

25. 相律における成分の数

相律における成分の数

§0 疑問の発生

相律は物理化学のテキストで必ず解説されており、次式で表される。

$$F = C - P + 2 \quad (1)$$

C は成分の数、 P は相の数であり、 F は自由度あるいは可変度と呼ばれ、不均一平衡¹にある系の相の数を変えずに変化させることができる示強性変数²の数である³。1870年代に Gibbs が示した式(1)は、自然界のすべての平衡系の状態を恐ろしいほどシンプルに表現した偉大な式である⁴。上式の導出は多くのテキストに記されており、導出自体をフォローすることはそう難しくない。相律の適用例として、氷と水が平衡にある系を考えると、成分は H_2O のみであるから $C=1$ 、相は固相(氷)と液相(水)の2つであるから $P=2$ であり、これらを式(1)に代入すると

$$F = 1 - 2 + 2 = 1 \quad (2)$$

となり、変化させることができる示強性変数は1つとなる。これは、たとえば、圧力を変化させると、氷と水が平衡にある状況(2相が共存する状況)を維持するには温度も変化させなければならないこと、つまり、氷の融点が圧力に依存することを意味している。言い換えると、系の状態を示すためには、温度または圧力のみを示せばよいということである。氷と水の場合には化学種が H_2O のみなので、成分の数(1つ)をカウントする際に迷いようもないが、複数の物質が存在する場合は、存在する物質(化学種)の数を単にカウントするだけでは正しい成分の数とはならない場合があるので注意が必要である(と、多くのテキストが述べている)。たとえば、次式で表される化学反応にかかわる物質が平衡にある状況(つまり、不均一平衡と同時に化学平衡でもある状況)の場合、



物質が3種類あるので、成分の数を3と考えてしまうが、化学反応式(平衡反応式)が1本あることで“制約”が1つ生じ、実質的な成分の数は2になる。さらに、系内の $\text{NH}_3\text{(g)}$ と HCl(g) が

¹ 2つ以上の相からなっている系を不均一系と呼び、それら全体が平衡状態にあることを不均一平衡と呼ぶ。

² 示強(性)関数、示強(性)物理量、強度因子とも呼ばれる。

³ 言い換えると、系がどのような状態にあるかを完全に示すために必要な示強性変数の数である。

⁴ 文献1はその p.213 で「Gibbs は滅多に見られないような美しさと精密さで不均一平衡の全貌を明らかにした」と述べている。Gibbs の原著論文は J. W. Gibbs, *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, **3**, 108–248, 343–524 (1874–1878) であり、5年分が1つの巻に収納されている。Part 1(pp.108–248)が41ページ、Part 2(pp.343–524)が183ページという分量で、現代の学術論文とは趣が異なり、monograph 的である。Part 1, 2ともに題目は On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. であり、Part 1の冒頭には、Die Energie der Welt ist constant.(世界のエネルギーは一定である)、Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.(世界のエントロピーは最大に向かって進む)という Clausius の言葉が記されている。上記の雑誌は当時ほとんど無名であったため、論文の内容が世に知られるようになったのは約20年後である。(論文の価値が Impact Factor で測ることができないことの好例である。(余談))

すべて $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ から生成した状況であれば、 $[\text{NH}_3(\text{g})]=[\text{HCl}(\text{g})]$ という量関係による“制約”も加わり実質的な成分の数はさらに1減って1になる。したがって、この例の場合、相律の式(1)に代入すべき成分の数 C は3ではなく1としなければならないと解説されている。“制約”というのは、変数の値を(自由に)変えることを妨げる制限という意味であるから、その数の分だけ自由度が減ることになる¹。Atkins は文献2の中で、見えるままにカウントした物質の数(今の例では、 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 、 $\text{NH}_3(\text{g})$ 、 $\text{HCl}(\text{g})$ の3個)を「構成成分の数」と呼び、制約を考慮して得られる数(今の例では $3-1-1=1$ 個)を「成分の数²」と呼んで区別している。

多くのテキストは別の例として次のような化学反応について成分の数のカウント方法を説明している。



この場合、構成成分の数はやはり3である。そして、平衡反応式が1本あるから制約が1つ生じ、さらに、 $\text{CaO}(\text{s})$ と $\text{CO}_2(\text{g})$ が $\text{CaCO}_3(\text{s})$ のみから生成した状況であれば、 $\text{CaO}(\text{s})$ と $\text{CO}_2(\text{g})$ は等量という制約が加わるから式(3)の場合と同様に成分の数は1になる、と考えてしまいがちであるが、それは誤りで(エッ?)成分の数は2になると解説する。初学者の多くは成分の数をカウントするための一種のルール作りを試みるが、演習問題を解くたびに構築しかけたルールが打ち崩され³、次のような疑問や戸惑いが生じることになる⁴。

- Q1. 相律の式自体は簡単なものであるが、それを用いて自由度を計算する際に、 C には構成成分の数ではなく(制約を考慮した)成分の数を代入しなければならないというが、そもそも、相律の式を導出するときに何らかの制約が考慮されているのだろうか?
- Q2. 1本の平衡反応式がその反応に関与する化学種の量の間関係を与えるから1つの制約になることは理解できるが、化学反応式にもとづく化学種間の量関係が、反応式(3)のように制約となる場合もあれば、反応式(4)のように制約にならない場合もあるというのはなぜだろうか?
- Q3. 相律の式の導出過程を正しく理解しても、成分の数が正しくカウントできなければ正しい自由度を計算できないとなると、導出過程そのものが現実系に則していないことになってしまい、そもそも、構成成分として見える数が3なのに相律の式に代入する数としての成分の数は1としなければならないという(強烈な)違和感を取り除く方法はないものであろうか?

本書は、上記3点に関連して、相律の式導出の前提やプロセス、および制約の物理的な意味を明確にし、成分の数のカウントに苦勞せず自由度を計算するための原理を理解するために書かれた monograph である。

¹ 制約は示強性変数間関係式を与えるので、制約の数の分だけ独立に変化できる変数の数が減ることになる。

² 古くは、構成成分の数から化学反応の数を引いたものを「独立成分の数」と呼んだ(文献3, p.176)。

³ 問題を解くための方法論としての“チャート式”的な“傾向と対策”よりも基本原理をきちんと理解する方が結局は近道である。(学問に王道なし)

⁴ これらは、筆者が学生時代に抱いた疑問と戸惑いです。

§1 相律の導出

まず、一般的なテキストに書かれている相律の式(1)の導出を復習しよう。成分の数¹が C 、相の数が P の系を考える。各成分に番号 $1, 2, \dots, C$ を付け、相には記号 α, β, \dots, P を付けて区別する²。まず、系全体の状態を指定するための示強性変数として温度と圧力³の2つが必要である(これは簡単)。次に、系内の1つの相(α と呼ぶ)に注目すると、その相内にある C 種の各物質の組成を指定する必要がある。組成というと物質量を考えてしまいがちであるが、平衡状態を記述するために物質の絶対量は必要なく⁴、濃度や密度のような示強性変数⁵が必要である。それらの示強性変数はすべてそれぞれの物質の(1つの相内の)モル分率で表すことができるから、相 α 内の C 種の物質のモル分率 C 個($x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_C^\alpha$)を指定する必要がある。他の相についても同様であるから、系全体で C 個のモル分率を P 相分指定するために必要な変数の総数は先に記した温度と圧力の2つと合わせて

$$CP+2 \quad (5)$$

となる。しかし、1つの相内でのモル分率の和は必ず1になるから、(たとえば、相 α について)

$$x_1^\alpha + x_2^\alpha + \dots + x_C^\alpha = 1 \quad (6)$$

が成り立つ。この関係式(方程式)により、 C 個のモル分率のうち1個(x_i^α)だけはそれ以外の $C-1$ 個($x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{i-1}^\alpha, x_{i+1}^\alpha, \dots, x_C^\alpha$)のモル分率から計算できるので、 x_i^α を指定する必要がなくなる。系全体では、次の P 本の関係式(方程式)

$$x_1^\alpha + x_2^\alpha + \dots + x_C^\alpha = 1 \quad (\text{相 } \alpha) \quad (7)$$

$$x_1^\beta + x_2^\beta + \dots + x_C^\beta = 1 \quad (\text{相 } \beta) \quad (8)$$

