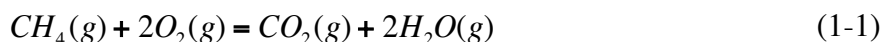


## § 13 化学反応の平衡

熱力学の考え方は § 5 で要約したが、化学反応の平衡を議論するには不十分であるので、必要事項をここで補足する。化学ポテンシャルとはどのようなもので、これが化学反応の平衡の議論でどのように使われるかについて述べる。後半では七つの例題を掲げて、化学反応の平衡を具体例で議論する。

### 13-1) 様々な化学反応：相と化学種の多様性

様々な化学反応がある。例えば、メタンが燃焼する気体反応は次のように表現できる。



また、窒素と水素からアンモニアが出来る反応は、

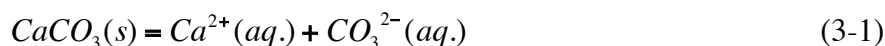


である。(g)は各化学種が気体であることを示す。(1-1)の反応では、左辺の反応物 (reactant) も右辺の生成物 (product) も、2種類の化学種からなるが、(1-2)で生成物は単一種である。一般には、反応物や生成物の化学種は何個であっても良いが、反応式の左右で**元素に関する保存則**を満たさねばならない。

上記の二例はいずれも気体反応であるが、これ以外のタイプの反応は色々ある。例えば、(2-1)は炭酸カルシウムの熱分解反応で、固体-気体反応。(2-2)は、低温型の $\alpha$ -石英(三方晶系)が高温型 $\beta$ -石英(六方晶系)に相転移する反応で、固体-固体反応である。(s)はその化学種が固体であることを示す、



次の(3-1)は炭酸カルシウムが水に溶解する反応で、固体-水溶液反応である。



(aq.)はその化学種が水溶液の溶存化学種であることを示す。次の例(3-2)は、水溶液の溶存化学種間の反応で、



水溶液中の金属イオン( $\text{Ca}^{2+}$ , aq)が、多座配位子(キレート配位子)の代表である EDTA (エチレンジアミン四酢酸イオン) と 1 : 1 で結びついて、Ca-EDTA 錯体を作る反応である。

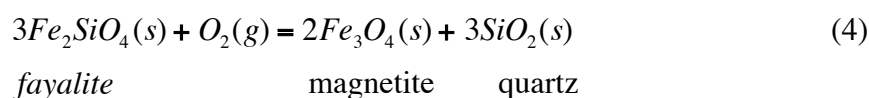
反応(1-1), (1-2)は、全体が一つの均質な気相 (a homogeneous gas phase) の中で起こる。反応(3-2)も、一つの均質な水溶液(a homogeneous aqueous solution)で起っており、これら均質な気相、水溶液相には複数の化学種が共存しているから、これらは**多成分均一系**(multi-component homogeneous system)の反応と考えることが出来る。反応式(3-2)は溶質間の反応で、溶媒としての水は反応式には直接的に表現されていない。しかし、**水溶液** (aqueous solution) 自体は「溶質+溶媒(水)」を意味するので、溶質濃度が0ではない限り、多成分均一系である。

一つの**均質な気相**は、単一成分の純粋ガスの場合と複数成分ガスの「**混合ガス** (gas mixture)」の場合が考えられる。反応(1-1), (1-2)で考えねばならないは「**混合ガス**」の方である。一つの**均質な水溶液**は「溶質+溶媒(水)」のことだから、混合ガスと同様に混合状態にあるものとして熱力学では扱われる。均一相で混合状態にある成分は、純物質状態に比べると、必ず「混合のエントロピー」を持つことに注意しよう。

反応(2-1) , (3-1) では, 固体とガス, 固体と水溶液のように複数の相が共存し, 系全体は一つの均質相ではない. (2-1)では, 部分系である均質な水溶液が複数の化学種含むので, **多成分(不均一)多相系** (multi-component inhomogeneous multi-phase system)として考える. 一方, 反応(2-2)では, 化学組成は同一で, 結晶構造のみが異なる二種の石英からなる系を考えるので, これは**一成分(不均一)多相系** (single component inhomogeneous system)と言える. 一成分系には均一な混合状態は付随していないから, 均一混合体相の成分が持つ「混合のエントロピー」は考えなくても良い (詳しくは § 13-6 で述べる).

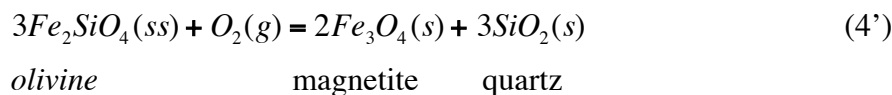
どのような相 (phase) の化学種であるかは, (s), (g), (aq.)などの記号をもちいてその都度明示する. これには(l), (ss)の記号も使われる. (l)は液体 (liquid) を意味し, 例えば, 液体の水は  $H_2O(l)$  と表記する. (ss)の記号は, 純物質固体ではなく, 固溶体 (solid solution) の一成分であることを示す時に使う. 例えば,  $Mg_2SiO_4$  (fosterite) と  $Fe_2SiO_4$  (fayalite) はカンラン石 (Olivine) 固溶体をなす. 両者の任意量の混合物から **均一相**  $(Mg, Fe)_2SiO_4$  を作ることが出来る.  $Fe_2SiO_4(ss)$  は, 固溶体  $(Mg, Fe)_2SiO_4$  の一成分としての  $Fe_2SiO_4$  を表す. 一方,  $Fe_2SiO_4(s)$  は組成固定の純物質固体としての  $Fe_2SiO_4$  (fayalite) を意味する.  $Fe_2SiO_4(ss)$  と  $Fe_2SiO_4(s)$  は, 考えるべき相が異なるので熱力学的には区別される化学種である.

$Fe_2SiO_4(s)$  が関係する反応として,



がある.  $Fe-Si-O$  系での酸素分圧を緩衝固定 (buffer) する一つの反応であり, 反応鉱物の頭文字から **FMQ** 反応と呼ばれている. 三つの鉱物はそれぞれ別の純

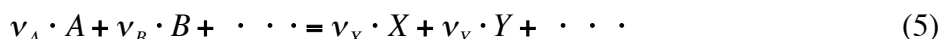
物質相をなし、一つの気相（酸素分子ガス）と共存する。(4)の反応系は**多成分不均一多相系**である。しかし、もし、カンラン石固溶体  $(Mg,Fe)_2SiO_4$  の一成分としての  $Fe_2SiO_4$  が(4)に類似する反応に関与している場合は、



と表記するのが適切である。この反応は地球深部での酸素分圧値を支配する重要な化学反応の一つである。地球深部では、 $Fe_2SiO_4$  は単独相ではなく、カンラン石固溶体  $(Mg,Fe)_2SiO_4$  の一成分として存在するからである。このように、厳密には、化学種を指定するとは、どの相にその化学種が存在するかについても同時に指定する必要がある。しかし、敢えて明示するまでもない場合も多い。ここで言及した化学反応の多くは、§ 13-10-5 で「化学反応の平衡」の例題として再考する。

### 13-2) 化学反応の平衡条件と化学ポテンシャル

以上のように様々な化学反応があるが、これらは一般に



と表現出来る。 $A, B, \cdots, X, Y, \cdots$  は反応物と生成物の化学種を表し、 $\nu_A, \nu_B, \cdots, \nu_X, \nu_Y, \cdots$  は、これら化学種の化学量論係数である。どのような相 (phase) で考える化学種であるかは、(s), (g), (aq.), (l), (ss) などの記号を用いてその都度明示すべきであるが、§ 13-1) で述べたように様々な相が考えられるので(5)では省略している。

平衡系の熱力学<sup>13, 59)</sup>によれば、一般的に表現した化学反応(5)に対する平衡



条件は、系の温度  $T$  と圧力  $P$  が一定である時、熱力学の第一、第二法則から、

$$\Delta G_r = (v_X \cdot \mu_X + v_Y \cdot \mu_Y + \cdots) - (v_A \cdot \mu_A + v_B \cdot \mu_B + \cdots) = 0 \quad (6)$$

である。 $\mu_j$ は反応に関与する化学種  $j$  の化学ポテンシャル(chemical potential)である (§ 5-4)。(5)右辺の生成系での化学量論係数も加味した化学ポテンシャルの和から(5)左辺の反応系の同様な化学ポテンシャルの和との差を作れば、それは0となる。これが化学反応の平衡条件である。

これは以下のように考えれば理解出来る、§ 5-(4-19-3)から

$$dG(T, P, n_i) = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

であり、平衡では一般に  $dG(T, P, n_i) = 0$  である。(5)の化学反応は温度  $T$  と圧力  $P$  が一定のもとで平衡を考えるから、実際は  $dG(T, P, n_i) = \sum_i \mu_i dn_i = 0$  である。

一方、(5)の正反応が  $d\xi$  だけ進行するとき、化学種  $A$  の粒子数の変化は

$dn_A = -v_A d\xi$  とすると、反応は化学量論係数を満足する形で進むから、

$$dn_A = -v_A d\xi, \quad dn_B = -v_B d\xi, \quad \dots, \quad dn_X = +v_X d\xi, \quad dn_Y = -v_Y d\xi, \dots$$

が成立しなければならない。例えば、 $d\xi = +1 \rightarrow dn_A = -v_A$  である。 $\xi$  は反応の進行度と呼ばれるが、 $dn_A / d\xi = -v_A$  であり、単位の反応進行度に対する化学種の粒子数変化がこの化学量論係数に他ならない。ただし、反応物は負符号、生成物には正符号を付けて考える。この関係を  $dG(T, P, n_i) = \sum_i \mu_i dn_i = 0$  に代入すると、

$$\begin{aligned} dG(T, P, n_i) &= \sum_i \mu_i dn_i \\ &= [(v_X \cdot \mu_X + v_Y \cdot \mu_Y + \cdots) - (v_A \cdot \mu_A + v_B \cdot \mu_B + \cdots)] d\xi = 0 \end{aligned}$$

となる．どのような  $d\xi$  であっても 0 とは，その係数が恒等的に 0 であることを意味するから，(6)が成立する．

そこで，化学種  $j$  の化学ポテンシャル  $\mu_j$  が 次の形

$$\mu_j = \mu_j^0(T,P) + RT \ln a_j \quad (7)$$

で表現出来るとする．何故このような形で化学ポテンシャル  $\mu_j$  が表現出来るかは後に説明するとして，とりあえずは， $a_j$  は化学種  $j$  の **活量** (activity) と呼ばれ，化学種  $j$  に対する「無次元の熱力学的濃度」を表すと理解しておこう．無次元の濃度であるから，(8)のように，モル分率( $x_j$ )で表現した濃度に比例するものを考えれば良い．モル分率( $x_j$ )に付く比例係数  $\gamma_j$  は **活量係数** (activity coefficient) と呼ばれる．

$$a_j = \gamma_j \cdot x_j \quad (8)$$

(7), (8)を受け入れれば，モル分率( $x_j$ )  $\rightarrow 1$  の極限は，純物質  $j$  となるので，この条件で  $a_j \rightarrow 1$  と考える．従って，モル分率( $x_j$ )  $\rightarrow 1$  では  $\gamma_j \rightarrow 1$  であり，かつ， $\mu_j^0(T,P)$  は，化学種  $j$  の活量  $a_j = 1$  (純物質) での化学ポテンシャル  $\mu_j$  の特別な値となる． $\mu_j^0(T,P)$  は **標準化学ポテンシャル** (standard chemical potential) と呼ばれる．(7)で  $x_j = 1$  として純物質  $j$  を考え，この条件で  $a_j = 1$  とすることは， $\mu_j = \mu_j^0(T,P)$  を定義することでもある．これは純物質  $j$  の「1 モル当たりのギブス自由エネルギー」のことであるから，(7)の形式が適切である限り， $\mu_j^0$  には任意性はなく，T, P でのその純物質  $j$  の「1 モル当たりのギブス自由エネルギー」と定まる．

しかしながら，(7), (8)に基づいて全ての化学種の化学ポテンシャル  $\mu_j$  が取り扱われる訳ではない．残念ながら，対象となるのは非電解質の均一液相や固溶

体の化学種の場合に限られる。ただし、水溶液の溶質化学種では、濃度は「重量モル濃度」が使われ、理想希薄溶液を仮定して標準化学ポテンシャルを決める点では異なるものの、(7)の形式は全く同じように利用される。混合ガスでは、 $a_j \rightarrow P_j$  (分圧値),  $f_j$  (フガシティー) に置き換えた形で扱われ、標準化学ポテンシャルを定義する際には別の条件が導入される (§ 13-6, 7, 8)。

様々な現実物質を扱う熱力学では、対象物質によってその対応方法が異なる。これは一見すると統一性に欠けるよう見えるが、現実物質を扱い易いように考えた結果として了解すべきである。後で説明するように (7) の形式は理想混合気体に由来し、これを基礎に、あらゆる種類の均質相混合物を扱う熱力学の姿勢は大変一貫している<sup>13, 59)</sup>。

以上のような理由から、(7), (8) を前提とする以下の議論は、非電解質溶液や固溶体の化学種に適合し、形式的には水溶液の溶質化学種にも成立すると考えて良い。(7) の  $\mu_j$  を (6) に代入して、標準化学ポテンシャル  $\mu_j^0$  と活量  $RT \ln a_j$  の項を左右に分離すると、

$$RT \ln \left[ \frac{(a_A)^{v_A} \cdot (a_B)^{v_B} \cdot \cdot}{(a_X)^{v_X} \cdot (a_Y)^{v_Y} \cdot \cdot} \right] = (v_X \mu_X^0 + v_Y \mu_Y^0 + \cdot \cdot) - (v_A \mu_A^0 + v_B \mu_B^0 + \cdot \cdot)$$

となる。両辺に -1 を掛ければ

$$RT \ln \left[ \frac{(a_X)^{v_X} \cdot (a_Y)^{v_Y} \cdot \cdot}{(a_A)^{v_A} \cdot (a_B)^{v_B} \cdot \cdot} \right] = -\{ (v_X \mu_X^0 + v_Y \mu_Y^0 + \cdot \cdot) - (v_A \mu_A^0 + v_B \mu_B^0 + \cdot \cdot) \} \quad (9)$$

となる。そこで、

$$\frac{(a_X)^{v_X} \cdot (a_Y)^{v_Y} \cdot \cdot}{(a_A)^{v_A} \cdot (a_B)^{v_B} \cdot \cdot} = K \quad (10)$$

と置くと、K が平衡定数 (equilibrium constant) である。反応式の右辺 (生成物系) に対する活量の冪乗の積を分子に置き、反応式の左辺 (反応物系) の同様

な積を分母におく．一方，(9)右辺側の

$$(v_X \mu_X^0 + v_Y \mu_Y^0 + \cdots) - (v_A \mu_A^0 + v_B \mu_B^0 + \cdots) = \Delta G_r^0 \quad (11)$$

は，反応の標準化学ポテンシャル ( $\Delta G_r^0$ ) と呼ばれる．反応に関与する化学種の標準化学ポテンシャルを寄せ集めたものである．反応の  $\Delta G_r^0$  は，化学量論係数も加味した標準化学ポテンシャルの和について，生成物系と反応物系で差を取ったものである．(11)では，生成物系の化学量論係数はそのまま，反応物系の化学量論係数には負符号を付けると言っても良い．標準化学ポテンシャルは，純物質化学種の「1 モル当たりのギブス自由エネルギー」であるから，この値は組成とは無関係で，温度と圧力を指定すれば，その化学種に固有の値が決まる．これらを寄せ集めた結果が(11)の  $\Delta G_r^0$  であるから， $\Delta G_r^0$  は反応の温度  $T$  と圧力  $P$  だけで決まるので， $\Delta G_r^0$  は  $\Delta G_r^0(T, P)$  と表現できる．(10)と(11)を使うと，化学反応の平衡の条件は，

$$RT \ln K = -\Delta G_r^0(T, P) \quad \text{または} \quad \Delta G_r^0(T, P) = -RT \ln K \quad (12)$$

と，極めて簡単な式となる．

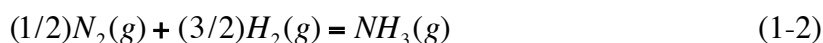
また，反応物と生成物を元素単体から作る反応にまで戻って標準化学ポテンシャル  $\mu_i^0$  を考えると，

$$\begin{aligned} \Delta G_r^0 &= (v_X \mu_X^0 + v_Y \mu_Y^0 + \cdots) - (v_A \mu_A^0 + v_B \mu_B^0 + \cdots) \\ &= (v_X \Delta \bar{G}_{f,X}^0 + v_Y \Delta \bar{G}_{f,Y}^0 + \cdots) - (v_A \Delta \bar{G}_{f,A}^0 + v_B \Delta \bar{G}_{f,B}^0 + \cdots) \end{aligned} \quad (12')$$

となる． $\Delta \bar{G}_{f,i}^0$  は，標準状態にある 1 モルの化学種  $i$  を元素単体から作る反応の Gibbs 自由エネルギー変化を表現している．元素単体の化学ポテンシャルは，元素に関する質量保存則が反応の反応物と生成物の間で成立することから，結果的にはキャンセルされ， $\Delta G_r^0(T, P)$  には残らない．反応物と生成物の  $\Delta \bar{G}_{f,i}^0$  だけが

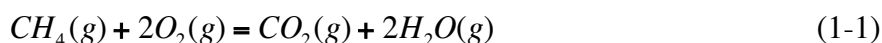
(12')の形で残る． $\Delta G_r^0(T,P)$ は標準化学ポテンシャル $\mu_i^0$ を $\Delta \bar{G}_{f,i}^0$ で置き換えた形になる．これを反応(1-1)と(1-2)の例で確認しよう．

反応の反応物や生成物が元素単体である場合，例えば，

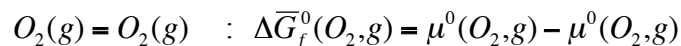
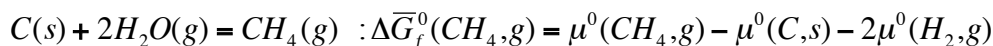


では，反応物の窒素ガスと水素ガスは，元素 N と H の指定された元素単体であるから， $\Delta \bar{G}_{f,i}^0$ は元素単体からその元素単体を作る反応の Gibbs 自由エネルギー変化であるから，窒素ガスと水素ガスに対しては  $\Delta \bar{G}_{f,i}^0 = 0$  である．(12')では  $\Delta \bar{G}_{f,i}^0 = 0$  とすれば良い．別の表現をすれば，(1-2)式はアンモニア分子を指定された元素単体から作る「アンモニア分子の生成反応」である．だから，標準状態で(1-2)の反応を考えた場合， $\Delta G_r^0(T,P) = \Delta G_{f,NH_3}^0(T,P)$  である．添字  $f$  は「元素単体からのその化学種を作る生成反応(formation from the elements)」を意味する．各元素で指定される元素単体は，軽元素では常温常圧で安定な二原子分子ガス，金属元素では常温常圧で安定な金属単体が指定される．炭素の場合はグラファイトが指定される．

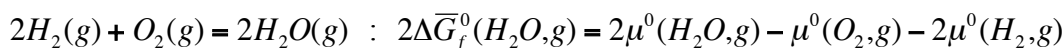
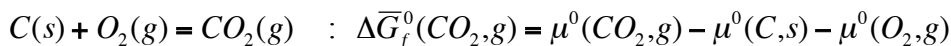
この問題をメタンの燃焼反応で考える．



の反応の反応物を指定された元素単体から作る生成反応は，



である．一方，生成物を指定された元素単体からつくる生成反応は，



である。以上の四つの等式で、(生成物系)-(反応物系)を作ると、

$$\begin{aligned}
 \Delta \bar{G}_f^0(\text{CO}_2, g) &= \mu^0(\text{CO}_2, g) - \mu^0(\text{C}, s) - \mu^0(\text{O}_2, g) \\
 2\Delta \bar{G}_f^0(\text{H}_2\text{O}, g) &= 2\mu^0(\text{H}_2\text{O}, g) - \mu^0(\text{O}_2, g) - 2\mu^0(\text{H}_2, g) \\
 -) \quad \Delta \bar{G}_f^0(\text{CH}_4, g) &= \mu^0(\text{CH}_4, g) - \mu^0(\text{C}, s) - 2\mu^0(\text{H}_2, g) \\
 -) \quad \Delta \bar{G}_f^0(\text{O}_2, g) &= \mu^0(\text{O}_2, g) - \mu^0(\text{O}_2, g) (= 0) \\
 \hline
 \Delta \bar{G}_f^0(\text{CO}_2, g) + 2\Delta \bar{G}_f^0(\text{H}_2\text{O}, g) - \{\Delta \bar{G}_f^0(\text{CH}_4, g) + \Delta \bar{G}_f^0(\text{O}_2, g)\} \\
 &= \mu^0(\text{CO}_2, g) - \underline{\mu^0(\text{C}, s)} - \mu^0(\text{O}_2, g) + 2\mu^0(\text{H}_2\text{O}, g) - \mu^0(\text{O}_2, g) - \underline{2\mu^0(\text{H}_2, g)} \\
 &\quad - \mu^0(\text{CH}_4, g) + \underline{\mu^0(\text{C}, s)} + \underline{2\mu^0(\text{H}_2, g)} \\
 &= \mu^0(\text{CO}_2, g) + 2\mu^0(\text{H}_2\text{O}, g) - \{\mu^0(\text{CH}_4, g) + 2\mu^0(\text{O}_2, g)\} \\
 &= \Delta G_r^0
 \end{aligned}$$

となる。生成物と反応物の標準化学ポテンシャル  $\mu^0$  だけが残る、これらは  $\Delta \bar{G}_f^0$  で置き換えることができる。炭素、水素の単体の  $\mu^0$  は相殺されて残らない（二重下線）。酸素ガスはこの反応の反応物の一つだから、酸素ガスの  $\mu^0$  は残る。しかし、酸素ガスは指定された酸素単体で、その標準状態での生成反応だから、 $\Delta \bar{G}_f^0(\text{O}_2, g) = 0$  となり、 $\Delta \bar{G}_f^0$  の和では消える。 $\Delta G_r^0(T, P)$  を  $\mu^0$  で考えても良いし、これらを  $\Delta \bar{G}_f^0$  で置き換えて考えても良い。どちらで考えても良い。

化学反応の平衡定数が問題になるのは、系全体が多成分均一系である場合、系の一部が多成分均一相である場合、などである。しかし、(2-2)のように一成分の純物質系での反応、



の場合は、左辺と右辺の両化学種とも純物質だから  $a_j = 1$  であり、 $K = 1$  なので、

(12)の平衡条件は  $\Delta G_r^0(T,P)=0$  となり，平衡定数は現れない．一成分の純物質系では成分の化学ポテンシャルに「混合のエントロピー」が現れないことに対応する．平衡定数  $K$  に結びつく  $RT\ln K$  は，均質混合相成分の化学ポテンシャルでの「混合のエントロピー」項を寄せ集めたものとも言える．これを理解し，また，(7)の  $\mu_j = \mu_j^0 + RT\ln a_j$  を用いる理由も理解する為には，化学ポテンシャルとその関連事項についてもう少し立ち入った議論が必要となる．

### 13-3) 「部分モル量」としての 化学ポテンシャル

化学ポテンシャルは，多成分系の化学反応を考える上で不可欠な概念である．しかし，§5 で述べた内容をもう少し広い視野から考える必要がある．その結果，化学ポテンシャルは，「**部分モル量** (partial molar quantity)」と呼ばれる一群の熱力学量の一つで，「**同次関数に対する Euler の定理**」から，その性質が理解し易くなる．そして，化学ポテンシャルの**組成変数**は**モル分率**でなければならぬことも自然に理解出来る．

#### 13-3-1. 部分モル量 (partial molar quantity) とモル量 (molar quantity)

多成分  $(n_1, n_2, \dots, n_k)$  からなる一定量の物質のギブス自由エネルギーを考える． $(n_1, n_2, \dots, n_k)$  はモル数で表現した物質質量とする．例えば，その物質が 1 モルのカンラン石固溶体  $Mg_{1.75}Fe_{0.25}SiO_4(s)$  とすれば，

$$(n_1, n_2, \dots, n_k) \rightarrow (n_{Mg}, n_{Fe}, n_{Si}, n_O) = (1.75, 0.25, 1.00, 4.00)$$

と考えてしまうが，Si と O は固定されている．一般のカンラン石固溶体は， $Mg_2SiO_4(s)$  と  $Fe_2SiO_4(s)$  を端成分とする 2 成分系固溶体で，両者の物質質量を

$(n_1, n_2)$ として、物質質量 $(n_1, n_2)$ は任意の値を取ると考えねばならない。

$G$  の独立変数を  $(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$  に取ることができることは §5 で述べた。各成分物質質量  $n_j$  を一律に  $\lambda$  倍すると、これは  $G$  そのものを  $\lambda$  倍したのと同じである。

$$G(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = \lambda G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (13)$$

これは、 $G$  自体が**示量状態量** (extensive variable) だからである。  $T$ ,  $P$  は**示強変数** (intensive variable) であるから、このような議論対象とはならない。(13)の両辺を  $\lambda$  で微分すると、

$$\sum_{j=1}^k \frac{\partial G}{\partial (\lambda n_j)} \cdot \frac{\partial (\lambda n_j)}{\partial \lambda} = G \quad (14)$$

(14)で  $\lambda = 1$  すれば、

$$\sum_{j=1}^k \frac{\partial G}{\partial n_j} \cdot n_j = G \quad (15)$$

これを書き直せば、

$$G = \sum_{j=1}^k n_j \cdot \left( \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, P, i(\neq j)} = \sum_{j=1}^k n_j \cdot \mu_j \quad (16)$$

となる。『示量状態量  $G$  は、成分物質質量 $(n_j)$ と  $\left( \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, P, i(\neq j)} = \mu_j$  なる示量状態量  $G$  の成分物質質量 $(n_j)$ による偏微分の積の総和に等しい』との結論になる。

