

17. 化学ポテンシャルと平衡定数

§0 はじめに

物理化学の教科書には、熱力学の応用として化学平衡が必ず解説されている。化学平衡論における重要なキーワードの1つは、(高校時代に“暗記”した¹⁾「ル・シャトリエの法則」であろう。同法則は、平衡状態にある系が温度や圧力の変化による影響を減じるように挙動することを述べたものであるが、外乱に対する系の適応という擬人的挙動が印象的であることも手伝って、化学系の大学院生でさえ理論的根拠を理解しないまま“ル・シャトリエで”平衡系の挙動を議論しているのを見かけることが多い²⁾。しかし、ル・シャトリエの法則は前提でも約束ごとでもなく、熱力学により導かれた結論である。したがって、ル・シャトリエの法則を“道具”として使えるだけでは平衡論を理解したとは言い難く、ル・シャトリエの法則がなぜ成り立つのかを理解しなければ、熱力学の真の理解には到達できない。

化学平衡の議論における主役は平衡定数であるが、平衡定数をきちんと理解するためには反応の進行にともなう系全体の Gibbs エネルギー³⁾の変化を理解する必要がある。ただし、化学反応系は複数物質の混合系であるから Gibbs エネルギーはその**部分モル量**である**化学ポテンシャル**で記述しなければならない⁴⁾、と同時に、混合系を扱う以上避けられない**混合エントロピー**の概念も正確に理解する必要がある。部分モル量は、端的にいうと「物質1 mol あたりの物理量」であるが、この「1 mol あたり」に秘められている概念と物理的意味を理解しなければ、化学ポテンシャルを駆使することはできない。さらに、化学ポテンシャルを評価する際の絶対必須事項が**標準状態**である。標準状態が変われば Gibbs エネルギーが変わる(したがって、化学ポテンシャルも変わる⁵⁾)から、化学ポテンシャルを理解するためには標準状態の意味を正しく理解する必要がある。本書は、反応の進み具合の尺度である反応進行度からスタートし、部分モル量 → 部分モル Gibbs エネルギー → 化学ポテンシャル → 混合エントロピー → 標準反応 Gibbs エネルギー → 平衡定数という流れでキーワードの解説を行い、ル・シャトリエの法則の理論的根拠と標準状態の重要性および気体と溶液での平衡定数の類似点と相違点を理解することを目的として書かれた **monograph** である。

¹ 化学は決して暗記科目ではない。

² ル・シャトリエの法則は化学平衡に熱力学を適用した結果をひとことでまとめたものであって、化学系学生であれば、(ル・シャトリエに限ったことではないが)暗記することよりもその根拠を理解することが大切である。大学生が「ル・シャトリエ」だけを頼りに平衡を議論することは、電磁気学のビオ・サバールの法則を理解しないまま「フレミングの左手」で電流の作る磁場を考える稚拙さに似ている。

³ かつては「Gibbs(の)自由エネルギー」と呼ばれていたが、IUPACはGreen Book(文献2)の初版(1988年)から「自由」を付けず「Gibbs エネルギー」と呼ぶことを推奨している。

⁴ モル量と部分モル量は異なる。たとえば、「モル体積 ≠ 部分モル体積」および「モル Gibbs エネルギー ≠ 部分モル Gibbs エネルギー = 化学ポテンシャル」である。

⁵ 化学ポテンシャルが変われば平衡定数も変わる。

§1 反応系の物理量の変化

次の化学反応



について、反応の進行にともなう系全体の体積変化を考えてみよう。化学反応式中の A ~ D は化学種名、 $\nu_A \sim \nu_D$ は量論係数である。まず最初に、反応の進み具合を記述するパラメータを定義する。反応開始時の化学種 i の物質量を n_{i0} とし、反応進行中の化学種 i の物質量を n_i とすると、物質変化 $n_i - n_{i0}$ は化学種 i の量論数 ν_i に比例するから、 $n_i - n_{i0}$ を量論数 ν_i で割って規格化すれば、化学種に依存しない反応の進行の尺度となるパラメータ

$$\xi \equiv \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i} \quad (2)$$

を定義することができ、このパラメータ ξ を「反応進行度」と呼ぶ²。式(2)の右辺には添字 i が書かれているが、左辺の ξ には添字 i が付いていない³。つまり、 ξ は化学反応式中の化学種すべてに共通な量であり、注目する化学種に関係なく反応の進み具合を記述するためのパラメータである。量論数は無次元量であるから反応進行度の単位は物質量の単位と同じであり、通常は mol を用いる⁴。物質量が n_i および n'_i のときの反応進行度がそれぞれ ξ および ξ' であるとする、

$$\xi' - \xi = \frac{n'_i - n_i}{\nu_i} \quad (3)$$

であるから、 $\Delta\xi = \xi' - \xi$ および $\Delta n_i = n'_i - n_i$ と書き換えれば、

¹ 量論係数(stoichiometric coefficient)は化学反応式に書かれた係数であり正値しかとらないが、量論数(stoichiometric number)は、始原系(反応式の左辺物質)については負にとり、生成系(反応式の右辺物質)については正にとる。したがって、量論数が ν_i であれば量論係数は $|\nu_i|$ である。Atkins は文献3a, p.201で「量論数には正負があるが、量論係数は常に正である。しかし、この二つを区別する人は少ない」と記している(が、やはりきちんと区別した方がよい)。なお、IUPAC 発行の Green Book(文献2)には stoichiometric coefficient の記載はなく、stoichiometric number のみが記載されているが、日本語版は stoichiometric number に「化学量数」という日本語訳を与えている。Atkins は(Atkins 自身ではなく日本語版の訳者)は文献3a を3b に改訂した際に、「量論数」という訳語を「化学量数」に変更し、stoichiometric number を「化学量数」、stoichiometric coefficient を「量論係数」と訳している。ただし、化学量数という量は、もともとはまったく別の意味「化学反応式で表される反応が1回起こるたびに(反応式左辺の始原系が右辺の生成系に変化するたびに)、化学反応を構成する一連の素反応のそれぞれが起る回数」で定義された量(文献11 ~ 16)であるから、使用に際しては注意を要する。

