

第6章 相平衡と化学平衡

純粋物質の相平衡を議論するにはギブズの自由エネルギーを使う。沸点上昇、融点降下、浸透圧などは多成分系の安定性に関わるので混合によるエントロピー変化が重要である。更に、新しい示強性状態量—化学ポテンシャルを導入し、ヘンリーの法則、ラウールの法則などの経験則と浸透圧を議論する。質量作用の法則についても化学ポテンシャルを使って議論する。

6.1 熱力学的極限

相境界面が存在するなら、相境界面のエネルギーやエントロピーが有限となる可能性があるが、各相の体積が十分に大きい場合には、相境界面の寄与を無視することが出来るだろう。このように考えて、以下の議論では相境界面のエネルギーやエントロピーなどを無視する。このことは、相境界面に限らない。気体や液体では容器の壁が存在するので、壁に接している面には面特有のエネルギーやエントロピーがあるだろう。また固体では、自由表面が存在するので、自由表面に特有のエネルギーやエントロピーがあるだろう。それでも各相の体積が十分に大きい場合には壁に接している面や自由表面に特有のエネルギーやエントロピーは無視しても差し支えないだろう。このように考えて、表面や相境界面の問題を避けることは統計力学では熱力学的極限とも呼ばれている。

また、相境界面が存在すると境界面の曲率半径に依存した圧力差が生じる。このことについては第8章で議論する。この圧力差は相境界面が平面なら零であるが、相境界面は平面とは限らない。相境界面が平面でない場合でも、この圧力差を無視して議論を進める。このために、微粒子や小さな気泡を熱力学的に扱う際には注意を要する。相境界面のエネルギーやエントロピーについては第8章で議論する。

6.2 純粋物質の相平衡

純粋物質では気相 (gasあるいはvapour phase)、液相 (liquid phase)、固相 (solid phase) の3相が知られている。ここでは、歴史的順序にしたがって $V-S$ 平面での議論から始めて、 $T-p$ 平面での相平衡曲線を議論する。

6.2.1 $V-S$ 平面上での相図

温度と圧力が与えられた平衡状態では、それぞれの相は $V-S$ 平面内の点で表すことができる (図6.1)。気相、液相、固相に対応する点は、それぞれ、点 (V_G, S_G) 、点 (V_L, S_L) 、 (V_S, S_S) である。各相のエントロピーの値が異なることは相転移の潜熱が有限なことの現れである。実験によれば、エントロピーについては $S_L < S_G$ 、 $S_S < S_G$ であり、体積についても $V_L < V_G$ 、 $V_S < V_G$ である。 V_S と V_L の大小関係や S_S と S_L の大小関係は物質や状態による。

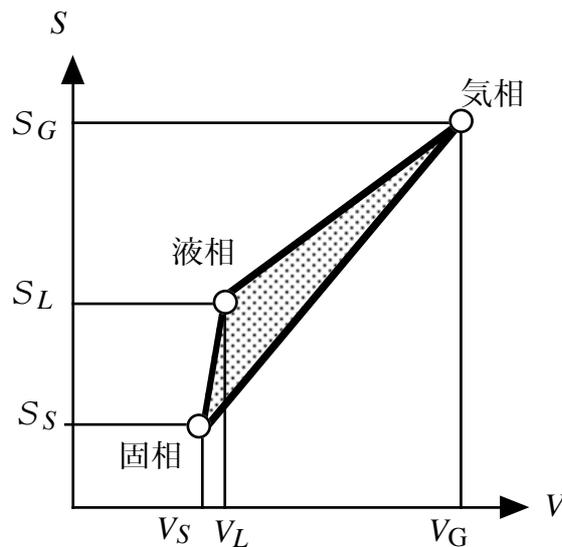


図6.1 $V-S$ 平面上での相図の例

ある温度と圧力で二相が共存している場合を議論しよう。

固相と液相が共存する場合には、それぞれの相の質量を m_S 、 m_L とすると、共存状態での単位質量あたりの体積とエントロピーとは、それぞれ、

$$V = \frac{m_S V_S + m_L V_L}{m_S + m_L}$$

$$S = \frac{m_S S_S + m_L S_L}{m_S + m_L}$$

であり、固相と液相が共存している状態は $V-S$ 平面内の2点 (V_L, S_L) と (V_S, S_S) とを結ぶ線分上にある。

同様にして、ある温度と圧力で液相と気相が共存する場合には、 $V-S$ 平面内の2点 (V_L, S_L) と (V_G, S_G) とを結ぶ線分上にあり、気相と固相とが共存する場合には、 $V-S$ 平面内の2点 (V_G, S_G) と (V_S, S_S) とを結ぶ線分上にある。

こういうわけで2相が共存する状態は $V-S$ 平面内の三角形のいずれか一辺の上の点で表すことが出来る。

三重点の温度と圧力では、この三角形の3辺が共存し、この三角形の内部の点 (V, S) は3相が共存する場合を示す：

$$V = \frac{m_S V_S + m_L V_L + m_G V_G}{m_S + m_L + m_G}$$

$$S = \frac{m_S S_S + m_L S_L + m_G S_G}{m_S + m_L + m_G}$$

ここまでの議論は $V-S$ 平面内の議論であり、この平面に垂直な軸については関心がない。

6.2.2 $U-V-S$ 空間内の共通接平面

純粋物質の相平衡を $U-V-S$ 空間で議論しよう。 $U-V-S$ 空間内での平衡曲面は一般には相毎に異なり、各相がそれぞれ異なる平衡曲面上にある。相平衡では示強性状態量は共通（熱力学第零法則）なので、相平衡状態では温度 T と圧力 p とが共通な共通接平面が存在し、共通接平面と相毎の平衡曲面との接点 (U_i, V_i, S_i) が各相毎の状態を表す。すなわち、共通接平面を指定すれば、相平衡の状態が指定される。特に純粋物質の3相平衡では、共通接平面が一つしか存在しないので、温度、圧力が一意的に定まる（三重点）。

ギブズのエネルギー G は接平面の U 切片なので、相平衡状態では相が違っても $G(p, T)$ の値は共通である。つまり、平衡状態では G は一様である。逆に、 G が一様でないなら、非平衡状態であって、平衡状態に向かって変化するだろう。非平衡状態から平衡状態に向かって変化させる駆動力は G の非一

様性 ∇G に対応する。純粋力学にあらわれる力はポテンシャルの勾配に比例するので、 G をある種のポテンシャルとみなして、ギブズポテンシャルと呼ぶことがある。

6.2.3 $T-p$ 平面内での相図

次に相平衡を $T-p-G$ 空間で議論しよう。

2相の平衡曲面をそれぞれ、 $G_1(T, p)$ 、 $G_2(T, p)$ とする。相平衡では示強性状態量が共通（熱力学第零法則）なので、二相平衡の状態は二つの平衡曲面 $G_1(T, p)$ 、 $G_2(T, p)$ の共有曲線上の点で表される。二相平衡状態は、この共有曲線上の点で表すことが出来るので、自由度は1である。気相と液相とが共存する場合の共有曲線は**飽和蒸気圧曲線**と呼ばれ、液相と固相とが共存する場合の共有曲線は**融解曲線**と呼ばれている。気相と固相との間の直接的相転移は昇華と呼ばれているので、気相と固相とが共存する場合の共有曲線は**昇華曲線**と呼ばれている。三相平衡状態は3相の平衡曲面の共有点であり、このの共有点は三重点 (triple point) と呼ばれている。三相平衡状態の場合には自由度が零である。

