}})$ の下ではこれを示すことはできない (→[8]). したがって、凸解析的道具は使えない。例えば、Legendre(-Fenchel) 変換が機能しないので Gibbs エネルギーがまともに定義できず、もちろんその最小原理も意味をなさない。つまり、化学熱力学は普通の熱力学を希望のアナロジーでなぞっただけなのだ。

書き直しはなぜ必要か

この説明はもはや必要ないだろうが、一応今のままでは化学熱力学には数学的な意味もつけ難いことを駄目押しに説明しておく。

15 現行の化学熱力学の問題は何か

従来の基本変数 $\tilde{\mathbf{N}}$ は閉じた系では E, V から独立ではなかった (→[21]). さらに、 $\tilde{\mathbf{N}} = (\tilde{N}_1, \tilde{N}_2, \dots)$ の中でも平衡関係から物質量相互は独立な変数にならない。このことは(数少ない)真面目な熱力学の教科書(日本語では田崎さんのみ⁷)では認識されていて、この困難を避けるために、平衡状態を損なうことなしに、'好きなときに' 化学組成を凍結した「凍結された平衡状態」を許容するのが、Guggenheim, Kirkwood-Oppenheim などの真面目な(誤魔化そうとしない)化学熱力学の伝統である⁸

⁷これが、みずずの書評でそれ以外の日本語の熱力学の教科書を否定した理由である。

⁸これを実現するために負触媒などが導入される場合もあるが、それは熱力学と馴染まない (→[18]). Pauli の最後に出版された論文は、あまりに勝手な負触媒を嫌った Pauli による対案(特定の反応についてではあるが)である。

大半の教科書が化学反応を論じさらに (E, V, \tilde{N}) を熱力学の基本座標に採用しても凍結仮定にまったく言及しないので、Gibbs の関係式は

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i d\tilde{N}_i \quad (6)$$

と書かれている。したがって、絶対温度は

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, \tilde{N}} \quad (7)$$

で定義されることとなる。しかし、平衡組成と体積を固定して、内部エネルギーを変化させることは一般にはできない。 $\tilde{N} = R_{E,V}(\mathbf{N})$ であったことを思いだそう。 \tilde{N} は V を固定し系を物質的に閉じる (\mathbf{N} を固定する) なら E のみの関数である。(7) の偏微分は数学的に意味がない⁹。

16 反応凍結は助けにならない

[6] や [15] でわかることは化学反応が‘諸悪の根源’であるということだ。では [15] にあるように Guggenheim 流の「凍結された平衡」を考えればいいではないか。第二法則などの従来記述も凍結条件下でのものだとすれば問題はないではないか。

しかし、化学反応を扱いたいときにそれを凍結して、それについてまったく言及も関与もしない (あるいは反応凍結条件下でのみ記述されている) 諸原理を使って組み立てた理論が、(凍結されていない) 化学反応を扱えるのだろうか?¹⁰

反応を凍結した状態で実現した平衡状態をいわゆる変分原理的に決めた後で凍結解除したとき、反応の行先を決める原理は何なのか? どこにも何も書いてない。

現行の教科書では無条件に Gibbs エネルギーについての最小原理を使用するが、すでに [14] で見たように、Legendre 変換に関する根本的な問題がある。結論から言

⁹ (E, V, \mathbf{N}) を熱力学座標とすれば、(7) のような数学的に無意味な式を相手にしなくてすむ: 絶対温度の定義は次のようにまともになる:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, \mathbf{N}}. \quad (8)$$

¹⁰この反応凍結 Planck の原理の下では系で電池反応を実行することは許されない。あるいは体積を増減するサイクルに当たるような、ある化学物質を増減するサイクルは考慮の対象にならない、化学を含めたいならば、そういうことも含めてエネルギーについての制限をかける Planck の原理が要るはずだから、反応凍結条件下の Planck の原理は化学熱力学を基礎づけるのに十分ではない。