² 反応進行度の「度」という文字から「割合」という意味を連想し、 ξ の範囲を 0 ~ 1 mol と考えてしまいがちであるが、 ξ の最大値は「反応の進行によって完全に消費されうる($n_i = 0$ となりうる)始原系物質の初期物質量 n_{i0} を量論係数 $|\nu_i|$ で割った値」であるから 1 mol とは限らない(1 mol より小さいことも大きいこともある)。 $\xi = 1$ mol は初期状態から反応が1アボガドロ数回進行したことを意味するが、必ずしも反応の終了を意味するわけではない。また、 $\xi = 0$ mol は反応の開始(初期状態)を意味するのみであり、必ずしも始原系物質のみが存在する状況に対応するわけではない。ただし、量論係数に一致する物質量の始原系物質だけを準備して(生成物が存在しない状況で)反応を開始した場合は、 $\xi = 0$ mol が始原系に対応し、 $\xi = 1$ mol が生成系に対応する。

³ 反応式の左辺を反応系と呼ぶことが多いが、反応系という言葉は生成系も含めた全系の意味に用いられることがあるので、本書では反応式の左辺を始原系、右辺を生成系と呼ぶ。

⁴ 単位は mol であるが物質の量には直接関係はなく、化学反応が進行した回数を表現している。

$$\Delta\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \quad (4)$$

となる。たとえば、 $\Delta\xi = 1 \text{ mol}$ は1アボガドロ数回(6.022×10^{23} 回)反応が進行することを表している。式(4)を微分量の関係として表すと、

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (5)$$

となる¹。系全体の体積を V (単位： m^3)と表し、反応の進行にともなう系の体積変化という言葉素直に表現すると $V(\xi') - V(\xi)$ となるが、この定義では、 $\xi' - \xi$ ($\equiv \Delta\xi$)の大きさを常に付記する必要が生じるため普遍性に乏しい。そこで、 $V(\xi') - V(\xi)$ を $\Delta\xi$ で割り「単位反応進行度あたり(mol^{-1})」にした

$$\frac{V(\xi') - V(\xi)}{\xi' - \xi} = \frac{V(\xi + \Delta\xi) - V(\xi)}{\Delta\xi} \quad (6)$$

で体積変化を定義すると、反応進行度の変化量 $\Delta\xi$ を付記する必要がなくなり、より一般的な定義となる[このとき、式(6)の単位は $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ である]。ところが、反応系内の各成分の単位物質質量(たとえば1 mol)あたりの体積は、温度および圧力以外に各物質の濃度(つまり、組成)に依存する²。したがって、たとえ、温度、圧力を一定に保っていても、反応の進行にともなう組成変化によって各成分1 molあたりの体積が変化するため³、最初の反応進行度 ξ を同じにとっても、変化後の反応進行度 ξ' によって(つまり、 $\Delta\xi$ によって)式(6)の値が異なることになる。これでは、再び $\Delta\xi$ を付記する必要が生じ、式(6)のように反応進行度の変化量 $\Delta\xi$ で規格化した意味がなくなってしまう。混合物中の各物質1 molあたりの体積は、組成に対して連続的に変化する関数であるから⁴、1アボガドロ数回(膨大!)ほども反応が進行しなくても、反応がほんのわずかでも進んで組成に変化が生じればすべての物質の1 molあたりの体積が変化することになる。したがって、有限の反応進行度の変化 $\Delta\xi$ を考える限り、体積変化を合理的に定義することはできない。となると、残る手としては、組成変化が無視できるくらい反応進行度の変化を小さくとるしかない。これを数式で表現すると、

$$\lim_{\Delta\xi \rightarrow 0} \frac{V(\xi + \Delta\xi) - V(\xi)}{\Delta\xi} \quad (7)$$

¹ 反応進行度の“威力”は $dn_i = \nu_i d\xi$ と書くとより明確になる。つまり、反応の進行具合を物質質量の変化 dn_i によって表すとその大きさや符号が物質*i*ごとに異なるが、 $\nu_i d\xi$ と表すことによって、物質*i*に依存する量は化学反応式だけで決まる(実際の反応の状況によらない)無次元の ν_i だけになり、反応の進行具合を物質に依存しない1つの変数 ξ だけで表すことができるようになる。

² たとえば、25 °C、1 atmにおいて、50 cm^3 の水と50 cm^3 のエタノールを用意し、同じ温度、圧力下で混合すると、混合物の体積は100 cm^3 にはならず約95 cm^3 になる。混合物中の各成分にとって、それぞれが単独(純粋状態)にあるときと混合された状態にあるときでは、個々の成分分子の環境が異なるので、複数成分が混合された系全体の体積は、混合物と同じ温度、圧力での純粋な各成分の体積の和に等しくなるとは限らない。