異なる相の $T-p-G$ 空間での共有曲線を $T-p$ 平面に写像したものは**相図**と呼ばれている。例えば ^4He の相図を図6.2に示す。圧力が低いと気相だけだが、圧力が高くなると液相が出現し、気相と液相との境界が飽和蒸気圧曲線である。飽和蒸気圧曲線は臨界点で止まる。臨界点の温度以上では気相と液相との区別は意味を失う。飽和蒸気圧曲線を超えて圧力が高くなると液相だけとなるが、さらに高い圧力では固相が出現し、液相と固相との境界が融解曲線である。 ^4He では昇華曲線が存在しないので三重点も存在しない。なお ^4He の液相には超流動相と常流動相とがあり、その境界はラムダ線と呼ばれている。

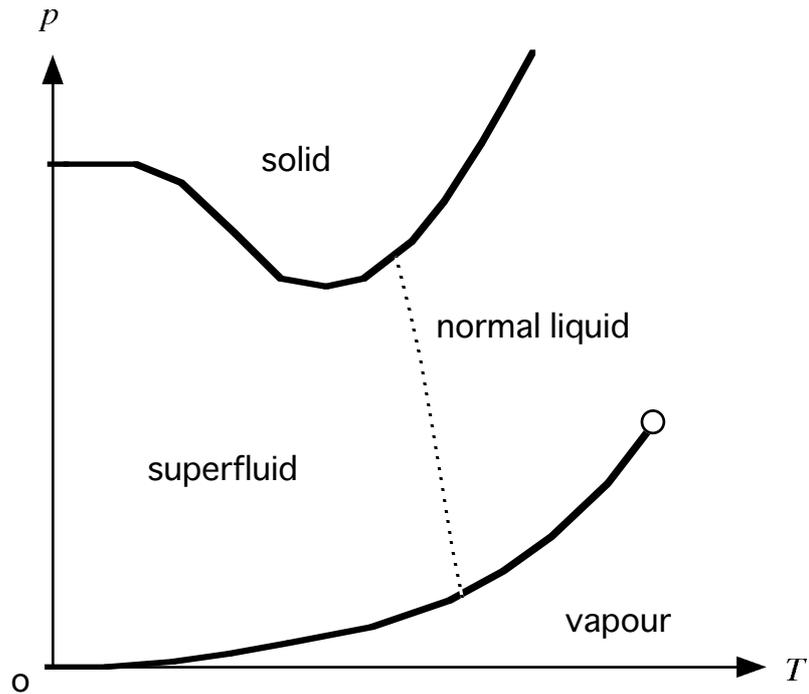


図6.2 ${}^4\text{He}$ の相図。定性的理解のためにかかなり誇張してある。

6 2.4 2相平衡曲線上での dp/dT の符号

二つの相に対応する二つの平衡曲面 $G_1(T, p)$ と $G_2(T, p)$ とを想定するとそれぞれの平衡曲面上での無限小変化は

$$\begin{aligned} dG_1 &= -S_1 dT + V_1 dp \\ dG_2 &= -S_2 dT + V_2 dp \end{aligned}$$

である。ここで、下付添え字は2つの相を区別するための印である。

2相平衡曲線に沿う無限小変化を考察しよう。まず、2相平衡曲線に沿う無限小変化では

$$dG_1 = dG_2$$

なので

$$(V_2 - V_1) dp = (S_2 - S_1) dT$$

が必要である。

二つの平衡曲面 $G_1(T, p)$ と $G_2(T, p)$ とが共有曲線上で接する場合と交差する場合とがある。接する場合には、2相平衡曲線上で $V_2 = V_1$ かつ $S_2 = S_1$ であって、平衡曲線に沿う変化では dp/dT の値は別の議論で定める必要がある。

二つの平衡曲面 $G_1(T, p)$ と $G_2(T, p)$ とが共有曲線上で交差する場合には、2相平衡曲線上で $V_2 \neq V_1$ であって、クラペイロン-クラウジウスの式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

が成り立つ。従って、 $V_2 \neq V_1$ なら、2相平衡曲線上での dp/dT の符号は2つの相の体積差 $V_2 - V_1$ の符号とエントロピー差 $S_2 - S_1$ の符号で決まる。

飽和蒸気圧曲線では $dp/dT > 0$ である。飽和蒸気圧曲線上の体積は液相に比べて気相のほうが大きく ($V_L < V_G$)、飽和蒸気圧曲線上のエントロピーは液相に比べると気相のほうが大きい ($S_L < S_G$) からである。液相と気相とのエントロピーの差は蒸発の潜熱に対応する。

昇華曲線上では $dp/dT > 0$ である。昇華曲線上の体積は固相に比べると気相の方が大きく ($V_S < V_G$)、昇華曲線上のエントロピーは固相よりも気相のほうが大きい ($S_S < S_G$) からである。固相と気相とのエントロピーの差は昇華の潜熱に対応する。三重点よりも高い圧力では、低温から高温へ向かうにつれて固相、液相、気相と相変化する。

dp/dT の符号は、飽和蒸気圧曲線と昇華曲線では正だが、融解曲線では正とは限らない。図6.2から明らかなように、 ^4He では融解曲線上の dp/dT の符号は、低温で負だが、高温では正である。図6.3から明らかなように、水では融解曲線上の dp/dT の符号は負である。

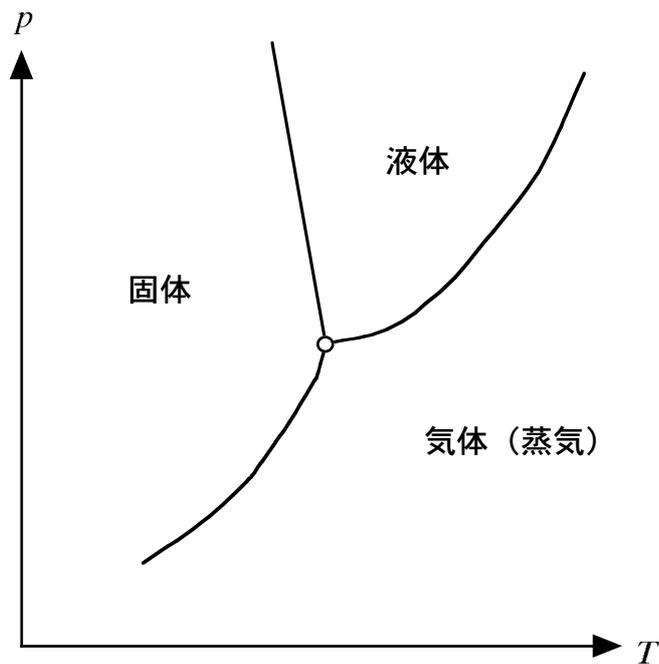


図6.3 水の3態：定性的理解のためにかなり誇張してある。飽和蒸気圧曲線と昇華曲線では $dp/dT > 0$ だが、融解曲線では $dp/dT < 0$ である。飽和蒸気圧曲線と昇華曲線と融解曲線とは三重点を共有する。

体積 $V(T, p)$ は圧力 p の減少関数である： $(\partial V/\partial p)_T < 0$ 。体積 $V(T, p)$ が圧力 p の連続関数の場合には、等温圧縮率が正なので、 V は p の減少関数である。体積 $V(T, p)$ が p の不連続関数の場合には、等温圧縮率が定義できないが、高压相と低压相とが安定に共存するなら高压相のほうが低压相よりも体積 V が小さい。例えば、臨界点よりも低い温度の ^4He では圧力の増大につれて気相、液相、固相と相変化するので、

$$V_G > V_L > V_S$$

である。しかし、三重点よりも低い温度の水では圧力の増大につれて気相、固相、液相と相変化しているので、

$$V_G > V_S > V_L$$

である。 $V_S > V_L$ は氷が水（液体）に浮くことから判る。

エントロピー $S(T, p)$ は温度 T の増加関数である。エントロピー $S(T, p)$ が温度 T の連続関数の場合には、 S は T の増加関数である： $(\partial S/\partial T)_p > 0$ 。このことは $C_p > 0$ と同じである。エントロピー $S(T, p)$ が T の不連続関数の場合には、 S は高温相のほうが低温相よりも大きい。このことは重要な経験事実である。例えば飽和蒸気圧曲線上では、低温相が液相であり、高温相が気相である。また、昇華曲線上では、低温相が固相であり、高温相が気相である。