えば、これは原理の密輸入、あるいは根拠のない原理の導入以外のなものでもない。

17 ケモスタットは熱力学では一般的には使えない

(7)に意味を持たせるには、ケモスタットを使って化合物の現存量 \tilde{N} を固定してやればいいのではないかと読者は考えるかもしれない。しかし、平衡熱力学においては一般的にそれは不可能だ。 (E, V, \tilde{N}) が平衡状態であり、化学平衡は一義的であるから、 E を変化させて $E' (\neq E)$ にすると (E', V, \tilde{N}) は、一般的には、平衡状態ではない。なるほど、ケモスタットを適当に工夫すれば (E', V, \tilde{N}) のように変数を設定できるかもしれないが、これは平衡状態ではないのだから、ケモスタットで実現しているのは一般には非平衡定常状態である。つまり、平衡熱力学ではケモスタットという装置は平衡を破壊し得る極めて危険な装置なのだ。

これからわかるように、普通のいわゆる仕事座標や内部エネルギーを、平衡状態を保って、実験者がエネルギー的コストなしに固定することは原理的にはいつでも可能であるが、系に現存する化学物質の量を、平衡状態を保って、実験者が好きなように外から固定することは一般的にはできないのだ。

つまり、系の化学組成に関係しない熱力学座標 (内部エネルギーと仕事座標、今の場合 E と V) を固定して、化学組成を変えることは外からものを加えることで可能であるのに対して、系の化学組成を固定しておいて、系の化学組成に関係しない熱力学座標を変動させることは一般的には不可能であるという操作に関する非対称があることに注意しよう¹¹。

18 化学熱力学に触媒の居場所はない

触媒は、最も一般的には、系中の化学反応速度を変化させるが自身は反応の前後で不変な物質のことである。通常の意味では、系の組成を変えないくらい微小な量で系中の化学反応を促進する物質のことである。反応を促進する触媒を正触媒、阻害する場合を負触媒という。しかし、少量の負触媒は当然ながら意味がない。勝手に進行する反応を止めなければ、化学量論的な量の負触媒が必要であり、系の組成は大きく変わる。つまり、実際に (あるいは熱力学で意味を持つ) 「少量の負触媒」という概念それ自体が矛盾したものである (oxymoron である)。

では正触媒は熱力学で使えるか? 正触媒は、熱力学的には進行しうが速度論的に進行しない反応を進行させる触媒である。そうすると、少量の正触媒を加えることは高压ガスボンベに小さな穴を開けるような話である。つまり、生じる反応は一般には準静的でない。したがって、正触媒も熱力学を展開するには (平衡状態を維持する目的以外には) 使えない。

19 エントロピーを前提にする教程には問題はないのか¹²

すでに [4]-[6] にあるように、化学反応がある場合、増大原理を満たすエントロピーは従来の第二法則からは導くことができないから、凸解析的道具が使えるとか使えないという問題の以前に、講義あるいは教程の途中でエントロピーを導く流儀の化

¹¹変数の組 (T, P, \tilde{N}) を化学熱力学は好むが、この場合、 T, P を固定して \tilde{N} を変えることは (ものを加えるなどにより) いろいろと可能だが、 \tilde{N} を固定して T, P を変化させることは、一般に平衡状態としては、不可能だろう。

¹²真面目な熱力学の入門的な教程ではエントロピーありきの top down 方式は科学として邪道であろう。Thomson がエントロピー概念に到達できず、また当初 Gibbs の論文が広く知られるまでイギリスの物理学者にエントロピーは理解されなかったという歴史的事実を学部程度のコースは熟慮すべきだ。

学熱力学の議論は破綻している。

さいわい、Guggenheim 以来のエントロピーとそのいくつかの性質を仮定する (Callen で物理屋にも馴染みとなった) ‘top down’ の行き方では、もちろん増大原理を満たすエントロピーは仮定されている。しかし、化学熱力学を主に記述する Guggenheim でさえ、その基本変数についてのここまでに書いたような反省がない。したがって、エントロピーの凹関数性は (反応を凍結しない限り) 成り立っていない。つまり凸解析は機能しない (変分原理は化学に適用できない)。化学反応が存在する場合、Gibbs エネルギーの定義が数学的にまともであるとは極めて考えにくい。