³ たとえば、水とエタノールの混合物中の水とエタノールそれぞれの1 molあたりの体積は、温度と圧力一定条件下であっても、混合物中の水とエタノールの比率に依存して連続的に変化する。混合物中の成分の1 molあたりの体積は混合物の組成に依存し、成分の純粋状態のモル体積とは無関係であると考えた方がよい。

⁴ 系内の物質がそれぞれ独立に(自由勝手に)変化するわけではないが、関数形は物質ごとに異なる。

となる。これは、数学的には V の ξ による微分であるから、反応進行にともなう反応系の体積変化率 $\Delta_r V$ (単位: $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$) を温度 T と圧力 p を添記して表すと

$$\Delta_r V \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (8)$$

となる。式(8)により定義される、特定組成の反応系の反応進行にともなう体積変化率 $\Delta_r V$ は、記号として Δ が使われているため、一見、「差」を表しているように見えるが¹、定義式の形からわかるように、反応進行度に沿う「勾配」であり、特定組成における“瞬間値”としての「微係数」である。

§2 部分モル体積

前節の議論において、「混合物中の各成分 1 mol あたりの体積」という文言が頻りに登場したが、これを、混合物中に存在している物質 i の 1 mol 分の体積(つまり、モル体積 V/n_i)と考えるとよいであろうか。実は、混合物中の²成分 1 mol あたりの体積は「部分モル体積」(partial molar volume³)と呼ばれるものであり、モル体積(molar volume)とは明確に区別すべきものである。部分モル体積に限らず、ある物理量⁴の「部分モル量」は、混合系の熱力学においてきわめて重要な概念であるので、ここで、一旦、化学反応の話から離れて、部分モル量をきちんと理解しておくことにする。

2種類(A と B)の理想気体の混合物が、温度 T のもとで体積 V の容器に入っており、全圧が p である状況を考える(図1)。容器中の A の物質量は n_A 、B の物質量は n_B であるとする(ここでも、物質量の単位を

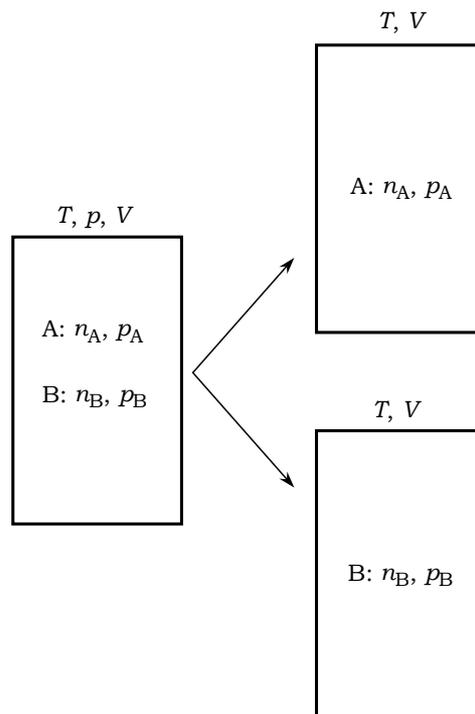


図1. モル体積(≠部分モル体積)の算出。
[$p_A : p_B = n_A : n_B$]

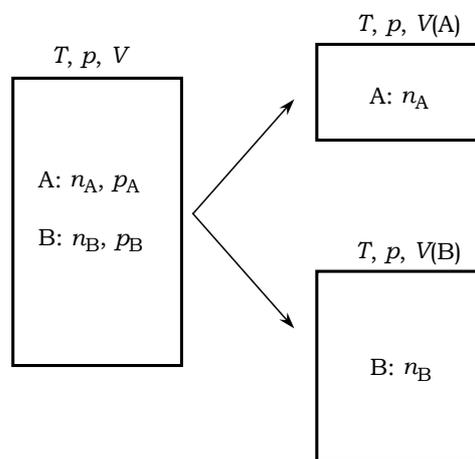


図2. 部分モル体積の算出。
[$p_A : p_B = V(A) : V(B)$]

¹ ここでは勾配という意味を強調するために「体積変化率」と呼んだが、単に「体積変化」と呼ばれることが多い。また、 $\Delta_r V$ を ΔV と記している成書も多い。添字の r は reaction(反応)の意味である。

² 「混合物中の」は「混合物中にある状態のまま」という意味である。

³ 「部分」は partial の訳であるが、この partial は偏微分を意味する partial differential あるいは partial derivative の partial に由来するものであるから、「部分」というよりも、特定の成分に“偏って”注目した物理量という意味の「偏」と解釈の方がわかりやすい(と思う)。

⁴ この物理量は示量性の物理量(示量性変数)である。部分モル量になることによって、示強性の物理量(示強性変数)になる。

mol にとる)。A の分圧を p_A 、B の分圧を p_B とすると、理想気体の混合物であるから、分圧の法則より $p = p_A + p_B$ が成り立つ。この状況で、(非常に単純に)それぞれの物質 1 mol あたりの体積(モル体積 $V_{A,m}$ と $V_{B,m}$)を算出すると、

$$A : V_{A,m} = \frac{V}{n_A} = \frac{RT}{p_A} \quad (9)$$

$$B : V_{B,m} = \frac{V}{n_B} = \frac{RT}{p_B} \quad (10)$$

となる(R は気体定数)。しかし、これらの量は、それぞれの成分が純粋な状態にあるものとして考えた結果であるから、各成分の部分モル体積ではない。部分モル体積は、あくまで、混合した状態で各成分が“受けもっている”1 mol あたりの体積であるから、混合物の状態を規定する条件(=混合物と同じ温度、圧力)下での体積を考えなくてはならない。したがって、式(9)、(10)は、混合状態での各成分の1 mol あたりの体積を評価したことにならない¹。