水の融解曲線上では $dp/dT < 0$ であり、低温相が固相で高温相が液相なので、水のエントロピーは固相よりも液相のほうが大きい。

^4He の融解曲線を見ると、高圧相が固相で低圧相が液相なので、融解曲線上の体積は固相に比べて液相のほうが大きい ($v_S < v_L$)。 ^4He の融解曲線には圧力が極小になる温度がある。この温度よりも高温側では、 $dp/dT > 0$ なので、融解曲線上のエントロピーは固相に比べると液相のほうが大きい ($S_S < S_L$)。従って、融解曲線上のこの領域では、低温相が固相で高温相が液相である。 ^4He の融解曲線上で圧力が極小になる温度では、 $dp/dT = 0$ なので、融解曲線上のエントロピーは固相と液相の差がない ($S_S = S_L$)。 ^4He の融解曲線上で圧力が極小になる温度よりも低温側では、 $dp/dT < 0$ なので、融解曲線上のエントロピーは固相に比べると液相のほうが小さい ($S_L < S_S$)。従って、融解曲線上のこの領域では、低温相が液相で高温相が固相である。固相と液相とのエントロピーの差は融解の潜熱に対応する。融解曲線上で圧力極小の点よりも低温側では、固相に比べると液相のほうがエントロピー小さいので、圧力を上げて固化させることにより温度を下げる事ができる。このことは、ポメラニチュク冷却として知られていて、 ^3He では低温生成のために積極的に使われている。

6.2.5 連続相転移

二つの平衡曲面 $G_1(T, p)$ と $G_2(T, p)$ が共有曲線上で接する場合がある。例えば液体 ^4He のラムダ線を境界とする超流動相と常流動相との2相共存の場合である。二つの平衡曲面 $G_1(T, p)$ と $G_2(T, p)$ が接する場合には、体積差

$V_2 - V_1$ とエントロピー差 $S_2 - S_1$ とはともに零なので、 dp/dT が有限でも、 dp/dT を $V_2 - V_1$ や $S_2 - S_1$ と結びつけて議論することはできない。

エーレンフェスト (Paul Ehrenfest, 1880-1933年)^{註1} は $V_2 - V_1$ と $S_2 - S_1$ のいずれかが有限の場合には一次の相転移と呼び、 $V_2 - V_1$ と $S_2 - S_1$ とがともに零の場合を高次の相転移と呼んだ。 $V = (\partial G/\partial p)_T$ 、 $S = -(\partial G/\partial T)_p$ はギブズの自由エネルギーの1次の微係数なので、1次の相転移はギブズの自由エネルギーの1次の微係数が不連続となる相転移であり、高次の相転移はギブズの自由エネルギーの高次の微係数が不連続となる相転移である。エーレンフェストは高次の相転移をこのように定式化し、エーレンフェストの関係式を提唱した(1933年)。例えば二次の相転移が存在するなら、定圧比熱 C_p 、熱膨張率 β 、等温圧縮率 K_T にそれぞれ ΔC_p 、 $\Delta\beta$ 、 ΔK_T だけの飛びがあり、エーレンフェストの関係式は、

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta C_p}{T V \Delta\beta} \\ \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\beta}{\Delta K_T} \\ \frac{\Delta C_p}{T} = \frac{V(\Delta\beta)^2}{\Delta K_T} \end{array} \right.$$

である。エーレンフェストはエーレンフェストの関係式を提唱した年に自殺した。

エーレンフェストの関係式は形式論理の表れであり、高次の相転移は見つかっていない。1次の微係数が連続なために $V_2 - V_1$ と $S_2 - S_1$ とがともに零の場合の相転移は現在では**連続相転移**と呼ばれている。連続相転移は**臨界現象**の基本的特徴と考えられている。

6.3 超流動ヘリウムの噴水圧

^{註1} エーレンフェスト (P. Ehrenfest, 1880-1933) はオーストリアの理論物理学者。ボルツマンの弟子。統計力学ではエルゴード仮説の意義を明らかにし、量子力学では後に断熱仮説と呼ばれた仮説を提唱したり、古典論と量子論との関係を議論した。1933年9月アムステルダムで自殺した。

^4He の超流動相では珍しい現象が生じる。超流動相にある液体 ^4He を超流動ヘリウムと呼ぶことにする。超流動ヘリウムは通るが「熱」は通さない隔壁をスーパーリークと呼ぶ。超流動ヘリウム中のスーパーリークの片側を加熱すると液体ヘリウムの噴水が見られるので**噴水効果** (fountain effect) と呼ばれている。噴水効果は超流動ヘリウムが温度の低い方から温度の高い方へ向かって移動しようとすることを表している。

U字管に超流動ヘリウムを入れ、スーパーリークを設けたものを想像しよう。スーパーリークを境界として温度が異なる場合には圧力差 Δp が生じて平衡状態になる。図6.4では左側の液柱は右側の液柱よりも温度が高い。

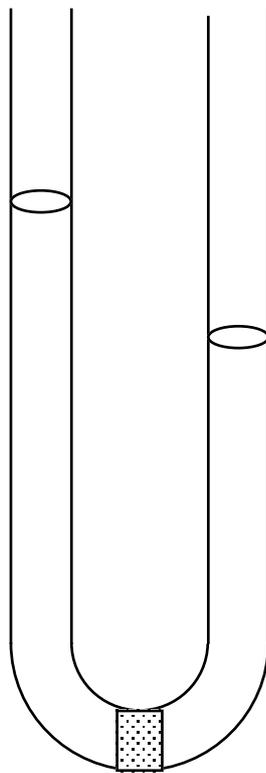


図6.4 超流動ヘリウムを入れたU字管。U字管の底はスーパーリーク。左右の温度差があると圧力差が生じる。この図では左側の液柱は右側の液柱よりも温度が高い。

超流動ヘリウムの噴水効果に関わる現象は20世紀の中頃に研究された。実験によれば、温度の高いほうが圧力が高い。つまり、温度平衡も圧力平衡も

破れた平衡状態が実現される。超流動ヘリウムのギブズの自由エネルギーを G とすると

$$\nabla G = -S \nabla T + V \nabla p$$

である。平衡状態では G が一様 ($\nabla G = 0$) なので

$$\nabla p = \frac{S}{V} \nabla T$$

である。温度の高い方が圧力が高いという実験事実は、超流動ヘリウムでは $S > 0$ を意味する。

温度差 ΔT と圧力差 Δp とは容易に測定できるので、 ΔT と Δp の測定結果から超流動ヘリウムでは単位体積あたりのエントロピー S/V が推定できる。超流動ヘリウムはエントロピーの値が直接的に推定できる珍しい系である。通常の物体では比熱などを積分することでエントロピーを推定する。

また、スーパーリークの前後で温度差 ΔT と圧力差 Δp とが有限なので、スーパーリークでは温度平衡と圧力平衡とは破られている。それでも G が一様なので、平衡状態では G が優先的に一様となっている。

6.4 多成分系の平衡

ギブズ (Josiah Willard Gibbs, 1839-1903年) は第三論文 "*On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*" (不均質物質の熱力学について) (1876年と1878年) で多成分系の平衡状態の議論を行った。多成分系の平衡状態を議論するために便利な化学ポテンシャルを導入し、ギブズの相律を紹介する。