⋮

$$x_1^P + x_2^P + \dots + x_C^P = 1 \quad (\text{相 } P) \quad (9)$$

が成り立ち、1本の式ごとに指定する必要のないモル分率が1つあるから、系全体で指定する必要のないモル分率(示強性変数)が P 個ある。したがって、現時点で、指定する必要のある示強性変数の数は式(5)から P を差し引いて

$$CP+2-P=(C-1)P+2 \quad (10)$$

となる。

¹ ここで「成分」と書いたが、「構成成分」の数と考えてよい。

² α, β, \dots の最終文字が P というのはやや不自然であるが、相が P 個あることを明示するためである。

³ 系全体にかかっている全圧である。

⁴ たとえば、ある温度で液体とその物質の蒸気との間の平衡を決定付けるのは蒸気の圧力(という示強性変数)であり、液体と気体がそれぞれどれだけの物質量であるかには関係がない。ある温度で大量の液体と少量の蒸気が平衡にあるときも、少量の液体と大量の蒸気が平衡にあるときも蒸気の圧力は(そして液体の密度も)同じである。

⁵ 気体の場合はその物質自身の圧力(=分圧)を用いることもできる。

さらに考慮すべき点は、系が平衡にあるということである。ただし、ここでいう平衡は化学平衡ではなく、それぞれの物質の各相内の濃度(モル分率)が時間的に変化しない定常状態に到達しているという意味であり、各物質ごとの化学ポテンシャル(という示強性変数)がすべての相で等しい状態である。したがって、たとえば成分1について、

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^P \quad (11)$$

が成り立つ。この関係式は、1つの物質について化学ポテンシャルを1個だけ指定すればよく、残りの $P-1$ 個は指定する必要がないことを意味している。他の物質についても同様であり、系全体では次のように C 本の式があるから、

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \dots = \mu_1^P \quad (\text{成分1}) \quad (12)$$

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \dots = \mu_2^P \quad (\text{成分2}) \quad (13)$$

⋮

$$\mu_C^\alpha = \mu_C^\beta = \dots = \mu_C^P \quad (\text{成分 } C) \quad (14)$$

指定する必要がない化学ポテンシャル(示強性変数)の総数 $C(P-1)$ を式(10)から差し引くと、

$$(C-1)P+2-C(P-1) \quad (15-1)$$

$$= CP - P - CP + C + 2 \quad (15-2)$$

$$= C - P + 2 \quad (15-3)$$

となる。したがって、系の状態を完全に表すために必要な示強性変数の数、つまり、系の自由度 F を与える相律の式

$$F = C - P + 2 \quad (16)$$

が得られる。式(16)の導出を始める際に C を成分の数と呼んだが、導出の途中で実質的に C の数を減らすような制約は考慮されていないので、上記の導出の中では C は構成成分の数のままである(式(7) ~ (9)と式(12) ~ (14)の2種は、示強性変数間の関係という意味で一種の制約であるが、通常、これらは制約とは呼ばれない)。つまり、「相律の導出過程において制約は考慮されていない」が、Q1に対する解答である。

式(16)の導出はすべての構成成分がすべての相の中に存在している状況を想定しているが、現実の平衡系では、特定の成分が特定の相中に存在しない場合もあり¹、極端な場合、ある相には1つの成分しか存在しないということもある。そのような場合には式(16)が導出できない、あるいは適用できない状況に陥りはしないか(一部の読者は)気になるかもしれないが大

¹ “特定”の相や成分は1つとは限らず複数の場合もある。

丈夫である¹。ある1つの成分 i がある1つの相 α 中に存在しないことに対応して、式(5)の大きさが1小さくなる。同じ成分 i が別の相 β の中にも存在しなければ、式(5)の値がさらに1小さくなる。また、別の成分 j が相 α の中に存在しない場合も式(5)の値は1減る。このように、各相に存在しない成分があるごとに式(5)の数が減じられる。いくつかの成分が存在しないといっても、そのためにある相がなくなってしまうと、そもそも最初に設定した相の数 P の値が正しくないことになるから、 P の値が変わることはない。これは、式(7) ~ (9)の各式中の項の数は変わるものの、方程式の数 P は変わらないことを意味している。したがって、各相ごとに存在しない成分を数え上げた総数が式(5)あるいは式(10)から引かれることになる。一方、式(12) ~ (14)の中で指定する必要のない化学ポテンシャルは $C(P-1)$ 個あるが、1つの成分がある1つの相に存在しないことによってその数が1減るから、各相ごとに存在しない成分を数え上げた総数が $C(P-1)$ から引かれることになる。式(15)の計算において、各相ごとに存在しない成分を数え上げた総数が(引かれてからたされて)相殺されるから式(16)に変化は生じない。つまり、すべての相内にすべての成分が存在するとは限らない場合でも式(16)は適用できるのである。

上記の展開は多くのテキストで見られる相律の導出過程であるが、以下に別の方法を示す。温度 T 、圧力 p のもとで1つの相内に成分が C 個あるとき、その相の Gibbs エネルギーは $G(T, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_C)$ により表されるから、1つの相の状態を表すための示強変数の総数は $C+2$ であり、 G の全微分は

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^C \mu_i dN_i \quad (17)$$

である²。また、1つの相の Gibbs エネルギーは化学ポテンシャルと次の関係

$$G = \sum_{i=1}^C \mu_i N_i \quad (18)$$

にあるから、全微分は

$$dG = \sum_{i=1}^C \mu_i dN_i + \sum_{i=1}^C N_i d\mu_i \quad (19)$$

となる。式(17)と式(19)が等しいので、

$$\boxed{SdT - Vdp + \sum_{i=1}^C N_i d\mu_i = 0} \quad (20)$$

が成り立つ。式(20)は「Gibbs–Duhemの式」と呼ばれ、1つの相内のすべての示強変数間の関係を表している。1つの相内には示強変数が $C+2$ 個あるが、示強変数の間に式(20)の関係があるので、 $C+2$ 個の変数すべてを自由(勝手)に変えることはできず、示強変数を変化させる際には、常に式

¹ 「安心してください、適用できますよ。」 (credit to Mr. Shogo Yasumura)

² N_i は物質 i の物質量を表す。 N_i を分子の個数(molecule)で表せば、 μ_i の単位は J molecule^{-1} (あるいは、単に J) であり、 N_i を mol 単位で表せば、 μ_i の単位は J mol^{-1} である。

(20)が満たされるようにしか変えられない。つまり、式(20)は1つの相内の示強変数に関する束縛条件を与えており、相が P 個あれば、式(20)にあたる式が P 本あるので、平衡系全体で変えることができる示強変数の数(自由度) F は

$$F = C - P + 2 \quad (21)$$

となる(式(16)と同じ)。 F は負にならないので($F \geq 0$)、 $C - P + 2 \geq 0$ より、 $C + 2 \geq P$ となるから、平衡状態での相の数は最大で $C + 2$ である¹。