「混合した状態」は温度 T と圧力 p で規定されるから、この条件(T, p)でそれぞれの成分がもつ体積を考えてみる²(図2)。A、B それぞれの物質量が n_A, n_B であるから、混合物と同じ温度 T 、圧力 p でのそれぞれの成分の体積 V_A と V_B は、

$$A : V_A = \frac{n_A RT}{p} \quad (11)$$

$$B : V_B = \frac{n_B RT}{p} \quad (12)$$

となる。これより、それぞれの成分の1 mol あたりの体積、つまり部分モル体積として、

$$A : \frac{V_A}{n_A} = \frac{RT}{p} \quad (13)$$

$$B : \frac{V_B}{n_B} = \frac{RT}{p} \quad (14)$$

が得られる。

実は、上の計算には“トリック”が2つ使われている。部分モル体積を算出する際、混合物と同じ T, p 状態での成分 A、B それぞれの体積を式(11)、(12)で計算し、それらの体積が混合物中で物質 A、B それぞれが受けもっている体積であるかのように扱ったが、 $V = V_A + V_B$ が成立するのは理想気体の場合のみであり、実在気体では(液体や固体でも)、混合物中と同じ物理量 n_A, n_B の純物質 A、B が、混合物と同じ T, p 状態でもつ体積の和は、対象としている混

¹ 混合物中の成分 A も B も(自身の圧も含めた)圧力 p の中に置かれているわけであるから、図1右のように成分自身の分圧条件に置いてしまうと、その時点で混合物中とは異なる状態になってしまう。

² 部分モル体積は「混合物の状態のまま」と強調しておきながら、A と B の純粋状態に分けてしまうと違和感を抱くかもしれないが、まずは、温度、圧力を混合物の状態に合わせている点を重視して読み進めていただきたい。

合物と同じ体積にはならない $[V \neq V_A + V_B]$ ¹。これは、同種分子間(A-A間およびB-B間)の相互作用と異種分子間(A-B間)の相互作用が異なる限り必ず起こることである(つまり、実在物質では常に起こる)。理想気体の場合は、同種分子間にも異種分子間にも相互作用がないため²、混合物と同じ T, p 状態にある純物質の体積の和が混合物と同じ体積になるのである。もう1つのトリックは、理想気体の場合、 p - V - T 関係(状態方程式)が完全に既知であり、 T, p と物質量がわかれば体積を簡単な式で表現できる[式(11), (12)]という特徴を利用していることである。したがって、理想気体について、一見、問題がないように見える式(13)や(14)は、(結構いい線いっているようでも)実在物質の部分モル体積の定義としては(まだ)不十分ということになる。

では、実在の気体や溶液あるいは固体の場合、どのように部分モル体積を定義すればよいだろうか。混合物中の特定の成分だけを、混合物中と同じ環境に保ちながら純物質として抜き出すことはできないから³、混合物中の注目成分の状態から部分モル体積を決定することは不可能である。そこで(発想を変えて)、混合物全体の温度と圧力が一定という条件で⁴、混合物中に物質 i をごくわずか⁵加えたときの、系(混合物)全体の物質 i 1 molあたりの体積変化、あるいは、1 mol という量が無視できるくらい膨大な量の特定組成混合物に、温度と圧力一定の条件で物質 i を1 mol 加えたときの系(混合物)全体の体積変化によって決めるのである⁶。たとえば、水-アルコールの等モル混合溶液⁷を大量に用意し、これに水1 mol(質量18 g, 体積18 cm³)を加えると、体積増加量は18 cm³ではなく16.5 cm³となる。これが、水-アルコール等モル混合溶液における水の部分モル体積である⁸。部分モル体積の定義を式で表すと、

$$\bar{V}_i = \lim_{\Delta n_i \rightarrow 0} \frac{V(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i + \Delta n_i, \dots) - V(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)}{\Delta n_i} \quad (15)$$

つまり、

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j(\neq i)}} \quad (16)$$

となる⁹。 \bar{V}_i の単位はm³ mol⁻¹であるが、単に、1 molあたり(つまり、 V/n_j)という意味の

1 水50 cm³とエタノール50 cm³を混ぜても100 cm³にならない(95 cm³になる)ことをすでに紹介した。
 2 相互作用が「ない」という意味でA-A間、B-B間、A-B間の相互作用がすべて同じ。
 3 抜き出して純粋状態になると、他成分との相互作用がなくなってしまうから、たとえ、温度、圧力を混合物のときと同じにしても、抜き出した時点で混合物中と同じ状態ではなくなる。
 4 この「定温、定圧」条件は部分モル量を定義する上で必ず必要である。
 5 「ごくわずか」が曖昧に聞こえるかもしれないが、物質 i を加えても、全体の組成変化が無視できるくらいわずか、という意味である。
 6 いずれにしても、物質 i の添加が i 以外の成分の組成に変化を与えないレベルの量関係で定義するということがある。
 7 モル(mol)は単位であるから、正確には等物質量混合物というべきである。
 8 混合物の組成(成分物質の比率)が変われば体積増加量も変化する。たとえば、大量の純粋エタノールに水を1 mol 加えると体積増加は14 cm³であり、これが純粋エタノール中での水の部分モル体積である。
 9 IUPACは物質 i の物理量 X の部分モル量を表す記号として X_i または \bar{X}_i を推奨している。 X_i は単に物質 i の物