6.4.1 化学ポテンシャル

ギブズが第三論文を発表する頃までに、西欧では気体分子運動論を通して巨視的物体の性質を構成分子の運動として理解しようとする粒子論的自然観が展開されていた。クラウジウス (Rudolf Julius Emmanuel Clausius, 1822-88年) による平均自由行程の導入 (1858年)、マクスウェル (James

Clerk Maxwell、 1831年-79年) によるマクスウェルの速度分布 (1860年)、気体分子の大きさとアボガドロ数 N_A の最初の見積もり (1865年)、ボルツマン定数 k_B の登場 (1868年) などがその例である。

3年間のヨーロッパ留学から1869年に帰米したギブズも粒子論的自然観を受け容れていた。ギブズが化学ポテンシャルを導入できたのも粒子論的自然観のためだろう。

i 種成分の粒子数を N_i とすると

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i}$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i}$$

となる。ここで、添え字 N_i は全ての N_i を一定に保つことを意味する。粒子数変化に対応して

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N'_i}$$

を導入し、これを i 種成分の化学ポテンシャルと呼ぶ。ここで N'_i は i 種成分以外の全ての粒子数を表す。

平衡曲面上では、

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1} \mu_i dN_i \quad (6.1)$$

である。これは、多成分系で粒子数の変化を考慮した熱力学第一法則のあらわれである。エネルギーと体積とが不変の場合には、(6.1)から

$$\mu_i = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U, V, N'_i}$$

なので、 i 成分の粒子を1個付け加えたときにエントロピーが μ_i/T だけ減少する。エネルギーとエントロピーとが不変の場合には、(6.1)から

$$\mu_i = p \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{U, S, N'_i}$$

なので、 i 成分の粒子を1個付け加えたときに体積が μ_i/p だけ増える。

ギブズの自由エネルギー $G \equiv U - TS + pV$ の全微分

$$dG = dU - (T dS + S dT) + (p dV + V dp)$$

に(6.1)を代入すると

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1} \mu_i dN_i \quad (6.2)$$

となる。同様にして、ヘルムホルツの自由エネルギー $F \equiv G - pV = U - TS$ とエンタルピー $H \equiv G + TS = U + pV$ についても

$$\begin{aligned} dF &= -S dT - p dV + \sum_{i=1} \mu_i dN_i \\ dH &= T dS - p dV + \sum_{i=1} \mu_i dN_i \end{aligned}$$

となる。

従って、化学ポテンシャルを表すのに自由エネルギーを使うと

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N'_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p, N'_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N'_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S, p, N'_i}$$

となる。このように化学ポテンシャルにはさまざまな表現がある。

(6.2)によれば、ギブズの自由エネルギー G の自然な独立変数は T 、 p 、 N_i である。 G の自然な独立変数の中で N_i だけが示量性の変数なので、全ての N_i を α 倍することは G を α 倍することと同じである：

$$G(T, p, \alpha N_1, \alpha N_2, \dots) = \alpha G(T, p, N_1, N_2, \dots)$$

この両辺を α で微分してから $\alpha = 1$ とおけば

$$\sum_{i=1}^{\infty} N_i \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p, N'_i} = G$$

となる。これは $(\partial G / \partial N_i)_{T, p, N'_i} = \mu_i$ を思い出すと

$$\sum_{i=1}^{\infty} N_i \mu_i = G \quad (6.3)$$

である。従って、化学ポテンシャル μ_i は*i*種粒子の1粒子あたりのギブズの自由エネルギーである。

(6.3)を微分すると

$$\sum_{i=1}^{\infty} \mu_i dN_i + \sum_{i=1}^{\infty} N_i d\mu_i = dG$$

となる。これを(6.2)と比較すると

$$-S dT + V dp = \sum_{i=1} N_i d\mu_i \quad (6.4)$$

となる。これは、ギブズ・デュエム (Gibbs-Duhem) の関係式と呼ばれていて、多成分系の平衡状態を議論する際に役立つ。

化学ポテンシャル μ_i は、示強性の状態量なので、平衡状態では一様である (熱力学第零法則) : $\nabla\mu_i = 0$ 。逆に、 $\nabla\mu_i \neq 0$ なら非平衡状態であり、平衡状態に向かって変化するだろう。従って、 $\nabla\mu_i$ は非平衡状態から平衡状態へ向けて多成分系の状態を変化させる駆動力に対応する。すなわち、多成分系の状態を非平衡状態から平衡状態へ向けて変化させる駆動力に対応する $\nabla\mu_i$ は μ_i の勾配である。純粋力学に出現する力はポテンシャルの勾配に比例するので、この意味で μ_i はある種のポテンシャルであり、この事実が化学ポテンシャルとの呼称の由縁だろう。

6.4.2 ギブズの相律

1876年論文で多成分系の相平衡を議論したギブズは後にギブズの相律と呼ばれるようになった法則を述べた。ギブズの相律によれば、*c*種類の成分からなる物質が*r*個の相に別れて相平衡状態にあるなら、この系の自由度は

$$f = 2 + c - r \quad (6.5)$$

である。例えば、純粋物質 (*c* = 1) では $f = 3 - r$ なので、2相共存状態 (*r* = 2) では $f = 1$ となるが、3相共存状態では $f = 0$ である。

化学ポテンシャルに着目して(6.5)を証明しよう。

まず、相平衡状態にある化学ポテンシャルを決める内部変数の数は

$r(c - 1) + 2$ 個である。一つの相の内部的状態は成分比で決まるから、相毎の内部変数の数は $c - 1$ であり、 r 個の相では $r(c - 1)$ 個の内部変数で決まる。相平衡状態では、温度と圧力も共通なので、合計 $r(c - 1) + 2$ 個の内部変数が必要である。従って、相平衡状態の化学ポテンシャルは $r(c - 1) + 2$ 個の内部変数で決まる。

他方、平衡条件の数は $c(r - 1)$ である。化学ポテンシャルは各相で共通なので、平衡条件の数は、各成分毎に $r - 1$ 個あり、 c 種類の成分からなる物質では $c(r - 1)$ である。

こうして、 $(c - 1)r + 2$ 個の内部変数に対して $c(r - 1)$ 個の平衡条件が存在するので、自由度は

$$\begin{aligned} f &= r(c - 1) + 2 - c(r - 1) \\ &= 2 + c - r \end{aligned}$$

である。証明終わり。

6.5 混合のエントロピー

多成分系の中でもっとも簡単な2成分系を議論しよう。

理想気体の等温等圧混合を考えると混合後のエントロピーは混合前のエントロピーよりも $\Delta S_G > 0$ だけ大きい。 $\Delta S_G = 0$ なら、混合状態と分離状態とでエントロピーに差がないので、混合状態も分離状態も、不安定である。 ΔS_G の符号は熱力学第二法則により制限される。仮に $\Delta S_G < 0$ なら混合しない。熱力学第二法則に抵触するからである。

液体でも等温等圧混合を考えると混合後のエントロピーは混合前のエントロピーよりも $\Delta S_L > 0$ だけ大きい。 $\Delta S_L = 0$ なら、混合状態と分離状態とでエントロピーに差がないので、混合状態も分離状態も、不安定である。 ΔS_L の符号は熱力学第二法則により制限される。仮に $\Delta S_L < 0$ なら分離する。例えば、サラダ用のドレッシングを静かに放置すると酢と油に分離する。