§2 “制約”の考慮

式(16)の導出過程で考慮した2点

- 1つの相内でのモル分率の総和が1であること(式(7)~(9))
- 1つの物質の化学ポテンシャルがすべての相で等しいこと(式(12)~(14))

はあらゆる平衡系でもれなく成り立っている関係であり、化学平衡や濃度間のような注目している系特有の制約ではない。そこで、本節では、§0で示した“制約”の物理的な意味を§1で示した相律の導出と関連付けて見ていくことにする。

まず最初に「化学平衡」の影響を考えよう。化学反応は1つの相内の物質だけが関与するとは限らず、たとえば、反応式(3)や(4)のように反応物と生成物が異なる相に存在することもあれば複数の反応物や生成物が異なる相に存在する場合もある。たとえば、反応式(3)を具体的な分子式を用いず、化学種を A_1, A_2, \dots で表現すれば、



となる(一般的な化学反応は量論係数がすべて1ではないが、今、量論係数をすべて1としても議論の厳密さは失われない)。この反応が平衡(化学平衡)に到達しているとき、反応 Gibbs エネルギーが0である($\Delta_r G = 0$) ことより、

$$\Delta_r G = \mu_2^\beta + \mu_3^\beta - \mu_1^\alpha = 0 \quad (23)$$

が成り立つ。この関係式は、§1で相律の式を導出した際に、平衡状態にあることにもとづいて化学ポテンシャルに関して得た式群(12)~(14)に新たに追加される1本の関係式となる。式(23)の中の化学ポテンシャルのうちの1つは他の2つから自動的に決まってしまう(独立ではない)から、結局、平衡反応1本につき、指定する必要がない化学ポテンシャルが1つ増える、つまり、自由度に対する制約が1つ生じることになる。化学反応にかかわる物質がすべて同じ相にある場合でも、化学ポテンシャルに新しい関係が加わることは同じであるから、化学反応が進行する相に関する制限はない²。したがって、 r 本の平衡反応が存在すれば、式(16)で与えられる自由度 F から r を減じる必要があり、式(16)の F について制約を考慮した意味でプライム記号を付けて(F')表すと、

$$F' = C - P + 2 - r \quad (24)$$

¹ シミュレーション計算によって、1成分の4相共存状態が存在しうることを示した研究報告(文献6)があるが、実験的に実証はされていない。

² したがって、平衡反応の数だけ制約が増える。

となる。(式(24)の C は「構成成分」の数である。)

次に、反応式(3)の際に考慮した「量関係」にもとづく制約について考えてみよう。反応式(3)の場合には具体的に濃度について $[NH_3(g)] = [HCl(g)]$ という表現をしたが、気体であるから $p_{NH_3(g)} = p_{HCl(g)}$ と書いてもよいし、モル分率を用いて $x_{NH_3}^g = x_{HCl}^g$ と表してもよい。この量関係式は、一般的に表現した反応式(22)について

$$x_2^\beta = x_3^\beta \quad (25)$$

が成り立つことに対応している。式(25)は、§1で相律の式を導出した際にモル分率に関して得られた式群(7) ~ (9)の中の相 β 内物質のモル分率間の関係式(8)に新たに加えられる1本の関係式となるから、式(7) ~ (9)について指定する必要がないモル分率(示強性変数)の数が1つ増えることになる。したがって、濃度(モル分率)に関する新しい関係式が s 本あれば、式(16)で与えられる自由度 F から s を減じる必要があり、

$$F' = C - P + 2 - s \quad (26)$$

が s 本の量関係式が存在する場合の自由度となる。反応式(3)の場合は $x_{NH_3}^g = x_{HCl}^g$ という関係であったが、等量という関係だけが制約となりうるわけではなく、反応式の量関係に応じた関係式が成り立てばそれが1つの制約となる¹。平衡反応による化学ポテンシャルに対する制約を除いた式(24)と量関係にもとづく制約を除いた式(26)を同時に表現すれば、すべての制約を考慮した自由度の数を

$$F' = C - P + 2 - r - s \quad (27)$$

と表すことができる。平衡反応と量関係による制約をまとめて $m = r + s$ と表現すれば、

$$F' = C - P + 2 - m \quad (28)$$

と書くことができる。(式(28)の C は「構成成分」の数である。)

次に、反応式(4)の場合を考えてみよう。反応式(4)を反応式(22)のような一般式で表すと、



となる。ここで、固相が純物質である(固溶体にならない)とすると、物質種が異なる固体は別の相として扱うべきなので²、 $CaCO_3(s)$ と $CaO(s)$ は異なる相(α と β)として扱うことに注意する必要がある。まず、化学ポテンシャルに関して、

$$\Delta_r G = \mu_2^\beta + \mu_3^\gamma - \mu_1^\alpha = 0 \quad (30)$$

が成り立ち、この式が化学ポテンシャルに関する式(12) ~ (14)に加わる新たな関係式(つまり、制約)となることは反応式(3)の場合と同様である。一方、モル分率については、反応式(4)で $CaO(s)$ と $CO_2(g)$ が等量生成することを式(25)と同様に

¹ たとえば、化学反応 $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$ の場合は $3x_{N_2}^g = x_{H_2}^g$ である。

² このことを「純相」を形成するという。

$$x_2^\beta = x_3^\gamma \quad (31)$$

と表すことができると考えてしまいがちであるが、モル分率は1つの相の中での相対量であるから、異なる相内にある物質のモル分率間の関係式を作ることはできない。したがって、式(31)は成り立たず、制約となりうるモル分率間の新たな関係式は生じない。これが、反応式(4)の場合にCaO(s)とCO₂(g)の量関係を考慮することが誤りであると述べた理由であり、§0で示したQ2への解答である。まとめると、平衡反応はその本数だけ制約を与えるが、量関係は同じ相内の物質にしか成立しないといえる¹。

最後に反応式(22), (29)とは異なる反応の形として



の場合を考えてみよう。制約となりうる平衡反応が1本あり、量関係については相 α 中のA₁とA₃について

$$x_1^\alpha + x_3^\alpha = 1 \quad (33)$$

が成り立つ。しかし、式(33)は、もともとモル分率について成り立つ関係(方程式(7) ~ (9)のうちの1つと同じものであり、新たな関係式を与えるわけではないから制約とはならない。したがって、制約の総数は $m = r + s = 1 + 0 = 1$ である。

§3 構成成分の数と成分の数

すべての制約の数をまとめて m と表す場合の自由度の数は式(28)で表される。§2の冒頭およびそれ以降でも繰り返し指摘したように、式(28)中の C は「構成成分」の数である。構成成分の数は成分の数よりもはるかにカウントしやすいので、成分の数のカウント方法を習得するのに苦労するよりも式(28)で自由度 F を計算すればよいにもかかわらず、多くのテキストは、相律の式を適用する前に、なぜ、わざわざ、構成成分の数から制約を考慮した成分の数を出させるのだろうか。それは、単に、式(28)を

$$F' = (C - m) - P + 2 \quad (34)$$

と変形した式の $C - m$ を成分の数と呼び、 C から $C - m$ を正確に計算できなければ相律の式を正しく使えませんよという logic で解説するからである(自由度を計算するとき、式(34)の $C - m$ を C に、 F' を F に書き換えた式として式(16)を使いなさい、という解説である)。§1で相律の式を導出する際に記したように、どのテキストも、最初に与える C を成分の数としており、構成成分の数であるとはしない。しかし、§1で示した式(16)の導出過程には(平衡反応と量関係による)制約が考慮されていないから、導出を終えた段階でも C は構成成分の数のままである。実際系に適用する際には制約を考慮しなければならないが、その考慮を F についてではなく C について考慮してから F を計算しなければならない(言い換えると、式(28)ではなく式(34)で F を計算すべきである)ように説明を展開するために、構成成分の数か