mol^{-1} ではなく、物質 i の微量添加にともなう体積変化を添加物質 i 1 mol あたりに換算したという意味での mol^{-1} である。

式(16)の部分モル体積の定義を、上で述べた理想気体のケースに適用してみよう。混合気体の状態は

$$pV = (n_A + n_B)RT \quad (17)$$

により表されるから、これに式(16)を適用すると

$$A : \bar{V}_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B} = \frac{RT}{p} \quad (18)$$

$$B : \bar{V}_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A} = \frac{RT}{p} \quad (19)$$

が得られる。式(18), (19)と式(9), (10)を比較すると、明らかに(理想気体でさえ)

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j(\neq i)}} \neq \frac{V}{n_i} \quad (20)$$

であることがわかる。 $(\partial V/\partial n_i) = V/n_i$ 、つまり「部分モル体積＝モル体積」が成立するのは、混合物ではなく純粋状態(1成分)のときだけであり、式(18), (19)の意味での1 mol あたりの体積である「部分モル体積」は、式(9), (10)の意味での1 mol あたりの体積である「モル体積」とは異なるのである。繰り返しになるが、式(18)=式(13)および式(19)=式(14)という一致は理想気体を対象にした結果であり、実在気体では成立しない[式(13), (14)では部分モル体積は得られない]。したがって、純物質を混合物と同じ温度、圧力条件で存在させても、混合物中での部分モル体積は得られないことを強調しておきたい。

(理想気体に限らず)物質 A と B がある比率で混合している状態に、物質 A と B をそれぞれ微量 dn_A および dn_B 加えるとき¹の混合物全体の体積変化 dV は、

$$dV = \bar{V}_A dn_A + \bar{V}_B dn_B \quad (21)$$

と表すことができる。物質 A と B の比率(組成)を一定に保ったまま物質 A と B の物質量がそれぞれ n_A と n_B である混合物を作り、その全体積が V になったとすると、

$$V = \int_0^{n_A} \bar{V}_A dn_A + \int_0^{n_B} \bar{V}_B dn_B \quad (22)$$

が成り立つ。すでに述べたように、部分モル体積は T, p と組成が一定であれば、全体の体積が変化しても一定であるから、 \bar{V}_A, \bar{V}_B はそれぞれの積分計算において定数とみなせる(つま

理量 X という意味に解釈される可能性があるので、本書では \bar{X}_i 表記を採用する。なお、Prigogine は文献4において物質 i の物理量 X の部分モル量を x_i と表記している。筆者は(個人的には)Prigogine の表記がわかりやすく優れていると思うが、本書では IUPAC に従って記号 \bar{X}_i を用いる。なお、本書では、物質 i の物理量 X のモル量を表す際には $X_{i,m}$ を用いる。

¹ 当然ながら、温度も圧力も一定で考える。

り，積分の外に出せる)。したがって，

$$V = \bar{V}_A \int_0^{n_A} dn_A + \bar{V}_B \int_0^{n_B} dn_B \quad (23)-1$$

$$= n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B \quad (23)-2$$

が成立する[物質 A と B の比率を一定に保つとしたのは，式(22)を積分しやすくするための条件である。体積は状態量であるから，物質 A と B の物質量が最終的にそれぞれ n_A と n_B である混合物については，混合物を作る手順によらず式(23)-2が成り立つ]。これを，化学反応系なども含めた多成分混合系に拡張すれば次式が得られる²。

$$V = \sum_i n_i \bar{V}_i \quad (24)$$

式(24)の右辺に理想気体の混合物の例で得た式(18), (19)を代入すると，

$$n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B = \frac{n_A RT}{p} + \frac{n_B RT}{p} = \frac{(n_A + n_B) RT}{p} = V \quad (25)$$

となり，確かに，式(24)により混合物全体の体積 V が得られることがわかる。これに対して，式(9)と式(10)を部分モル体積 \bar{V}_i であると誤解して式(24)に適用してしまうと，

$$n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B = \frac{n_A RT}{p_A} + \frac{n_B RT}{p_B} = V + V = 2V \quad (26)$$

となり，混合物全体の体積 V は得られない。

本節の最後に部分モル量に関するまとめを記す。混合物中の成分 i に関する物理量 X の部分モル量は次式で定義される。

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j(\neq i)}} \quad (27)$$

この定義において見落としがちな点を以下に記す。

- 単なる物理量 X の物質質量 n_i による微分ではなく，「定温，定圧」という条件での偏微分である。
- 右辺で微分されている物理量 X は系全体(混合物であれば混合系全体)の X であり，物質 i 自身の X (つまり X_i) ではない。

¹ つまり，混合物中の各成分の物質質量と純粋状態でのモル体積を用いて混合物の全体積を計算することはできないが，各成分の物質質量と部分モル体積から混合物の全体積を計算できるのである。