固体でも等温等圧混合を考えると混合後のエントロピーは混合前のエント

ロピーよりも $\Delta S_G > 0$ だけ大きい。 $\Delta S_G = 0$ なら、混合状態と分離状態とでエントロピーに差がないので、混合状態も分離状態も、不安定である。 ΔS_G の符号は熱力学第二法則により制限される。仮に $\Delta S_G < 0$ なら混合しないで分離する。熱力学第二法則に抵触するからである。海水にわずかに塩分が含まれているのは塩分濃度が小さいなら $\Delta S_G > 0$ だからである。

ここで考えた混合のエントロピーには等温等圧という混合条件がついているので非現実的だが、片方の濃度が非常に低い場合には、現実的な混合条件である。溶質とか溶媒という言葉は通常は溶液について使われる言葉だが、以下では気体や固体についても、低濃度成分を溶質と呼び、高濃度成分を溶媒と呼ぶことにする。

経験事実とエントロピー生成最小の法則とを使って、混合のエントロピーの大小関係を調べよう。

溶質が不揮発性の場合には、溶質濃度は飽和蒸気よりも溶液のほうが大きい。例えば、海水の蒸留で知られているように、塩分濃度は蒸気に比べて液体の方が大きい。従って、海水を蒸留する過程にエントロピー生成最小の法則を適用すると、塩分が蒸気中に残るよりも液体中に残るほうがエントロピー生成が小さいこと、すなわち、溶質濃度が同じなら

$$\Delta S_L < \Delta S_G$$

であることが判る。つまり混合のエントロピーは気体よりも液体の方が小さい。

イヌイットは流水（あるいは海水）を陸に引き上げて長時間放置することで水から塩分が抜けることを知っている。太陽で温められて海水の表面が融けるときに氷の塩分濃度が下がる。塩分濃度の高い液体は落下して地面に吸い込まれる。

「海水の表面が融けるときに氷の塩分濃度が下がる」というイヌイットの知恵は現代ではゾーン溶融法 (zone melting technique) として、高純度の半導体を製造する際には欠かせない技術である。不純物がとけ込んでいる

液体をゆっくり固化させると、溶液の不純物濃度が高くなり、不純物濃度の低い固体が得られる。例えば、鋳造では、表面に近いところから固化し、内部の溶液に不純物が集まる傾向がある。海水は周囲の海水よりも塩分濃度が低い。逆に不純物がとけ込んでいる固体をゆっくり溶かすと、固体の不純物濃度が下がり、不純物濃度の高い溶液が得られる。つまり溶液と固体とが熱力学的平衡状態にあるなら、多くの場合に不純物濃度は固体に比べて液体のほうが大きい。

不純物濃度が固体に比べて液体のほうが大きいなら、液体は固体よりも不純物を含みやすいことになる。このことは、エントロピー生成最小の法則を考慮すると、混合のエントロピーは固体に比べて液体の方が小さいことを意味する。すなわち溶質濃度が同じなら

$$\Delta S_L < \Delta S_S$$

である。混合のエントロピーは固体に比べて液体の方が小さいので、固体・液体相転移では固体中の溶質濃度が下がり、液体中の溶質濃度が高くなる。固体を液体にする際には、エントロピーを増やす必要があるが、固体中の溶質濃度が下がり、液体中の溶質濃度が高くなると、外から加えるべきエントロピーを小さくすることができる。逆に液体を固化させるには、エントロピーを減らす必要があるが、固体中の溶質濃度が下がり、液体中の溶質濃度が高くなることで、固体と液体とからなる系から取り除くべきエントロピーが小さくなる。いずれもエントロピー生成最小の法則の表れである。

6.6 希薄溶液に関わる経験則

希薄溶液に関わる経験則を紹介する。

6.6.1 ヘンリーの法則

熱学の時代に気体の液体への溶解度を調べたヘンリー (William Henry、

1774-1836年)^{註2} は、飽和蒸気中の分圧が低い場合には、溶液の溶質濃度は飽和蒸気中の分圧に比例するという経験則を得た（1803年）。この経験則は**ヘンリーの法則**と呼ばれている。比例係数は実験で定める。

6.6.2 沸点上昇と融点降下

液体の蒸気圧は温度に依存し、蒸気圧が1 atmになるような温度は**沸点**と呼ばれている。固体が融けて液体になる温度も圧力に依存し、1 atmのもとで固体が融ける温度は**融点**あるいは**凝固点**と呼ばれている。純水が100°Cで沸騰し、0°Cで凍るのは大気圧のもとに限られる。

塩などが溶けている水の凝固点は純水の凝固点よりも低い。このことを**凝固点降下**あるいは**融点降下**と呼ぶ。白菜などのアブラナ科の植物は霜が降りる季節になると甘みが増す。細胞中の糖分を増やすことで、凝固点降下を行い、少々の寒さでも凍ることのないように自衛している。

凝固点降下と呼ばれている白菜の智慧は様々のところで我々の生活に役立っている。例えば、純水（液体）と氷の共存状態に食塩（塩化ナトリウム）を加えると温度が-21°C近くまで下がるし、食塩の代わりに塩化カルシウムを使うと-55°C近くまで下がる。このことは容易に摂氏零度以下の低温を実現させる**寒剤**として役立っている。食塩や塩化カルシウムは冬季に高速道路などで凍結防止剤や融雪剤としても使われている。自動車のウインドウォッシャー液や水冷エンジンの冷却水も純粋な水ではない。特に寒冷地ではアルコールやエチレングリコールなどの濃度を高くして凍結対策とする。ここにも白菜の智慧が生きている。

水の融解曲線上では $dp/dT < 0$ なので、融点降下は融解圧降下を意味する。融解圧は純水にくらべて溶液のほうが低いので、融解圧を1 atmにするには温度を下げなければならない。

溶媒が水でなくても、凝固点降下が生じることがある。酢酸、ベンゼン、^{註2}ヘンリー（W. Henry、1774-1836年）イギリスで化学工場を経営。著書 The Elements of Experimental Chemistry（2巻、1799）のオランダ語訳（1805年）は日本に紹介された最初の化学書で、宇田川榕菴（1798-1846）による和訳が「舎密開宗」（全21巻、1837-47年）である。

フェノール、ナフタリン、ウレタン、樟脳でも凝固点降下が知られている。

水に塩などが溶けていると、純水にくらべて沸点が上昇する。このことを**沸点上昇**と呼ぶ。塩茹で（しおゆで）では、食材を茹でる際に沸騰した湯に少量の塩を入れることで沸点上昇を図り、葉もの野菜などを色良く茹で上げる。

飽和蒸気圧曲線上では $dp/dT > 0$ なので、沸点上昇は**飽和蒸気圧降下**を意味する。飽和蒸気圧は純水にくらべて溶液のほうが低いので、飽和蒸気圧を 1 atmにするには温度を上げなければならない。

希薄溶液の凝固点降下についての最初の論文を1878年に発表していたラウール (François-Marie Raoult, 1830-1901年) は希薄溶液の飽和蒸気圧降下についても研究して、「希薄溶液の飽和蒸気圧降下は溶液の溶質濃度に比例する」という実験結果を得た (1883年)。これが**ラウールの法則**である。比例係数は実験で定める。

沸点上昇と凝固点降下とは「温度が同じなら溶液の圧力は純溶媒の圧力に比べて低い」という共通点がある。どれだけ低いかは、飽和蒸気圧曲線の傾きと沸点上昇とから推定したり、融解曲線の傾きと凝固点降下から推定することができる。

6.6.3 浸透圧

飽和蒸気圧降下と融解圧降下は、それぞれ、飽和蒸気圧曲線と融解曲線とに関わるので、液体と関わりがあるという共通点がある。

U字管に溶液を入れ、溶媒は通るが溶質を通さないような隔壁を設ける。このような隔壁は**半透膜**と呼ばれている。半透膜を境界として溶質濃度が異なる場合を考えよう。温度一様なら、液面の高さに差が生じ、高濃度の液面が低濃度の液面よりも高くなる。この静水圧の差は**浸透圧**の差と呼ばれている。低濃度側の溶液が純溶媒の場合には静水圧の差は単純に浸透圧と呼ばれている。