¹ 量関係というと物質量の間の関係のように聞こえるが、正確にはモル分率(組成を表す示強性変数)の間の関係である。

ら成分の数を計算する必要が生じることになる¹。制約として平衡反応と量関係を考慮すべきであるが、化学反応によっては、量関係を考慮すべき場合(反応式(3))と考慮すべきでない場合(反応式(4))があるので、初学者は $C-m$ の評価について混乱することになる²。

では、 C を構成成分の数として導出した式(16)に制約を考慮して導いた式(28)と、 C を最初から制約を考慮した成分の数として導いた式は一致するのであろうか。試しに、式(15)-1の C を $C-m$ に置き換えて(つまり、初めから制約を考慮して) F を計算すると、

$$(C-m-1)P+2-(C-m)(P-1) \quad (35-1)$$

$$=(C-1)P-mP-C(P-1)+m(P-1)+2 \quad (35-2)$$

$$=(C-1)P-C(P-1)-mP+mP-m+2 \quad (35-3)$$

$$=C-P+2-m \quad (35-4)$$

となり、確かに、式(28)が得られる。考えてみれば、これは当然で、式(15)-1で C が P 倍されたり $P-1$ 倍されたりしているが、最終的には C が単独項として残る(式(15)-3)のであるから、結局、制約を考えない式(16)から制約の総数 m を引いた形(式(35)-4)が得られるのである。したがって、構成成分の数から成分の数を計算する方法の習得に苦勞する必要はなく、まず、構成成分の数を用いて得られる自由度を出し、次に系内の制約を考慮して減じていくという考え方でよいのである(これがQ3への解答)。

なお、量関係は化学反応式にもとづくものだけではない。たとえば、 KCl , $NaCl$, $NaBr$ が溶解した水溶液中においては、電荷のバランス(中性)にもとづいて

$$[K^+]+[Na^+]=[Cl^-]+[Br^-] \quad (36)$$

が成り立ち、これが1つの制約となる。(この例の場合、 $[K^+]=[Cl^-]$, $[Na^+]=[Cl^-]$, $[Na^+]=[Br^-]$ は成り立たない。)

§4 相律と平衡定数との関係

前節で、具体的に3種類の化学反応(平衡反応式(22), (29), (32))について、制約がどのように生じるかを見たが、それぞれの系で計算された自由度と平衡定数を表現する変数との関係を見てみよう。3種の反応式の相を具体的に表すと、



と書ける。なお、化学種を区別しやすいように(番号ではなく)アルファベットで表した。も

¹ $F=C-P+2$ を導出する際には制約の話はせず、実際系にこの式を適用する段階になって、 C に代入する数値は $C-m$ でなければならない、と説明することが制約の理解への大きな障害になっているように思える。

² 物理化学 Monograph 普及委員会委員長(小口達夫 氏)の言葉を借りると「成分の数ってマジムズい」

もちろん、液相(l)¹を加えても構わないが、溶液を含めると、直接反応に関係しない溶媒を考慮しなければならなくなるので²、ここでは気-固系の反応とする³。また、以下では、固相はすべて純相を形成するとする。上記3種の化学反応系について、構成成分、相、平衡反応、モル分率関係式、自由度それぞれの数をまとめると表1のようになる。

次に、それぞれの反応系の各物質が理想系とみなせる場合の平衡定数を考えてみよう。

・反応式(37) : $A(s) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$

成分間の関係を表す式(7) ~ (9)がモル分率で表現されているので、相律と平衡定数の関係を見るのに最適な平衡定数はモル分率平衡定数 $K_x(T, p)$ である。気体 B と C の平衡モル分率をそれぞれ x_B^e , x_C^e で表すと、

$$K_x(T, p) = x_B^e x_C^e \quad (40)$$

となる⁴。気体 B と C はいずれも同じ気相内にあるから、気相内のモル分率について

$$x_B^e + x_C^e = 1 \quad (41)$$

が成り立つ(式(41)は化学反応による制約ではなく、式(7) ~ (9)のうちの1つに対応する)。また、気体 B と C が物質 A だけから生じたとすると、

$$x_B^e = x_C^e \quad (42)$$

という制約が加わるから、式(41)と式(42)から

表1. 平衡反応系の相律関連の変数や式の数

	$A(s) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$	$A(s) \rightleftharpoons B(s) + C(g)$	$A(g) \rightleftharpoons B(s) + C(g)$
構成成分の数(C)	3	3	3
相の数(P)	2	3	2
平衡反応(r)	1	1	1
モル分率関係式(s)	1	0	0
$F' = C - P + 2 - m$ ($m = r + s$)	1	1	2

¹ l(エル)は1(いち)と見間違いやすいので l(エル)の代わりに l が使われる場合もあるが、liquid の l は変数ではないから l を使用してはならない、という指摘を受ける場合があるので、やはり l(エル)を使用するのがベストである。

² そうなっても、特に問題がないことはあとでわかるであろう。

³ この設定によって一般性が失われるわけではない。

⁴ 物質 i の化学ポテンシャルは $\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln a_i$ により表されるが (a_i は活量)、純固体の活量は1であるから、純固体の活量(あるいはモル分率)は平衡定数には現れない。化学ポテンシャルについては、拙書「化学ポテンシャルと平衡定数」(文献4)を参照してください。

$$x_B^e = x_C^e = 0.5 \quad (43)$$

が得られ、これを式(40)に代入すると、

$$K_x(T, p) = 0.25 \quad (44)$$

となる。式(44)は T と p の間の関係式を与えるから、 T と p の両方が独立ではなく、一方を変化させると他方も連動して変化する。この結果は、相律から得られた自由度 $F' = 1$ に対応している。

- ・ 反応式(38) : $A(s) \rightleftharpoons B(s) + C(g)$
モル分率平衡定数 $K_x(T, p)$ は

$$K_x(T, p) = x_C^e \quad (45)$$

であるが、気相には気体 C しかないので、

$$x_C^e = 1 \quad (46)$$

となり(式(46)は式(7)~(9)のうちの1つであるから制約ではない)、平衡定数は

$$K_x(T, p) = 1 \quad (47)$$

と書くことができる。これは T と p の間の関係式を与える式であるから、指定できるのは T あるいは P の一方だけであり、自由度 $F' = 1$ に対応している。なお、反応式(38)の場合には、反応式(37)について成り立った式(42)のような制約(モル分率間の新たな関係式)はない。

- ・ 反応式(39) : $A(g) \rightleftharpoons B(s) + C(g)$
モル分率平衡定数 $K_x(T, p)$ は、

$$K_x(T, p) = \frac{x_C^e}{x_A^e} \quad (48)$$

である。気体 A と C が気相にあるから、気相内のモル分率について、

$$x_A^e + x_C^e = 1 \quad (49)$$

が成り立つ。反応式(39)の場合も反応式(37)について成り立った式(42)のような制約(モル分率間の新たな関係式)はない。式(49)から得られる $x_A^e = 1 - x_C^e$ を式(48)に代入すると、

$$K_x(T, p) = \frac{x_C^e}{1 - x_C^e} \quad (50)$$

が得られる。 T と p を指定しなければ x_C^e は確定しないから(T を指定(固定)しても p を変化させることができ、それに連動して $K_x(T, p)$ の値が変わるので、 x_C^e は T を指定するだけでは確定しない)自由度 $F' = 2$ に対応する挙動を示す。