² 物質質量 n_i は始原系についても生成系についても常に正にとる。

・純物質(1成分系)の場合は、部分モル量 \bar{X}_i とモル量 $X_{i,m}(=X_i/n_i)$ は等しい。

§3 反応進行にともなう体積変化

§1で全体積を反応進行度で微分すれば反応にともなう体積変化が得られること[式(8)]がわかり、§2で混合系の全体積が各成分の物質質量と部分モル体積を使って記述できること[式(24)]がわかったので、本節では、最初に考えようとしていた化学反応(1)の進行にともなう系全体の体積変化率 $\Delta_r V$ (単位： $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)を与える物理量を考えることにする¹。系内の物質 i の物理量を n_i (単位： mol)とすると、式(24)に従って、系全体の体積 V (単位： m^3)は次式で与えられる。

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B + n_C \bar{V}_C + n_D \bar{V}_D = \sum_i n_i \bar{V}_i \quad (28)$$

式中の \bar{V}_i は成分 i の部分モル体積(単位： $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)である。3変数 $T, p, \{n_i\}$ の変化に対する V の変化は、

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \sum_i \bar{V}_i dn_i \quad (29)$$

と表され²、定温定圧条件下($dT = dp = 0$)では

$$dV = \sum_i \bar{V}_i dn_i \quad (T, p = \text{一定}) \quad (30)$$

となる。一方、式(24)[つまり、式(28)]より

$$dV = \sum_i (n_i d\bar{V}_i + \bar{V}_i dn_i) \quad (31)$$

となるが、これと式(30)との比較から、

$$\sum_i n_i d\bar{V}_i = 0 \quad (T, p = \text{一定}) \quad (32)$$

が得られる[式(32)は Gibbs–Duhem の式と呼ばれ、部分モル体積を決定する際に用いられる重要な式である]。成分 i の変化量 dn_i (単位： mol)と反応進行度 ξ の変化量 $d\xi$ (単位： mol)の間には式(5)の関係があるから、式(30)を次のように変形することができる。

$$dV = \sum_i \nu_i \bar{V}_i d\xi = \left(\sum_i \nu_i \bar{V}_i \right) d\xi \quad (T, p = \text{一定}) \quad (33)$$

これより、温度 T 、圧力 p における反応進行にともなう体積変化率(単位反応進行度あたりの

¹ 変化率と書いたが、割合という意味の「率」ではなく、単位反応進行度あたりの全体積変化、つまり、系全体の体積の反応進行度に関する微係数(勾配)という意味である。

² 右辺第1項と第2項の微分の添字(n)は、すべての成分の物質質量 $\{n_i\}$ を一定に保って微分することを意味する。(厳密には記すべきであるが、書かれないことが多い。)

体積変化) $\Delta_r V$ (単位 : $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)を

$$\Delta_r V \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \bar{V}_i \quad (34)$$

と表すことができる¹。

§4 反応進行にともなう Gibbs エネルギー変化

前節と同様の議論を化学反応の Gibbs エネルギーについて行ってみよう²。まず、反応系全体の Gibbs エネルギー G (単位 : J)は、体積の場合の式(28)と同様に、

$$G = n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B + n_C \bar{G}_C + n_D \bar{G}_D = \sum_i n_i \bar{G}_i \quad (35)$$

と書くことができる。ここで、 \bar{G}_i は次式で与えられる物質 i の部分モル Gibbs エネルギー(単位 : J mol^{-1})である。

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j(\neq i)}} \quad (36)$$

部分モル Gibbs エネルギーは、通常、「化学ポテンシャル」(chemical potential)と呼ばれ、 μ_i と書かれる($\mu_i \equiv \bar{G}_i$)³。化学ポテンシャルは、ある組成の混合物に物質 i をごくわずか加えたときの系全体の Gibbs エネルギー変化(の物質 i 1 mol あたりの換算値)、または、1 mol という量が無視できるくらい膨大な量の特定組成の混合物に物質 i を 1 mol 加えたときの系全体の Gibbs エネルギー変化として定義される⁴。3変数 $T, p, \{n_i\}$ の変化に対する G の変化は、式(29)同様に

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (37)$$

であるから、定温定圧条件下($dT = dp = 0$)では、

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (T, p = \text{一定}) \quad (38)$$

となる。式(35)より

$$dG = \sum_i (n_i d\mu_i + \mu_i dn_i) \quad (39)$$

¹ Δ という記号が使われているが、式からわかるように「差」ではなく「勾配」であることに注意する必要がある。

また、量論数の符号は、始原系が負、生成系が正である。

² §3とほとんど同じ展開であるが、いよいよ平衡論の本質に入ってきたという意味ですべて記述する。

³ 体積の場合と同様に、混合物中のある成分 1 mol あたりの Gibbs エネルギーも組成に依存するので、モルあたりの量を議論する際には部分モル量を使わなければならない。

⁴ 単位は J mol^{-1} であるが、モル Gibbs エネルギー $G_{i,m}(= G_i/n_i)$ の意味での J mol^{-1} ではない。

となるが、式(38)との比較から、

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (T, p = \text{一定}) \quad (40)$$

が成立する(これも Gibbs–Duhem の式である)。式(38)を式(5)を使って書き換えると、

$$dG = \sum_i v_i \mu_i d\xi = \left(\sum_i v_i \mu_i \right) d\xi \quad (T, p = \text{一定}) \quad (41)$$