「示量状態量  $G$  の成分物質質量 $(n_j)$ による偏微分」とは化学ポテンシャル  $\mu_j$  に他ならない。

同様の結果は、 $G$  以外の**示量状態量** でも成立するのは直に理解出来る。

$$V = \sum_{j=1}^k n_j \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{T, P, i(\neq j)} ; \quad \left( \frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{T, P, i(\neq j)} = \bar{V}_j \quad (17)$$

$\bar{V}_j$  は、部分モル体積 (partial molar volume) と呼ばれる。



$$H = \sum_{j=1}^k n_j \cdot \left( \frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{T,P,i(\neq j)} \quad : \quad \left( \frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{T,P,i(\neq j)} = \bar{H}_j \quad (18)$$

$\bar{H}_j$ は、部分モル・エンタルピー (partial molar enthalpy) である。

$$S = \sum_{j=1}^k n_j \cdot \left( \frac{\partial S}{\partial n_j} \right)_{T,P,i(\neq j)} \quad : \quad \left( \frac{\partial S}{\partial n_j} \right)_{T,P,i(\neq j)} = \bar{S}_j \quad (19)$$

$\bar{S}_j$ は、部分モル・エントロピー (partial molar entropy) と呼ばれる。このように、化学ポテンシャル  $\mu_j$  は、 $\mu_j = \bar{G}_j$  であり、 $\bar{V}_j$ ,  $\bar{H}_j$ ,  $\bar{S}_j$  と同類の**部分モル量**であることが判る。もし、 $\bar{V}_j$ ,  $\bar{H}_j$ ,  $\bar{S}_j$  と同じ表記法を使えば、 $\mu_j = \bar{G}_j$  であるが、 $\mu_j$  は大変普及している記号だから、この表記法は通常は使わない。部分モル量  $\bar{V}_j$ ,  $\bar{H}_j$ ,  $\bar{S}_j$  は、 $v_j$ ,  $h_j$ ,  $s_j$  と小文字を使って表記されることも多い。

以上は多成分系の物質の場合あるが、これを一成分系の  $n$  モルの純物質にもあてはめてみる。  $Y$  を任意の示量状態量とすると、

$$\bar{Y}_j = \left( \frac{\partial Y}{\partial n_j} \right)_{T,P,i(\neq j)} = \frac{Y}{n} \quad (20)$$

となることが判る。純物質の部分モル量は、物質 1 モル当たりの示量状態量 (molar quantity) であり、純物質の化学ポテンシャルは、「その物質 1 モル当たりの  $G$ 」に等しく、 $\mu_j = \mu = G/n$  である。

このように、純物質の一成分系では、「成分 1 モル当たりの示量状態量」は単にその熱力学量をその物質質量で割った値である。しかし、多成分からなる物質で、「ある成分 1 モル当たりの示量状態量」を考える場合は、どうしても「他の成分は一定にして、・・・」との偏微分の考え方を採用せざるを得ない。多成分からなる物質を扱うには、化学ポテンシャルをはじめ、(17), (18), (19)の**部分モル量**を使わねばならない理由である。

### 13-3-2. ギブズ・デューム (Gibbs-Duhem) の関係式

§ 5-4 では、 $G$  の独立変数が何であることを示す全微分の式

$$dG(T, P, n_i) = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{§ 5-4 (4-19-3)}$$

を、他の熱力学変数の場合とともに示した。一方、示量状態量  $G$  の部分モル量が化学ポテンシャルであることを用いると、§ 13-3 で述べた

$$G = \sum_{j=1}^k n_j \cdot \left( \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, P, i(\neq j)} = \sum_{j=1}^k n_j \cdot \mu_j \quad \text{§ 13-3 (16)}$$

部分モル量の式が成立するので、全微分の式と部分モル量の式は両立しなければならぬ。それ故、部分モル量の式で  $G$  の全微分を作れば、それは上の式と一致しなければならない。即ち、

$$dG = \sum_{j=1}^k n_j \cdot d\mu_j + \sum_{j=1}^k dn_j \cdot \mu_j = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^k \mu_j dn_j$$

である。この等式を整理すると、

$$SdT - VdP + \sum_{j=1}^k n_j \cdot d\mu_j = 0 \quad (21)$$

となる。これは、示強状態量の変化  $dT, dP, d\mu_j$  が常に満足すべき拘束条件である。この拘束条件はギブズ・デューム (Gibbs-Duhem) の関係式と呼ばれる。

化学反応の平衡を考える場合は、 $T$  と  $P$  は一定と考えるので、(21) の Gibbs-Duhem の関係式は、

$$\sum_{j=1}^k n_j \cdot d\mu_j = 0 \quad (22)$$

となる。各化学ポテンシャル  $\mu_j$  は独立に変化することは出来ず、常に(22)の一次結合を満足する形でしか変化出来ないことを表す。

### 13-3-3. 同次関数に対する Euler の定理

示量状態量とその部分モル量の関係は、同次関数に対する Euler の定理を参照して考えると判り易い。化学ポテンシャルの組成変数を考える場合に重要である。同次関数とは、 $f(x_1, x_2, \dots, x_k)$  が次の (23) の条件を満足する時、 $f(x_1, x_2, \dots, x_k)$  は  $n$  次の同次関数と言う。ただし、 $\lambda$  は定数である：

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_k) = \lambda^n \cdot f(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (23)$$

(23)の両辺を  $\lambda$  で微分すると、

$$\sum_{i=1}^k \left\{ \frac{\partial f}{\partial (\lambda x_i)} \cdot \left[ \frac{\partial (\lambda x_i)}{\partial \lambda} \right]_{j(\neq i)} \right\} = n \cdot \lambda^{n-1} \cdot f$$

である。整理すると、

$$\sum_{i=1}^k \left\{ x_i \cdot \left[ \frac{\partial f}{\partial (\lambda x_i)} \right]_{j(\neq i)} \right\} = n \cdot \lambda^{n-1} \cdot f \quad (24)$$

となる。ここで、 $\lambda = 1$  とすると、

$$\sum_{i=1}^k \left[ x_i \cdot \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{j(\neq i)} \right] = n \cdot f \quad (25)$$

である。(25)で  $n=1$  のとき、即ち、 $f(x_1, x_2, \dots, x_k)$  が 1 次の同次関数であれば、

$$\sum_{i=1}^k \left[ x_i \cdot \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{j(\neq i)} \right] = f \quad (26)$$

となる。これは、既に述べた熱力学の示量状態量とその部分モル量の関係(16), (17), (18), (19)である。熱力学の示量状態量は一次の同次関数であると言える。

一方、(23)の両辺を  $x_i$  で微分してみる。

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_k) = f(\cdot, \lambda x_i, \cdot)$$

と記すことにすると、

$$\frac{\partial f(\cdot, \lambda x_i, \cdot)}{\partial(\lambda x_i)} \cdot \frac{\partial(\lambda x_i)}{\partial x_i} = \lambda^n \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) \quad (27)$$

となる．

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) = g(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (28)$$

と書くと，(27)の左辺は次のようになる．

$$\frac{\partial f(\cdot, \lambda x_i, \cdot)}{\partial(\lambda x_i)} \cdot \frac{\partial(\lambda x_i)}{\partial x_i} = g(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_k) \cdot \lambda$$

従って，(27)は

$$g(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_k) = \lambda^{n-1} \cdot g(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (29)$$

となる．これは「 $n$  次の同次関数の導関数は， $(n-1)$  次の同次関数である」ことを意味する．(25)と(29)は，同次関数に関する Euler の定理と呼ばれる．

この定理からすると，『 $G$  などの熱力学の示量状態量は，成分物質量の一次の同次関数である．そして，その導関数である化学ポテンシャルなどの部分モル量は 0 次の同次関数でなければならない．』となる．多成分系の物質に対する熱力学の示量状態量は，各成分を一律に  $\lambda$  倍すれば，示量状態量自体を  $\lambda$  倍することになる．これは自明である．一方，部分モル量は成分物質量の 0 次の同次関数であるから，(29)に従い，各成分を一律に  $\lambda$  倍しても，それは一律  $\lambda$  倍する前と一致しなければならない．即ち，

$$g(\lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = g(n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (30)$$

が成り立っている必要がある．(28)により， $g \rightarrow \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,j(\neq i)}$  として， $g$  を化学ポテンシャル  $\mu_i$  で置き換えると，

$$\mu_i(\lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = \mu_i(n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (31)$$

である．示強状態量の化学ポテンシャルは(31)を常に満たしている必要がある．

そこで，(30)と(31)に関連して，成分  $i$  のモル分率 (mole fraction)  $x_i$  を考えてみる．

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} = \frac{\lambda \cdot n_i}{\sum_j (\lambda \cdot n_j)} \quad (32)$$

である．各物質量を一律に  $\lambda$  倍しても，各成分のモル分率は不変である．従って，化学ポテンシャル  $\mu_i$  などの示量状態量の部分モル量は，与えられた  $T$ ,  $P$  のもとで，成分の物質量  $(n_1, n_2, \dots, n_k)$  の関数であるが，これを使う代わりに成分物質量のモル分率  $(x_1, x_2, \dots, x_k)$  を部分モル量の変数に採用しておけば，(30)，(31)の条件は常に自動的に満足される．化学ポテンシャル  $\mu_i$  についても，これが当てはまるので，成分の物質量  $(n_1, n_2, \dots, n_k)$  ではなく，成分物質量のモル分率  $(x_1, x_2, \dots, x_k)$  を化学ポテンシャル  $\mu_i$  の変数として採用する．

モル分率は無次元量で，その総和は常に  $1$  ( $\sum_{i=1}^k x_i = 1$ ) となるので，各モル分率値が独立に変化出来る訳ではないことに注意．モル分率  $(x_1, x_2, \dots, x_k)$  は，もはや，成分の物質量ではなく，組成を表現する変数である．化学ポテンシャル  $\mu_i$  は示強状態量であるからこれは自然な結果である．

結局，化学ポテンシャル  $\mu_i$  は

$$\mu_i = \mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (33)$$

である．§ 13-2-(7)に関連して，「活量とは無次元の熱力学的濃度で，モル分率  $(x_j)$  に比例するものを考えれば良い」と述べたが，これは(33)に基づく．

### 13-3-4. 化学ポテンシャルの温度、圧力による変化

温度変化、圧力変化に伴って、化学ポテンシャルがどのように変化するかは、先ほどのギブス・デューム (Gibbs-Duhem) の関係式

$$SdT - VdP + \sum_{j=1}^k n_j \cdot d\mu_j = 0 \quad (21)$$

から理解出来るので、この点を見ておこう。

#### <一成分系純物質の場合>

純物質の物質量を  $n$  モルとすると、 $\sum_{j=1}^k n_j \cdot d\mu_j \rightarrow n \cdot d\mu$  となるから、(21)は

$SdT - VdP + n \cdot d\mu = 0$  となる。故に

$$d\mu = -\left(\frac{S}{n}\right)dT + \left(\frac{V}{n}\right)dP = -\bar{S}dT + \bar{V}dP \quad (34)$$

である。また、 $\mu = \frac{G}{n} = \frac{(H - TS)}{n}$  より、

$$\mu = \bar{H} - T\bar{S} \quad (35)$$

も当然成立する。

純物質の化学ポテンシャルの温度変化、圧力変化の様子を考える為に、(34)で  $dP = 0$  と  $dT = 0$  の二つの場合を考え、温度と圧力の一次と二次の偏微分係数の値を求めてみよう。(34)で  $P$  一定での温度  $T$  による一次微分、 $T$  一定での圧力  $P$  での一次微分は、

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -\frac{S}{n} = -\bar{S} \quad (36-1)$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{n} = \bar{V} \quad (36-2)$$

となる。定圧熱容量は

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p > 0 \quad (37-1)$$

であることに留意して、(36-1)を  $T$  で再度偏微分すると、

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{1}{n}C_p/T = -\bar{C}_p/T \quad (38-1)$$

である。物質の  $S$  は正で、 $C_p$  もまた正であることから、純物質の化学ポテンシャルの温度による一次、二次の微分係数は、共に負であることが判る。この微分係数の符号から  $\mu$  の温度変化の概略は図 13-1, A のようになる。

また、等温圧縮率は

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T > 0 \quad (37-2)$$

であることに留意して、(36-2) の両辺 をもう一度圧力  $P$  で偏微分すると、

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2}\right)_T = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\kappa_T \cdot \frac{V}{n} = -\kappa_T \cdot \bar{V} \quad (38-2)$$

となる。物質の  $V$  は常に正、等温圧縮率も正であることから、化学ポテンシャルの圧力による一次微分係数は正で、二次微分係数は負である(図 13-1, B)。

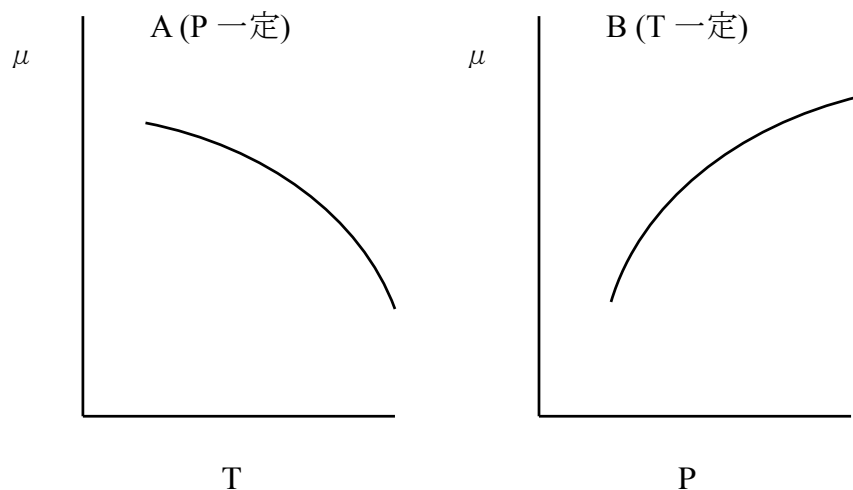


図 13-1. 純物質の化学ポテンシャルの温度変化と圧力変化の様子。

<均質混合相をなす多成分系物質の場合>

ギブス・デューム (Gibbs-Duhem) の関係式  $SdT - VdP + \sum_{j=1}^k n_j \cdot d\mu_j = 0$  の

$S$  と  $V$  に, 部分モル量の式(19), (17)を代入すると,

$$\left(\sum_{j=1}^k n_j \cdot \bar{S}_j\right)dT - \left(\sum_{j=1}^k n_j \cdot \bar{V}_j\right)dP + \sum_{j=1}^k n_j \cdot d\mu_j = 0$$

であるから,

$$\sum_{j=1}^k n_j \cdot [\bar{S}_j dT - \bar{V}_j dP + d\mu_j] = 0 \quad (39)$$

である. 多成分系の均質混合相をなす物質を考えているから,  $n_j$ は任意の値を取れる. 従って, (39)は,  $n_j$ の係数である  $[\bar{S}_j dT - \bar{V}_j dP + d\mu_j]$ 自体が0であることを意味する.  $j=1, 2, \dots, k$  に対して,

$$d\mu_j = -\bar{S}_j dT + \bar{V}_j dP \quad (40)$$

である. 一方,  $\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i(i \neq j)} = \left(\frac{\partial(H-TS)}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i(i \neq j)}$  であるから,

$$\mu_j = \bar{H}_j - T \cdot \bar{S}_j \quad (41)$$

も, もちろん成立する.

このように, 純物質系での(34), (35)は, 多成分系では部分モル量の関係として(40), (41)に変わる. 純物質系での(36-1), (36-2)も, 多成分系の物質では,

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T}\right)_{P,n_i(i \neq j)} = -\bar{S}_j \quad (42-1)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial P}\right)_{T,n_i(i \neq j)} = \bar{V}_j \quad (42-2)$$

となる. 成分  $j$  の部分モル・エントロピー  $\bar{S}_j$  と部分モル体積  $\bar{V}_j$  は, 成分  $j$  の化学ポテンシャルの温度依存性と圧力依存性から, それぞれ決めることが出来る.

もう一つの部分モル量である部分モル・エンタルピー  $\bar{H}_j$  は, Gibbs-Holmholtz



の式から得られる．(41)  $\mu_j = \bar{H}_j - T \cdot \bar{S}_j$  に，(42-1)  $(\frac{\partial \mu_j}{\partial T})_{P, n_{i(\bullet j)}} = -\bar{S}_j$  を使うと，

$$\mu_j = \bar{H}_j - T \cdot \bar{S}_j = \bar{H}_j + T \cdot (\frac{\partial \mu_j}{\partial T})_{P, n_{i(\bullet j)}} \quad (43)$$

と  $\mu_j$  と  $\bar{H}_j$  の関係が得られる．これから両者の関係が定まる．両辺を  $T^2$  で割って負符号を付け整理すると，

$$-\bar{H}_j / T^2 = \frac{1}{T} \cdot (\frac{\partial \mu_j}{\partial T})_{P, n_{i(\bullet j)}} - (1/T^2) \cdot \mu_j$$

となるが，右辺は  $\mu_j$  と  $(1/T)$  の積の温度微分  $[\frac{\partial(\mu_j/T)}{\partial T}]_{P, n_{i(\bullet j)}}$  に等しいから，

$$[\frac{\partial(\mu_j/T)}{\partial T}]_{P, n_{i(\bullet j)}} = -\bar{H}_j / T^2 \quad (44)$$

である．成分  $j$  の化学ポテンシャルの温度依存性が判れば，部分モル・エンタルピー  $\bar{H}_j$  が決まる．この関係は，一成分系純物質での Gibbs-Holmheltz の式，

$$[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}]_P = -H/T^2 \quad (45)$$

に対応している．(45) のように一成分系の純物質で成立する示量状態量間の関係は，示量状態量をその示量状態量の部分モル量で置き換えてもやはり成立する．

<多成分系の部分モル量>

<一成分系の示量状態量の関係>

$$\mu_j = \bar{H}_j - T \cdot \bar{S}_j \quad \Leftrightarrow \quad G = H - T \cdot S \quad (46-1)$$

$$(\frac{\partial \mu_j}{\partial T})_{P, n_{i(\bullet j)}} = -\bar{S}_j \quad \Leftrightarrow \quad (\frac{\partial G}{\partial T})_P = -S \quad (46-2)$$

$$(\frac{\partial \mu_j}{\partial P})_{T, n_{i(\bullet j)}} = \bar{V}_j \quad \Leftrightarrow \quad (\frac{\partial G}{\partial P})_T = V \quad (46-3)$$

$$[\frac{\partial(\mu_j/T)}{\partial T}]_{P, n_{i(\bullet j)}} = -\bar{H}_j / T^2 \quad \Leftrightarrow \quad [\frac{\partial(G/T)}{\partial T}]_P = -H / T^2 \quad (46-4)$$

どちらの系の場合も，左辺側に  $\mu_j$  または  $G$  があることに注意．

### 13-4) 相平衡と Gibbs の相律

相平衡とその熱力学条件は，純物質の二相，例えば，水と水蒸気，水と氷，などを念頭に置けば理解し易いであろう．純物質の二相を  $\alpha$  と  $\beta$  とする．この二相から成る系全体は，一つの閉鎖系をなしており，外界とはエネルギーや物質のやり取りはないとする（図 13-2）．

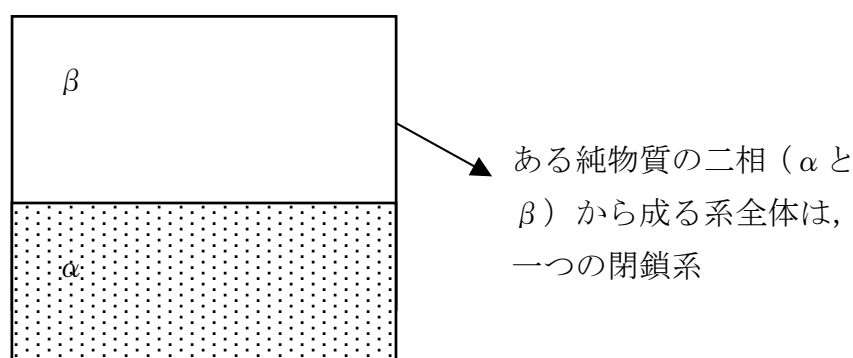


図 13-2. 水と水蒸気のような一種類の純物質の二相  $\alpha$  と  $\beta$  が，一つの閉鎖系をなすとする．

図 13-2 の系全体は閉鎖系であるから，系の全体積，全内部エネルギー，全物質量は保存される．

$$V^{(\alpha)} + V^{(\beta)} = V = \text{const.}, \quad dV^{(\alpha)} + dV^{(\beta)} = 0 \quad (47-1)$$

$$U^{(\alpha)} + U^{(\beta)} = U = \text{const.}, \quad dU^{(\alpha)} + dU^{(\beta)} = 0 \quad (47-2)$$

$$n_{(\alpha)} + n_{(\beta)} = n = \text{const.}, \quad dn_{(\alpha)} + dn_{(\beta)} = 0 \quad (47-3)$$

そして，熱平衡状態では，系の全エントロピーが最大値で一定となり， $dS = dS^{(\alpha)} + dS^{(\beta)} = 0$  となる．熱力学の第一法則と第二法則を組み合わせた基本式（§ 5）は，

$$dU(S, V, n_i) = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{§ 5 (4-19-1)}$$

であるので、これから、 $dS$  を作ると、

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \left(\frac{1}{T}\right) \sum_i \mu_i dn_i$$

であるから、

$$\begin{aligned} dS &= dS^{(\alpha)} + dS^{(\beta)} \\ &= \frac{dU^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} + \frac{P^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} dV^{(\alpha)} - \frac{\mu^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} dn_{(\alpha)} + \frac{dU^{(\beta)}}{T^{(\beta)}} + \frac{P^{(\beta)}}{T^{(\beta)}} dV^{(\beta)} - \frac{\mu^{(\beta)}}{T^{(\beta)}} dn_{(\beta)} \end{aligned}$$

ここで(47-1.-2,-3)を代入して、 $dU^{(\beta)}$ ,  $dV^{(\beta)}$ ,  $dn_{(\beta)}$  を消去すると、

$$= \left(\frac{1}{T^{(\alpha)}} - \frac{1}{T^{(\beta)}}\right) dU^{(\alpha)} + \left(\frac{P^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} - \frac{P^{(\beta)}}{T^{(\beta)}}\right) dV^{(\alpha)} - \left(\frac{\mu^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} - \frac{\mu^{(\beta)}}{T^{(\beta)}}\right) dn_{(\alpha)} = 0 \quad (48)$$

熱平衡では  $dU^{(\alpha)}$ ,  $dV^{(\alpha)}$ ,  $dn_{(\alpha)}$  がどのような値をとっても、(48)は成立するから、

これらの各係数が 0 である。即ち、

$$\left(\frac{1}{T^{(\alpha)}} - \frac{1}{T^{(\beta)}}\right) = 0, \quad \left(\frac{P^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} - \frac{P^{(\beta)}}{T^{(\beta)}}\right) = 0, \quad \left(\frac{\mu^{(\alpha)}}{T^{(\alpha)}} - \frac{\mu^{(\beta)}}{T^{(\beta)}}\right) = 0$$

これは、

$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)}, \quad P^{(\alpha)} = P^{(\beta)}, \quad \mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)} \quad (49)$$

である。これが純物質の二相  $\alpha$  と  $\beta$  が平衡共存する条件である。

(49)の条件で、 $T^{(\alpha)} = T^{(\beta)}$ ,  $P^{(\alpha)} = P^{(\beta)}$  は、熱的および力学的平衡条件として、

それぞれ  $T$ ,  $P$  と一定になっていると考える場合は、

$$dG(T, P, n_i) = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad \S 5(4-19-3)$$

を使う。そして、系全体は物質移動に関しては閉鎖系であるとの条件、(47-3)

$n_{(\alpha)} + n_{(\beta)} = n = \text{const.}$ ,  $dn_{(\alpha)} + dn_{(\beta)} = 0$  から、

$$dG = \mu^{(\alpha)} dn_{(\alpha)} + \mu^{(\beta)} dn_{(\beta)} = (\mu^{(\alpha)} - \mu^{(\beta)}) dn_{(\alpha)} \leq 0 \quad (50)$$

となる。等号が熱力学平衡に対応するから、 $\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)}$  である。この考え方は、

§ 13-2(6)で述べた化学平衡の式に対応する。(50)の不等式部分は、平衡に至る過程に対応する。

$$dn_{(\alpha)} > 0 \rightarrow \mu^{(\alpha)} < \mu^{(\beta)}, \quad dn_{(\alpha)} < 0 \rightarrow \mu^{(\alpha)} > \mu^{(\beta)} \quad (51)$$

どちらの場合でも、物質は、化学ポテンシャルの大きい方から、化学ポテンシャルの小さい方へと、移動する。化学ポテンシャルの差が物質移動の駆動力であることを表す。化学ポテンシャルの差が0となれば平衡状態であり、物質移動の駆動力も0となり、見かけの物質移動は停止する。

もし、相の数が複数以  $p$  個あり、また、成分の数も複数以  $c$  個である一般の場合の相平衡の条件は、(49)の条件を一般化して考えれば良い。

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = T^{(3)} = \cdots = T^{(p)}, \\ P^{(1)} &= P^{(2)} = P^{(3)} = \cdots = P^{(p)} \\ \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} = \cdots = \mu_1^{(p)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} = \cdots = \mu_2^{(p)} \\ &\vdots \\ &\vdots \\ \mu_c^{(1)} &= \mu_c^{(2)} = \mu_c^{(3)} = \cdots = \mu_c^{(p)} \end{aligned} \quad (52)$$

の等式が成り立つ。等号の数は全部で  $(c+2)(p-1)$  である。これが拘束条件数であるが、§ 13-3-2(21)で述べたギブス・デューム (Gibbs-Duhem) の関係式が各相で成立しなければならにから、この  $p$  個の拘束条件も加わる。拘束条件の総数は  $(c+2)(p-1) + p$  となる。一方、各相で定義される示強変数の総数は、異なる化学ポテンシャルと  $T$ ,  $P$  を加えて  $(c+2)$  である。これに相の総数  $p$  を掛けて、全体では  $(c+2)p$  個だけある。示強変数の総数から拘束条件の総数を引い