化学反応式(37) ~ (39)の量論係数がすべて1であることに特殊性を感じてしまう読者のため

に、より一般的な化学反応式の形にして扱うことにする¹。



ここで、 ν_i は化学種 i の量論係数である。以下で、順次、平衡定数の形と独立な変数の数を確認してみよう。

・反応式(51) : $\nu_A A(s) \rightleftharpoons \nu_B B(g) + \nu_C C(g)$

平衡定数としてモル分率平衡定数 $K_x(T, p)$ を考えると、

$$K_x(T, p) = (x_B^e)^{\nu_B} (x_C^e)^{\nu_C} \quad (54)$$

となる。物質 B と C の平衡モル分率の間には

$$x_B^e + x_C^e = 1 \quad (55)$$

および、制約として

$$\frac{x_B^e}{\nu_B} = \frac{x_C^e}{\nu_C} \quad (56)$$

が成り立つので、 x_B^e , x_C^e はそれぞれ、

$$x_B^e = \frac{\nu_B}{\nu_B + \nu_C} \quad (57)$$

$$x_C^e = \frac{\nu_C}{\nu_B + \nu_C} \quad (58)$$

となる。式(57), (58)を式(54)に代入すると

$$K_x(T, p) = \left(\frac{\nu_B}{\nu_B + \nu_C} \right)^{\nu_B} \left(\frac{\nu_C}{\nu_B + \nu_C} \right)^{\nu_C} \quad (59)$$

が得られる。式(59)は T と p の間の関係式を与えるから、 T と p は独立ではなく、一方を変化させると他方も連動して変化することになる。これは、相律にもとづく自由度 $F' = 1$ に対応している。反応式(37)の場合は、 $\nu_B = \nu_C = 1$ であるから、式(44)に示したように $K_x(T, p) = 0.25$ となる。

¹ 初めから一般的な形で書けばいいのに、と思われる読者がおられると思いますが、紙面の都合を意識せずすべて書き下す Monograph らしさを容認いただければ幸いです。

・反応式(52) : $\nu_A A(s) \rightleftharpoons \nu_B B(s) + \nu_C C(g)$

モル分率平衡定数 $K_x(T, p)$ で表すと, $x_C^e = 1$ であるから,

$$K_x(T, p) = (x_C^e)^{\nu_C} = 1 \quad (60)$$

となる。これは T と p の関係を与える(方程式)であるから, 任意に指定できるのは T あるいは P の一方だけである(自由度 $F' = 1$)。

・反応式(53) : $\nu_A A(g) \rightleftharpoons \nu_B B(s) + \nu_C C(g)$

モル分率平衡定数 $K_x(T, p)$ は,

$$K_x(T, p) = \frac{(x_C^e)^{\nu_C}}{(x_A^e)^{\nu_A}} \quad (61)$$

であり, $x_A^e + x_C^e = 1$, つまり, $x_A^e = 1 - x_C^e$ であるから,

$$K_x(T, p) = \frac{(x_C^e)^{\nu_C}}{(1 - x_C^e)^{\nu_A}} \quad (62)$$

となる。これは,

$$(x_C^e)^{\nu_C/\nu_A} + [K_x(T, p)]^{1/\nu_A} \cdot x_C^e - [K_x(T, p)]^{1/\nu_A} = 0 \quad (63)$$

という方程式を与えるが, 方程式の解としての x_C^e は $K_x(T, p)$ で表されるから, T と p の両方を指定しなければ x_C^e は決まらない(T を固定して p を変化させることができ, それに連動して $K_x(T, p)$ の値が変わるので x_C^e は T だけで一義的には決まらない)。したがって, 自由度 $F' = 2$ に対応した挙動となる。なお, まだ扱っていない $\nu_A A(g) \rightleftharpoons \nu_B B(s) + \nu_C C(s)$ 型の化学反応の場合は, 気相物質が A のみの1種類であるから, 反応式(52)と同様に自由度が $F' = 1$ になることは容易にわかる。

以上, 自由度 F' が平衡定数に関する変数間相互の関数関係に一致する(=平衡定数を見れば自由度 F' がわかる)ことを見たが, 平衡定数を考える際に, 構成成分の数や成分の数, あるいは相の数をカウントしない¹⁾にもかかわらず, 平衡定数からわかる関数関係から自由度が得られるというのは不思議な気がしないだろうか²⁾。以下で, その原理を明らかにしよう。

固相が純相を作るとすると, 物質種1つが1つの相に対応する。したがって, 固相物質1種について $C = 1$ および $P = 1$ となる。自由度の式(28)は $C - P$ の形をもつので, 固相物質についてはすべて $C - P = 0$ となり自由度 F' に寄与しない。一方, 純固体(物質種 i)の化学ポテンシャル $\mu_i(T, p)$ は標準化学ポテンシャル $\mu_i^*(T, p)$ 自身であり混合項をもたないので平衡定数の中に純固体に対応する物理量やモル分率は現れない³⁾。つまり, 固体物質に関する変数

¹⁾ カウントどころか意識もしない(であろう)。

²⁾ 不思議な気がしたのは筆者だけかもしれない。

³⁾ 純固体の物性が平衡定数に関係していないわけではない。純固体の標準化学ポテンシャルは平衡定数 K と $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ で関係付けられる標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ の構成要員として寄与している。

が平衡定数の中に現れないことと自由度 F に寄与しないことが(見事に)対応しているのである。自由度の式(28)の右辺の+2は標準化学ポテンシャル $\mu_i^*(T, p)$ が変数としてもつ系全体に共通な T と p に対応している。

1つの溶液相は1種類の溶媒とそれに溶け込んでいる複数の溶質から構成されている。溶質の物質種が j 個あれば、溶媒と合わせて $C = j + 1$ であり、相は1つであるから $P = 1$ となる。したがって、自由度の式(28)の $C - P$ には $C - P = j + 1 - 1 = j$ で寄与する。言い換えると、溶媒は構成成分の1つであるが、溶液という相を形成する役割を担うために、 C と P にそれぞれ1ずつ寄与することになり、結果的に、自由度 F' への溶媒の寄与はなくなってしまう。これを平衡定数の側から見ると¹、理想系の溶媒²(物質種 A)の化学ポテンシャル $\mu_A(T, p)$ は液体 A の標準化学ポテンシャル $\mu_A^*(T, p)$ 自身であり混合項がないので³、平衡定数に濃度やモル分率が現れないことに対応している⁴。一方、理想希薄溶液中の溶質 B の化学ポテンシャルは

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\circ(T, p) + RT \ln x_B \quad (64)$$

であるから($\mu_B^\circ(T, p)$ は溶質 B の標準化学ポテンシャル)、平衡定数に j 個の溶質のモル分率が現れる。これが、先に述べた、自由度 F' に j 個の寄与があることに対応している。1つの溶液相について、平衡定数に現れる j 個のモル分率 ($x_{B1}^e, x_{B2}^e, \dots, x_{Bj}^e$) と溶媒のモル分率 x_A の総和が1であるから

$$x_A^e + x_{B1}^e + x_{B2}^e + \dots + x_{Bj}^e = 1 \quad (65)$$

が成り立つが、溶質のモル分率の和 $x_{B1}^e + x_{B2}^e + \dots + x_{Bj}^e$ の値に確定値はなく、常に $\{x_{Bj}^e\}$ の間の関係式が存在するわけではないので、(1本の平衡反応があるという条件のみであれば)平衡定数に現れるモル分率の数は j 個となる。なお、自由度の式(28)の右辺の+2は標準化学ポテンシャル $\mu_A^*(T, p)$ および $\mu_B^\circ(T, p)$ の変数である T と p に対応している。