ついでに、超流動ヘリウムの噴水効果に関わる図6.5と浸透圧に関わる図

6.6とは明らかに似ている。超流動ヘリウムの2流体モデルでは超流動ヘリウムを超流体と常流体との混合物とみなし、常流体成分の量は温度の増加関数と考える。スーパーリークは常流体は通さないが超流体は通す半透膜と考える。このように考えると、超流動ヘリウムの噴水圧は浸透圧の差に対応するように見える。

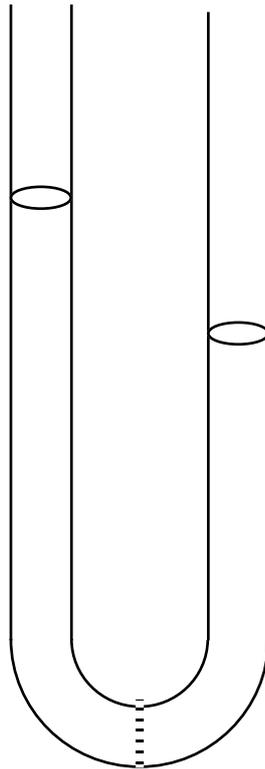


図6.6 浸透圧測定装置。U字管の底は半透膜で仕切られている。左右に濃度差があると圧力差が生じる。この図では左側の液柱は右側の液柱よりも濃度が高い。

ナメクジに塩をかけると、ナメクジから水分が出てきてナメクジの体が小さくなる。これも浸透圧によると言われている。

点眼薬は目に染みないように浸透圧を調整してある。真水のプールで、ゴーグルを使わず、裸眼で泳ぐと目が痛くなることがある。このことも、浸透圧によると言われている。

病院では点滴が行われる。点滴液の主成分は生理的食塩水である。血液と

血管壁を構成する細胞との間で大きい浸透圧の差があると、血管壁を構成する細胞が壊れる可能性がある。点滴の目的が単なる水分補給だけであっても純水を点滴に使うことができない。浸透圧を調整したものが生理食塩水である。

飽和蒸気圧降下を使えば「温度が同じなら溶液の圧力は純溶媒の圧力に比べて浸透圧だけ低い」ことになる。しかも、ラウールの法則によれば、希薄溶液の飽和蒸気圧降下は溶液の溶質濃度に比例するので、希薄溶液の浸透圧も溶液の溶質濃度に比例することになる。

逆に、浸透圧が理解できれば、凝固点降下や沸点上昇も理解できるだろう。固体液体の境界面や気体液体の境界面は浸透圧測定を測定する際の半透膜の役割を果たしていると思えばよい。

6.7 物理化学の始まり

19世紀末に始まった物理化学は、物理的視点と物理的測定法を取り入れた化学であるが、創生期の物理化学は主に熱力学を取り入れた化学である。飽和蒸気圧降下、沸点上昇、氷点降下、浸透圧についての熱力学的議論では混合のエントロピーが重要であることを示し、化学ポテンシャルの導入による議論では、希薄溶液に関するヘンリーの法則（1803年）とラウールの法則（1883年）の意味づけと浸透圧の定式化などが行われ、質量作用の法則も一般化された。

物理化学という呼称はファントホッフ（Jacobus Henricus van 't Hoff、1852-1911年）、オストヴァルト（Friedrich Wilhelm Ostwald、1853-1932年）、アレニウス（Svante August Arrhenius、1859-1927年）の共同編集による雑誌*Zeitschrift für physikalische Chemie*が刊行された1887年以降に一般に普及したと言われている。化学平衡における質量作用の法則についての熱力学的議論、狭義の反応熱（あるいは化学親和力）の熱力学的定義（1883年）、活動度と平衡定数との関係（1885年）、浸透圧に関わる法則

(1887年)はファントホッフの業績である。ファントホッフは「化学動力学と浸透圧の法則の発見」を受賞理由として1901年に第一回ノーベル化学賞を受賞した。アレニウスは学位論文で電解質溶液は電場をかけなくても電離しているとの電離説(1883年)を提唱し、オストヴァルトやネルンスト(Walther Hermann Nernst, 1864-1941年)はアレニウスの電離説を定量的に議論した(1877-1893年)。アレニウスの電離説は強電解質溶液についてのデバイ・ヒュッケルの理論(1923年)の端緒となった。

20世初頭のノーベル化学賞には物理化学に関わる研究が多い。アレニウスは電離説で1903年度ノーベル化学賞を受賞した。オストヴァルトは「触媒の研究、化学平衡と反応速度の基礎原理」を受賞理由として1909年度ノーベル化学賞を受賞した。ネルンストは「熱化学の研究」で1920年度ノーベル化学賞を受賞した。デバイは「双極子モーメントの研究、X線と気体中の電子の回折に関する研究」を受賞理由として1936年度ノーベル化学賞を受賞した。

6.8 第一種理想気体の化学ポテンシャル

第一種理想気体の化学ポテンシャルを議論しよう。

まず単一成分の第一種理想気体を考える。拙著『誕生と変遷に学ぶ熱力学の基礎』第8章で議論したように第一種理想気体の比熱は温度のみに依存し、エントロピーとエンタルピーはそれぞれ

$$S = C_p \log \frac{T}{T_0} - R \log \frac{P}{P_0} + S_0$$

$$H = C_p(T - T_0) + H_0$$

である。ここで S_0 と H_0 とは、それぞれ、基準状態(T_0, P_0)でのエントロピーとエンタルピーであり、 C_p は1モルあたりの定圧比熱である。直ちに判るように、第一種理想気体では、エンタルピーは温度のみに依存するが、エントロピーは、温度不変なら、圧力の減少関数である。

この理想気体のギブズの自由エネルギーは1モルあたり

$$\begin{aligned} G &= H - TS \\ &= C_p \left(T - T_0 - T \log \frac{T}{T_0} \right) + RT \log \frac{p}{p_0} - (T - T_0) S_0 + G_0 \end{aligned}$$

となる。ここで

$$G_0 = H_0 - T_0 S_0$$

は基準状態でのギブズの自由エネルギーである。従って、アボガドロ数（1モル中の粒子数）を N_A とすると、理想気体の化学ポテンシャルは

$$\begin{aligned} \mu(T, p) &= \frac{G}{N_A} \\ &= \frac{1}{N_A} \left[C_p \left(T - T_0 - T \log \frac{T}{T_0} \right) + RT \log \frac{p}{p_0} - (T - T_0) s_0 \right] + \mu_0 \end{aligned}$$

となる。ここで

$$\mu_0 = \frac{G_0}{N_A} = \mu(T_0, p_0)$$

は基準状態 (T_0, p_0) での化学ポテンシャルである。

$T = T_0$ では

$$\mu(T_0, p) = k_B T \log \frac{p}{p_0} + \mu_0$$

なので、第一種理想気体の化学ポテンシャルは、温度不変なら、圧力の増加関数である。このことは、第一種理想気体のエンタルピーは温度のみに依存することと第一種理想気体のエントロピーが、温度不変なら、圧力の減少関数であることとの現れである。

次に、第一種理想気体の混合ガスからなる第一種理想気体を考えるために、温度 T の純粋な第一種理想気体を混ぜて混合気体をつくる思考実験を行う。大きい容器を隔壁で仕切り、小さい容器をいくつか作る。各容器に異なる種類の第一種理想気体を入れて、温度 T も圧力 p も一様にする。最後に隔壁