た数は、自由に変化させることができる示強変数の数であり、系の**自由度**と呼ばれる。

$$\begin{aligned} f &= (c+2)p - [(c+2)(p-1) + p] \\ &= c+2-p \end{aligned} \quad (52)$$

これが **Gibbs の相律**(Phase rule)である。多成分多相平衡の議論で重要となる。

水と水蒸気ガスが共存する時は、2相で  $p=2$ ，一成分で  $c=1$  であるから、

$$f = c+2-p = 1+2-2 = 1$$

となる。自由に変化出来る示強変数は1個のみとなる。もし、圧力  $P$  を1気圧とすると、自由度は0となる。即ち、温度  $T$  は固定され、 $100^{\circ}\text{C}$ である。

### 13-5) 純物質の相転移と相平衡

低温での純物質固体を、一定の圧力（例えば大気圧）下で加熱して行けば、固体は融解し、液体へと状態変化する。更に加熱すると液体は気化し蒸気へと状態が変化する。このような、相の状態変化は物質の凝集状態の変化であり、一般に**相転移**(phase change)と言う。(2-2)の低温型(三方晶系)  $\alpha$  石英が高温型(六方晶系)  $\beta$  石英に変わる反応、 $\alpha - \text{SiO}_2(s) = \beta - \text{SiO}_2(s)$  も、 $\text{SiO}_2$  の凝集状態の変化であるから、固相における相転移の反応である。

純物質が一定の圧力のもとで加熱されて、固体→液体→気体と相変化を起こす時、その純物質の化学ポテンシャルの変化の様子は、図 13-3 に示すようになる。融点 ( $T_m$ ) では、固相と液相が共存するから  $\mu^{(s)} = \mu^{(l)}$  で、固相の  $\mu^{(s)}(T)$  曲線と液相の  $\mu^{(l)}(T)$  曲線は融点 ( $T_m$ ) で交差する。図 13-3 では、固相の  $\mu^{(s)}(T)$  曲線を  $T_m$  より高温に滑らかに延長でき、また、液相の  $\mu^{(l)}(T)$  曲線も融点 ( $T_m$ ) 以下

の温度に滑らかに延長出来るとして描いてある．沸点 ( $T_b$ ) においても同様な  $\mu^{(l)}$  曲線と  $\mu^{(g)}$  曲線の交差があるように描いてある．沸点では  $\mu^{(l)} = \mu^{(g)}$  で，液相と蒸気相が共存する．

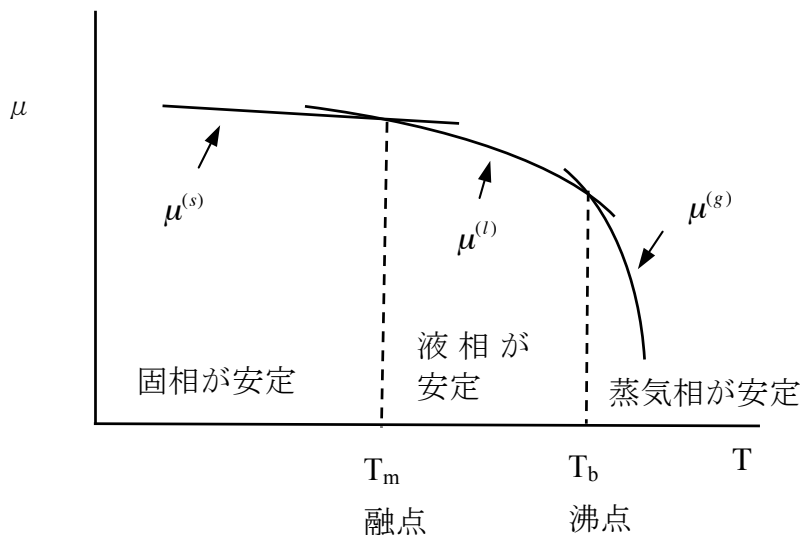


図 13-3. 一定圧力のもとでの純物質の相変化に伴う化学ポテンシャルの変化.

交差点以外では，化学ポテンシャルの低い方の相が安定である．このように，相変化を二つ相に対する化学ポテンシャル曲線の交差として理解することは，大変重要である．

図 13-4 は，圧力が  $P \rightarrow P' = P + dP$  と変化する場合に，純物質の ( $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ) 相転移温度と化学ポテンシャル曲線がどのように変化するかを，模式的に描いている．

(36-2) の  $(\frac{\partial \mu}{\partial P})_T = \frac{V}{n} = \bar{V} > 0$  からすると，圧力が増加すればその化学ポテンシャルは増大すると考えて良いので，圧力上昇後の二相  $\alpha$ ， $\beta$  の化学ポテンシャル曲線は，上方にシフトさせた形で描いてある．結果として  $\alpha \rightarrow \beta$  の相転移温

度も増加する.

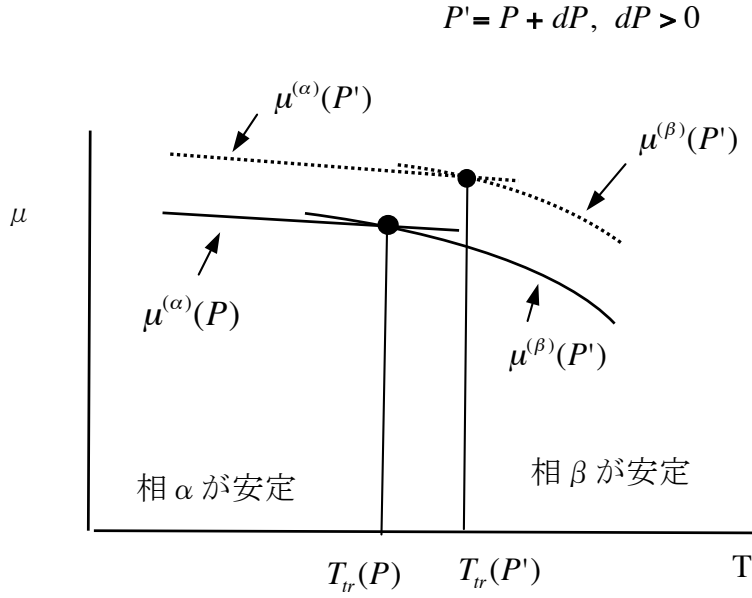


図 13-4. 圧力変化 ( $P \rightarrow P' = P + dP$ ) による純物質の相転移 ( $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ) 温度の変化と化学ポテンシャル曲線の変化.

(34) の  $d\mu = -\left(\frac{S}{n}\right)dT + \left(\frac{V}{n}\right)dP = -\bar{S}dT + \bar{V}dP$  を二相に用いると,

$$d\mu^{(\beta)} = -\bar{S}^{(\beta)}dT + \bar{V}^{(\beta)}dP$$

$$d\mu^{(\alpha)} = -\bar{S}^{(\alpha)}dT + \bar{V}^{(\alpha)}dP$$

である. この差を作ると,

$$d[\mu^{(\beta)} - \mu^{(\alpha)}] = -[\bar{S}^{(\beta)} - \bar{S}^{(\alpha)}]dT + [\bar{V}^{(\beta)} - \bar{V}^{(\alpha)}]dP \quad (53)$$

となる. 純物質の二相 ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) が共存する相転移点では,  $\mu^{(\beta)} = \mu^{(\alpha)}$  であるから,

(53)の左辺は0である. 故に,

$$[\bar{V}^{(\beta)} - \bar{V}^{(\alpha)}]dP = [\bar{S}^{(\beta)} - \bar{S}^{(\alpha)}]dT$$

が成立する.  $\bar{V}^{(\beta)} - \bar{V}^{(\alpha)} \neq 0$  なら,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{[\bar{S}^{(\beta)} - \bar{S}^{(\alpha)}]}{[\bar{V}^{(\beta)} - \bar{V}^{(\alpha)}]} = \frac{\Delta S_{(\alpha \rightarrow \beta)}}{\Delta V_{(\alpha \rightarrow \beta)}} \quad (54)$$

である．相転移点の圧力を温度に対してプロットした結果が満足すべき勾配を表す．クラウジウス・クラペイロン（Clausius-Clapeyron）の式と呼ばれる．相転移（ $\alpha \rightarrow \beta$ ）が融解や気化であれば、

$$\Delta V_{(\alpha \rightarrow \beta)} = \bar{V}^{(\beta)} - \bar{V}^{(\alpha)} \neq 0, \quad (55-1)$$

$$\Delta S_{(\alpha \rightarrow \beta)} = \bar{S}^{(\beta)} - \bar{S}^{(\alpha)} \neq 0 \quad (55-2)$$

と考えて良いので、クラウジウス・クラペイロン（Clausius-Clapeyron）の式は融解や気化の相変化で成立する．ただし、全ての純物質で

$$\Delta V_{(\alpha \rightarrow \beta)} = \bar{V}^{(\beta)} - \bar{V}^{(\alpha)} > 0, \quad (56-1)$$

$$\Delta S_{(\alpha \rightarrow \beta)} = \bar{S}^{(\beta)} - \bar{S}^{(\alpha)} > 0 \quad (56-2)$$

と述べている訳ではないことに注意．通常物質の融解や気化では(56-1)、(56-2)が当てはまるが、融解では(56-1)とは反対の  $\Delta V_{(\alpha \rightarrow \beta)} = \bar{V}^{(\beta)} - \bar{V}^{(\alpha)} < 0$  となる例が少数ながら知られているからである．氷の融解ではその例の一つで（図 13-5）、

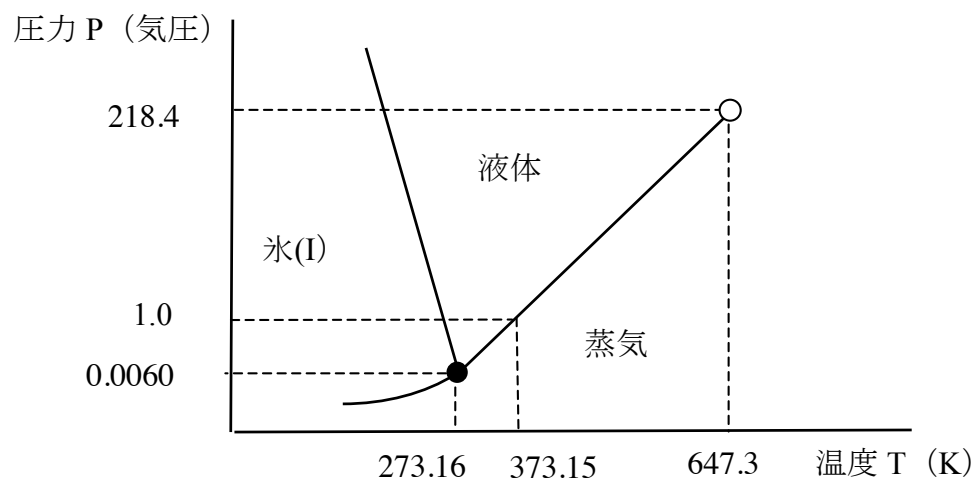


図 13.5. 水の状態変化（模式的）．黒の点は 3 相共存の三重点．白丸は液相と気相の区別が消失する臨界点．氷(I)は六方晶系の氷．



$\bar{V}^{(H_2O,l)} - \bar{V}^{(H_2O,s)} < 0$ ,  $\bar{S}^{(H_2O,l)} - \bar{S}^{(H_2O,s)} > 0$ なので, (54)は負勾配である. 図 13.5 の六方晶系氷(I)と液体の水の相境界が示す負の勾配に対応する.

一般に, (55-1)や(55-2)のように相転移の体積変化やエントロピー変化が有限値を示す相変化は, 「一次の相転移 (first-order phase transition)」と分類される. 融解や気化は一次の相転移である. 一方, その相転移で体積やエントロピーは連続ではあるが, 熱容量や熱膨張率などの物理量が相転移点で不連続となるタイプも多く知られている. これらは「二次の相転移 (second-order phase transition)」として分類される. 磁性物質の「強磁性体から常磁性体への転移」や, 合金における「秩序-無秩序転移」は, 二次の相転移に分類される. § 15 の図 15-9 に, 液体で超流動性を示す<sup>4</sup>He(I)と正常液体の<sup>4</sup>He(II)のモル定積熱容量の温度変化を示す. 相転移点で  $C_V$  は異常を示し不連続である. <sup>4</sup>He(I)→<sup>4</sup>He(II)の液相での相転移も二次の相転移に分類される.

一次と二次との言葉の由来を, エントロピー  $S$  と定圧熱容量  $C_p$  で考えると,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \rightarrow C_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P$$

が成立するので, エントロピー  $S$  は, Gibbs の自由エネルギーの温度による一次微分量である. 自由エネルギーの一次微分量に不連続がある場合を一次の相転移と言う. これに対し, 定圧熱容量  $C_p$  は, Gibbs の自由エネルギーの温度による二次の微分量であるから, このような自由エネルギーの二次微分量に不連続がある場合を, 二次の相転移と分類する.

図 13-6 は, 1 気圧の下での元素単体の融解のエントルピーを, 融解温度に対してプロットした結果である. 1 気圧の下での純物質融点温度 ( $T_m$ ) では,

$$\mu^{(l)} - \mu^{(s)} = 0 = (G^{(l)} - G^{(s)})/n = [H^{(l)} - H^{(s)}]/n - T_m[S^{(l)} - S^{(s)}]/n$$

だから、 $H^{(l)} - H^{(s)} = T_m[S^{(l)} - S^{(s)}]$  であり、1 モル当りの純物質が融解する時のエンタルピー変化、エン트로ピー変化の関係として、

$$\Delta H_m = T_m \cdot \Delta S_m \quad (57)$$

である。この熱量は一定圧力下での熱測定から決められる。規則的な固体結晶格子をなす凝集状態から液体の凝集状態への変化であるから、(57)は正である。

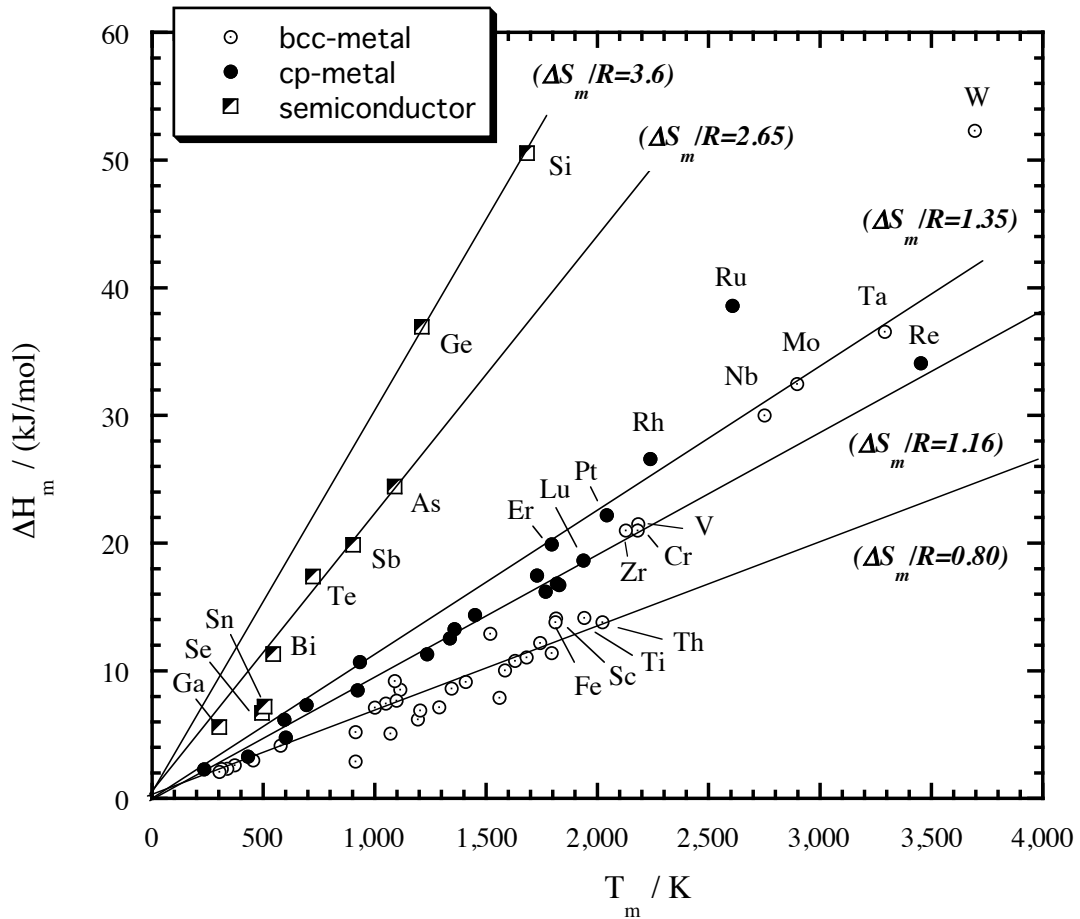


図 13-6. 1 気圧での元素単体の融解のエンタルピー変化と融点温度の関係。この勾配は融解のエン트로ピー変化に対応する。

融点の温度測定から  $T_m$  が決まるので、

$$\Delta H_m / T_m = \Delta S_m$$

となり、融解のエントロピー変化はこの左辺の比から決まる．図 13-6 のプロットには、 $\Delta H_m / T_m = \Delta S_m$  の値を気体定数 (R) で割って示してある．

図 13-6 の  $T_m < 2000\text{K}$  の部分に関する限り、金属の融解のエントロピー変化は、最密充填構造 (hexagonal or cubic closest packing) の金属の方が体心立方 (body centered cubic packing) 構造の金属に比べ系統的に大きい．しかし、 $T_m > 2000\text{K}$  の金属では状況は異なる．一方、半導体結晶の融解のエントロピー変化は、金属に比べるとかなり大きい．図 13-6 のプロットは、元素単体結晶の融解現象について色々な示唆を与えてくれる．

### 13-6) 化学ポテンシャルの関数形

同次関数に対する Euler の定理 (§13-3-3) より，化学ポテンシャルの組成変数はモル分率で， $\mu_i = \mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_k)$ であることが判った．次の問題はこの関数が具体的にどのように表現出来るかである．理想気体混合物の化学ポテンシャルを考える中でその答えが得られる．§13-2 で宿題とした化学種  $j$  の化学ポテンシャル  $\mu_j$  を  $\mu_j = \mu_j^0(T, P) + RT \ln a_j$  の形で表現する問題にも答えられる．本来は化学熱力学で議論すべき事項であるが，ここでも議論しておこう．

理想気体混合物の化学ポテンシャルと同様な組成依存性を示す均質混合物は，一般に，「**理想溶液** (ideal solution)」と呼ばれる．成分濃度が低い時だけ，理想混合気体と同様の組成依存性を示す化学ポテンシャルを持つ混合物は，「**理想希薄溶液** (ideal dilute solution)」である．また，明らかに理想混合気体の化学ポテンシャルとは異なる組成依存性を示す混合物は，「**非理想溶液** (non-ideal solution)」である．非理想溶液の場合も，理想溶液からズレを定めて，理想気体混合物の化学ポテンシャルの関数形を形式的に利用する．結局は，どのような混合物であっても，理想気体混合物の化学ポテンシャルの関数形を使う．その形式が  $\mu_j = \mu_j^0(T, P) + RT \ln a_j$  である．その意味で，理想気体混合物の化学ポテンシャルは化学熱力学の基礎である．この問題は統計力学の分配関数を用いる立場から § 13-11 でも考える．

#### 13-6-1. 理想気体混合物の化学ポテンシャル

温度  $T$ ，全圧  $P$  が一定の下で，組成一定の理想気体の混合物を考え，「理想気体混合物」であることの条件を考える．結論から述べれば，それには二つの条

件が必要である．1) 分圧の法則（圧力の加性），2) 内部エネルギーの加性，の二条件である．これより，エンタルピー（ $H$ ），エントロピー（ $S$ ），自由エネルギー（ $G=H-TS$ ）の加性が保証される． $G$  の表現が得られれば， $G$  の成分  $i$  の物質に関する偏微分を実行すれば，部分モル量としての化学ポテンシャル（ $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T,P,j \neq i}$ ）の具体的関数形が決まる．以下で順番に説明しよう．

### (1) 分圧の法則（圧力の加性）

全圧  $P$ ，全体積  $V$ ，成分  $i$  の物質（モル数） $n_i$  とすると，

$$P = \left( \sum_i^k n_i \right) RT / V \quad (58-1)$$

これは混合物全体が理想気体の状態方程式を満足することを示す．各成分ガスは理想気体であるから，混合物全体でも(58-1)が成立するのは当然である．成分  $i$  のみが，単独で，温度  $T$ ，体積  $V$  の容器を満たしている時に示す圧力が，成分  $i$  の分圧  $P_i$  である．

$$P_i = n_i RT / V \quad (58-2)$$

(58-1), (58-2)から，

$$P = \sum_i^k P_i \quad (58-3)$$

である．(58-2)/(58-3)を作ると， $P_i / P = n_i / \sum_i^k n_i = x_i$  だから，

$$P_i = x_i \cdot P \quad (58-4)$$

であり， $x_i$  はモル分率である．(58-4)で決まる分圧の和は全圧に等しい．(58-3)は分圧の加性を表す．

## (2) 内部エネルギー (U) の加性

1 モルの理想気体の内部エネルギー  $\bar{U}$  は、温度だけ決まり、体積に依らないから、理想気体混合物の内部エネルギー  $U$  は、温度が一定であれば、

$$U = \left( \sum_i n_i \right) \bar{U} = \sum_i (n_i \bar{U}) = \sum_i (n_i \bar{U}_i) = \sum_i U_i \quad (59)$$

である。ここでは、1 モルの理想気体の内部エネルギー  $\bar{U}$  は、そのガスの種類を区別した  $\bar{U}_i$  と同じである。 $U_i$  を、成分  $i$  のガスが単独で温度  $T$ 、体積  $V$  を占めたときの内部エネルギーとすると、その総和は理想混合気体全体の内部エネルギー  $U$  に等しい。(59)は内部エネルギーの加性を示す。

## (3) エンタルピー (H) の加性

エンタルピー (H) は  $H = U + PV$  であるから、分圧の法則(58-3)と内部エネルギーの加性(59)が成立していれば、

$$H = U + PV = \sum_i U_i + \left( \sum_i P_i \right) V = \sum_i (U_i + P_i V) = \sum_i H_i \quad (60-1)$$

である。同一温度の下で、各成分気体が単独で全体積  $V$  を占めた時のエンタルピー ( $H_i = U_i + P_i V$ ) の単純和が混合物全体の  $H$  に等しい。

一方、(58-2)から、

$$n_i RT = P_i V = (P \cdot x_i) V = P \cdot (x_i V) = P \cdot V_i \quad (60-2)$$

であり、

$$V_i = x_i \cdot V, \quad \sum_i V_i = V \quad (60-3)$$

が成立している。故に、

$$H = \sum_i^k H_i = \sum_i^k (U_i + P_i V) = \sum_i^k (U_i + P V_i) \quad (60-4)$$

である．ここでの第三の等号は重要な意味がある．今考えている混合ガスの状態（図 13-7-B）での  $H$  や  $H_i = (U_i + P V_i)$  は、圧力が  $P$  となるように各成分  $i$  の純粋ガスがモル分率に従って割り当てられた体積  $V_i$  に、他のガスと混ざらないように封じ込まれた状態（図 13-7-A）での  $H$  や  $H_i = (U_i + P V_i)$  と全く同一である．図 13-7-A で内部隔壁を除去すれば、純粋ガスは相互に拡散混合し、図 13-7-B の状態となるので、両者は異なる状態である．しかし、(60-4)によれば、

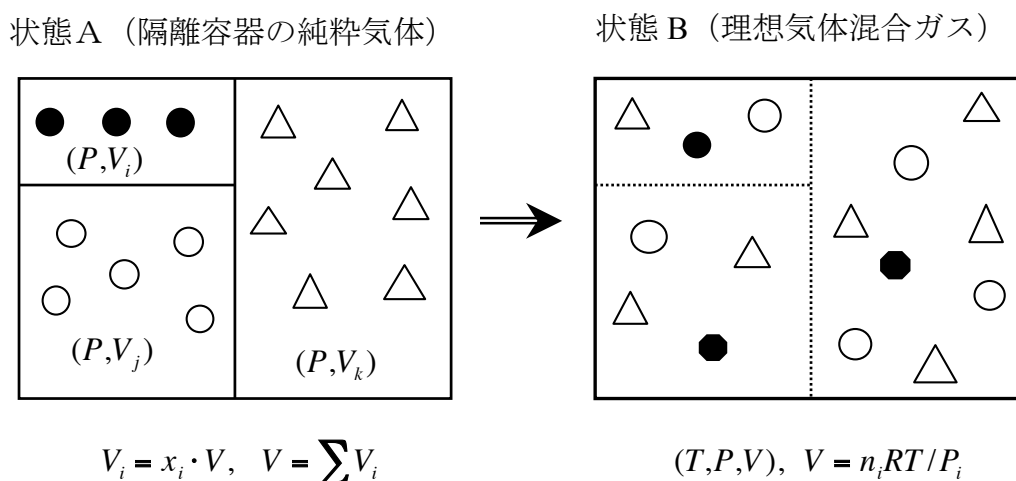


図 13-7. 状態 A：各成分  $i$  の純粋ガスは、圧力が  $P$  となるようにモル分率に従って分画された体積  $V_i$  に、他のガスと混ざらないように、封じ込まれている． 状態 B：理想気体の混合ガス．状態 A での内部隔壁を取り除けば、純粋ガスは相互に拡散して状態 B となる．各分画体積の圧力は全て  $P$  に等しいから、混合後も、圧力は  $P$  である．状態 A, B は共に温度は  $T$  で一定であるとする．

図 13-7-A と図 13-7-B の二つの状態はエンタルピーでは同じである．次に述べるように、この二つの状態はエントロピー ( $S$ ) では区別される．状態 B は混合

のエントロピーを含むからである．これは重要なポイントとなる．

理想気体 1 モル当たりの定圧熱容量と定積熱容量は，次の関係があり，

$$\bar{C}_p = \bar{C}_v + R = (3/2)R + R = (5/2)R \quad (60-5)$$

定数である．理想気体でも一般の物質でも，定圧下での 1 モル当たりのエンタルピー変化は，その 1 モル当たりの定圧熱容量と次の関係にある．

$$d\bar{H} = \bar{C}_p dT \quad (60-6)$$

理想気体 1 モル当たりの定圧熱容量は(60-5)のように定数であるが，一般の物質の  $\bar{C}_p$  は，大気圧（1 気圧）の各実験温度の熱量測定から，絶対温度  $T$  の関数として決定されている．(60-6)は温度積分出来るので，ある基準の温度  $T_0$  から任意の温度  $T$  まで積分すると，

$$\bar{H}(T) = \bar{H}(T_0) + \int_{T_0}^T \bar{C}_p dT \quad (60-7)$$

である．成分  $i$  のモル数を  $n_i$  とすると，この成分のエンタルピーは，

$$H_i(T) = n_i \cdot \bar{H}_i(T) = n_i \cdot [\bar{H}_i(T_0) + \int_{T_0}^T \bar{C}_{i,p} dT] \quad (60-8)$$

となる．ここでは  $\bar{C}_{i,p}$  と書いたが，理想気体では化学種に依らず(60-5)の一定の値を取る．図 13-7-A と図 13-7-B の二つの状態はエンタルピーでは同じであるから，純粋ガスからなる図 13-7-A でのエンタルピーを図 13-7-B の状態のエンタルピーとして採用する．純粋ガスであることを利用する．その為に，上付きに 0 をつける．各純粋ガスの圧力は  $P$ ，温度は  $T$  であるから，

$$H_i(T,P) = n_i \cdot \bar{H}_i^0(T,P) \quad (60-9)$$

と書くことが出来る．



#### (4) エントロピー (S) の加成性

熱力学の基本式  $dU = TdS - PdV$  (§ 5) から,

$$dS = \frac{1}{T}(dU + PdV) \quad (61-1)$$

である. これより混合ガスの  $dS$  は, 分圧の法則と内部エネルギーの加成性から,

$$dS = \frac{1}{T}[\sum_i dU_i + (\sum_i P_i)dV] = \sum_i \frac{1}{T}(dU_i + P_i dV) = \sum_i dS_i \quad (61-2)$$

である. この両辺を積分すれば, エントロピーは状態量であるから,

$$S = \sum_i S_i \quad (61-3)$$

である. エントロピーの加成性が成立する. (61-2)を具体的に積分することでその内容を見てみよう.