気相は複数の相に分離することがないので、常に1つの相として存在する。気相には溶液の溶媒のように相を形成する母体の役割をもつ物質がないので、気相中に物質種が k 個あれば、単純に $C = k$ である。常に $P = 1$ であるから、自由度の式(28)の $C - P$ には $C - P = k - 1$ で寄与する。気相についても平衡定数の側から見ると、混合気体中の物質 i の化学ポテンシャルは、

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (66)$$

と書くことができるから、平衡定数に k 個のモル分率が現れることになるが、気体の場合は溶液の式(65)とは違い、

¹ 化学ポテンシャルで考える、という意味である。

² 厳密には、理想希薄溶液の溶媒である。

³ 溶媒 A の化学ポテンシャル $\mu_A(T, p) = \mu_A^*(T, p) + RT \ln a_A$ について、希薄溶液であれば $a_A \approx x_A \approx 1$ であるから、 $\mu_A(T, p) \approx \mu_A^*(T, p)$ となる。

⁴ 溶媒についても、固体と同様に平衡定数に現れないから平衡定数と無関係というわけではなく、標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ の中には溶媒の標準化学ポテンシャル $\mu_A^*(T, p)$ が(ちゃんと)含まれている。

$$x_1^c + x_2^c + \dots + x_k^c = 1 \quad (67)$$

が常に成り立つので、化学反応のタイプにかかわらず、式(67)によって平衡定数に現れるモル分率を1個減らすことができる(例：式(48) → (50)および式(61) → (62))。つまり、 $k-1$ 個のモル分率で平衡定数が表されることになり、これが、 $C-P=k-1$ に対応している。気相の場合も自由度の式(28)の右辺の+2には、標準化学ポテンシャル $\mu_i^*(T,p)$ の変数 T と p が対応している。

以上まとめると、自由度 $F'=C-P+2-m$ の $C-P$ に固相からの寄与はなく、液相からは溶質の j 個、気相からは $k-1$ 個の寄与があり、+2には T と p が対応するから、結局、 $C-P+2 = j+k-1+2 = j+k+1$ となる。ただし、系全体で1本の化学反応(平衡反応)があれば、それが1つの制約 ($m=1$) となるから、自由度は $F'=C-P+2-m = j+k$ となる。一方、平衡定数を構成する変数(モル分率)から見ると、固相の変数は現れず、液相からは j 個、気相からは $k-1$ 個の変数が入り、(モル分率)平衡定数 K_x 自身が T と p の関数であることから、全部で $j+k-1+2 = j+k+1$ 個の変数に関する関係式(方程式)が1本できあがることになる。方程式が1本あることにより、全変数のうちの1つは他の変数で表すことができる(独立ではない)から、独立な変数の数は $j+k$ 個となり、自由度の式から算出した $F'=j+k$ と完全に一致する！これが、相律による自由度 F' の値を平衡定数を表す式中の独立な変数の数で算出できる根拠である。

以上、平衡反応が1本ある場合を考えてきたが、反応が複数本あるならばその数だけ独立な変数が減り、量関係によって生じる制約があれば、やはりその数だけ独立な変数が減るだけであり、反応が複数になっても特別な取り扱いが必要になるわけではない。

§5 構成成分の定義

構成成分の数をカウントする場合、系内に存在するすべての化学種を数え上げればよいので難しくはない。文献2は構成成分を非常に単純に「系に存在する物質種(イオンまたは分子)」と表現しているが、文献1は「化学的に異なる構成員」という表現を用いている。“化学的に異なる”はやや曖昧な表現であり、いろいろな意味に解釈できるが、構成成分として区別するために分子や原子のどのレベルまでの相違点を考慮するかについて確固たる基準はないので、構成成分の数は観測している現象や装置の精度等に依存して変わる可能性がある。たとえば、1種類の分子の異なる量子状態を選択的に検出するとか、量子状態を区別して化学反応性を明らかにするというような研究を行っている研究者にとっては¹、量子状態が異なれば、エネルギーも分子構造²も異なるからそれぞれを異なる成分という見方をする方が受け入れやすいかもしれない。このように、分子の内部(量子)状態まで区別して構成成分をカウントした場合、系の自由度がどうなるか見ておくことにしよう。たとえば、ある温度にある気体 N_2 を対象とするとき、相の数が1であることは疑いようがないが、成分として N_2 のみと表現してしまえば、成分の数は1となる(通常はこのようにカウントするであろう)。しかし、その温度で N_2 の振動準位 $v=0\sim 2$ に有意の占有数がある場合、異なる振動準位を異

¹ すみません。筆者がこういう研究をやっています。

² 2原子分子でも振動準位が異なれば、平均的な核間距離は異なる。

なる構成成分と考えたくなるのではないだろうか。その場合、系の自由度に変化が生じるだろうか。まず、3つの振動準位を異なる構成成分と考えると $C=3$ となり、相の数は $P=1$ であるから、

$$C - P + 2 = 3 - 1 + 2 = 4 \quad (68)$$

となる。当然ながら、各振動準位を異なる構成成分と考えたので、気体 N_2 全体を1つの構成成分と考えた場合の

$$C - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2 \quad (69)$$

よりも自由度が大きい数になる(ように見える)。しかし、気体 N_2 全体が熱平衡状態にあるから、各振動準位間に次の平衡(反応)が成り立っている。



式(70)は1本の式で表したが、化学反応式としては次のように2本で書かれ、



系内の成分について平衡反応が2本存在していることになる。2本の平衡反応は2つの制約 ($m=2$) を生み出すので、結局、自由度としては式(68)から2を引く必要があり、気体 N_2 全体を1つの構成成分と考えた場合(式(69))の自由度2と同じ結果になる(気体 N_2 全体を1つの構成成分と考える場合、制約はない)。この自由度 $F'=2$ に温度と圧力を割り当てると、実質的な自由度は0になり、系全体の状態も各準位の占有比も完全に確定してしまう。ここでは振動準位を3つ考慮した場合を記したが、何準位考慮しても構成成分の数が増えた分だけ制約としての平衡反応式が増えるので、実質的な自由度は変化しない。また、振動準位だけではなく、回転準位について考慮したとしてもまったく同じ原理で自由度の数は変化しない。

文献2によると、相は「ものの形の一種で、全体にわたって化学組成と物理的状态が一樣なもの」と定義されているが、何が異なることが構成成分の違いであり、何が異なることが相の違いにつながるというべきであろうか。非常に端的に表現すると、「分子構造」が同じと判断できるものは同じ構成成分であり、「分子間」の平均的な状態が同じ状況である領域が1つの相であるといえる。2原子分子でも振動準位ごとに核間距離が異なるが、それを分子構造の違いと見て、異なる振動準位を異なる構成成分と考えると、すべての量子準位の分子を1つの構成成分と考えると平衡系の自由度に変化が生じないことは上述したとおりである。

§6 具体例

相、構成成分、制約の数をカウントし、式(28)により自由度を計算する過程をいくつかの具体的なケースについて考えると¹、これまでの議論の中身をより正確に理解できるであろう。以下では、気体は理想気体、溶液は理想溶液²とみなせるものとする。