化学現象の基礎的事実補足説明

20 化合物の可逆的分離混合の可能性 (I)

これはいわゆる半透膜の存在の話である。多くの物理学者は、Fermi をはじめとして、こんなものは存在しないから使うのは望ましくないと考えているようである。そう考えるのは彼らが「半透膜」とは何であるかを理解していないためだ。

二つの識別可能な別々の化合物があるとき、これを準静可逆的に分離することは、例えば相変化などを利用することで可能である¹³。つまり可逆薄層クロマトグラフィーとか同心円筒超多段蒸留装置やガスクロマトグラフィーなどを駆使すれば完全分離に肉薄することは可能である。もちろん現実には極限は実行できないとは言え、「半透膜」あるいは「選択透過膜」は回路理論に出て来るトランスなどと同様、現実が肉薄できる理想化された装置のことである。つまり、「半透膜」あるいは「選択透過膜」とは [2] の (I) を意味する「記号」である。

これよりはるかに非現実的なもの (例えば負触媒 → [18]) に、多くの教科書が化学熱力学を展開するにあたって頼っていることを忘れるべきでない。

21 化学平衡の一義性とは何か (II)

簡単のために系の仕事座標は体積 V だけとしよう。つまり、系が物質的に閉じているならば、その平衡状態を表現する熱力学座標は内部エネルギー E と V のみである。閉じた系のある平衡状態を指定するにはその化学組成 $\tilde{N} = (\tilde{N}_1, \tilde{N}_2, \dots)$ (\tilde{N}_i は系に現存する化合物 i のモル数) と E, V を指定すればよいが、実際には、閉じた系なのだから、系を作る時に仕込む化学物質質量 $\mathbf{N} = (N_1, N_2, \dots)$ を指定すれば充分である。この系の平衡状態は (E, V, \mathbf{N}) で一義的に決まる、というのが (II) 化学平衡の一義性の意味である。言い換えると、 (E, V, \mathbf{N}) から現時点の平衡化学組成 \tilde{N} への写像 R (反応写像と呼ぼう):

$$\tilde{N} = R_{E,V}(\mathbf{N}) \quad (9)$$

が存在する。閉じた系では \mathbf{N} は固定されているから、系中に現存する化学物質の量 \tilde{N} は熱力学的には独立変数ではない。したがって、閉じた系の Gibbs の関係式はその化学的構成や組成によらず常に

$$dE = TdS - PdV \quad (10)$$

¹³もちろん安定でない化合物などいろいろ問題があり得るがここは最も初等的に考える。一般的には、ある化合物とそれを含む平衡混合物への分離までを考えればよい。

である。 $\sum \mu dN$ のような項は現れない¹⁴。

22 酸化還元反応によるあらゆる化合物の生成可能性の要請 (III)

[2] の (III) は通常言及されないが、この項目で説明するように、化学を物理に組み込むためには必須であると考えられる。

化学的エネルギー、あるいは化学反応から得られるエネルギーと熱力学以前の巨視物理で意味を持つ機械的エネルギーの関係がつかないと、熱力学で化学エネルギーを扱うことができない。エネルギーは古典力学などで明確に定義されているものであり、熱もそれと関係づけてはじめて物理としての意味を持ったことを思い起こそう。Faraday 以来電気化学を使った電池を利用して化学エネルギーは素性の知れた物理的なエネルギーと結び付けられた。そのためには、電池を構成できればよい；要するに酸化還元反応によってある化合物を生成できればいい。原理的には共有結合を切ることでイオンは生成するから、化学結合は酸化還元反応によって生成しうる。したがって、「原理的には」いかなる化合物の生成も電池反応として実行できる。よって、化学エネルギーを (電気エネルギーを介して) 機械エネルギーに変換できる。その逆反応も電解反応として「原理的には」実現できる。

¹⁴Kirkwood-Oppenheim の教科書にはちゃんとこれが注意されている。ただし、この項が 0 になる理由は、通常の化学平衡の条件「和を作ると消える」からではなく、化学平衡の条件とは無関係に、ただ単に各 dN_i が存在しない ($dN = 0$) からだ。