を取り除き充分時間が経過すると一様濃度の混合気体が出来上がるだろう。 i 種成分のモル濃度 x_i と分圧 p_i は隔壁を取り除く前の各容器のサイズに対応する。温度 T 、全圧 p の状態では i 種気体の化学ポテンシャルの分圧依存性は

$$\begin{aligned}\mu_i\left(T, \frac{p_i}{p}\right) &= \frac{RT}{N_A} \log \frac{p_i}{p} + \mu_i(T, 1) \\ &= k_B T \log \frac{p_i}{p} + \mu_i(T, 1)\end{aligned}\tag{6.8}$$

となる。 $\mu_i(T, 1)$ は i 種気体だけからなる理想気体の温度 T 、圧力 p での化学ポテンシャルである。分圧の定義により

$$0 < \frac{p_i}{p} \leq 1$$

なので、

$$\log \frac{p_i}{p} \leq 0$$

である。混合によるエントロピーの変化は混合気体1モルあたり

$$\Delta S = -R \sum_i x_i \log \frac{p_i}{p} > 0\tag{6.9}$$

である。混合によるギブズの自由エネルギーの変化は混合気体1モルあたり

$$\begin{aligned}\Delta G &= N_A \left[\sum_i x_i \mu_i\left(T, \frac{p_i}{p}\right) - \sum_{i=1} x_i \mu_i(T, 1) \right] \\ &= N_A \left\{ \sum_i x_i \left[\mu_i\left(T, \frac{p_i}{p}\right) - \mu_i(T, 1) \right] \right\}\end{aligned}$$

である。さらに(6.8)や(6.9)を使うと、

$$\begin{aligned}\Delta G &= RT \sum_i x_i \log \frac{p_i}{p} \\ &= -T \Delta S < 0\end{aligned}$$

となる。

混合によるエンタルピーの変化は、一般には、混合気体1モルあたり

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S + S \Delta T$$

であるが、第一種理想気体の混合の場合には

$$\begin{aligned}\Delta T &= 0 \\ \Delta G &= -T\Delta S\end{aligned}$$

なので

$$\Delta H = 0$$

である。

6.9 理想溶液と正則溶液

第一種理想気体では

$$\Delta T = 0$$

$$\Delta S = -R \sum_i x_i \log \frac{p_i}{p} > 0 \quad (6.9)$$

$$\mu_i\left(T, \frac{p_i}{p}\right) = k_B T \log \frac{p_i}{p} + \mu_i(T, 1) \quad (6.8)$$

だった。第一理想気体では、 i 種気体のモル濃度 x_i と分圧 p_i との関係は

$$p_i = x_i p$$

なので、分圧を使わずに

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta T = 0 \\ \Delta S = -R \sum_i x_i \log x_i > 0 \\ \mu_i(T, x_i) = k_B T \log x_i + \mu_i(T, 1) < \mu_i(T, 1) \end{array} \right. \quad (6.10)$$

と書くことができる。

溶液では、分圧という概念が意味をなさないが、モル濃度は意味がある。(6.10)を満足するような仮想的溶液を想定し、**理想溶液** (ideal solution) と呼ぶ。

理想溶液を拡張した仮想的溶液に**正則溶液** (regular solution) がある。

(6.10)の中の混合のエントロピーに関わりのある $\log x_i$ を形式的に $\log \alpha_i$ に置き換えて

$$\begin{cases} \Delta T = 0 \\ \Delta S = -R \sum_i x_i \log \alpha_i > 0 \\ \mu_i(T, x_i) = k_B T \log \alpha_i + \mu_i(T, 1) \end{cases} \quad (6.11)$$

と書き、 α_i を**活動度** (activity) と呼ぶ。活動度 α_i は、一般には、モル濃度 x_i 、温度 T 、圧力 p などに依存する。(6.11)は一般の溶液や固体でも使える可能性があるが、 $\log \alpha_i$ の符号すら定まらない。(6.11)であるような仮想的溶液を想定して、正則溶液と呼ぶ。正則溶液という呼称は1929年にヒルデブランド (J. H. Hildebrand) により導入されたとされる。

希薄溶液では活動度 α_i とモル濃度 x_i とが比例する場合がある。比例係数を $k_i > 0$ として

$$\alpha_i = k_i x_i$$

となる場合には

$$\mu_i(T, x_i) = k_B T \log (k_i x_i) + \mu_i(T, 1)$$

である。

2成分系を想定し、飽和蒸気については理想気体とし、希薄溶液については $\alpha_i = k_i x_i$ であるような正則溶液とすると、溶質の化学ポテンシャルは

$$\begin{aligned} \mu(T, x_G) &= k_B T \log x_G + \mu_G(T, 1) \\ \mu(T, x_L) &= k_B T \log (k_L x_L) + \mu_L(T, 1) \end{aligned}$$

となる。ここで添え字GとLは、それぞれ、蒸気と溶液を意味する。2相平衡状態なので

$$\begin{aligned} \mu(T, x_L) &= \mu(T, x_G) \\ \mu_L(T, 1) &= \mu_G(T, 1) \end{aligned}$$

であるが、このためには

$$k_L x_L = x_G$$

が必要である。これはヘンリーの法則そのものである。

逆に、ヘンリーの法則に従う溶液は $\alpha_i = k_i x_i$ を満足する正則溶液である可能性がある。なお、 $x_L > x_G$ のためには、 $k_L < 1$ とすればよい。

理想溶液も正則溶液も理想化された熱力学的モデルであり、現実の溶液は理想溶液でも正則溶液でもない。ベンゼン-四塩化炭素溶液のように、分子の極性が小さい場合には、正則溶液が良い近似となる。正則溶液との近似が悪い溶液には例えば強電解質溶液がある。

6.10 浸透圧

浸透圧を化学ポテンシャルを使って議論しよう。浸透圧に関わる現象の平衡状態では温度と化学ポテンシャルが一様である。温度 T 、圧力 p 、濃度 x_i 、活動度 α_i の正則溶液では、

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta T = 0 \\ \Delta S = -R \sum_i x_i \log \alpha_i > 0 \\ \mu_i(T, x_i) = k_B T \log \alpha_i + \mu_i(T, 1) \leq \mu_i(T, 1) \end{array} \right. \quad (6.11)$$

なので、化学ポテンシャルの空間変化は

$$\begin{aligned} \nabla \mu_i(T, x_i) &= k_B T \frac{\nabla \alpha_i}{\alpha_i} + k_B \log \alpha_i \nabla T + \nabla \mu_i(T, 1) \\ &= k_B T \frac{\nabla \alpha_i}{\alpha_i} + \left(k_B \log \alpha_i + \frac{\partial \mu_i(T, 1)}{\partial T} \right) \nabla T + \frac{\partial \mu_i(T, 1)}{\partial p} \nabla p \end{aligned}$$

である。従って、温度と化学ポテンシャルとが一様の場合の平衡条件は

$$\frac{\partial \mu_i(T, 1)}{\partial p} \nabla p = -k_B T \frac{\nabla \alpha_i}{\alpha_i}$$

となる。

2成分系を想定し、溶媒 (solvent) に関わる量には添え字 S をつけることにすると

$$\frac{\partial \mu_S(T, 1)}{\partial p} \nabla p = -k_B T \frac{\nabla \alpha_S}{\alpha_S}$$

である。純溶媒1モルの体積を V_S とすると

$$\frac{\partial \mu_S(T, 1)}{\partial p} = \frac{V_S}{N_A}$$

なので、

$$\nabla p = -\frac{RT}{V_S} \frac{\nabla \alpha_S}{\alpha_S}$$

となる。

特に、溶媒の活動度 α_S が溶媒濃度 x_S に比例し溶質の活動度が溶質濃度 $x = 1 - x_S$ に比例するような正則溶液を想定すると

$$\frac{\nabla \alpha_S}{\alpha_S} = \frac{\nabla x_S}{x_S} = \frac{-\nabla x}{1 - x}$$

なので、理想溶液やヘンリーの法則に従う正則溶液では

$$\nabla p = \frac{RT}{V_S} \frac{\nabla x}{1 - x}$$

となり、平衡状態では溶質濃度 x が高い方が圧力が高いことを意味する。

これが浸透圧の理想溶液やヘンリーの法則に従う正則溶液による解釈である。理想溶液やヘンリーの法則に従う正則溶液という仮定が良い近似となるのは溶質濃度 x が0に近い場合なので、分母の $1 - x$ は1で近似することが許される。このような希薄溶液では、単位体積中に含まれる溶質のモル数を n とすると、

$$\nabla x = V_S \nabla n$$

なので、

$$\nabla p = RT \nabla n$$

である。すなわち希薄溶液の平衡状態では溶質濃度が高い方が圧力が高い。

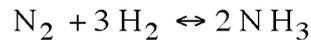
半透膜を境にして、片側は純溶媒($n = 0$)、とすると、

$$\Delta p = R T n$$

だけの圧力差が生じる。これがファントホッフによる定式化 (1887年) である。浸透圧は容易に測定できるので、浸透圧は希薄溶液の濃度測定に使うことが出来る。

6.1.1 質量作用の法則

化学反応の反応方程式を考えよう。例えば、窒素と水素を原料としてアンモニアを合成する化学反応では反応方程式は



である。化学反応では各成分のモル数 n の変化は独立でない。上の例では

$$\Delta n_{\text{H}_2} = 3 \Delta n_{\text{N}_2}, \quad \Delta n_{\text{NH}_3} = -2 \Delta n_{\text{N}_2}$$

となる。反応方程式の右向き反応の進行量をあらわすパラメーターを反応座標とよび ξ で表すことにすると、上の例では

$$\Delta n_{\text{N}_2} = -\xi, \quad \Delta n_{\text{H}_2} = -3\xi, \quad \Delta n_{\text{NH}_3} = 2\xi$$

である。

化学反応が進行している過程では全系は非平衡状態にあり、平衡状態に向かって化学反応が進む。平衡状態になると化学反応が停止する。エクセルギーは、非平衡状態では正であり、平衡状態で零になる。第14章エクセルギーによれば、温度と圧力が不変の場合には、ギブズの自由エネルギー $G(T, p, n_1, n_2, \dots)$ が最小となるところで反応が停止する。等温等圧反応でのギブズの自由エネルギーの無限小変化 dG は、化学ポテンシャルの定義により、

$$dG = \sum_i \mu_i d\Delta n_i = \left(- \sum_l \nu_l \mu_l + \sum_r \nu_r \mu_r \right) d\xi$$

である。ここで添え字 l , r は反応方程式の左辺、右辺を表す。こういう訳で、平衡のためには、温度、全圧、成分毎の化学ポテンシャルが一様であることだけでなく

$$\sum_l \nu_l \mu_l = \sum_r \nu_r \mu_r \quad (6.12)$$

も必要である。ここで(6.11)の中の

$$\mu_i(T, x_i) = k_B T \log \alpha_i + \mu_i(T, 1)$$

を使うと、平衡条件(6.12)の左辺は

$$\begin{aligned} \sum_l \nu_l \mu_l &= \sum_l \nu_l [k_B T \log \alpha_l + \mu_l(T, 1)] \\ &= k_B T \log \left(\prod_l \alpha_l^{\nu_l} \right) + \sum_l \nu_l \mu_l(T, 1) \end{aligned}$$

となり、平衡条件(6.12)の右辺は

$$\sum_r \nu_r \mu_r = k_B T \log \left(\prod_r \alpha_r^{\nu_r} \right) + \sum_r \nu_r \mu_r(T, 1)$$

となる。従って、化学反応の平衡条件(6.12)は

$$\frac{\prod_r \alpha_r^{\nu_r}}{\prod_l \alpha_l^{\nu_l}} = K(T, p) \quad (6.13)$$

となる。ただし

$$K(T, p) \equiv \exp \left[\frac{\sum_r \nu_r \mu_r(T, 1) - \sum_l \nu_l \mu_l(T, 1)}{k_B T} \right] \quad (6.14)$$

は温度、圧力のみ関数であり、平衡定数と呼ばれている。平衡定数 $K(T, p)$ は定義により正である。化学反応の平衡条件(6.13)は質量作用の法則 (law of mass action) と呼ばれている。

平衡定数 $K(T, p)$ が温度の増加関数なら、温度が高くなると、化学反応は反

応方程式の左辺から右辺へ進む。平衡定数が圧力の増加関数なら、圧力が高くなると、化学反応は反応方程式の左辺から右辺へ進む。したがって、平衡定数 $K(T, p)$ の温度・圧力依存性が判っていると、化学反応の収率が予想できる。

平衡定数 $K(T, p)$ の圧力依存性を調べよう。(6.14)を圧力で偏微分すると

$$\frac{\partial}{\partial p} K(T, p) = \frac{\sum_r \nu_r \frac{\partial}{\partial p} \mu_r(T, p) - \sum_l \nu_l \frac{\partial}{\partial p} \mu_l(T, p)}{k_B T} K(T, p)$$

となる。この右辺に含まれる化学ポテンシャルは純物質の化学ポテンシャルだから、理想気体や理想溶液の場合にはその圧力依存性が容易に評価できる。基準状態の圧力を p_0 として

$$\frac{\partial}{\partial p} \mu(T, p) = \frac{k_B T}{p_0} \frac{p}{p_0}$$

だから

$$\frac{\partial}{\partial p} K(T, p) = \left(\sum_r \nu_r - \sum_l \nu_l \right) \frac{p}{p_0^2} K(T, p)$$

となる。これは $\sum_r \nu_r - \sum_l \nu_l$ の正負により符合が変わる。例えば、アンモニア合成の例では $\sum_r \nu_r - \sum_l \nu_l$ は負である。したがって圧力が低い方がアンモニアの収率が増す。

理想気体や理想溶液の場合には $\alpha_i = x_i$ なので、質量作用の法則あるいは平衡条件(6.13)は

$$\frac{\prod_r x_r^{\nu_r}}{\prod_l x_l^{\nu_l}} = K(T, p)$$

である。気体や希薄溶液の場合の質量作用の法則は1867年にC. M. Guldberg and P. Waageにより発見され、ファントホッフが1883年に化学ポテンシャル μ_i を使って解釈した。また、これを活動度 α_i を用いて(6.13)の形に一般化した(1907年)のはルイス(G. N. Lewis)である。

6.12 まとめ

純粋物質の相平衡を議論するにはギブズの自由エネルギーが便利である。平衡状態ではギブズの自由エネルギーが一樣である。このことを使うと超流動ヘリウムの噴水圧も議論できる。

混合のエントロピーが正であることは混合物の安定性にとって本質的に重要である。

液体の混合のエントロピーは、気体の混合のエントロピーよりも小さく、多くの場合に、固体の混合のエントロピーよりも小さい。このことは、エントロピー生成最小の法則と、液体の溶質濃度が固体や気体の溶質濃度よりも大きいことから得られる結論である。

多成分系の平衡状態では、成分毎に化学ポテンシャルが一樣である。

理想溶液と正則溶液とを導入した。理想溶液を想定すると希薄溶液についてのヘンリーの法則を導くことができるし、希薄溶液の溶質濃度と浸透圧やラウールの法則との関係が議論できる。

さらに化学ポテンシャルを使うことで、化学反応の平衡条件である質量作用の法則についての定性的理解が得られた。