¹ 理屈を理解することは大切であるが、それを実際系に正しく応用することはさらに重要である。

² 溶媒も溶質も全組成範囲で Raoult の法則に従う溶液を理想溶液と呼ぶテキストもあるが、ここでは、溶媒が

例1. ベンゼンとトルエンの混合溶液とその蒸気 (体積一定の容器に混合溶液を入れ, 上部に蒸気がある状況)

- ・相 $P=2$: 液相(溶液), 気相(蒸気)
- ・構成成分 $C=2$: ベンゼン, トルエン
- ・制約 $m=0$
- ・自由度 $F'=C-P+2-m=2-2+2-0=2$

温度と圧力(蒸気の全圧)を固定すると実質的な自由度は0となり, 液相の組成も気相の組成も確定してしまう¹。温度だけを固定すると実質的な自由度は1となるが, たとえば, 溶液にベンゼンを加えて溶液の組成を変化させると(溶液中のベンゼンの濃度(モル分率)が増加), それに連動して蒸気中のベンゼンの分圧(モル分率)が増加する(トルエン蒸気分圧(モル分率)は減少)。この挙動は溶液の組成の変化に連動して蒸気中の分圧が変化するという Raoult の法則そのものである。

例2a. 水に固体 NaCl を入れたのち, 固体 NaCl が溶けきらないで残っている NaCl 水溶液 (蒸気は考えない, あるいは蒸気が生じないように溶液に圧力をかけている状況)

- ・相 $P=2$: 固相(NaCl), 液相(水溶液)
- ・構成成分 $C=4$: H_2O , NaCl(s) , $\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$
- ・制約 $m=2$: $\text{NaCl(s)} \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, $[\text{Na}^+(\text{aq})] = [\text{Cl}^-(\text{aq})]$
- ・自由度 $F'=C-P+2-m=4-2+2-2=2$

温度と圧力を固定すると実質的な自由度は0となり, 溶液の組成は確定する。温度だけを固定すると実質的な自由度は1となり, たとえば, 溶液にかけている圧力を変化させると, それに連動して溶解する NaCl の濃度(飽和溶解度)が変化する。

例2a の結論は固体の溶解度が圧力に依存することを示しているが², その理論的根拠は次のように示すことができる。理想溶液の場合, 溶液中の物質 B(モル分率 x_B) の化学ポテンシャルを次式で表すことができる(式(64))。

$$\mu_{i,B}(T, p) = \mu_{i,B}^\circ(T, p) + RT \ln x_B \quad (73)$$

一方, 固体の B の化学ポテンシャルは純粋な状態と同じであるから,

$$\mu_{s,B}(T, p) = \mu_{s,B}^*(T, p) \quad (74)$$

となり, 平衡時には, $\mu_{i,B}(T, p) = \mu_{s,B}(T, p)$ により,

$$\mu_{s,B}^*(T, p) = \mu_{i,B}^\circ(T, p) + RT \ln x_B^\circ \quad (75)$$

が成り立つから, これを変形して,

Raoult の法則に従い, 溶質が Henry の法則に従う溶液を理想溶液と呼ぶ。溶媒も溶質も Raoult の法則に従う溶液を完全溶液と呼んで区別することもある。

¹ 圧力-組成線図で圧力を指定すると2相の組成が確定することに対応している。言い換えると, 温度と圧力を固定したまま組成を変えることはできない。

² 固体の溶解度が温度に依存することは日常的にも体験することであるが, 圧力に依存することを体験するのは難しい(気体の場合は炭酸飲料水などである程度体験できる)。

$$\ln x_B^e = \frac{\mu_{s,B}^*(T,p) - \mu_{l,B}^o(T,p)}{RT} \quad (76)$$

を得る。両辺を定温条件下で圧力で微分して得られる次式

$$\left(\frac{\partial \ln x_B^e}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{RT} \left[\left(\frac{\partial \mu_{s,B}^*(T,p)}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu_{l,B}^o(T,p)}{\partial p} \right)_T \right] \quad (77)$$

に対して

$$\left(\frac{\partial \mu_i(T,p)}{\partial p} \right)_T = \bar{V}_i \quad (78)$$

を適用すると,

$$\left(\frac{\partial \ln x_B^e}{\partial p} \right)_T = \frac{\bar{V}_{s,B} - \bar{V}_{l,B}}{RT} \quad (79)$$

が得られるから、溶液中の溶質の平衡モル分率(つまり、溶解度)の圧力依存性は溶質 B の純固体の部分モル体積¹と溶液中での部分モル体積の差により決まることがわかる。 $\bar{V}_{s,B}$ と $\bar{V}_{l,B}$ の大小関係は物質によって異なるが、一般に、 $\bar{V}_{s,B} \neq \bar{V}_{l,B}$ であるから溶解度は圧力に依存する。

例2a の溶液中の溶質として $\text{Na}^+(\text{aq})$ と $\text{Cl}^-(\text{aq})$ を考えたが、厳密には H_2O の解離で生じた $\text{H}^+(\text{aq})$ と $\text{OH}^-(\text{aq})$ も存在すると考える読者もいるであろう。その場合、

- ・相 $P=2$: 固相(NaCl), 液相(水溶液)
 - ・構成成分 $C=6$: H_2O , $\text{NaCl}(\text{s})$, $\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{H}^+(\text{aq})$, $\text{OH}^-(\text{aq})$
- となり、当然ながら構成成分の数が2増えるが、
- ・制約 $m=4$: $\text{NaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
 $[\text{Na}^+(\text{aq})] = [\text{Cl}^-(\text{aq})]$, $[\text{H}^+(\text{aq})] = [\text{OH}^-(\text{aq})]$

より、制約も2つ増えるから、結局、

- ・自由度 $F' = C - P + 2 - m = 6 - 2 + 2 - 4 = 2$

となり、自由度は H_2O の解離を考慮しない場合と同じになる。考慮する平衡反応を増やすと構成成分の数は増えるが、その分制約が増えるので自由度は変わらない。

例2b. 水に固体 NaCl を入れたのち、NaCl が溶けきらないで残っている NaCl 水溶液 (体積一定の容器に水溶液を入れ、上部に水蒸気がある状況)

- ・相 $P=3$: 固相(NaCl), 液相(水溶液), 気相(水蒸気)
- ・構成成分 $C=4$: H_2O , $\text{NaCl}(\text{s})$, $\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$
- ・制約 $m=2$: $\text{NaCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, $[\text{Na}^+(\text{aq})] = [\text{Cl}^-(\text{aq})]$
- ・自由度 $F' = C - P + 2 - m = 4 - 3 + 2 - 2 = 1$

温度を固定すると実質的な自由度が0となるので、水溶液の組成も圧力(=水蒸気の圧力)も確定する。温度を固定したまま、溶液に水を加えると、溶液中の NaCl の濃度(モル分率)が

¹ 純固体の部分モル体積はモル体積に等しい。

低下するように思えるが、新たに固体の NaCl が溶け出し、平衡に至ったときには水を加える前と同じ濃度になるから溶液組成は変化せず、結果的に、水蒸気の圧力も変化しない。