(60-4)の  $H_i = U_i + P_i V$  の関係から, 両辺の全微分は

$$dH_i = dU_i + P_i dV + V dP_i \quad (61-4)$$

である. これを使うと(61-2)の  $dS_i$  は,

$$dS_i = (1/T)(dU_i + P_i dV) = (1/T)(dH_i + V dP_i) \quad (61-5)$$

となる. (60-8)から  $dH_i(T) = n_i \cdot \bar{C}_{i,P} dT$  であり, また, (58-2)から  $V = n_i RT/P_i$  で

あるから, これらを(61-5)に代入すると,

$$dS_i = n_i \cdot \left[ \left( \frac{\bar{C}_{i,P}}{T} \right) dT - R \frac{dP_i}{P_i} \right] \quad (61-6)$$

となる. これを, 基準に選んだ温度, 分圧値 ( $T_0, P_i = P_0$ ) から任意の温度, 分圧値 ( $T, P_i$ ) まで積分する. 積分の経路は二つの経路に分けて行う:

一定圧力  $P_0$  の下での温度積分  $(T_0, P_0) \rightarrow (T, P_0)$

一定温度  $T$  の下での圧力積分  $(T, P_0) \rightarrow (T, P_i)$

温度積分は(61-6)の第一項のみが関係し、圧力積分は第二項だけが関与する。従って、(61-6)の積分結果は、

$$S_i(T, P_i) = S_i(T_0, P_0) + n_i \int_{T_0}^T \left( \frac{\bar{C}_{i,P}}{T} \right) dT - n_i R \ln \left( \frac{P_i}{P_0} \right) \quad (61-7)$$

となる。ここで (58-4) の  $P_i = x_i \cdot P$  関係を用いて、最後の項から分圧を消すと、

$$S_i(T, P_i) = S_i(T_0, P_0) + n_i \int_{T_0}^T \left( \frac{\bar{C}_{i,P}}{T} \right) dT - n_i R \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) - n_i R \ln(x_i) \quad (61-8)$$

となる。(61-8) を(61-3)の  $S = \sum_i S_i$  に代入すると、混合ガス全体のエントロピー

一S が得られる。

$$\begin{aligned} S(T, P) &= \sum_i S_i(T, P_i) \\ &= \sum_i S_i(T_0, P_0) + \sum_i n_i \left\{ \int_{T_0}^T \left( \frac{\bar{C}_{i,P}}{T} \right) dT - R \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) \right\} - \sum_i n_i \cdot R \ln(x_i) \end{aligned} \quad (61-9)$$

混合ガス全体の  $S(T, P)$  は三つの項からなる。この混合ガスの状態は図 13-7-B に対応することは既に述べたが、第三項の  $\{-\sum_i n_i \cdot R \ln(x_i)\}$  は、実は、図 13-7-A の

状態が図 13-7-B になる時のエントロピー変化  $\Delta S(A \rightarrow B) = S(B) - S(A)$  である。

これをまず確認しよう。第三項の意味が明確になると、第一項と第二項の意味も明らかになる。

理想気体の等温体積変化では、内部エネルギー変化 ( $\Delta U = Q + W$ ) はゼロであるので、系の吸収熱  $Q$  は系が外界にした仕事に等しい ( $Q = -W = \int P dV$ )。n モルの理想気体が  $V_1 \rightarrow V_2$  の等温体積変化を起こせば、

$$\Delta S = Q/T = (1/T) \cdot \int P dV = (1/T) \cdot \int_{V_1}^{V_2} (nRT/V) dV = nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (61-10)$$

である。図 13-7-A の状態が図 13-7-B になる時、 $n_i$  モルの各成分ガス i は、

$V_i \rightarrow V$  の体積変化（膨張）を起こすから、(61-10)によれば、

$$\Delta S_i = n_i R \ln\left(\frac{V}{V_i}\right) = n_i R \ln\left(\frac{\sum n_i}{n_i}\right) = -n_i R \ln\left(\frac{n_i}{\sum n_i}\right) = -n_i R \ln(x_i) \quad (61-11)$$

となる．従って、

$$\Delta S(A \rightarrow B) = S(B) - S(A) = \sum_i \Delta S_i = -\sum_i n_i R \ln x_i \quad (62-1)$$

である．これは、(61-9)の第三項に一致する、 $S(B) = S(T, P)$ であり、かつ

$$S(A) = \sum_i S_i(T_0, P_0) + \sum_i n_i \left\{ \int_{T_0}^T \left( \frac{\bar{C}_{i,P}}{T} \right) dT - R \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \right\} \quad (62-2)$$

である．即ち、(62-2)は図 13-7-A の状態に対するエントロピーである．図 13-7-A の状態では、全てが混合しないように分画された純粋ガスであるから、1 モルの純粋ガス  $i$  のエントロピー  $\bar{S}_i^0$  を使って（上付きの 0 は純粋ガスを意味する為に使う）、

$$\sum_i S_i(T_0, P_0) = \sum_i n_i \cdot \bar{S}_i^0(T_0, P_0) \quad (62-3)$$

と表現出来る．従って、(62-2)全体は、

$$\begin{aligned} S(A) &= \sum_i n_i \cdot \bar{S}_i^0(T_0, P_0) + \sum_i n_i \left\{ \int_{T_0}^T \left( \frac{\bar{C}_{i,P}}{T} \right) dT - R \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \right\} \\ &= \sum_i n_i \left\{ \bar{S}_i^0(T_0, P_0) + \int_{T_0}^T \left( \frac{\bar{C}_{i,P}}{T} \right) dT - R \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \right\} = \sum_i n_i \bar{S}_i^0(T, P) \end{aligned} \quad (62-4)$$

である．二行目の  $\{ \}$  は、基準に選んだ温度、圧力  $(T_0, P_0)$  での 1 モルの純粋ガス  $i$  のエントロピー  $\bar{S}_i^0(T_0, P_0)$  に、そこからの温度、圧力  $(T, P)$  への状態変化分を加えたものであるから、その温度、圧力  $(T, P)$  での 1 モルの純粋ガス  $i$  のエントロピー  $\bar{S}_i^0(T, P)$  の値である．これをモル数を掛けて足し合わせた結果が(62-4)である．

以上の検討から、図 13-7-B の理想気体の混合ガスのエントロピーは、結局、

$$S = \sum_i n_i \{ \bar{S}_i^0(T, P) - R \ln x_i \} \quad (62-5)$$

となる。第一項は純粋ガスの  $\bar{S}_i^0(T, P)$  で決まる図 13-7-A の状態のエントロピー。第二項は図 13-7-A での隔壁を撤去して図 13-7-B のように混合させる過程での混合エントロピーである。(62-5) 全体は図 13-7-B の状態に対する  $S$  である。

(62-1) を全モル数で割ると、1 モル当たりの混合エントロピーになる。

$$\Delta S_{\text{mixing}} = \Delta S(A \rightarrow B) / \sum_i n_i = (-\sum_i n_i R \ln x_i) / \sum_i n_i = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad (62-6)$$

モル分率は 1 以下の値であるから、 $\Delta S_{\text{mixing}} = -R \sum_i x_i \ln x_i \geq 0$  に注意。この混合

のエントロピーは、 $\Delta G$  では、 $-T\Delta S_{\text{mixing}} = RT \sum_i x_i \ln x_i \leq 0$  であり、負の寄与とな

り、系を安定化する。即ち、混合して均質ガス相を作ることは自発的に起こるべき変化である。均質ガス相、均質な液相や固溶体を成すこと自体は、 $\Delta G$  を減少させる効果を持つ。§ 13-11 では、図 13-7 の理想気体の混合について、分配関数から議論し、(62-6) が得られることを示す。

## 6) 自由エネルギー $G$ の加成性と化学ポテンシャルの関数形

$G = H - TS$  であり、 $H$  も  $S$  も加成性を示すから、(60-9) と (62-5) から、

$$H = \sum_i H_i(T, P) = \sum_i n_i \cdot \bar{H}_i^0(T, P), \quad S = \sum_i n_i \{ \bar{S}_i^0(T, P) - R \ln x_i \}$$

である。故に、

$$\begin{aligned} G = H - TS &= \sum_i n_i \{ \bar{H}_i^0(T, P) - T \bar{S}_i^0(T, P) + RT \ln x_i \} \\ &= \sum_i n_i \{ \bar{G}_i^0(T, P) + RT \ln x_i \} \end{aligned} \quad (63-1)$$

となる．部分モル量の定義に従い，成分 i の化学ポテンシャルを求めるには， $G$  を物質質量  $n_i$  で偏微分して，

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j(j \neq i)} = \bar{G}^0_i(T,P) + RT \ln x_i = \mu^0_i(T,P) + RT \ln x_i \quad (63-2)$$

となる．

ただし，モル分率は物質質量  $n_i$  とその総和に関係しているから，注意深い読者は， $n_i$  での偏微分はこれで良いのか？との疑問を持つだろう．この点を考えよう．(63-1)の総和を  $n_i$  で偏微分する訳だが，総和を  $n_i$  と  $n_{j(j \neq i)}$  に分けて考える．

$$\begin{aligned} \mu_i &\equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j(j \neq i)} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[ \sum_i n_i \{ \bar{G}^0_i(T,P) + RT \ln x_i \} \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial n_i} \left[ n_i \{ \bar{G}^0_i(T,P) + RT \ln x_i \} + \sum_{j(j \neq i)} n_j \{ \bar{G}^0_j(T,P) + RT \ln x_j \} \right] \end{aligned}$$

である．第一項の  $n_i$  の積を  $n_i$  で偏微分すると， $\{ \bar{G}^0_i(T,P) + RT \ln x_i \}$  が残る．これは(63-2)の右辺に当る． $\{ \bar{G}^0_i(T,P) + RT \ln x_i \}$  を  $n_i$  で偏微分する項では， $\bar{G}^0_i(T,P)$  は成分 i の物質質量  $n_i$  には依存しない定数だから，モル分率の項のみが残る．

$$\begin{aligned} &\{ \bar{G}^0_i(T,P) + RT \ln x_i \} + n_i \frac{\partial}{\partial n_i} \{ \bar{G}^0_i(T,P) + RT \ln x_i \} \\ &= \{ \bar{G}^0_i(T,P) + RT \ln x_i \} + n_i \frac{\partial}{\partial n_i} (RT \ln x_i) \end{aligned}$$

となる．第二項の積の  $n_i$  による偏微分では， $n_{j(j \neq i)}$  も  $\bar{G}^0_j(T,P)$  も定数扱いで，

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left[ \sum_{j(j \neq i)} n_j \{ \bar{G}^0_j(T,P) + RT \ln x_j \} \right] = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[ \sum_{j(j \neq i)} n_j RT \ln x_j \right]$$

となる．従って， $\{ \bar{G}^0_i(T,P) + RT \ln x_i \}$  以外の項は，以下のようになる．

$$\begin{aligned} &n_i \frac{\partial}{\partial n_i} (RT \ln x_i) + \frac{\partial}{\partial n_i} \left[ \sum_{j(j \neq i)} n_j RT \ln x_j \right] \\ &= n_i RT \frac{\partial}{\partial n_i} \{ \ln n_i - \ln \left( \sum_k n_k \right) \} + \sum_{j(j \neq i)} n_j RT \frac{\partial}{\partial n_i} \{ \ln n_j - \ln \left( \sum_k n_k \right) \} \end{aligned}$$

$$= RT\{1 - n_i / (\sum_k n_k)\} - RT \sum_{j(\neq i)} \{n_j / (\sum_k n_k)\} = RT(1 - \sum_k x_k) = 0$$

モル分率の総和は 1 だから、 $\{\bar{G}^0_i(T,P) + RT \ln x_i\}$ 以外の余分な項の和は確かに 0 となる。(63-2)の右辺は受け入れるべき結果である。

理想気体の混合ガスにおける成分 i の化学ポテンシャルの具体的関数形は、(63-2)として得られ、ここでは、純粋ガス（純物質）の項 $\mu^0_i(T,P)$ と組成項 $RT \ln x_i$ が分離している。標準化学ポテンシャル $\mu^0_i(T,P)$ は、 $x_i = 1$ である純物質 i の単位モル当たりの  $G$  である。一方、 $RT \ln x_i$ はモル当たりのエネルギーの次元を持ち、混合エントロピーに由来する。 $RT \ln x_i \leq 0$ だから、混合状態が生じることで化学ポテンシャルは低下し、系全体の安定化に寄与する。

理想混合気体に対する(63-2)は、§13-2 で宿題とした $\mu_j = \mu^0_j(T,P) + RT \ln a_j$ を用いる理由の殆どを説明している。「理想溶液 (ideal solution)」は、理想気体混合物の化学ポテンシャルと同様な組成依存性を示す均質混合物である。もし、活量係数 $\gamma_i$ を用いて実験データを説明出来るようにモル分率を補正して、無次元量の活量 $a_i = \gamma_i \cdot x_i$ を用いれば、現実溶液の成分 i の化学ポテンシャルは、

$$\mu_i(\text{real}) = \mu^0_i(T,P) + RT \ln a_i = \mu^0_i(T,P) + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (64-1)$$

と表現できる。活量もモル分率も無次元量だから、活量係数 $\gamma_i$ も無次元量である。理想溶液では  $\mu_i(\text{ideal}) = \mu^0_i(T,P) + RT \ln x_i$  であるから、

$$\mu_i(\text{real}) = \mu_i(\text{ideal}) + RT \ln \gamma_i \quad (64-2)$$

であり、現実溶液が**非理想溶液**であっても、理想溶液の特性とそれからの「ずれ」 $RT \ln \gamma_i$  によって(64-2)の記述が可能である。(64-1)の形式の化学ポテンシャルは非電解質や固溶体で広く使用される。

### 13-7) ガス化学種の対する化学ポテンシャル

上述の理想溶液や非理想溶液では，標準化学ポテンシャル  $\mu_i^0(T,P)$  は，条件  $(T,P)$  での純物質  $i$  のモル当たりの  $G$  として指定している．通常化学反応の議論では，条件  $(T,P)$  が与えられていると考えるので， $\mu_i^0(T,P)$  と指定し，これを使用の方が実用上便利である．しかし，ガス化学種のかかわる反応では，分圧値を変数に用いると便利である．その為，ガス化学種に対する標準化学ポテンシャルを，純粋ガスが温度  $T$ ，圧力  $P = 1$  気圧 (atm) にある状態での 1 モル当たりの  $G$  として指定する． $\mu_i^0(T, P = 1 \text{ atm}) \rightarrow \mu_i^{0*}(T)$  と記し，溶液の標準化学ポテンシャルと区別する．圧力  $P$  を 1 気圧 (atm) に固定していることは，アステリスク (\*) で表現する．純粋ガスを表す上付きの 0 も省略されることもあるが，ここでは省略しないことにする．

さらに，理想気体からのズレを表現する為に，フガシチー (fugacity, 逃避能) やフガシチー係数 (fugacity coefficient, 逃避能係数) が導入される．非理想溶液で活量と活量係数を使うのと同じである．

理想気体混合物における成分  $i$  の化学ポテンシャルの表現に戻って考える．

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j(j \neq i)} = \bar{G}_i^0(T,P) + RT \ln x_i = \mu_i^0(T,P) + RT \ln x_i \quad (63-2)$$

この結果で， $P_i = x_i \cdot P \rightarrow x_i = P_i / P$ ，としてモル分率を分圧と全圧の比に戻すと，

$$\mu_i = \mu_i^0(T,P) + RT \ln \left( \frac{P_i}{P} \right) \quad (65-1)$$

である． $\mu_i^0(T,P)$  は純粋ガス  $i$  の  $(T,P)$  での 1 モル当たりの  $G$  であるが，この  $G$  が圧力のみを  $P \rightarrow P^*$  に変更するとどうなるかを考える．純粋ガスの記号 0 はしばらくの間省く．§ 13-3-4 で議論したように，一般に，

$$d\mu(T,P) = \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)dT + \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)dP = -\bar{S}dT + \bar{V}dP$$

である．この場合は  $P \rightarrow P^*$  のみの変更であるから，

$$d\mu(T,P) = \bar{V}dP \quad (65-2)$$

である．この両辺を  $P \rightarrow P^*$  で積分すると，

$$\mu(T,P^*) - \mu(T,P) = \int_P^{P^*} \bar{V}dP = \int_P^{P^*} \frac{RT}{P} dP = RT \ln\left(\frac{P^*}{P}\right)$$

であるから，書き直すと，

$$\mu(T,P) = \mu(T,P^*) + RT \ln\left(\frac{P}{P^*}\right) \quad (65-3)$$

となる．成分  $i$  の純粋ガスであるから，この記号を復活させ，(65-3)を

$$\mu_i^0(T,P) = \mu_i^0(T,P^*) + RT \ln\left(\frac{P}{P^*}\right) \quad (65-4)$$

と表現する．これを(65-1)に代入し， $\mu_i^0(T,P^*)$  で標準化学ポテンシャルを定義できるように変更すると，

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^0(T,P^*) + RT \ln\left(\frac{P}{P^*}\right) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P}\right) \\ &= \mu_i^0(T,P^*) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^*}\right) \end{aligned} \quad (65-5)$$

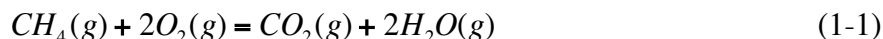
となる．全圧  $P$  は消えて，分圧  $P_i$  が残る．(65-1)で  $P \rightarrow P^*$  としたことと同じである．(65-1)の  $P$  は任意であるから，ここで  $P \rightarrow P^*$  としても良い訳である．

そこで，標準圧力として  $P^*=1$  気圧(atm)を採用すると， $P_i/P^*$  では，圧力の単位は分子／分母でキャンセルされ，無次元の数値の比だけとなる． $P^*=1$  気圧(atm)としてあるから，数値としては  $P_i/P^* = P_i$  で良い．温度  $T$ ， $P^*=1$  気圧(atm)で定義した標準化学ポテンシャルを， $\mu_i^0(T,P^*) = \mu_i^{0*}(T)$  と記すことにすると，結局，理想混合気体の成分  $i$  の化学ポテンシャル(65-5)は，



$$\mu_i = \mu_i^{0*}(T) + RT \ln(P_i) \quad (65-6)$$

と表現できる． $P_i = P_i/P^*$  は気圧で表現した分圧の数値で，無次元の値である．理想混合気体のガス化学種として，(65-6)の化学ポテンシャルを採用するなら，分圧値がそのまま使える．例えば，§13-1 で述べたメタンの燃焼反応，



に対して，理想混合気体のガス化学種との仮定が当てはまれば，

$$K_P = \frac{P_{CO_2} \cdot (P_{H_2O})^2}{P_{CH_4} \cdot (P_{O_2})^2}$$

と直ちに平衡定数を書ける．気圧での分圧値で表現した平衡定数という意味で  $K_P$  のように添字 P を付ける．これと対になる  $\Delta G_r^0 = -RT \ln K_P$  は，

$$\Delta G_r^0 = \mu_{CO_2}^{0*}(T) + 2\mu_{H_2O}^{0*}(T) - \mu_{CH_4}^{0*}(T) - 2\mu_{O_2}^{0*}(T)$$

である．理想混合ガスとしてガス化学種の反応を取り扱うことができれば，平衡定数 K はガス化学種の分圧値で与えられる．平衡定数 K には分圧値の冪乗が現れるが，分圧値は無次元の数値であるから，冪乗の次元に心配することはない．一方， $\mu_i^{0*}(T)$  から  $\Delta G_r^0$  が評価される． $\mu_{CO_2}^{0*}(T)$  等の値は，熱化学データとしてデータ集に掲げられている  $\Delta G_{f, CO_2(g)}^0(T, P = 1 \text{ atm})$  などの値をそのまま用いれば良い．

理想混合ガスとしての取り扱いが出来ない場合は，非理想混合ガスとして扱う．その場合は，フガシチー ( $f_i$ : fugacity, 逃避能) やフガシチー係数 ( $\gamma_i$ : fugacity coefficient, 逃避能係数) を導入し， $\mu_i = \mu_i^{0*}(T) + RT \ln(P_i)$  を

$$\mu_i = \mu_i^{0*}(T) + RT \ln(f_i) = \mu_i^{0*}(T) + RT \ln(\gamma_i \cdot P_i) \quad (65-7)$$

で置き換える．フガシチー ( $f_i$ ) やフガシチー係数 ( $\gamma_i$ ) は，化学種 i の部分モ

ル体積の実験データがあれば定めることが出来るが、詳しい議論はここでは省略する。

### 13-8) 理想希薄溶液基準を用いる化学ポテンシャル

電解質溶液などの溶質に対する化学ポテンシャルには、理想希薄溶液基準が用いられ、溶液のモル分率やガス化学種の分圧とは異なる「重量モル濃度  $m_i$  (溶媒 1 kg 当たりに含まれる溶質  $i$  のモル数)」が組成変数として使われる。標準化学ポテンシャルの定義も異なるので注意が必要である。

溶媒の分子量を  $M_s$  とすると、成分  $i$  のモル分率は、

$$x_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i + 1000/M_s} \quad (66-1)$$

である。溶質が低濃度で  $\sum_i m_i \ll 1000/M_s$  であれば、

$$x_i \approx m_i \cdot (M_s/1000) = m_i/(1000/M_s) \quad (66-2)$$

と、重量モル濃度  $m_i$  はモル分率に比例する。これを §13-6-6 での結論

$$\mu_i(\text{real}) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln a_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (64-1)$$

に使う。モル分率に(66-2)を代入する際には注意が必要である。 $m_i$  を無次元量として分離した形で使うので、以下のように  $m_0 = 1 \text{ mol/kg}$  を介在させておく。無次元の数値としては、 $m_i/m_0 = m_i$  である。

$$x_i \approx m_i \cdot (M_s/1000) = (m_i/m_0) \cdot (m_0 \cdot M_s/1000) \quad (66-3)$$

(66-3)を機械的に(64-1)に代入して、

$$\begin{aligned} \mu_i(\text{real}) &= [\mu_i^0(T, P) + RT \ln(\gamma_i)] + RT \ln(x_i) \\ &= [\mu_i^0(T, P) + RT \ln(\gamma_i) + RT \ln(m_0 M_s/1000)] + RT \ln(m_i/m_0) \end{aligned} \quad (66-4)$$

である．溶質が低濃度で  $\sum_i m_i \ll 1000/M_S$  であることは，溶質-溶媒間の相互作用だけが重要で，溶質-溶質間の相互作用は無視出来ることを意味するから， $\gamma_i \rightarrow \gamma_{i,0}$  と活量係数は定数となるとして良い．だから，(66-4)を使った結果は，理想希薄溶液(ideal dilute solution)として左辺側も書き換えておく必要がある．

$$\begin{aligned}\mu_i(\text{ideal dilute sol.}) &= [\mu_i^0(T,P) + RT\ln(\gamma_{i,0}) + RT\ln(m_0 M_S / 1000)] + RT\ln(m_i / m_0) \\ &= \text{constant} + RT\ln(m_i / m_0) = \mu_i^\oplus + RT\ln(m_i / m_0)\end{aligned}\quad (66-5)$$

$m_i / m_0 = 1$  ( $m_i = 1 \text{ mol/kg}$ ) の時， $\mu_i(\text{ideal dil. sol.}) = \mu_i^\oplus$  であり，理想希薄溶液基準を採用した場合の標準化学ポテンシャルの定義である．(66-5)を図示すると，