例2a と例2b の相違点は気相の有無のみであり、相の数の差1が自由度の差1をもたらしている。式的には相の数 P は自由度 F の中に $-P$ で寄与しているので、 P が増えると F が減るのは当然であるが、感覚的には、相が増えると物質が存在しうる形態の数が増すので自由度が増えるような気はしないだろうか¹(たとえば、例2a では H_2O は液体だけで存在しているが、例2b では液体と気体の2種の形で存在できる)。相律の式の導出過程の式(15)-1 ~ (15)-3を見ると、確かに、式(15)-2の第1項は相の数が増えることは自由度が増えることに寄与している。しかし、同時に、式(12) ~ (14)に含まれている関係式の数由来の式(15)-2の第3項が第1項と同じ大きさで逆符号であるから相殺してしまう。全体としては、式(7) ~ (9)から指定する必要のない変数が P 個出てくることに対応した式(15)-2の第2項だけが残るから、結局、相が増すことは自由度の低下につながる。

例3a. 水に固体 NaCl と固体 KCl を入れたのち、NaCl が溶けきらないで残り、KCl は完全に溶解している水溶液 (蒸気は考えない、あるいは蒸気が生じないように溶液に圧力をかけている状況)

- 相 $P=2$: 固相(NaCl), 液相(水溶液)
- 構成成分 $C=5$: H_2O , $NaCl(s)$, $Na^+(aq)$, $K^+(aq)$, $Cl^-(aq)$
- 制約 $m=2$: $NaCl(s) \rightleftharpoons Na^+(aq) + Cl^-(aq)$, $[Na^+(aq)] + [K^+(aq)] = [Cl^-(aq)]$
- 自由度 $F'=C-P+2-m=5-2+2-2=3$

温度と圧力を固定すると実質的な自由度は1となる。その状況で、たとえば、KCl を添加すると(溶けきる量だけ添加する)、共通イオン効果により $Na^+(aq)$ の濃度(モル分率)が低下する。

例3b. 水に固体 NaCl と固体 KCl を入れたのち、NaCl が溶けきらないで残り、KCl は完全に溶解している水溶液とその蒸気(水蒸気) (体積一定の容器に水溶液を入れ、上部に蒸気がある状況を考える)

- 相 $P=3$: 固相(NaCl), 液相(水溶液), 気相(水蒸気)
- 構成成分 $C=5$: H_2O , $NaCl(s)$, $Na^+(aq)$, $K^+(aq)$, $Cl^-(aq)$
- 制約 $m=2$: $NaCl(s) \rightleftharpoons Na^+(aq) + Cl^-(aq)$, $[Na^+(aq)] + [K^+(aq)] = [Cl^-(aq)]$
- 自由度 $F'=C-P+2-m=5-3+2-2=2$

温度と圧力(水蒸気圧)を指定すると実質的な自由度は0となるので、水溶液中の組成(モル分率)も確定する。例2b のように温度だけを固定して(実質的な自由度1で)溶液に水を加えると $K^+(aq)$ の濃度は低下し(例2b の $Na^+(aq)$ のようには補われない)、結果的に、水溶液の組成が変わり、それに連動して水蒸気の圧力が変化する。例2b との違いは KCl という1成分が増えただけであるが、そのために自由度が1増加し、系全体の挙動は大きく変わることがわかる。

¹ これは、筆者が学生時代に根拠なく感覚的にイメージしたことです。

例4. 水に固体 NaCl, 固体 KBr, 固体 NaBr, 固体 KCl を入れたのち, すべて溶解し固体が残っていない水溶液 (体積一定の容器に水溶液を入れ, 上部に蒸気がある状況)

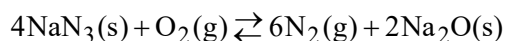
- 相 $P=2$: 液相(水溶液), 気相(水蒸気)
- 構成成分 $C=5$: H_2O , $\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{K}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{Br}^-(\text{aq})$
- 制約 $m=1$: $[\text{Na}^+(\text{aq})]+[\text{K}^+(\text{aq})]=[\text{Cl}^-(\text{aq})]+[\text{Br}^-(\text{aq})]$
- 自由度 $F'=C-P+2-m=5-2+2-1=4$

例5. 固体の NaHCO_3 のみを容器に入れて加熱し, 次の反応が化学平衡に到達した状態



- 相 $P=4$: 固相 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$, 固相 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$, 液相 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 気相 $\text{CO}_2(\text{g})$
- 構成成分 $C=4$: NaHCO_3 , Na_2CO_3 , H_2O , CO_2
- 制約 $m=1$: 反応式1本
- 自由度 $F'=C-P+2-m=4-4+2-1=1$

例6. 固体の NaN_3 と気体の O_2 だけを体積一定の容器に入れ, 次の反応が化学平衡に到達した状態



- 相 $P=3$: 固相 $\text{NaN}_3(\text{s})$, 固相 $\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$, 気相
- 構成成分 $C=4$: NaN_3 , Na_2O , O_2 , N_2
- 制約 $m=1$: 反応式1本
- 自由度 $F'=C-P+2-m=4-3+2-1=2$

文献

1. 藤代亮一 訳「ムーア 物理化学(上)」東京化学同人, 1976年(第4版第3刷) (原著: W. J. Moore, *Physical Chemistry*, 4th ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1972)
2. 千原秀昭, 中村亘男 訳「アトキンス 物理化学(上)」東京化学同人, 2009年(第8版第2刷) (原著: P. Atkins and J. de Paula, *Physical Chemistry*, 8th ed., Oxford University Press, 2006)
3. 妹尾 学 訳「化学熱力学 I」みすず書房, 2001年(第9刷) (原著: I Prigogine and R. Defay, *Thermodynamique Chimique*, Éditions Desoer, Liège, 1950)
4. 山崎勝義「化学ポテンシャルと平衡定数」漁火書店. URL は下記
http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref17_thermo_G.pdf
5. 上野 実, 大島広行, 阿部正彦, 江角邦男 監訳「ベムラパリ 物理化学 I」丸善, 2003年(第2刷) (原著: G. K. Vemulapalli, *Physical Chemistry*, Prentice-Hall, 1992)
6. K. Akahane, J. Russo, H. Tanaka, A possible four-phase coexistence in a single-component system, *Nature Commun.* **7**, 12599 (2016).

あとがき

本章では相律の学習において初学者を悩ませることが多い「構成成分の数」と「成分の数」の相違を生み出す“制約”の中身，および通常のテキストではほとんど関連付けて扱われていない相律と平衡定数の関係について解説を記しました。測定機器の進歩により，原子・分子の挙動に関するミクロな情報が直接得られるようになってきたこともあり，最近では，マクロな変数間の関係である相律の解説を記していない物理化学のテキストを見かけるようになりました。しかし，以下のVemulapalli(文献5)の言葉が示すように，相律は現在でも平衡論における重要な“道具”かつ“指針”であると思います。

相律の唯一かつきわめて重要な目的は，データの解釈を助けることである。系の自由度を求めするために， P と T および組成の変化を測定する¹。相律によって，われわれは，系に起きている変化の型を推論することができる。その変化を解明するためには，相を微視的に調べることがしばしば必要になる。

複合体形成，結合および溶解度に関する多くの情報が測定手段の開発よりも先に得られた。相律の適用なしには，このようなことは不可能だったであろう。これまで，相律は物質の物理的，化学的変換を理解する指針であり，今後もそうあり続ける。相律は物質科学者にとって欠くことのできない指針なのである。

¹ 本書は圧力の表記に小文字の p を用いているが，引用文では，文献に合わせて大文字 P で表した。

相律における成分の数

1994年 9月13日 初版第1刷
2021年 9月23日 初版第6刷
2023年 11月12日 第2版第1刷

著者 山崎 勝義
発行 漁火書店

検印 

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス