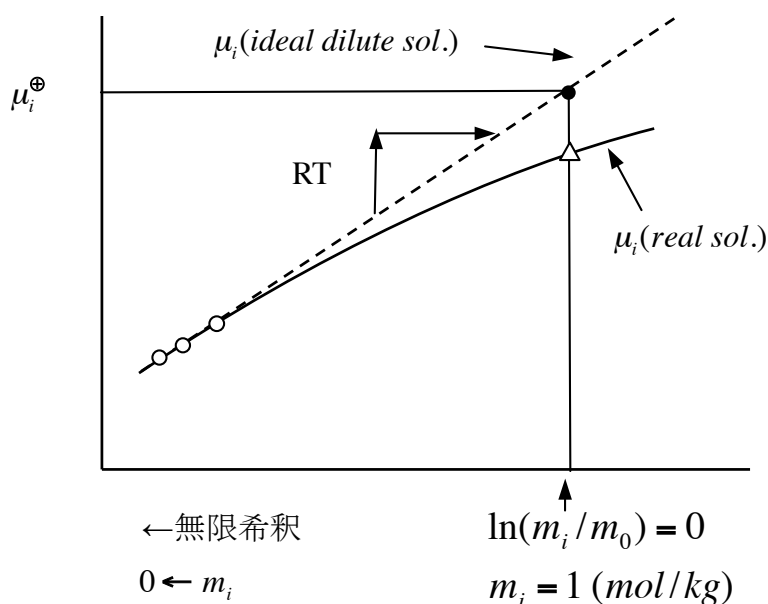


図 13-8. 理想希薄溶液基準を採用した場合の標準化学ポテンシャル．無限希釈状態で現実の化学ポテンシャルと理想希薄溶液の化学ポテンシャルは一致する．実験で決まる希薄溶液状態（白丸の点）を起点にして勾配  $RT$  で  $\ln(m_i/m_0)$  を右に伸ばした直線（点線）が， $\mu_i(\text{ideal dilute sol.})$  を与える． $\ln(m_i/m_0) = 0$ ， $m_i = 1 \text{ (mol/kg)}$  の化学ポテンシャルの値（黒丸の点）が，標準化学ポテンシャルの値  $\mu_i^\oplus$  を与える． $\mu_i^\oplus$  は  $m_i = 1 \text{ (mol/kg)}$  での  $\mu_i(\text{real sol.})$  の現実の値（三角）と異なっても構わない．

図 13-8 のようになる．実験的に決まる標準化学ポテンシャルの値  $\mu_i^\oplus$  は，仮想的な値であり， $\mu_i(\text{real sol.})$  の現実の値と一致しなくても良い． $\mu_i(\text{ideal dil. sol.})$  は希薄な溶質濃度範囲のみで  $\mu_i(\text{real sol.})$  を再現するが，濃度が高い値になるとその限りではないのは当然である．

そこで，(66-5)の理想希薄溶液で定義した標準化学ポテンシャルの値  $\mu_i^\oplus$  を使って，

$$\mu_i = \mu_i^\oplus + RT \ln(\gamma_i \cdot m_i / m_0) = \mu_i^\oplus + RT \ln(\gamma_i \cdot m_i) = \mu_i^\oplus + RT \ln(a_i) \quad (66-6)$$

として表現して，広い溶質濃度範囲で  $\mu_i(\text{real sol.})$  を再現するように，改めて活量係数  $\gamma_i$  を導入する．もちろん無限希釈では  $\gamma_i \rightarrow 1$  である．図 13-8 での  $\mu_i(\text{ideal dil. sol.})$  の点線と  $\mu_i(\text{real sol.})$  実線の差を，(66-6)の  $RT \ln \gamma_i$  で説明する．

$\mu_i^\oplus$  の  $\oplus$  の印は，本来は  $\ominus$  とすべきで，これはプリモソル記号と呼ばれる．フォントの都合で  $\oplus$  を用いている．プリモソル記号は，図 13-8 で説明した理想希薄溶液の化学ポテンシャルを直線的に  $m = 1$  モル/kg まで外そうして定義した標準化学ポテンシャルを示す為に使われる．純物質で定義する標準化学ポテンシャルとは内容が違うことを明示する．(64-1)で述べた化学ポテンシャルの表現形式自体は，(66-6)と同じである．しかし，標準化学ポテンシャルは  $\mu_i^0$  と  $\mu_i^\oplus$  では異なり，活量も  $\gamma_i \cdot x_i$  と  $\gamma_i \cdot m_i$  のように濃度変数が異なる．活量係数も意味が違うので，ここでは後者にダッシュをつけた．

電解質溶液中での  $\text{Na}^+_{(aq)}$ ,  $\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$ ,  $\text{Mg}^{2+}_{(aq)}$ ,  $\text{Cl}^-_{(aq)}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$  などの溶質イオンの  $\mu_i^\oplus$  は，このような理想希薄溶液基準で  $m_i = 1$  (mol/kg) で定義される部分モル量としての熱力学量に対応している．§ 13-3-1 では，部分モル量 (partial molar quantity) とモル量 (molar quantity) の違いについて述べた．電解質水溶液

自体は、(溶質+溶媒としての水) からの多成分系であるから、

$$\mu_i^{\oplus} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{m_i=1, T, P, j(\neq i)} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{m_i=1, T, P, j(\neq i)} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{m_i=1, T, P, j(\neq i)} \quad (66-7)$$

である。この部分モル量は、無限希釈状態から理想希薄溶液則により  $m_i = 1$  (mol/kg) まで外そうした仮想的な値である。(66-7)のように正直に表現するは大変不便であるので、「理想希薄溶液基準で定義した標準化学ポテンシャルおよび標準生成部分モル Gibbs 自由エネルギー変化」と断った上で、 $\Delta G_f^0$  の中で

$$\mu_i^{\oplus} \rightarrow \Delta \bar{G}_{f,i}^0 = \Delta \bar{H}_{f,i}^0 - T \Delta \bar{S}_{f,i}^0 \quad (66-8)$$

と置き換える。熱力学データ集では  $\Delta G_f^0, \Delta H_f^0, \Delta S_f^0$  が掲げられているが、溶質化学種の部分モル量としての  $\Delta \bar{G}_f^0, \Delta \bar{H}_f^0, \Delta \bar{S}_f^0$  も、純物質に対する  $\Delta \bar{G}_f^0, \Delta \bar{H}_f^0, \Delta \bar{S}_f^0$  も同一のテーブルに記載されている。上付きバーが省略されて単に  $\Delta G_f^0, \Delta H_f^0, \Delta S_f^0$  とされることも多い。両者の化学ポテンシャルの形式は同じであるから、両者の違いを理解した上で、同じように扱えば良い。

しかしながら、電解質溶液での  $\text{Na}^+_{(aq)}, \text{Ca}^{2+}_{(aq)}, \text{Mg}^{2+}_{(aq)}, \text{Cl}^-_{(aq)}, \text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$  などの個別の溶質イオンの  $\mu_i^{\oplus}$  などの部分モル量を実験的に定義する際には、次に述べる重要な困難が付随しており、それへ対応策として Nernst の水素イオン規約が導入される。これも水溶液の個別イオンを考える際の重要なポイントである。

### 13-9) 水溶液中の個別イオンの熱力学量と Nernst の水素イオン規約

特定の濃度を持つ NaCl や  $\text{AlCl}_3$  などの電解質水溶液全体に対しては、実験量に基づき熱力学量を定めることはできる。しかし、正負の個別イオンに対して、

部分モル量の熱力学量を実験値から直接定めることは出来ない．電気的中性の条件があり，単独イオンを増減させる際には，必ず反対符号のイオンの増減が伴う．従って，他のイオン量を固定して，特定のイオン量を増減させると言う偏微分の考え方を直接に使えない．故に，個別イオンの化学ポテンシャル（部分モル量）を決めることは出来ないことになる．しかし，これへの対策として，次の Nernst の提案，「標準水素電極の個別電極電位を 0 と約束する」を採用すると，個別イオンの部分モル量の相対値を実験値から定めることができる．これは，水素イオン規約と呼ばれ，個別イオンの熱力学量を取り扱う際の規約（人為的約束）になっている．Nernst は，標準水素電極(Standard Hydrogen Electrode)の 個別電極電位を 0 と定義することを提案したが，標準水素電極 (SHE) の電極電位を 0 とすることは，次のような熱力学的規約となる．

「どのような温度においても，1 気圧の  $H_2(g)$  からつくられる  $H^+$  イオンの濃度が，無限希釈から外挿して単位重量モル濃度（1 モルの  $H^+$  イオン / 1kg の水）である時，その標準生成部分モル Gibbs 自由エネルギーは 0 であると約束する」である．即ち，



この反応の  $\Delta G = 0$  と約束する．「元素単体の水素ガスから水和水素イオンを作る反応」の標準生成自由エネルギーであるから，formation from element の意味で  $f$  の添字が付く．どのような温度でもとの条件があり，

$$\frac{\partial}{\partial T}(\Delta G/T) = -\Delta H/T^2, \quad \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\Delta S \quad (67-2)$$

であるから，

$$\Delta \bar{H}_f^0(H^+, aq) = 0, \quad \Delta \bar{S}_f^0(H^+, aq) = 0 \quad (67-3)$$

も同時に約束していることになる．これは水素イオン規約(hydrogen ion convention)と呼ばれ，溶存イオンの熱力学量を取り扱う際の約束である．

水素の元素単体から水素イオンを作る反応が(1)であるから， $\Delta \bar{G}_f^0(H^+, aq) = 0$  は水和水素イオンの標準生成 Gibbs 自由エネルギーは 0 と約束している．「いかなる温度でも」との条件が付いているので，(67-3)の

$$\Delta \bar{H}_f^0(H^+, aq) = 0, \quad \Delta \bar{S}_f^0(H^+, aq) = 0$$

を約束する．水と  $H^+(aq)$  イオンの標準生成エンタルピー，標準生成エントロピーも 0 と約束することになる．水に溶存するイオンは純物質ではなく，その組成は可変であるので，正式には「部分モル量の」との修飾語をつけねばならない．「上付きバー」がこれを表す．しかし，「部分モル量の」は長い言葉になるので省略することもある．また  $H^+(aq)$  の標準状態は，「無限希釈から理想溶液溶質の性質を仮定して外挿した単位重量モル濃度」と指定されている．このことは既に § 13-8 で述べた．

$$\mu_i = \mu_i^\oplus + RT \ln(a_i) = \mu_i^\oplus + RT \ln(\gamma_i m_i) \quad (67-4)$$

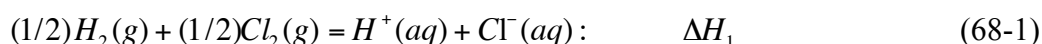
この標準状態は溶質濃度だけではなく，全圧  $P$ ，温度  $T$  も指定しなければならない．以下では， $P=1$  気圧， $T=298.15\text{K}$  を前提にするが，一般的には， $\mu_i^\oplus(P, T)$  として任意の圧力，温度を指定しても良い．

以上の水素イオン規約により，個別イオンの部分モル量相対値を実験値から定めることができる．これを次に確認しよう．

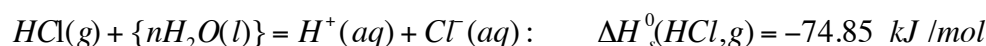
### 13-10) 個別の溶存イオンの標準生成部分モル量

#### 13-10-1. 溶存イオンの標準生成部分モルエンタルピー

$H^+(aq) + Cl^-(aq)$  を例にして考える．元素単体からその化学種をつくる反応の反応熱が標準生成エンタルピーの一般的定義である．この場合は，仮想的な無限希釈溶液での単位濃度溶液を考えるから，標準生成“部分モル”エンタルピーと呼ぶことになる．これを元素単体から作る反応は



であるが，これは次の2つの反応の和である：



この2つの反応熱は実験的に知ることができる．右側の値は 298.15K, 1 気圧での反応熱である．後者は無限希釈における溶解熱である．希釈する水の量を少しずつ増加させて溶解熱を決めて行く時，溶解熱が水の量に依存しなくなる時の値として「無限希釈における溶解熱」が決まる．水の量が増加するに従って， $H^+$ イオン又は  $Cl^-$ イオンの近傍には次第に水分子のみが見出されるようになるだろう． $H^+$ イオンと水分子だけの相互作用， $Cl^-$ イオンと水分子だけの相互作用だけが無限希釈の溶解状態を決める．左辺の  $nH_2O(l)$  は無限希釈の為の大量の水を表わす． $nH_2O(l)$  の代わりに単に (aq) と書いたりする．右辺の  $H^+(aq) + Cl^-(aq)$  における (aq) はイオンの無限希釈状態を指定している．故に  $nH_2O(l)$  や (aq) を省略しても状態変化は明確である．{ }はこの状況を意味する．

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= \Delta H_f^0(HCl,g) + \Delta H_s^0(HCl,g) \\ &= \Delta \bar{H}_f^0(H^+,aq) + \Delta \bar{H}_f^0(Cl^-,aq) - (1/2)\Delta H_f^0(H_2,g) - (1/2)\Delta H_f^0(Cl_2,g) \end{aligned}$$

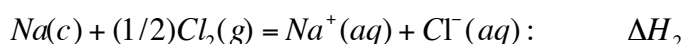


$$= \Delta \bar{H}_f^0(H^+,aq) + \Delta \bar{H}_f^0(Cl^-,aq) = -167.16 \text{ kJ/mol} \quad (68-2)$$

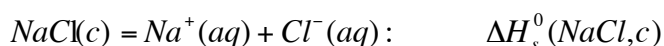
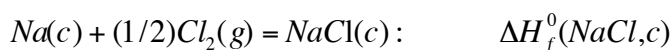
となる．元素単体の標準生成エンタルピーは定義から 0 であり，かつ，水素イオン規約から  $\Delta \bar{H}_f^0(H^+,aq) \equiv 0$  であるので，(68-2)は

$$\Delta \bar{H}_f^0(Cl^-,aq) = \Delta H_1 = -167.16 \text{ kJ/mol}$$

となる．これは  $\Delta \bar{H}_{f,298}^0(Cl^-,aq) = -167.16 \text{ kJ/mol}$  の意味である．水和塩化物イオンの標準生成エンタルピー相対値が決まる．そこで，次に



を考える．これは塩化物 NaCl に関する次の 2 つの反応の和である：



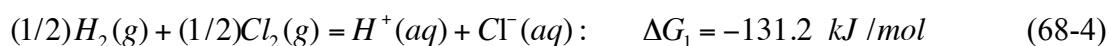
いずれの反応熱も測定できるから，

$$\Delta H_2 = \Delta H_f^0(NaCl,c) + \Delta H_s^0(NaCl,c) = \Delta \bar{H}_f^0(Na^+,aq) + \Delta \bar{H}_f^0(Cl^-,aq) \quad (68-3)$$

である．これから  $\Delta \bar{H}_f^0(Na^+,aq)$  が決まる．このようにしてイオン(i)の  $\Delta \bar{H}_f^0(i,aq)$  の相対値が次々に決められる．具体的な値は，後の表 13-1 に掲げてある．

### 13-10-2. 溶存イオンの標準生成部分モル Gibbs 自由エネルギー

$H^+(aq) + Cl^-(aq)$  をつくる反応，



の  $\Delta G$  (25℃, 1 気圧) は電池反応の起電力から実測することができ，-131.2 kJ/mol である．故に，

$$\begin{aligned} \Delta G_1 &= \Delta G_f^0(HCl,g) + \Delta G_s^0(HCl,g) \\ &= \Delta \bar{G}_f^0(H^+,aq) + \Delta \bar{G}_f^0(Cl^-,aq) - (1/2)\Delta G_f^0(H_2,g) - (1/2)\Delta G_f^0(Cl_2,g) \end{aligned}$$

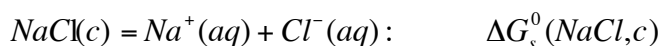
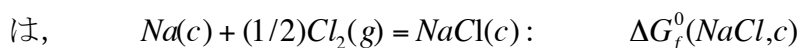
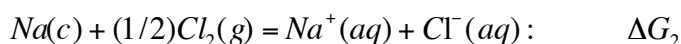
$$= \Delta \bar{G}_f^0(H^+,aq) + \Delta \bar{G}_f^0(Cl^-,aq) = -131.2 \text{ kJ/mol} \quad (68-5)$$

元素単体の標準生成 Gibbs 自由エネルギーは 0 であり，水素イオン規約から

$\Delta \bar{G}_f^0(H^+,aq) \equiv 0$  である．故に，

$$\Delta \bar{G}_f^0(Cl^-,aq) = -131.2 \text{ kJ/mol} \quad (68-6)$$

とその相対値が決まる．



の和であり，いずれも反応熱と熱容量などから決められる実験量ある．従って，

$$\Delta G_2 = \Delta G_f^0(NaCl,c) + \Delta G_s^0(NaCl,c) = \Delta \bar{G}_f^0(Na^+,aq) + \Delta \bar{G}_f^0(Cl^-,aq) \quad (68-7)$$

となり，これから  $\Delta \bar{G}_f^0(Na^+,aq)$  が決まる．このようにしてイオン(i)の  $\Delta \bar{G}_f^0(i,aq)$  の相対値が決められる．後の表 13-1 に具体的な値を示してある．

### 13-10-3. 溶存イオンの標準生成部分モルエントロピー $\Delta \bar{S}_f^0$ と標準部分モルエントロピー $\bar{S}^0$

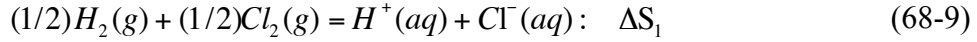
エントロピーには熱力学第 3 法則があるので，標準生成エントロピー  $\Delta \bar{S}_f^0$  を使っても，標準エントロピー  $S^0$  を使っても，反応の  $\Delta S$  を考える場合は同じである．しかし，標準エントロピー  $S^0$  から反応の  $\Delta S$  を直接考えた方が単純明解である．

まず，標準生成部分モルエントロピー  $\Delta \bar{S}_f^0$  から考える．溶存イオン(i)の

$\Delta \bar{H}_f^0(i,aq)$  と  $\Delta \bar{G}_f^0(i,aq)$  を既に定義したので，標準生成部分モルエントロピー  $\Delta \bar{S}_f^0(i,aq)$  は，  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  から，

$$\Delta \bar{S}_f^0(i,aq) = [\Delta \bar{H}_f^0(i,aq) - \Delta \bar{G}_f^0(i,aq)]/T \quad (68-8)$$

と自動的に決まる.



に対して考えれば, (68-2)と(68-4)から

$$\Delta H_1 = \Delta \bar{H}_f^0(H^+,aq) + \Delta \bar{H}_f^0(Cl^-,aq) = -167.16 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_1 = \Delta \bar{G}_f^0(H^+,aq) + \Delta \bar{G}_f^0(Cl^-,aq) = -131.2 \text{ kJ/mol}$$

であったから,

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= (\Delta H_1 - \Delta G_1)/T = \bar{S}_f^0(H^+,aq) + \Delta \bar{S}_f^0(Cl^-,aq) \\ &= -120.6 \text{ (J/mol/K)} \end{aligned} \quad (68-10)$$

である. 水素イオン規約から  $\Delta \bar{S}_f^0(H^+,aq) \equiv 0$  であるから,

$$\Delta \bar{S}_f^0(Cl^-,aq) = -120.6 \text{ (J/mol/K)} \quad (68-11)$$

となる.

このように,  $\Delta \bar{H}_f^0(i,aq)$  と  $\Delta \bar{G}_f^0(i,aq)$  が決まっていれば  $\Delta \bar{S}_f^0(i,aq)$  は自動的に決まってしまうので,  $\Delta \bar{S}_f^0(i,aq)$  をあえて掲げる理由は特にない. 結果として標準部分モルエントロピー  $\bar{S}^0$  の方がよく使われる.

標準 (部分モル) エントロピーを用いて(68-4)のエントロピー変化を書けば,

$$\Delta S_1 = \bar{S}_{298}^0(H^+,aq) + \bar{S}_{298}^0(Cl^-,aq) - (1/2)\bar{S}_{298}^0(H_2,g) - (1/2)\bar{S}_{298}^0(Cl_2,g) \quad (68-12)$$

である. 元素単体ガスのエントロピーは

$$\bar{S}_{298}^0(H_2,g) = 130.6 \text{ (J/mol/K)}, \quad \bar{S}_{298}^0(Cl_2,g) = 223.0 \text{ (J/mol/K)}$$

であるので,

$$\bar{S}_{298}^0(H^+,aq) + \bar{S}_{298}^0(Cl^-,aq) = 56.2 \text{ (J/mol/K)}$$

となる. 個別イオンの  $\bar{S}^0$  は決めることができないので,

$$\bar{S}_{298}^0(H^+,aq) \equiv 0, \quad \text{一般には, } \bar{S}^0(H^+,aq) \equiv 0 \quad (68-13)$$

を約束する(Lewis, Randall, Pitzer and Brewer, 1961) . これにより,

$$\bar{S}_{298}^0(Cl^-,aq) = 56.2 \text{ (J/mol/K)}$$

となる. この値が, “( $\bar{S}^0(H^+,aq) \equiv 0$ と約束した場合の) 個別イオンの標準部分モルエントロピー $\bar{S}^0$  (conventional partial molar entropy)” である.  $\bar{S}^0(H^+,aq) \equiv 0$  とすると,  $\bar{C}_p^0(H^+,aq) \equiv 0$  となることにも注意.

以上の規約により, 個別イオンに対する通常の熱力学データは,

- 1) 水素イオン規約[ $\Delta\bar{G}_f^0(H^+,aq) \equiv 0$ ,  $\Delta\bar{H}_f^0(H^+,aq) \equiv 0$ ,  $\Delta\bar{S}_f^0(H^+,aq) \equiv 0$ ]による $\Delta\bar{G}_{f,298}^0$ ,  $\Delta\bar{H}_{f,298}^0$ の値, と
- 2)  $\bar{S}^0(H^+,aq) \equiv 0$ と約束した場合の $\bar{S}_{298}^0$ の値

からなる. 次頁の表 13-1 の値は, Nordstorm and Munoz (1994) <sup>8 5)</sup> から引用したものである. この表の値は, 文中で記した $\Delta\bar{H}_{f,298}^0(Cl^-,aq)$ ,  $\Delta\bar{G}_{f,298}^0(Cl^-,aq)$ ,  $\bar{S}_{298}^0(Cl^-,aq)$ の数値と僅かに違うが, これはその程度の実験誤差が内在していることを意味する. このような規約 (約束) により, 水溶液中の個別イオンについても相対的な標準部分モル量を定めることができる. 溶存イオンが関与する化学反応の $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ を考える場合に便利となる.

#### 13-10-4. $\bar{S}^0(H^+,aq) \equiv 0$ の規約は水素イオン規約と矛盾しないか?

水素イオン規約は $\Delta\bar{S}_f^0(H^+,aq) \equiv \bar{S}^0(H^+,aq) - (1/2)\bar{S}^0(H_2,g) \equiv 0$ を含むので,  $\bar{S}^0(H^+,aq) = (1/2)\bar{S}^0(H_2,g) \neq 0$  を意味する.  $T = 25^\circ \text{ C}$  では $\bar{S}_{298}^0(H^+,aq) = (1/2)\bar{S}_{298}^0(H_2,g) = 65.3 \text{ (J/mol/K)} \neq 0$  である. これはイオンの $\bar{S}^0$ に対する $\bar{S}^0(H^+,aq) \equiv 0$ の規約と明らかに矛盾している. しかし, 反応の $\Delta S$ を水素イオン

規約系と  $\bar{S}^0(H^+,aq) \equiv 0$  の規約系で求めた結果は一致し矛盾はない。 反応の  $\Delta S$  では差だけが問題となるので、0 の基準が両規約系で不一致であっても問題は生じない。

表 13-1. 標準状態における水溶液中の個別イオン熱力学量 (Nordstrom and Munoz (1994) *Geochemical Thermodynamics, 2nd. ed.*, Blackwell Sci. Publ. <sup>8 5)</sup> による値)。

	$\Delta\bar{H}_{f,298}^0$	$\Delta\bar{G}_{f,298}^0$	$\bar{S}_{298}^0$		$\Delta\bar{H}_{f,298}^0$	$\Delta\bar{G}_{f,298}^0$	$\bar{S}_{298}^0$
イオン	kJ/mol	kJ/mol	J/mol/K	イオン	kJ/mol	kJ/mol	J/mol/K
$H^+(aq)$	$\equiv 0$	$\equiv 0$	$\equiv 0$	$OH^-(aq)$	-230.01	-157.2	-10.9
$Li^+(aq)$	-278.47	-292.92	12.24	$F^-(aq)$	-335.35	-281.5	-13.8
$Na^+(aq)$	-240.34	-262.0	58.45	$Cl^-(aq)$	-167.1	-131.2	56.6
$K^+(aq)$	-252.14	-282.5	101.2	$Br^-(aq)$	-121.41	-103.9	82.55
$Rb^+(aq)$	-251.12	-284.01	121.75	$I^-(aq)$	-56.78	-51.7	106.4
$Cs^+(aq)$	-258.0	-291.5	132.1	$HS^-(aq)$	-16.3	12.2	67.0
$Mg^{2+}(aq)$	-467.0	-455.4	-137	$SO_4^{2-}(aq)$	-909.3	-744.0	18.5
$Ca^{2+}(aq)$	-543.0	-552.8	-56.2	$HCO_3^-(aq)$	-689.93	-586.8	98.4
$Sr^{2+}(aq)$	-550.9	-563.86	-31.5	$CO_3^{2-}(aq)$	-675.23	-527.9	-50.0
$Ba^{2+}(aq)$	-532.5	-555.4	8.4	$Al(OH)_4^-(aq)$	-1478	-1307	127
$Al^{3+}(aq)$	-540.9	-488.8	-342				

$\bar{S}^0(H^+,aq) \equiv 0$  の規約のもとで決まる  $\bar{S}^0$  値は、常に  $\Delta S$  にする形で使う。その限りでは、二つの規約が併用されてもその矛盾は表面化しない。この点を良く理解しておくことが大切。

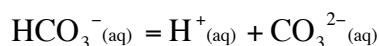
電解質溶液の理論と応用として議論すべき事項は、Debye-Hückel 理論をはじめまだ多数あるが、関連する著書<sup>13, 59, 85)</sup>を参照して頂くことにしよう。

### 13-10-5. 個別イオンの熱力学データなどを利用する例題

規約を前提にした個別イオンに対する熱力学データを用いて、水溶液中のイオンが関与する化学反応の平衡を議論できる。水溶液中のイオンは荷電粒子だから、電気化学ポテンシャルを使わねばならないと思ひ込む必要はない。通常の水溶液は電気的中性であり、同一水溶液では電位の違いを考える必要はない。水溶液中のイオンも中性の化学種と同じように化学ポテンシャルを考えるだけで良いように、熱力学規約が前提になっている。以下の例題で、個別イオンに対する熱力学データなどをどのように使うかを理解してほしい。

**例題 1.** 表 13-1 に与えたイオンの熱力学データ  $\Delta \bar{G}_{f,298}^0$  から、全圧  $P=1$  気圧、

$T=25^\circ \text{C}$  で、重炭酸イオンが水素イオンと炭酸イオンに解離する反応



の平衡定数を求めよ。この平衡定数は、重炭酸イオンの解離定数と呼ばれる。

**(解)** 反応式に対応する化学ポテンシャルの等式は、

$$\mu(\text{HCO}_3^-, \text{aq}) = \mu(\text{H}^+, \text{aq}) + \mu(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq})$$

である。各化学種の化学ポテンシャルは  $\mu_i = \mu_i^\oplus + RT \ln(a_i)$  であるから、これを上の式に代入し、標準化学ポテンシャルと活量を分離する。

$$\begin{aligned} \mu_i^\oplus(\text{HCO}_3^-, \text{aq}) - \mu_i^\oplus(\text{H}^+, \text{aq}) - \mu_i^\oplus(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq}) &= RT \ln \left[ \frac{a(\text{H}^+, \text{aq}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq})}{a(\text{HCO}_3^-, \text{aq})} \right] \\ -\{\mu_i^\oplus(\text{H}^+, \text{aq}) + \mu_i^\oplus(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq}) - \mu_i^\oplus(\text{HCO}_3^-, \text{aq})\} &= RT \ln \left[ \frac{a(\text{H}^+, \text{aq}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq})}{a(\text{HCO}_3^-, \text{aq})} \right] \end{aligned}$$

これは、 $-\Delta G_r^0 = RT \ln K$  のことである。

$$\begin{aligned}\Delta G_r^0 &= \mu_i^{\oplus}(\text{H}^+, \text{aq}) + \mu_i^{\oplus}(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq}) - \mu_i^{\oplus}(\text{HCO}_3^-, \text{aq}) \\ &= \Delta \bar{G}_{f,298}^0(\text{H}^+, \text{aq}) + \Delta \bar{G}_{f,298}^0(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq}) - \Delta \bar{G}_{f,298}^0(\text{HCO}_3^-, \text{aq}) \\ &= 0 \qquad \qquad +(-527.9) \qquad \qquad - (-586.8) \qquad = +58.9 \text{ (kJ/mol)}\end{aligned}$$

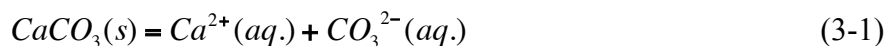
理想希薄溶液基準での標準化学ポテンシャルは単位濃度での標準生成部分モル Gibbs 自由エネルギー  $\Delta \bar{G}_{f,298}^0$  に対応させれば良い。標準状態の化学種 1 モルをつくることは  $+\Delta \bar{G}_{f,298}^0$  で、除くことは  $-\Delta \bar{G}_{f,298}^0$  であるから、標準化学ポテンシャルの代数和は「標準生成部分モル Gibbs 自由エネルギー  $\Delta \bar{G}_{f,298}^0$ 」の代数和になる。水溶液の溶質の標準化学ポテンシャルは単位濃度での「標準生成部分モル Gibbs 自由エネルギー」であるが、長い表現となるので、「標準生成部分モル Gibbs 自由エネルギー  $\Delta \bar{G}_{f,298}^0$ 」とか、部分モルとの形容詞も省略して、「標準生成 Gibbs 自由エネルギー  $\Delta \bar{G}_{f,298}^0$ 」と呼ぶ。純物質の標準化学ポテンシャルに対応する  $\Delta G_{f,298}^0$  と同じように使えば良い。

常用対数に直すと  $\log K = -\Delta G_r^0 / (2.303RT)$  である。

$$R=8.31451 \text{ (J/mol/K)}, T=298.15\text{K}, RT=2.47897(\text{kJ/mol})$$

$$\log K = -\Delta G_r^0 / (2.303RT) = -10.32, \quad K=10^{-10.32} \text{ である。}$$

**例題 2.** (3-1)の固体-水溶液反応の例とした炭酸カルシウムの溶解反応



について、25℃、1 気圧での平衡定数を求めよ。ただし、 $\Delta \bar{G}_{f,298}^0(\text{Ca}^{2+},aq)$ 、 $\Delta \bar{G}_{f,298}^0(\text{CO}_3^{2-},aq)$  は表 13-1 の値を用い、左辺の  $\text{CaCO}_3$  (カルサイト) の値は  $\Delta \bar{G}_{f,298}^0(\text{CaCO}_3, \text{calcite}) = -1128.82 \pm 1.4(\text{kJ/mol})$  とする。

(解) 平衡定数と反応の  $\Delta G$  の関係は,  $\log K = -\Delta G_r^0 / (2.303RT)$ . 平衡定数は

$$K = \frac{a(\text{Ca}^{2+}, \text{aq}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq})}{a(\text{CaCO}_3, \text{s})} = a(\text{Ca}^{2+}, \text{aq}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq})$$

カルサイトは純物質であるから,  $a(\text{CaCO}_3, \text{s}) = 1$  で平衡定数からは消える. 反応の  $\Delta G$  は,

$$\begin{aligned} \Delta G_r^0 &= \mu^\oplus(\text{Ca}^{2+}, \text{aq}) + \mu^\oplus(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq}) - \mu^0(\text{CaCO}_3, \text{calcite}) \\ &= \Delta \bar{G}_{f,298}^0(\text{Ca}^{2+}, \text{aq}) + \Delta \bar{G}_{f,298}^0(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq}) - \Delta \bar{G}_{f,298}^0(\text{CaCO}_3, \text{calcite}) \\ &= -552.8 - 527.9 + 1128.82 = 48.12 (\text{kJ/mol}) \end{aligned}$$

$R = 8.31451 \text{ (J/mol/K)}$ ,  $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $RT = 2.47897 (\text{kJ/mol})$  より,

$$\log K = -\Delta G_r^0 / (2.303RT) = -8.43, \quad K = 10^{-8.43}.$$

カルサイトの溶解反応の  $K$  は, 陽イオンと陰イオンの活量の積である. 難溶性塩の  $K$  はこのように大変小さい値を示す.

**例題 3.** 白雲母が酸性溶液と反応してカオリナイトを生じる反応は,



である. 全圧 = 1 気圧,  $T = 25^\circ \text{ C}$  でこの反応の平衡が成立している時, その酸性溶液の pH と K イオン濃度にはどのような関係が成立しているか? ただし, 酸性溶液は十分希薄な水溶液であるとする. また, 白雲母, カオリナイト, 水の  $\Delta \bar{G}_{f,298}^0$  は以下の値を使い, K イオンの  $\Delta \bar{G}_{f,298}^0$  は表の値,  $-282.5 \text{ (kJ/mol)}$  を用いる.



	白雲母	カオリナイト	水
$\Delta G_{f,298}^0$ (kJ/mol)	-5600.671	-3799.364	-237.141

(解)  $-\Delta G_r^0 = RT \ln K$  を直ちに求める.

$$\begin{aligned}\Delta G_r^0 &= 3\Delta G_{f,298}^0(kaol.) + 2\Delta G_{f,298}^0(K^+,aq) \\ &\quad - \{2\Delta G_{f,298}^0(musc.) + 2\Delta G_{f,298}^0(H^+,aq) + 3\Delta G_{f,298}^0(H_2O,l)\} \\ &= -11963.092 + 11912.765 = -50.327 \text{ (kJ/mol)}\end{aligned}$$

水素イオン規約から  $\Delta G_{f,298}^0(H^+,aq) = 0$  であることを使っている. 平衡定数  $K$  は

$$K = \frac{a^3(kaol.) \cdot a^2(K^+)}{a^2(musc.) \cdot a^2(H^+) \cdot a^3(H_2O,l)} = \frac{a^2(K^+)}{a^2(H^+)} = [a(K^+)/a(H^+)]^2$$

第二の等号では, 白雲母, カオリナイト, 水は純物質として活量 = 1 と出来ることを使っている. 故に,

$$\log K = -\Delta G_r^0 / (2.303RT) = +8.81527$$

$$\log[a(K^+)/a(H^+)] = +4.40764$$

pH の定義は  $pH \equiv -\log[a(H^+)]$  であるから,

$$pH = 4.40764 - \log[a(K^+)] = 4.40764 - \log[m_{(K^+)}]$$

第二の等号では, 希薄溶液の仮定から,  $\log[a(K^+)] = \log[\gamma_{(K^+)} \cdot m_{(K^+)}] = \log[m_{(K^+)}]$  と

している.  $K$  イオン濃度は pH の関数であるように書けば,

$$\log[m_{(K^+)}] = 4.40764 - pH \quad \text{である. } pH \text{ が低い程, } K \text{ イオン濃度は高い.}$$

**例題 4.** ガス化学種の化学ポテンシャルの表現方法について述べよ. また,

大気中の炭酸ガスの体積濃度は 350ppm であるが, これを分圧値

$P(\text{CO}_2, \text{g})$ に直すといくらになるか．さらに，この分圧値を用いて  $25^\circ\text{C}$ ，  
1 気圧の大気における炭酸ガスの化学ポテンシャルを表現せよ．

(解) まずは，ガス化学種の化学ポテンシャルの復習．ガス化学種の化学ポテンシャルは理想気体の化学ポテンシャルの形式を用いて，

$$\begin{aligned}\mu_i(\text{g}) &= \mu_i^{0*}(T, P = 1 \text{ atm}) + RT \ln f_i \\ f_i &= \gamma_i \cdot P_i\end{aligned}$$

と表現する．標準化学ポテンシャルは全圧が 1atm であるその純粋ガス(i) 1 モルの  $G$  である．フガシチーはフガシチー係数と分圧値の積であるが， $P_i \rightarrow 0$  のとき理想気体となるので， $\gamma_i \rightarrow 1$  である．大気の全圧は 1 気圧であるから，どの大気成分ガスについても， $P_i \rightarrow 0$  の条件が成立し， $f_i = P_i$  として良い． $P_i \rightarrow 0$  の条件が適合しない場合は，その現実ガスが理想気体から何れだけ隔たっているかを実験的に調べ，その実験値のずれからフガシチー係数を決める．

大気中の炭酸ガスの体積濃度は 350ppm であるから，理想気体として扱い，その分圧値は  $P(\text{CO}_2, \text{g}) = 350 \times 10^{-6} (\text{atm/atm}) = 3.5 \times 10^{-4}$  である． $25^\circ\text{C}$ ，1 気圧の大気における炭酸ガスの化学ポテンシャルは， $\mu^{0*}_{\text{CO}_2}$  を  $25^\circ\text{C}$ ，1 気圧の炭酸ガスのモル当りの  $G$  として，

$$\mu_{\text{CO}_2}(\text{g}) = \mu^{0*}_{\text{CO}_2} + RT \ln P_{\text{CO}_2}, \quad P_{\text{CO}_2} = 3.5 \times 10^{-4}$$

である．

分圧には必ず単位があるが，分圧値はただの数値である．対数の引数となる時は必ず単位が相殺されていることに注意．相殺される単位は，「標準化学ポテンシャルは全圧が 1atm であるその純粋ガス」との定義の中にある．だから分圧

の単位は「気圧 (atm)」である.

例題 5. § 13-1 で反応(2-1)とした炭酸カルシウムの分解反応



の平衡定数 (温度  $T$ , 全圧 1 気圧) と  $\Delta G$  の関係から,

$$P_{\text{CO}_2} = \exp(-\Delta G_r^0 / RT) \text{ (atm)} \quad (1)$$

となることを示せ.

この分解反応で生じる  $\text{CO}_2(g)$  の分圧 (単位は気圧) の測定結果は, 1100K から 1500K の温度範囲で, 次の式で表現されている.

$$\log_{10}(P_{\text{CO}_2}) = -\frac{11355}{T} - 5.388 \cdot \log_{10} T + 26.238 \quad (2)$$

$P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$  となる温度を炭酸カルシウムの分解温度とすると, この (2)式から分解温度は何度となるか.

(解) 各成分の化学ポテンシャルは,

$$\mu(\text{CaCO}_3, \text{calcite}) = \mu^0(\text{CaCO}_3, \text{calcite}) + RT \ln a(\text{CaCO}_3, \text{calcite})$$

$$= \mu^0(\text{CaCO}_3, \text{calcite})$$

$$\mu(\text{CaO}, s) = \mu^0(\text{CaO}, s) + RT \ln a(\text{CaO}, s)$$

$$= \mu^0(\text{CaO}, s)$$

$$\mu(\text{CO}_2, g) = \mu^{0*}(\text{CO}_2, g) + RT \ln(\gamma_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{CO}_2})$$

$$= \mu^{0*}(\text{CO}_2, g) + RT \ln(P_{\text{CO}_2})$$

と表現出来る.  $\text{CaCO}_3(s)$ ,  $\text{CaO}(s)$  は純物質だから活量は 1 である.  $\text{CO}_2(g)$  は大気

圧下の議論だから、 $\gamma_{CO_2} = 1$ ,  $f_{CO_2} = P_{CO_2}$  とできる。  $RT \ln K = -\Delta G_r^0$  の関係に直せば、

$$K = P_{CO_2}, \quad \Delta G_r^0 = \mu^0(CaO, s) + \mu^{0*}(CO_2, g) - \mu^0(CaCO_3, calcite)$$

である。  $CO_2(g)$  の標準化学ポテンシャル  $\mu^{0*}(CO_2, g)$  は、任意の温度  $T$ 、圧力は 1 気圧の純粋ガス 1 モルの Gibbs 自由エネルギーであるから、  $K = P_{CO_2}$  の無次元量は直ちに圧力値に出来る。

$$P_{CO_2} = \exp(-\Delta G_r^0 / RT) \text{ (atm)}$$

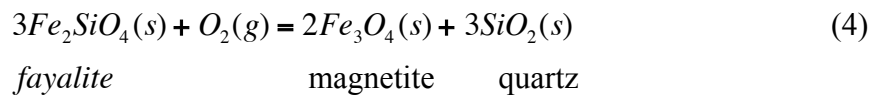
である。  $\Delta G_r^0 = \Delta G_f^0(CaO, s) + \Delta G_f^0(CO_2, g) - \Delta G_f^0(CaCO_3, calcite)$  でも良い。

分解温度は、  $\log_{10}(P_{CO_2}) = \log_{10}(1) = 0$  から

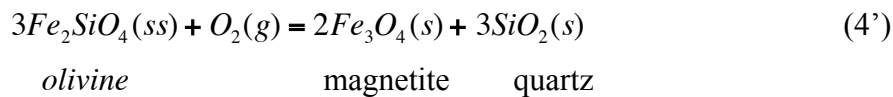
$$0 = -\frac{11355}{T} - 5.388 \cdot \log_{10} T + 26.238$$

を満足する  $T$  を数値的に求める。  $T=1170K$  ( $897^\circ C$ ) のとき、右辺の絶対値  $< 0.005$  であるから、この温度  $900^\circ C$  を分解温度とできる。

**例題 6.** § 13-1 で酸素分圧を固定する反応として紹介した反応(4)



と、地球深部での酸素分圧値を支配する反応とした(4')



の二つの反応について、酸素分圧を定める熱力学の表現式を示せ。

(解) (4)についてまず考えると、各固相は純物質であるから、

$$\mu(Fe_3O_4, s) = \mu^0(Fe_3O_4, s) + RT \ln a(Fe_3O_4, s) = \mu^0(Fe_3O_4, s)$$

$$\mu(SiO_2, s) = \mu^0(SiO_2, s) + RT \ln a(SiO_2, s) = \mu^0(SiO_2, s)$$

$$\mu(Fe_2SiO_4,s) = \mu^0(Fe_2SiO_4,s) + RT \ln a(Fe_2SiO_4,s) = \mu^0(Fe_2SiO_4,s)$$

である。酸素ガスの方は、低い分圧となるので、理想気体を仮定して、

$$\mu(O_2,g) = \mu^{0*}(O_2,g) + RT \ln(\gamma_{O_2} \cdot f_{O_2}) = \mu^{0*}(O_2,g) + RT \ln(P_{O_2})$$

とできる。  $RT \ln K = -\Delta G_r^0$  の関係は、  $K = 1/P_{O_2}$  である。

$$\Delta G_r^0 = 2 \cdot \mu^0(Fe_3O_4,s) + 3 \cdot \mu^0(SiO_2,s) - 3 \cdot \mu^0(Fe_2SiO_4,s) - \mu^{0*}(O_2,g)$$

である。酸素分子ガスは酸素の単体物質と指定されている。指定された元素単体からそれ自身をつくる生成反応の  $\Delta G$  は 0 であり、  $\Delta G_f^0(O_2,g) = 0$  である。故に  $\Delta G_f^0$  で表現すると、

$$\Delta G_r^0 = 2 \cdot \Delta G_f^0(Fe_3O_4,s) + 3 \cdot \Delta G_f^0(SiO_2,s) - 3 \cdot \Delta G_f^0(Fe_2SiO_4,s)$$

であり、  $RT \ln K = -\Delta G_r^0$  は、  $\ln P_{O_2} = \Delta G_r^0 / RT$  である。ただし、通常の熱力学データ  $\Delta G_f^0 = \Delta G_f^0(T, P = 1 \text{ atm})$  をそのまま使う限り、得られる酸素分圧の値はこの条件における値である。

一方、(4')の反応では、地球深部では、  $Fe_2SiO_4$  は単独相ではなく、カンラン石固溶体  $(Mg,Fe)_2SiO_4$  の一成分として存在すると考える。

$$\mu(Fe_2SiO_4,ss) = \mu^0(Fe_2SiO_4,s) + RT \ln a(Fe_2SiO_4,ss)$$

固溶体の活量はそのまま残さねばならない。他は、(4)に場合と同じである。

$$K = \frac{1}{P_{O_2} \cdot a(Fe_2SiO_4,ss)}$$

$RT \ln K = -\Delta G_r^0$  は、  $-RT \ln[P_{O_2} \cdot a(Fe_2SiO_4,ss)] = -\Delta G_r^0$  となるから、

$$\ln P_{O_2} = \Delta G_r^0 / RT - \ln a(Fe_2SiO_4,ss)$$

である。既に注意したように、通常の熱力学データ  $\Delta G_f^0 = \Delta G_f^0(T, P = 1 \text{ atm})$  をそのまま使う限り、得られる酸素分圧の値はこの条件における値であるから、地球

深部条件 (T, P) には対応しない。(T, P) に対応させるには,

$$\Delta G_r^0 = 2 \cdot \Delta G_f^0(Fe_3O_4, s) + 3 \cdot \Delta G_f^0(SiO_2, s) - 3 \cdot \Delta G_f^0(Fe_2SiO_4, s)$$

の熱力学データは  $\Delta G_r^0(T, P = 1 \text{ atm}) = \sum \nu_i \cdot \Delta G_{f,i}^0(T, P = 1 \text{ atm})$  であるから,  $\Delta G_r^0$  を  $(T, P = 1 \text{ atm}) \rightarrow (T, P)$  まで圧力のみで積分し, これを加える必要がある.

$(\partial \Delta G / \partial P)_T = \Delta V$  だから,  $\Delta V(T, P = 1 \text{ atm}) \rightarrow \Delta V(T, P = P \text{ atm})$  の圧力積分となる. 各固相種の (T, 1 atm) でのモル当たりの反応体積の差

$$\Delta V_r^0 = 2 \cdot \bar{V}_m^0(Fe_3O_4, s) + 3 \cdot \bar{V}_m^0(SiO_2, s) - 3 \cdot \bar{V}_m^0(Fe_2SiO_4, s)$$

を標準状態の (T, 1 atm) から (T, P atm) まで積分する. 固相の圧力積分だから, 固相の熱膨張や圧縮率は無視出来る程小さいと仮定して, 通常は, 常温常圧の各固相のモル体積の差  $\Delta V_r^0$  を, 近似的に, 温度・圧力に依存しない定数として扱う.  $\Delta V_r^0 = \Delta V_s = \text{constant}$  として, これに (P-1) を掛けた値を圧力積分値とする. 添字 S は固相のみの圧力積分であることを意味する.

$$\int_{P=1}^P \Delta V_r^0 dP \approx \Delta V_s \int_{P=1}^P dP = \Delta V_s (P-1)$$

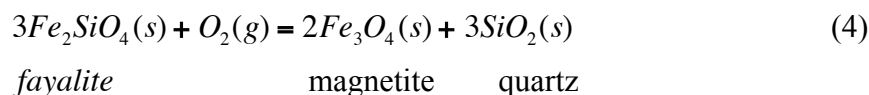
この近似は, 少なくとも, 1000 K, 10 kbar 程度までは良い近似である.

$\Delta G_r^0(T, P = 1 \text{ atm}) = \sum \nu_i \cdot \Delta G_{f,i}^0(T, P = 1 \text{ atm})$  の値に  $\Delta V_s (P-1)$  を加えた結果,

$$\Delta G_r^0(T, P) = \sum_i \Delta G_{f,i}^0(T, P = 1 \text{ atm}) + \Delta V_s (P-1)$$

が,  $\ln P_{O_2} = \Delta G_r^0 / RT - \ln a(Fe_2SiO_4, ss)$  で用いるべき値である.

#### 例題 7. 前問の反応(4)



の平衡定数と酸素分圧の関係から，1 気圧での 800，1000K における酸素分圧の値 ( $\log P_{O_2}$ ) を求めよ．ただし，以下の  $\Delta G_f^0$  (T, 1 気圧) のデータを使う．

	$Fe_2SiO_4$	$Fe_3O_4$	$SiO_2$
$\Delta G_f^0(800K)/(kJ/mol)$	-1215.07	-849.125	-765.287
$\Delta G_f^0(1000K)/(kJ/mol)$	-1150.82	-789.43	-729.982

(解)  $\ln P_{O_2} = \Delta G_r^0 / RT$  より，常用対数に直すと， $2.303 \log P_{O_2} = \Delta G_r^0 / RT$

$$\log P_{O_2} = \frac{\Delta G_r^0}{2.303 \times RT}, \quad R = 8.31451 \text{ (J/mol/K)}$$

$$\Delta G_r^0 = 2 \cdot \Delta G_f^0(Fe_3O_4) + 3 \cdot \Delta G_f^0(SiO_2) - 3 \cdot \Delta G_f^0(Fe_2SiO_4)$$

$$T = 800K, \quad \Delta G_r^0 = -348.9(kJ/mol), \quad \log P_{O_2} = -22.8,$$

$$T = 1000K, \quad \Delta G_r^0 = -316.34(kJ/mol), \quad \log P_{O_2} = -16.5,$$

となる．

計算結果は  $P_{O_2} \ll 1(atm)$  であるから，ガス相は純粋の酸素ガスだけで構成されていると考えると，固相＋ガス相の系全体では圧力に関する力学的平衡が成立しないことになる．従って，実験的には，系全体での力学的平衡を実現するには，この反応に関与しないガス（例えば，ヘリウム，アルゴン， $N_2$  など）を大気圧の値にして共存させる必要がある．熱力学の計算値も，このようバランシング・ガスの存在を仮定して解釈することになる．

前問の地球深部の温度圧力条件の場合も事情は同じである．系全体の力学的平衡を考えれば，反応に関与しない第三のガス成分が存在すると仮定するほか

無い。もし、地球深部に多量に存在する可能性が考えられる酸素ガス以外のガス成分（水蒸気、炭酸ガスなど）を考え、これらのガス化学種がその圧力を担うと考えるならば、酸素ガスと結びつく直接・間接の反応をさらに考える必要が生じる。例えば、 $H_2O(g)$ が圧力を担うバランシング・ガスとすると、高温ではこの解離反応  $H_2O(g) = H_2(g) + (1/2)O_2(g)$  も考えねばならない。FMQ 反応は酸素分圧を決めるにしても、ガス相は  $H_2O(g)$ ,  $H_2(g)$ ,  $O_2(g)$  の混合ガスとなる<sup>85)</sup>。このように、平衡熱力学による酸素分圧の問題を厳密適用しようとする、この類いの問題が生じる。



### 13-11) 分配関数から考える理想気体の混合と Gibbs の補正因子

§ 10-1 で述べたように、内部自由度を持たない単原子理想気体 1 粒子の正準分配関数は、 $\beta = 1/(k_B T)$ だから、 $Z(\beta, V, 1) = Z(T, V, 1)$ として

$$Z(T, V, 1) = \frac{V}{8} \cdot \left( \frac{2mk_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} = V \cdot \left( \frac{2\pi \cdot mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{V}{(\lambda_T)^3} \quad \text{§ 10-1 (5)}$$

である．第二の等式では  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  を使い、第三の等式では §6-3-3 で述べた「熱的

ドブロイ (de Broglie) 波長」  $\lambda_T = h / \sqrt{2\pi mk_B T}$  を使っている．最後の表現は単純になるだけではなく、無次元量（だだの数値）であることも明確にしている．

一方、内部自由度を持つ分子や原子の理想気体では、§ 10-1-2 で議論したように、その 1 粒子正準分配関数  $Z(T, V, 1)$  は、並進運動に関する分配関数  $Z_{trans}(T, V, 1)$  と内部自由度（回転、振動、電子など）に対する分配関数  $Z_{int}(T, V, 1)$  の積で近似できると考える．

$$Z(T, V, 1) = Z_{trans}(T, V, 1) \cdot Z_{int}(T, V, 1) \quad \text{§ 10-1-2 (11)}$$

$Z_{trans}(T, V, 1)$  は、内部自由度を持たない理想気体粒子に対する § 10-1 (5) の  $Z(T, V, 1)$  である．N 個の粒子が非局在し相互に区別でき出来ない為、Gibbs の補正が必要になる．これは、内部自由度を持たない理想気体の場合と同じである．

$$Z(T, V, N) = \frac{[Z_{trans}(T, V, 1) \cdot Z_{int}(T, V, 1)]^N}{N!} \quad \text{§ 10-1-2 (12)}$$

となる．1 粒子分配関数も多粒子分配関数も無次元量であり、これら何乗しても、また、数 N! で割ってもやはり無次元量（だだの数値）であることに注意．

内部自由度を持たない理想気体粒子を考えて、

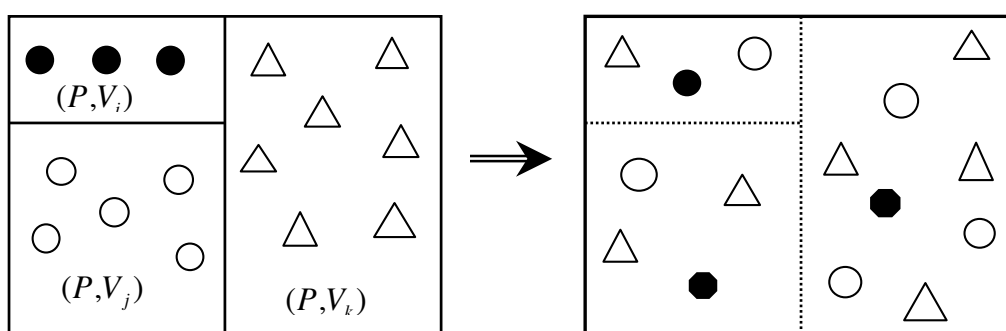
$$Z(T, V, 1) = V \cdot \left( \frac{2\pi \cdot mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{V}{(\lambda_T)^3} \quad (70-1)$$

$$Z(T,V,N) = \frac{[Z(T,V,1)]^N}{N!} = \frac{V^N (1/\lambda_T)^{3N}}{N!} \quad (70-2)$$

を用いて、熱力学から考えた図 13-7 の二つの状態 A と B を、分配関数から再度考えてみる (図 13-9)。

状態 A (純粋ガスの機械的集合)

状態 B (混合ガス状態)



$$V_i = x_i \cdot V, \quad V = \sum V_i$$

$$(T, P, V), \quad V = n_i RT / P_i$$

図 13-9. 状態 A : 各成分  $i$  の純粋ガスは、圧力が  $P$  となるようにモル分率に従って分画された体積  $V_i$  に、他のガスと混ざらないように、封じ込まれている。状態 B : 理想気体の混合ガス。状態 A での内部隔壁を取り除けば、純粋ガスは相互に拡散して状態 B となる。各分画体積の圧力は全て  $P$  に等しいから、混合後も、圧力は  $P$  である。状態 A, B は共に温度は  $T$  で一定であるとする。

状態 A は隔離容器に收容された純粋ガスの集合体であるから、この系に対する分配関数は個々の純粋ガスに対する分配関数の単純積で与えられるはずである。

$$Z_A(T, V_1, V_2, \dots, N_1, N_2, \dots) = \prod_i \frac{[Z_i(T, V_i, 1)]^{N_i}}{N_i!} = \prod_i \frac{(V_i)^{N_i} (1/\lambda_{i,T})^{3N_i}}{N_i!} \quad (70-3)$$

「熱的ドブロイ (de Broglie) 波長」は  $\lambda_{i,T} = h / \sqrt{2\pi m_i k_B T}$  を意味する。一方、状態 B では共通の  $V$  となっているので、(70-3) での  $V_i$  は状態 B の分配関数では  $V$  と

なる。

$$Z_B(T, V, N_1, N_2, \dots) = \prod_i \frac{V^{N_i} (1/\lambda_{iT})^{3N_i}}{N_i!} \quad (70-4)$$

分配関数  $Z$  と  $F$ ,  $S$  の一般的関係は,  $F = -k_B T \ln Z(T, V)$ ,  $S = -\partial F / \partial T$  だから,

$$S = k_B \frac{\partial(T \ln Z)}{\partial T} \quad (70-5)$$

である。状態  $A \rightarrow$  状態  $B$  の変化は等温変化であり, 理想気体の内部エネルギー変化は 0 で, エントロピーのみが変化する。

$$\begin{aligned} \Delta S_{(A \rightarrow B)} &= S_B - S_A \\ &= k_B \frac{\partial}{\partial T} \{T \ln Z_B - T \ln Z_A\} = k_B \frac{\partial}{\partial T} \{T \ln(Z_B / Z_A)\} \end{aligned} \quad (70-6)$$

(70-3) と (70-4) から,  $Z_B / Z_A$  は  $N \equiv N_1 + N_2 + \dots + N_i + \dots$  とすると,

$$\begin{aligned} Z_B / Z_A &= \prod_i \frac{V^{N_i}}{(V_i)^{N_i}} = \frac{V^{(N_1 + N_2 + \dots + N_i + \dots)}}{(V_1)^{N_1} (V_2)^{N_2} \dots (V_i)^{N_i} \dots} = \frac{V^N}{(V_1)^{N_1} (V_2)^{N_2} \dots (V_i)^{N_i} \dots} \\ \ln(Z_B / Z_A) &= N \ln V - \sum_i N_i \ln V_i \end{aligned}$$

となる。(70-6) から, 混合のエントロピーは,

$$\begin{aligned} \Delta S_{(A \rightarrow B)} &= S_B - S_A = k_B \{N \ln V - \sum_i N_i \ln V_i\} \\ &= k_B \{(\sum_i N_i) \ln V - \sum_i N_i \ln V_i\} = -k_B \sum_i N_i \ln(V_i / V) \\ &= -k_B N \sum_i \left(\frac{N_i}{N}\right) \ln(V_i / V) = -k_B N \sum_i (x_i \ln x_i) \end{aligned} \quad (70-7)$$

となる。状態  $A$  で各気体粒子数を考えれば,  $N \equiv N_1 + N_2 + \dots + N_i + \dots$  であり,

$$V_i = N_i RT / P, \quad V = (\sum_i N_i) RT / P \rightarrow V_i / V = N_i / N = x_i$$

とモル分率の表現となる。 $N$  をアボガドロ数  $N_A$  (1 モルの粒子数) にすれば,

$k_B N_A = R$  である。これは, § 13-6-1 で得た 1 モル当たりの混合エントロピーの

表現,

$$\Delta S_{\text{mixing}} = \Delta S(A \rightarrow B) / \sum n_i = (-\sum_i n_i R \ln x_i) / \sum n_i = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad (62-6)$$

に対応する．理想気体の等温膨張から得た熱力学の表現と統計力学の分配関数からの表現は一致する．

図 13-9 の A では，異なる純粋ガスを考えたが，図 13-10 では，これらの純粋ガスが全て同一である場合を考えてみる．

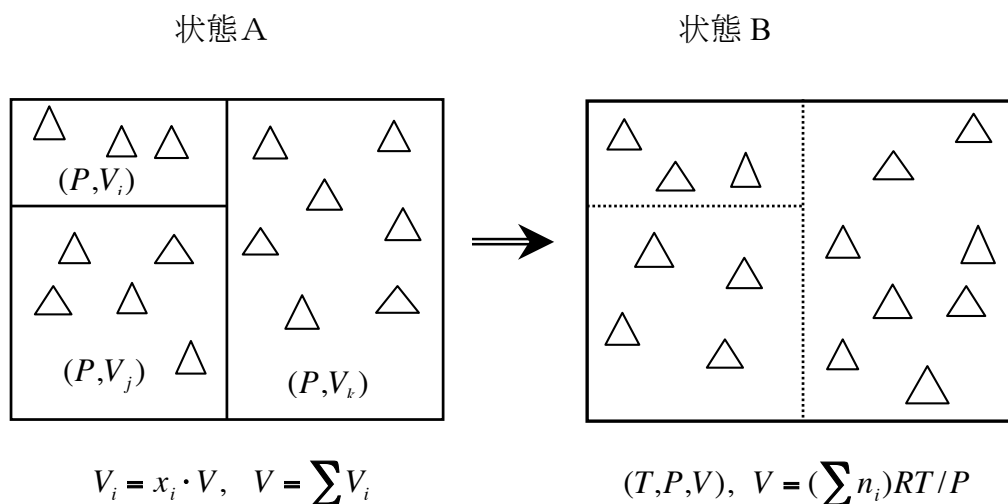


図 13-10. 状態 A : 同一成分  $i$  の純粋ガスが，圧力が  $P$  となるようにモル分率に従って分画された体積  $V_i$  に，他の部分のガスと混ざらないように封じ込まれている． 状態 B : 状態 A での内部隔壁を取り除けば状態 B となる．各分画体積の圧力は全て  $P$  に等しいから，内部隔壁を取り除いた後も，圧力は  $P$  である．状態 A, B は共に温度は  $T$  で一定であるとする．内部隔壁を取り除いても何の変化も起こらない．エントロピーの変化もない．

状態 A の分配関数は，同一ガスを考えるので，(70-3)で  $(1/\lambda_{i,T}) \rightarrow (1/\lambda_T)$  とするだけで良い．

$$Z_A(T, V_1, V_2, \dots, N_1, N_2, \dots) = \prod_i \frac{[Z_i(T, V_i, 1)]^{N_i}}{N_i!} = \prod_i \frac{(V_i)^{N_i} (1/\lambda_T)^{3N_i}}{N_i!} \quad (71-1)$$

状態 B は、全ての粒子が同一で、全粒子数が N である純粋ガスだから、その分配関数は(70-2)である。

$$Z_B(T, V, N) = \frac{V^N (1/\lambda_T)^{3N}}{N!}, \quad N = \sum_i N_i \quad (71-2)$$

(70-6)に従って、A→B のエントロピー変化を求める。

$$\ln Z_B - \ln Z_A = N \ln V - \ln N! - \sum_i (N_i \ln V_i - \ln N_i!)$$

Stirling の近似 ( $\ln n! = n \ln n - n$ ) を使うと

$$\begin{aligned} \ln Z_B - \ln Z_A &= N \ln V - N \ln N + N - \sum_i (N_i \ln V_i - N_i \ln N_i + N_i) \\ &= N \ln V - N \ln N - \sum_i (N_i \ln V_i - N_i \ln N_i) \\ &= -\{N \ln(\frac{N}{V}) - \sum_i [N_i \ln(\frac{N_i}{V_i})]\} \\ &= -\{N - \sum_i N_i\} \cdot \ln(\frac{N}{V}) = 0 \end{aligned} \quad (71-3)$$

粒子の密度は状態 A でも状態 B でも同じだから、

$$(N_i/V_i) = (N/V)$$

であり、(71-3) のように  $\ln(N/V)$  を共通因子として括り出すことができ、その結果は 0 となる。図 13-10 での状態変化のエントロピー変化は 0 である。

$$\Delta S_{(A \rightarrow B)} = S_B - S_A = k_B \frac{\partial}{\partial T} \{T \ln Z_B - T \ln Z_A\} = 0 \quad (71-4)$$

これはもちろん当然の結果である。

しかしながら、 $(1/N!)$  の因子を含めた分配関数(70-2)から、当然の結果が得られることが重要である。もし、結晶に対する調和振動子モデル (§ 6-2-4) での

振動子と同じように、全てのガス分子は区別・識別出来ると考えると、 $(1/N!)$ の因子は不要である。しかし、 $(1/N!)$ を含まない分配関数を使えば、(71-4)の当然の結果は得られない。 $(1/N!)$ は Gibbs の補正因子であり、理想気体のエントロピーを求める際に § 6-3-4 で導入した。これが重要な因子であることはここでも確認できる。藤田<sup>8, 9)</sup>は、 $(1/N!)$ を識別不可能性因子(indistinguishability factor)と呼び、その重要性をより広い見地から議論しているので参照されたい。

### 13-12) 分配関数から考える理想混合気体での化学ポテンシャル

§10-1 で既に示したように、同一種の単原子理想気体の化学ポテンシャルは、

$$\begin{aligned}\mu &= -k_B T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \ln \left[ \left( \frac{V}{N} \right) (\lambda_T)^{-3} \right] \\ &= -k_B T \ln \left( \frac{Z(T,V,1)}{N} \right) \quad \text{§10-1 (10-5)}\end{aligned}$$

$Z(\beta, V, 1) = Z(T, V, 1)$  は(70-1)の一粒子分配関数である。これは、図 13-10 の状態 B での化学ポテンシャルである。では、図 13-9 の状態 B の混合ガスでの成分 i の化学ポテンシャルはどうなるであろうか？ 図 13-9 の状態 B の混合ガスに対する分配関数(70-4),

$$Z_B(T, V, N_1, N_2, \dots) = \prod_i \frac{V^{N_i} (1/\lambda_{i,T})^{3N_i}}{N_i!} \quad (70-4)$$

を用いて、分配関数 Z と F,  $\mu$  の一般的関係  $F = -k_B T \ln Z(T, V, N_1, N_2, \dots, N_i, \dots)$ ,  $\mu_i = \partial F / \partial N_i$ , Stirling の近似 ( $\ln n! = n \ln n - n$ ) を使うことで、理想混合ガスにおける成分 i の化学ポテンシャルを求めることが出来る。

$$\ln Z_B = \sum_i N_i \ln [V / (\lambda_{i,T})^3] - \sum_i (N_i \ln N_i - N_i)$$

だから、成分 i の化学ポテンシャルは、

$$\begin{aligned}\mu_i &= -k_B T \frac{\partial \ln Z_B}{\partial N_i} = -k_B T \ln \left[ \frac{V}{N_i} (\lambda_{i,T})^{-3} \right] \\ &= -k_B T \ln \left[ \frac{Z_i(T, V, 1)}{N_i} \right]\end{aligned}\quad (72-1)$$

$Z_i(T, V, 1)$ は、ガス化学種  $i$  の一粒子分配関数である。単一理想気体の場合 (§10-1 (10-5)) と混合理想気体の場合(72-1)の場合を比べると、混合状態ではガスの種類を識別して当該粒子の個数を数える必要があるが、両者は形式的には同じである。

(72-1)で、全体にかかる負符号を対数関数の内部に戻し、対数関数の引数の分子と分母に混合気体の全粒子数  $N$  を掛けると、

$$\begin{aligned}\mu_i &= -k_B T \ln \left[ \frac{V}{N_i} (\lambda_{i,T})^{-3} \right] = k_B T \ln \left[ \frac{N_i}{V / (\lambda_{i,T})^3} \right] \\ &= k_B T \ln \left[ \frac{N_i}{N} \cdot \frac{N}{V / (\lambda_{i,T})^3} \right] = k_B T \ln \left[ \frac{N}{V / (\lambda_{i,T})^3} \right] + k_B T \ln x_i\end{aligned}\quad (72-3)$$

となる。成分  $i$  のモル分率  $x_i$  の項が分離できる。第一項は、 $x_i = 1$  である場合の成分  $i$  の化学ポテンシャルであるが、これは単一理想気体に対する §10-1 (10-5) を同じように書き直した結果、

$$\mu = -k_B T \ln \left[ \left( \frac{V}{N} \right) (\lambda_T)^{-3} \right] = k_B T \ln \left[ \left( \frac{N}{V / (\lambda_T)^3} \right) \right]\quad (72-4)$$

と一致している。(72-3) の第一項は純粋ガスで定義する標準化学ポテンシャルに当る。即ち、

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln x_i, \quad \mu_i^0 = k_B T \ln \left[ \frac{N}{V / (\lambda_{i,T})^3} \right]\quad (72-5)$$

である。 $\mu_i^0$  の右辺で  $PV = Nk_B T \rightarrow (N/V) = P/(k_B T)$  を代入すれば、

$$\mu_i^0 = k_B T \ln \left[ \frac{N}{V / (\lambda_{i,T})^3} \right] = k_B T \ln \left[ \frac{P \cdot (\lambda_{i,T})^3}{k_B T} \right] = \mu_i^0(T, P)\quad (72-6)$$

とできる．(72-5)は成分  $i$  の粒子 1 個当たりの化学ポテンシャルだから，1 モルの粒子数＝アボガドロ数  $N_A$  個で考えて，モル単位での化学ポテンシャルに直せば（添字の  $m$  でこれを表現する）， $k_B N_A = R$  だから，

$$(\mu_i)_m = (\mu_i^0)_m + RT \ln x_i, \quad (\mu_i^0)_m = RT \ln \left[ \frac{N_A}{V/(\lambda_{i,T})^3} \right] = [\mu_i^0(T, P)]_m \quad (72-7)$$

である．(72-7)は，§ 13-6-1 で述べた理想混合気体に対する熱力学的議論の結論

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j (j \neq i)} = \bar{G}_i^0(T, P) + RT \ln x_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i \quad \text{§ 13-6-1 (63-2)}$$

に対応する．

原子や分子の粒子が内部自由度を持つ場合は，§ 10-1-2 (11)のように 1 粒子分配関数に変わるから，その変更を加味すれば良い．内部自由度（振動，回転，電子状態）の分配関数については § 10 で述べた．内部自由度の分配関数については，調和振動を考える近似では， $V$  に関する依存性を無視出来るので，

$$\begin{aligned} \mu_i &= k_B T \ln \left[ \frac{N_i}{Z_{i, trans}(T, V, 1) \cdot Z_{i, int}(T, 1)} \right] \\ &= k_B T \ln \left[ \frac{N_i}{V/(\lambda_{i, T})^3 \cdot Z_{i, int}(T, 1)} \right] \end{aligned} \quad (72-8)$$

となる．



### 13-13) 容量濃度表示の化学ポテンシャル

前節では、理想気体成分に対するモル分率表示の化学ポテンシャルは、確かに、統計力学と熱力学の表現が一致することを示した。モル分率以外の変数を用いる化学ポテンシャルについては、気体化学種に対する分圧 (§ 13-7)、理想希薄溶液基準の基づく重量モル濃度 (§ 13-8)、について既に説明した。分圧も重量モル濃度もモル分率に比例する量であるから、モル分率表示の化学ポテンシャルから理解できる。容量濃度 ( $N_i/V$ ) で表示する化学ポテンシャルも同様に理解出来る。多くの教科書では、この容量濃度 ( $N_i/V$ ) を使って化学反応の平衡定数や“質量作用の法則”の説明が行われている。しかし、後に述べるように容量濃度 ( $N_i/V$ ) 表示の化学ポテンシャルの場合は、標準化学ポテンシャルの意味が捉えにくい。また、モル分率や重量モル濃度は、温度・圧力を変更しても保存されるのに対し、容量濃度 ( $N_i/V$ ) は保存されないで、実用上の一般的取り扱いに不向きな濃度である。これが、容量濃度 ( $N_i/V$ ) 表示の化学ポテンシャルの議論を最後に廻した理由である。

(72-8)に示したように、分子（原子）が内部自由度を持つ場合も含めて、理想混合ガス中の化学種  $i$  の一分子分配関数は、

$$Z_i(T,V,1) = Z_{i,trans}(T,V,1) \cdot Z_{i,int}(T,1) \quad (72-9)$$

と書けるから、化学ポテンシャルは

$$\mu_i = k_B T \ln \left[ \frac{N_i}{Z_i(T,V,1)} \right] = k_B T \ln \left[ \frac{N_i}{V/(\lambda_{i,T})^3 \cdot Z_{i,int}(T,1)} \right] \quad (72-10)$$

となる。ここで、化学種  $i$  の粒子に対する容量濃度 ( $N_i/V$ ) を、

$$c_i = (N_i/V) \quad (72-11)$$

と定義しておく．(72-10)の第二式には $c_i = (N_i/V)$ があるので，対数の引数の中にこれを持ち込めば良い．しかし，これをしないで，(72-10)の第一式の引数を次のように書き換える方が結果的に分かりやすい．引数全体は無次元量であることに留意して，

$$\frac{N_i}{Z_i(T,V,1)} = \frac{N_i}{V} \cdot \frac{V}{Z_i(T,V,1)} = \frac{N_i/V}{Z_i(T,V,1)/V} = \frac{c_i}{c_i^0} \quad (72-12)$$

とする．ここで定義する $c_i^0$ は，化学種  $i$  の一分子分配関数を  $V$  で割った値，

$$\begin{aligned} c_i^0 &\equiv \frac{Z_i(T,V,1)}{V} \\ &= \frac{[V/(\lambda_{i,T})^3] \cdot Z_{i,int}(T,1)}{V} = \frac{Z_{i,int}(T,1)}{(\lambda_{i,T})^3} \end{aligned} \quad (72-13)$$

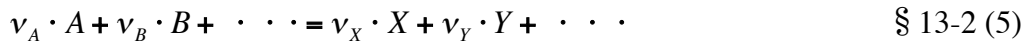
である．粒子の容量濃度と同一の次元 $[1/L^3]$ を持つが，粒子濃度そのものではない．(72-13)から判るように，一分子分配関数を  $V$  で割っているので， $V$  には依存せず，化学種  $i$  と温度  $T$  だけで決まる．(72-10)に(72-12)を代入すれば，

$$\mu_i = k_B T \ln \left[ \frac{N_i}{Z_i(T,V,1)} \right] = k_B T \ln \left( \frac{c_i}{c_i^0} \right) \quad (72-14)$$

となる．これまでのように，標準化学ポテンシャルを用いるなら，

$$\mu_i = \mu_i^{0+}(T) + k_B T \ln(c_i), \quad \mu_i^{0+}(T) = -k_B T \ln c_i^0 \quad (72-15)$$

となるが，標準化学ポテンシャルの意味は形式的なものになるので，あまり推奨出来ない．(72-14)を直接使う方がまだ良い．§ 13-2 の一般的な化学反応，



に使ってみる．系の温度  $T$  と圧力  $P$  が一定である時の平衡条件は，

$$\Delta G_r = (\nu_X \cdot \mu_X + \nu_Y \cdot \mu_Y + \cdots) - (\nu_A \cdot \mu_A + \nu_B \cdot \mu_B + \cdots) = 0 \quad \text{§ 13-2 (6)}$$

であるからから，これに(72-14)  $\mu_i = k_B T \ln(c_i/c_i^0)$ を代入する．

$$k_B T \ln \left[ \left( \frac{c_X}{c_X^0} \right)^{v_X} \cdot \left( \frac{c_Y}{c_Y^0} \right)^{v_Y} \cdots \right] - k_B T \ln \left[ \left( \frac{c_A}{c_A^0} \right)^{v_A} \cdot \left( \frac{c_B}{c_B^0} \right)^{v_B} \cdots \right] = 0 \quad (72-16)$$

両辺を  $k_B T$  で割り、対数の引数に関する等式にすると、

$$\left( \frac{c_X}{c_X^0} \right)^{v_X} \cdot \left( \frac{c_Y}{c_Y^0} \right)^{v_Y} \cdots = \left( \frac{c_A}{c_A^0} \right)^{v_A} \cdot \left( \frac{c_B}{c_B^0} \right)^{v_B} \cdots \quad (72-17)$$

となる。各  $(c_i/c_i^0)$  は無次元量であるから、その冪乗  $(c_i/c_i^0)^{v_i}$  も無次元量である。次式では  $(c_i/c_i^0)^{v_i}$  を  $(c_i)^{v_i}$  と  $(c_i^0)^{v_i}$  に分離して考えるけれども、 $(c_i)^{v_i}$  と  $(c_i^0)^{v_i}$  は共に(72-17)で一旦は無次元の数値になっていることに注意。濃度値の  $(c_i)^{v_i}$  を左辺へ、定数の  $(c_i^0)^{v_i}$  を右辺に集めると、

$$\frac{(c_X)^{v_X} \cdot (c_Y)^{v_Y} \cdots}{(c_A)^{v_A} \cdot (c_B)^{v_B} \cdots} = \frac{(c_X^0)^{v_X} \cdot (c_Y^0)^{v_Y} \cdots}{(c_A^0)^{v_A} \cdot (c_B^0)^{v_B} \cdots} = K_C \quad (72-18)$$

である。右辺側に集めた  $(c_i^0)^{v_i}$  は、温度  $T$  で決まる定数だから、左辺側に集めた生成系の  $(c_i)^{v_i}$  の積を反応系の積で割ったものも、この定数に等しい。この定数が容量濃度値で表現した平衡定数  $K_C$  である。(72-18)だけを機械的に暗記すると、あたかも、平衡定数  $K_C$  は、反応毎に異なる「濃度の次元」を持つと思い込んでしまうことになる。(72-18) は、(72-14)や(72-16)に由来するので、 $K_C$  自体は無次元量である。

希薄なガスで理想気体として扱えるならば、 $c_i = (N_i/V)$  だから、

$$p_i = (N_i/V)(k_B T) = c_i(k_B T) \rightarrow c_i = p_i/(k_B T) \quad (72-19)$$

これを(72-18)に代入して、整理すると、

$$\frac{(p_X)^{v_X} \cdot (p_Y)^{v_Y} \cdots}{(p_A)^{v_A} \cdot (p_B)^{v_B} \cdots} = K_C \cdot (k_B T)^{(v_X + v_Y + \cdots) - (v_A + v_B + \cdots)} = K_P \quad (72-20)$$

となる。容量濃度値で表現した平衡定数  $K_C$  は、分圧で表現した平衡定数  $K_P$  に変換される。(72-18)で定義した  $K_C$  は無次元量であるが、(72-20)での  $K_P$  は、

$\Delta v = (v_X + v_Y + \dots) - (v_A + v_B + \dots) = 0$  が成立しない限り、無次元とはならない。

§ 13-7 で述べた「気圧単位に分圧値で表現した平衡定数  $K_p$ 」とも、(72-20)左辺の分圧を気圧単位で表現しない限り一致しない。

(72-13)の  $c_i^0 = Z_i(T, V, 1)/V$  の分配関数との関係を、(72-18)の後半の等式、

$$\frac{(c_X^0)^{v_X} \cdot (c_Y^0)^{v_Y} \cdots}{(c_A^0)^{v_A} \cdot (c_B^0)^{v_B} \cdots} = K_C \quad (72-18)$$

に代入すれば、

$$\frac{(Z_X/V)^{v_X} \cdot (Z_Y/V)^{v_Y} \cdots}{(Z_A/V)^{v_A} \cdot (Z_B/V)^{v_B} \cdots} = K_C \quad (72-21)$$

となる。分光データなどを利用して  $Z_i(T, V, 1)/V$  を求め、 $K_C$  や  $K_p$  を直接計算することもできる。 $Z_i(T, V, 1)$  は一分子分配関数であるから、これを用いて  $K_C$  を計算出来ることになる。しかし、重要な問題が一つだけ残っている。反応に関与する化学種の一分子分配関数を用いて  $K_C$  を計算する場合は、次に述べるように、系の全ての化学種に対するエネルギー基準を共通にしなければならない問題である。§ 10-2-5)でこの問題を予告しておいた。

### 13-14) 反応系・生成系の化学種に対するエネルギー基準の統一

§ 10-2-5)では、単原子(イオン)の電子状態と内部自由度について議論した。そこでは、電子状態に関する分配関数に付随する“不定のエネルギー  $E_0$ ”について述べた。これを再度考えねばならないので、関連部分を以下に再掲する

『・・・このように、内部自由度をもつ単原子(イオン)の理想気体では、原子(イオン)の離散的な電子エネルギー状態が内部自由度を決めると考える。

電子状態に関する分配関数は、一般には、

$$Z_{elec} = \sum_{\text{all states of } i} \exp(-E_i/k_B T) = \sum_{E_i} g_i \cdot \exp(-E_i/k_B T) \quad \S 10-2-5 (27)$$

と表現する。しかし、具体的に  $Z_{elec}$  の値を求めるには、基底電子状態のエネルギーを  $E_0$  として、これをエネルギーを測る基準に採用する。この基準準位の縮退度を  $g_0$  とすると、

$$\begin{aligned} Z_{elec} &= g_0 \exp(-E_0/k_B T) + g_1 \exp(-E_1/k_B T) + \dots \\ &= \exp(-E_0/k_B T) \{g_0 + g_1 \exp[-(E_1 - E_0)/k_B T] + \dots\} \\ &= \exp(-E_0/k_B T) \sum_{E_i} g_i \exp[-(E_i - E_0)/k_B T] \quad \S 10-2-5 (28) \end{aligned}$$

である。エネルギーの基準とした基底状態の  $\exp(-E_0/k_B T)$  を除いた和を、

$$Z_{elec,0} = \sum_{E_i} g_i \exp[-(E_i - E_0)/k_B T] \quad \S 10-2-5 (29)$$

と定義し、これを実用的に使う電子状態の分配関数とする。(28)と(29)から

$$Z_{elec} = \exp(-E_0/k_B T) \cdot Z_{elec,0} \quad \S 10-2-5 (30)$$

である。基底電子状態のエネルギー  $E_0$  を、エネルギーを測る基準に採用するものの、この  $E_0$  の値自体は不定である。(30)ではこの不定因子が分離されている。基底状態の項  $g_0 \exp(-E_0/k_B T)$  全体が分離されている訳ではなく、縮重度は残されていることに注意。(30)を用いると、

$$\ln Z_{elec} = \ln Z_{elec,0} - E_0/k_B T \quad \S 10-2-5 (31-1)$$

$$T \left( \frac{d}{dT} \right) \ln Z_{elec} = T \left( \frac{d}{dT} \right) \ln Z_{elec,0} + \frac{E_0}{k_B T} \quad \S 10-2-5 (31-2)$$

$$\frac{d}{dT} (T \ln Z_{elec}) = \frac{d}{dT} (T \ln Z_{elec,0}) \quad \S 10-2-5 (31-3)$$

である。N=1 として無次元量として扱っているので、N 粒子系の場合は、(31-1)の両辺に  $(-Nk_B T)$  を掛けて  $G_{\text{int}} = F_{\text{int}}$  を考える。(31-2)の場合は、両辺に  $(+Nk_B T)$  を

掛けて、 $H_{\text{int}} = U_{\text{int}}$ を考える。(31-3)の場合は、両辺に $(Nk_B)$ を掛けて $S_{\text{int}}$ を考えることになる。§ 10-2-4(20)~(26)に記した内部自由度の $G_{\text{int}}, F_{\text{int}}, H_{\text{int}}, U_{\text{int}}, S_{\text{int}}$ と、(31-1)~(31-3)の式を比べることで、エネルギー不定量 $E_0$ が熱力学量に与える影響の有無が判る。(31-1)と(31-2)により、 $E_0 = 0$ とした場合に比べ $G, F, H, U$ の値は $NE_0$ だけ増加する。(31-3)から $S$ に対しては、不定量 $E_0$ の影響は無い。 $C$ (熱容量)についても $S$ と同様の結果となる。

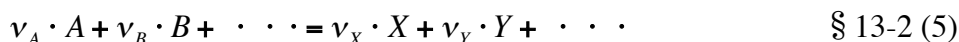
このような事情から、理想気体における内部自由度の分配関数は、基底電子状態のエネルギーを $E_0 = 0$ として、全ての励起電子状態の $E_i$ は $E_0 = 0$ から測った値を用いて、(29)に従って計算する。

$$\begin{aligned} Z_{\text{int}} = Z_{\text{elec},0} &= g_0 + g_1 \exp(-E_1/k_B T) + g_2 \exp(-E_2/k_B T) + \dots \\ &= \sum_i g_i \exp(-E_i/k_B T) \end{aligned} \quad \text{§ 10-2-5 (30-1)}$$

“幽霊のような不定 $E_0$ ”の問題は、「複数の化学種が関与する化学反応の平衡」を考える際に、「複数の化学種の間で、統一したエネルギーの基準を採用する問題」として再登場する(§ 13-14)。それまでは $E_0 = 0$ と考えて良い。・・・』

以上は個別の単原子理想気体の基底電子エネルギー準位の議論であるが、化学反応の平衡を考える場合、関与する全ての反応系化学種と生成系化学種に関して、共通のエネルギー基準を用いた上で個々の化学種の分配関数を決めない限り、その化学反応系の平衡定数は計算出来ないはずである。“幽霊のような不定 $E_0$ ”の問題への対処が必要となる。

§ 13-2 の一般的な化学反応,



に対する一分子分配関数と平衡定数の関係

$$\frac{(Z_X/V)^{v_X} \cdot (Z_Y/V)^{v_Y} \cdots}{(Z_A/V)^{v_A} \cdot (Z_B/V)^{v_B} \cdots} = K_C \quad (72-21)$$

を使う． § 10-2-5 (30)に示した単原子の基底電子エネルギーを括り出した

$$Z_{elec} = \exp(-E_0/k_B T) \cdot Z_{elec,0} \quad \text{§ 10-2-5 (30)}$$

の形式で一分子分配関数,

$$Z_i = \exp(-E_{0,i}/k_B T) \cdot Z'_i \quad (73-1)$$

を考え、これを(72-21)に代入する．分子  $i$  の最低エネルギーを  $E_{0,i}$  とし、 $Z'_i$  はこれまで述べてきた各分子の最低エネルギーを  $E_{0,i} = 0$  として定めた一分子分配関数とする． $E_{0,i}$  は § 10-2-5 (30) のようにその分子だけで考えている限り不定であるが、反応に関与する全ての化学種には、共通のエネルギー基準で測られた最低エネルギー  $E_{0,i}$  が割り当てられていると考えねばならない．分子化学種であれば、 $Z'_i$  は

$$Z'_i = Z'_{i,transl} \cdot Z'_{i,rot} \cdot Z'_{i,elec} \quad (73-2)$$

と、 § 10 で説明した並進、回転、電子状態に対する分配関数の積で考える．単原子気体化学種の場合は、回転と振動の分配関数は抜ける形になり、

$$Z'_i = Z'_{i,transl} \cdot Z'_{i,elec} \quad (73-3)$$

である．何れの場合も核準位に関係した分配関数  $Z'_{nucl}$  は無視している．

(72-21)は、

$$K_C = \frac{(Z_X)^{v_X} \cdot (Z_Y)^{v_Y} \cdots}{(Z_A)^{v_A} \cdot (Z_B)^{v_B} \cdots} \cdot V^{-(v_X+v_Y+\cdots-v_A-v_B-\cdots)}$$

と表現出来るので、

$$K_C = \frac{(Z'_X)^{v_X} \cdot (Z'_Y)^{v_Y} \cdots}{(Z'_A)^{v_A} \cdot (Z'_B)^{v_B} \cdots} \cdot \exp(-\Delta E_0/k_B T) \cdot V^{-\Delta v} \quad (73-4)$$

となる．ここでは，

$$\Delta E_0 = (v_X E_{0,X} + v_Y E_{0,Y} + \cdots) - (v_A E_{0,A} + v_B E_{0,B} + \cdots) \quad (73-5)$$

$$\Delta v = (v_X + v_Y + \cdots) - (v_A + v_B + \cdots) \quad (73-6)$$

である．§ 10-2-5 (31-2)に関連して述べたように，エネルギーの基準を  $E_0$  とすると， $E_0 = 0$  とした場合に比べて，H も U も一律に一粒子当たり  $E_0$  だけ増加する．

§ 10-2-5 (31-2)の両辺に  $(k_B T)$  を掛けると

$$k_B T^2 \left( \frac{d}{dT} \right) \ln Z_{elec} = k_B T^2 \left( \frac{d}{dT} \right) \ln Z_{elec,0} + E_0$$

となる．(73-1)の  $Z_i = \exp(-E_{0,i}/k_B T) \cdot Z'_i$  で考えれば，

$$u = k_B T^2 \left( \frac{d}{dT} \right) \ln Z_i = k_B T^2 \left( \frac{d}{dT} \right) \ln Z'_i + E_{0,i} \quad (73-6)$$

である． $u$  は一粒子当たりの内部エネルギーで，§ 10-1 での N 粒子系の理想気体に対する分配関数  $Z$  を使うと，内部エネルギー  $U$  は

$$U = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} k_B N T \quad \text{§ 10-1 (10-1)}$$

であった．この場合は  $E_0 = 0$  が前提となっているから，

$$u = \frac{U}{N} = \left( \frac{1}{N} \right) k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} k_B T$$

である．従って， $E_{0,i} \neq 0$  である(73-6)は，実際は理想気体であるから，

$$u = \frac{3}{2} k_B T + E_{0,i} \quad (73-7)$$

である．これより， $u$  は化学種  $i$  の一粒子当たり内部エネルギーに相当する．共通のエネルギー・スケールでは，この化学種  $i$  の最低エネルギーは  $E_{0,i}$  であるが， $E_{0,i}$  は， $T = 0 \text{ K}$  とした場合の化学種  $i$  の一粒子当たり内部エネルギーであることが判る．従って，(73-5)の  $E_{0,i}$  の一次結合，

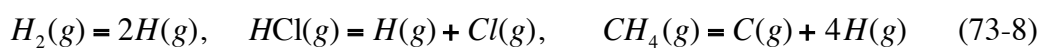


$$\Delta E_0 = (\nu_X E_{0,X} + \nu_Y E_{0,Y} + \cdots) - (\nu_A E_{0,A} + \nu_B E_{0,B} + \cdots)$$

は、 $T = 0 \text{ K}$  における反応 § 13-2 (5)での内部エネルギー変化 ( $\Delta U$ ) である。

$H = U + PV = U + Nk_B T$  より、 $T = 0 \text{ K}$  では内部エネルギー変化 ( $\Delta U$ ) とエンタルピー変化 ( $\Delta H$ ) は同じだから、 $\Delta E_0$  はエンタルピー変化 ( $\Delta H$ ) の意味も持つ。このように、化学反応に関与する化学種の間で、共通エネルギー基準を採用すると、(73-4)の  $\Delta E_0 = (\nu_X E_{0,X} + \nu_Y E_{0,Y} + \cdots) - (\nu_A E_{0,A} + \nu_B E_{0,B} + \cdots)$  が現れる。 $\Delta E_0$  は“幽霊のような不定  $E_0$ ” の一次結合であるが、これは「 $T=0 \text{ K}$  における反応 § 13-2 (5)の  $\Delta U = \Delta H$ 」という明確な意味を持つ。

気体反応を前提にすると、この  $\Delta E_0$  は、分子を原子気体に分解する反応のエネルギー (解離エネルギー) に直結している。



などの解離反応の右辺側に現れる「原子状のガス」の最低エネルギーを、図 13-11 に示すように、共通エネルギー・スケールの 0 の基準に取って考えるとしよう。

図 13-11 では、2 原子分子  $XY$  の最低エネルギー準位を振動の 0 点エネルギー準位 ( $n=0$ ) として、そこから、2 原子分子での原子間距離が無限大となる「解離状態」までのエネルギー変化を考えると、それが  $D_0$  であることを示している。このエネルギー差の  $D_0$  は 2 原子分子  $XY$  の解離エネルギーと呼ばれ、振動分光学のデータから知ることができる。一方、図 13-11 の  $D_e$  はポテンシャル曲線の最低部から測った場合の解離エネルギーで、0 点振動のエネルギーを含む。両者は

$$D_e = D_0 + (1/2)h\nu \quad (73-9)$$

の関係にある。

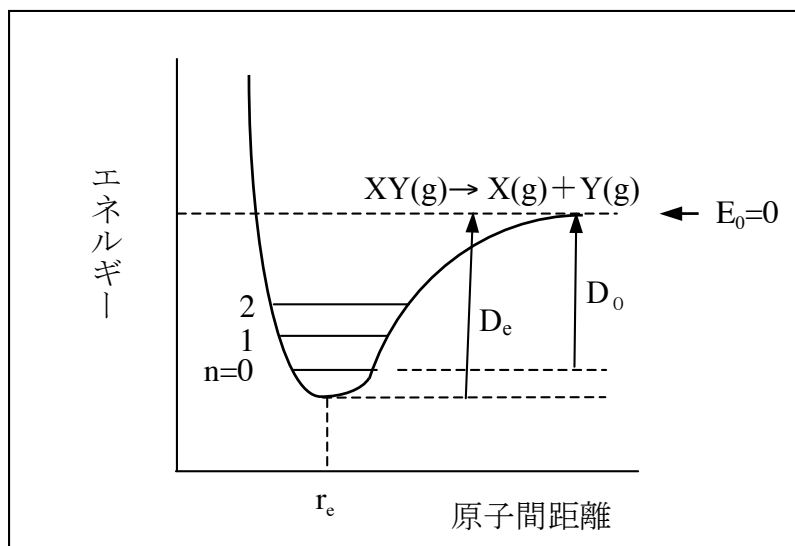


図 13-11. 2 原子分子のポテンシャル曲線と解離エネルギー.  $E_0=0$  は, 原子状ガスの状態をエネルギー・スケールの基準 ( $E_0=0$ ) に選んでいることを示す.  $n=0$  が, 振動の 0 点エネルギー準位.

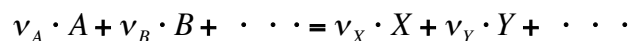
解離反応としては,



であるから, 図 13-11 のように, 右辺側の原子状ガスの状態をエネルギー・スケールの基準 ( $E_0=0$ ) に選んでいるので, (73-5)の $\Delta E_0$ に相当するエネルギー差を, (73-10)で考えると,

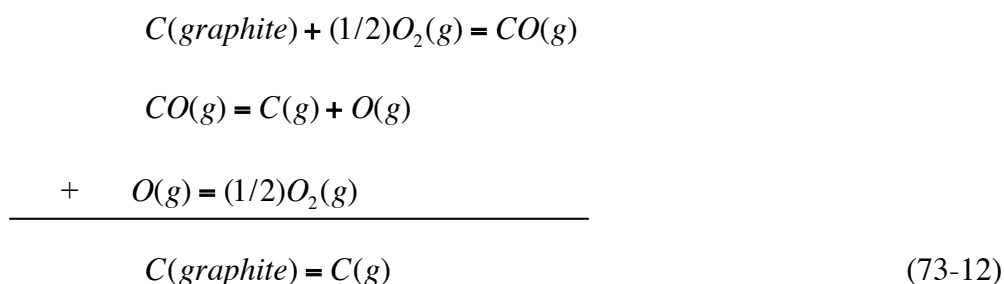
$$\begin{aligned} \Delta E_0 &= (E_{0,\text{X}} + E_{0,\text{Y}}) - E_{0,\text{XY}} \\ &= 0 + 0 - (-D_0) = D_0 \end{aligned} \quad (73-11)$$

であり, 二原子分子の解離エネルギー $D_0$ に等しい. もし, 問題にしている反応



が, (73-7)のような二原子分子の解離反応を使って表現出来れば, (73-5)の $\Delta E_0$ はそれらの解離エネルギー $D_{0,i}$ の一次結合で表現出来る.

二原子分子の場合は分光学データを使えるが、多原子分子（例えば  $CH_4(g) = C(g) + 4H(g)$ ）では、このように行かないことが多い。熱力学データとの対応を維持する為には、熱力学のエネルギー基準に指定される元素単体は統計力学でも同じように考慮する必要がある。水素に指定されている元素単体は  $H_2(g)$  なので、この解離エネルギーが判れば、原子状ガスの状態をエネルギー・スケールの基準 ( $E_0=0$ ) に選んだ場合と熱力学のエネルギー基準の連関は、直ぐに付けることができる。しかし、炭素の指定された元素単体物質は、 $C(graphite)$  であり、 $C(g)$  ではない。さらに、 $C(graphite) \rightarrow C(g)$  のエネルギー差（気化熱）は、分光学データだけでは決まらない。だから、



と幾つかの反応を組み合わせて、 $C(graphite) = C(g)$  の  $T = 0\text{ K}$  での気化熱を評価せねばならない。また、熱化学データは絶対 0 度での測定値ではないから、反応熱の実験データを低温へ外そうする作業も必要となる。このように、(73-5)の  $\Delta E_0$  値を求めることは、実際は、(73-4)の平衡定数を決めることと同じくらい重要な作業となる。JANAF Thermochemical Tables (2nd ed.)<sup>8 6)</sup> によると、 $C(graphite) = C(g)$  に対する  $T = 0\text{ K}, 1\text{ atm}$ ,  $T = 298.15\text{ K}, 1\text{ atm}$  での生成熱（気化熱）の値は、

$$\Delta H_{f,0}^0(C,g) = 709.52 \pm 1.9(kJ/mol)$$

$$\Delta H_{f,298.15}^0(C,g) = 715.00 \pm 1.9(kJ/mol)$$

と推定されている。JANAF Thermochemical Tables (2nd ed.)などの熱力学データ・ベースでは、二原子分子の解離エネルギーも含めて、様々な熱化学データを利用し、熱力学・統計力学の知識も動員して、実験データを再統合した結果を収録している。各元素で指定された元素単体をエンタルピー＝0の基準を採用するとの熱力学の規約に従って、各種の実験データを吟味した上で統合しているので、統合過程での問題が無い限り、(73-5)の $\Delta E_0$ の問題は、熱力学データそれ自身の中で既に対処されている。従って、このような熱力学データから平衡定数を求める場合には、この種の問題を特別に考慮する必要はない。統合されたデータの誤差（不確定さ）は、(73-12)の場合では約 2kJ/mol で、代表的な値である。もし、この値が一桁大きい値（20 kJ/mol）であったり、また、これを超えるならば、使用されている熱化学データの精度を再考するべきであろう。

平衡定数を計算するだけなら、熱力学データ・ベースを利用する方が簡単である。しかし、一分子分配関数から平衡定数を求めようとすると、(73-5)の $\Delta E_0$ の評価問題に直面し、結局は、熱力学データ・ベースに頼らなければならない。このような状況があることを知っておくことは、統計力学と熱力学の依存関係をより具体的に理解する上でも、大変重要である。

### 13-15) 渦巻き型周期表：化学元素は量子論的实在物

§ 2-4 でも述べたように、19 世紀後半になって、熱力学はエントロピーの考え方を熱力学の第二法則に纏め上げた。一方、Newton 力学を基礎とする気体の分子運動論もほぼ時を同じくして始まった。両者の議論は熱力学の第二法則をめぐって緊張関係を保ちながら進展するが、結局は、気体の分子運動論と熱力学は融合し、統計力学の考え方が築かれてゆくことになる。さらに決定的なことは、20 世紀になって登場した量子論と統計力学の融合である。各種の分光学の知見が統計力学や熱力学と繋がることになった (§ 6)。このようにして、「統計力学・熱力学」は、物質を扱う基礎科学の基幹分野をなすに至っている。

化学もこの基幹分野の形成に大いに貢献し、今日の化学の諸分野もその成果に依拠している。化学(chemistry)は、良い意味で錬金術(alchemy)の長い歴史的伝統も引き継いでいる。両者は語源のみで繋がるのではないと思う。化学はこの「統計力学・熱力学」の歴史から何を汲み取るべきだろうか？ それは「化学元素も化合物も量子論的实在物である」という当たり前の事実を再認識することではないかと筆者は考える。その意味から、一つの「元素の周期表」をここで紹介したい。それは「渦巻き型周期表」(図 13-8) である。

今から 10 年あまり前、筆者はこの周期表に出会った。それは、安達健五 著、化合物磁性—局在スピン系，および—遍歴電子系，裳華房<sup>8 7)</sup> の二冊を購入し、その「局在スピン系」のページを繰っている時であった。それまでに知っている「長周期型の周期表」や「短周期型周期表」とは異なり、この周期表は「化学元素は量子論的实在物である」ことを明瞭に直示している！ 筆者は身震いを感じた。量子力学や量子化学の教科書では、Pauli の排他原理や Schrödinger

方程式  $\hat{H}\phi(\mathbf{r},t) = i\hbar \frac{\partial \phi(\mathbf{r},t)}{\partial t}$  の一通りの解説の後で、元素の周期律についての説明

が記されている。そこでは、「化学元素の周期律が量子論を体現している」ことが述べられている訳だが、この一枚の「渦巻き型周期表」の図は、その説明の何百倍も明解にこれを示しているではないか！

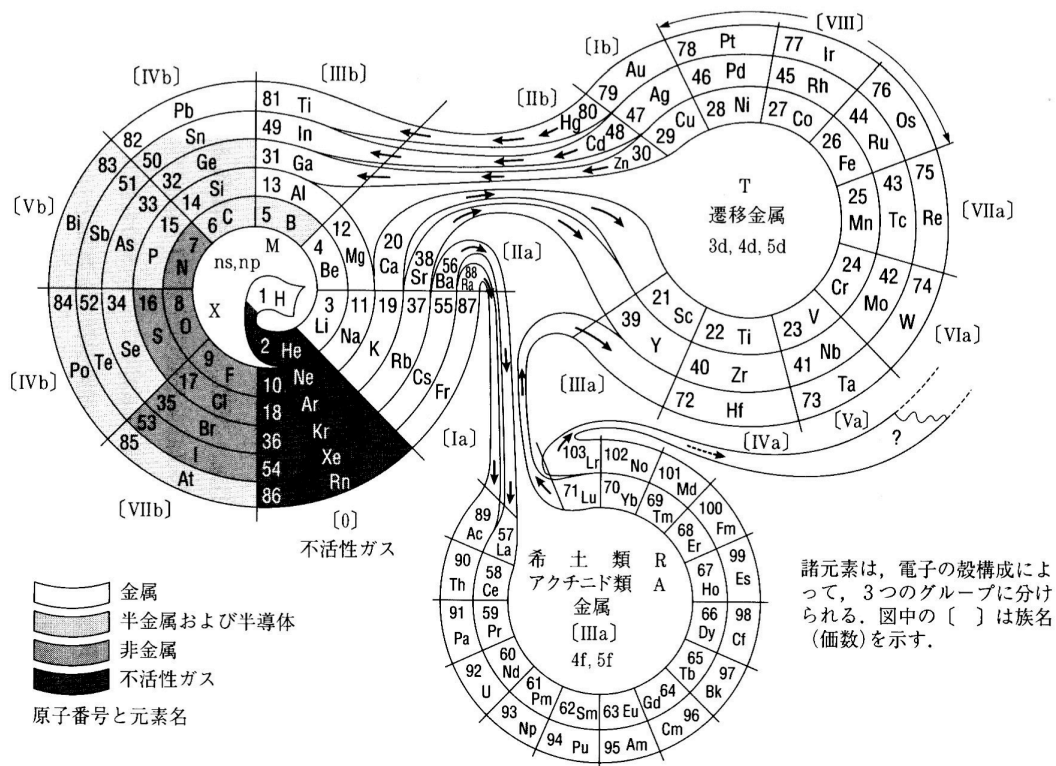


図 13-12. 安達健五氏による渦巻き型周期表<sup>87)</sup>

Newton 力学の  $F = m\alpha$  からは、原子、分子が何故そこに存在するかは説明出来な

い。Schrödinger 方程式は微視的世界の原子、分子の存在を説明し、Newton

力学の  $F = m\alpha$  をも一般化したものに当る。しかし、 $\hat{H}\phi(\mathbf{r},t) = i\hbar \frac{\partial \phi(\mathbf{r},t)}{\partial t}$  をもって、

より具体的には、定常状態の電子に対する Schrödinger 方程式、

$$\{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r})\}\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r})$$

をもって、「化学元素も化合物も量子論的実在物である」と言われても、直ちに、なるほどとは思えない。引き続く退屈で長い議論を受け入れねばならない。しかし、たった一枚の渦巻き型周期表は、それだけで「化学元素は量子論的実在物である」ことを直感させてくれる。やや退屈な Pauli の排他原理や Schrödinger 方程式の議論も実際は重要であることにも改めて気付くことになる。