となるから、温度 T 、圧力 p における単位反応進行度あたりの Gibbs エネルギー変化(単位: J mol^{-1})を

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i v_i \mu_i \quad (42)$$

と表すことができる。通常、これを $\Delta_r G$ (単位: J mol^{-1})と記す¹。つまり、

$$\Delta_r G \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i v_i \mu_i \quad (43)$$

である²。この式は、定温定圧条件(温度 T 、圧力 p)のもとで、ある組成の化学反応系が生成系に向けて(正方向に)進行するか始原系に向けて(逆方向に)進行するのかを判定するための超重要基本式である。系全体の状態が $\Delta_r G < 0$ (傾きが負)であれば生成系に向けて反応が進行し、 $\Delta_r G > 0$ (傾きが正)であれば始原系に向けて反応が進行する³(図3)。したがって、 $\Delta_r G = 0$ は、化学反応が平衡状態にあることを意味しており、このときの反応進行度 ξ_e が平衡組成を与える。式(43)右辺にある各成分の化学ポテンシャルは、系全体の今(の瞬間)の組成における化学ポテンシャルである。式(35)で与えられる系全体の Gibbs エネルギー G には反応に関与する各物質の物質量 n_i が (\bar{G}_i つまり μ_i の係数として) あらわに入っているが、式(43)では μ_i の係数が物質量や濃度に無関係な量論数 v_i であることに注意する。式(43)より、平衡状態を「 $\sum v_i \mu_i = 0$ 」と表すことができるが、この表記は、あとで示すように、平衡状態で成立する様々な式を導出するための基本式となる。

式(43)は、Gibbs エネルギーの反応進行度に沿う特定組成での(=ある ξ での)「勾配」を表しているが、 Δ という記号が使われ、 $\Delta_r G$ を Gibbs エネルギー「差」あるいは「変化」と呼

¹ かつては(1970 ~ 80年代)、ほとんどの教科書が単に ΔG と記していた。最近では、IUPAC の推奨に従って、反応 (reaction) の意味を強調し、添字「 r 」を付けて $\Delta_r G$ と書かれるのが普通である(反応という意味をさらに強調して $\Delta_{\text{rxn}} G$ と記している成書もある)。

² ここでも、量論数のとり方(始原系は負、生成系は正)に注意する。一見、反応系全体の和をとっているように見えるが、始原系の v_i は負であるから、式の中身は始原系と生成系の化学ポテンシャルの差になる(より正確には、始原系の化学ポテンシャルの和と生成系の化学ポテンシャルの和の差)。Gibbs エネルギーという示量性変数の差ではなく、化学ポテンシャルという示強性変数の差であるという点が重要である。

³ 反応の進行は自発過程(不可逆過程)として $\Delta_r G = 0$ になるまで続き、 $\Delta_r G = 0$ になった時点で停止する(平衡になる)。

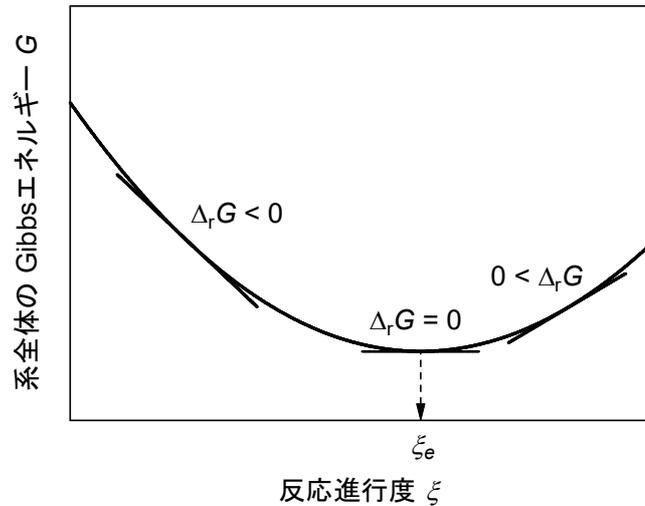


図3. 反応の進行にともなう系全体の Gibbs エネルギーの変化. 反応進行度 ξ_e (平衡点)で系が平衡になる.

ぶことが多いために、「勾配」(=微係数, 傾き, あるいは瞬間値)ではなく単なる差と解釈しがちなので注意を要する¹. 式(43)は化学ポテンシャルに関する始原系と生成系の「差」の形になってはいるが, 化学ポテンシャルはもともと物質量による微分であり[式(36)], 物質量の変化は反応進行度に直結しているから ($d\xi = dn_i/\nu_i$), $\Delta_r G$ は特定組成での G の勾配に対応する². §1で $\Delta_r V$ [= 式(8)]について述べたのと同様に, $\Delta_r G$ を $G(\xi') - G(\xi)$ あるいは $[G(\xi') - G(\xi)]/(\xi' - \xi)$ と考えるべきではない. $G(\xi') - G(\xi)$ は,

$$G(\xi') - G(\xi) = \int_{\xi}^{\xi'} dG = \int_{\xi}^{\xi'} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) d\xi = \int_{\xi}^{\xi'} \Delta_r G d\xi \quad (44)$$

であり, $[G(\xi') - G(\xi)]/(\xi' - \xi)$ は,

$$\frac{G(\xi') - G(\xi)}{\xi' - \xi} = \frac{1}{\xi' - \xi} \int_{\xi}^{\xi'} dG = \frac{1}{\xi' - \xi} \int_{\xi}^{\xi'} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) d\xi = \frac{1}{\xi' - \xi} \int_{\xi}^{\xi'} \Delta_r G d\xi \quad (45)$$

と書くことができるが[熱力学の大家 Prigogine は式(45)を「平均親和力」と呼んだ(文献4)], 式(44)の $G(\xi') - G(\xi)$ は, ξ と ξ' の反応進行度2点間での「積分 Gibbs エネルギー変化」, 式(45)の $[G(\xi') - G(\xi)]/(\xi' - \xi)$ は「Gibbs エネルギー変化の平均値」³と呼ぶべきものであり, いずれも $\Delta_r G$ とは意味が異なる。

¹ 勾配の意味では「変化率」が最適かもしれないが変化率と呼んでいる成書は見あたらない。化学反応に対しては「差」よりも「変化」を使う方が誤解は少ないであろう。なお, IUPAC の Green Book 第3版(文献2)は「 Δ_r 」は, 次式のような定義の演算子記号と解釈できる。 $\Delta_r \equiv \partial/\partial \xi$ とまで書いて勾配あるいは微係数であることを強調している。なお, 演算子 $\partial/\partial \xi$ が物理量 X に作用する際, 一定値に固定する変数は T, p とは限らない。定温定圧条件では $(\partial X/\partial \xi)_{T,p}$ であり, 定温定容条件では $(\partial X/\partial \xi)_{T,v}$ となる。

² 化学ポテンシャルは「単位物理量あたりの Gibbs エネルギー」という示強性物理量であり, Gibbs エネルギーは示量性物理量であるから, それぞれの差の意味は同じではない。

³ これらは用語集に記載されている正式名称ではない。

Prigogine(1977年ノーベル化学賞受賞)は、Defay との著書 *Thermodynamique Chimique*(文献4)の中で、式(43)で表される物理量を「 $-A$ 」と記し¹「親和力」(affinity)と呼んだ(「親和力」はPrigogineの師 De Donder が1922年に着想したものである)。式(43)は瞬間値であるから、記号 Δ で差を意識させてしまうよりも、(反応の)方向がイメージできるよう $-A$ という文字を与えたのかもしれない。すでに述べたように、式(43)を“力”と考えることは、力学における力 $-F = dU/dr$ によく似ている²(親和力「 $-A$ 」に負号が付いているのは、正の勾配($\partial G/\partial \xi > 0$)を負(左)方向への反応推進力に対応付けるためであり、力($-F$)の負号と同じ役割をもっている³)。しかし、親和力という言葉は物理化学の教科書にほとんど登場することなく消え去ってしまった⁴。その後、物理化学や熱力学の多くのテキストが $\partial G/\partial \xi$ に対して ΔG という記号とGibbsエネルギー変化(あるいは、Gibbsエネルギー差)という呼び名を与えたことが、熱力学や平衡論の正しい理解を妨げる原因になっている(ように思える)⁵。Mooreによるテキスト「物理化学(上) 第4版」(文献5)第8章には「化学親和力」という標題が与えられており、ほんの一瞬ではあるが親和力 $-A$ が紹介されている。また、同書[p.290, 式(8・5)]に本書の式(42)が示されている。これらの点は、Mooreのテキストの秀逸さを示しているが、Mooreも結局は、 $\partial G/\partial \xi$ を ΔG と記しており、親和力は以降の解説には登場しない。Prigogineの著書(文献4)の訳者である妹尾 学氏による「化学熱力学 I・II」および荻野一善「化学熱力学講義」(文献7)には親和力が登場している。

Green Book 第2版(文献1)は、 Δ という記号について、「物理量 X に関する $\Delta_r X$ という表記は、反応進行にともなう X の積分量の変化 $\Delta_r X = X(\xi_2) - X(\xi_1)$ を意味するべきであるが、実際には、反応で変換された物質質量で割った X の変化量、つまり、単位反応進行度あたりの変化 $\Delta_r X = \sum \nu_i X_i = (\partial X/\partial \xi)_{T,p}$ を表すのに用いられている」と述べている。また、 $\Delta_r X$ の単位の中にある mol^{-1} について「単位中の mol^{-1} は単位反応進行度あたりの変化量という意味である」という説明も行っており、IUPAC 自身も Δ という記号を用いることに違和感を抱いているようである。

ここで、化学反応の進行にともなう物理量の変化についてまとめておく⁶。式(34)および式(43)からわかるように、反応の進行にともなう物理量変化(率)は、物理量を X と記せば

$$\frac{\partial X}{\partial \xi} \quad (46)$$

¹ 文献4では太字で書かれているが、ベクトルではない。

² $F(x) = -dU(x)/dr$ [$F(x)$ は位置 x での力、 $U(x)$ は位置 x でのポテンシャルエネルギー]である。

³ $-F = dU/dx$ に $-A = \partial G/\partial \xi$ を対応付けると、位置 x には反応進行度 ξ が対応し、ポテンシャルエネルギー U には G が対応するので、ポテンシャルという言葉をつけて呼ぶのにふさわしい量は G ということになる。事実、Prigogineは文献4の中で、内部エネルギー U 、エンタルピー H 、Helmholtzエネルギー A 、Gibbsエネルギー G を「熱力学ポテンシャル」と呼んでおり、熱力学ポテンシャルの部分モル量を(Gibbsにならって)「化学ポテンシャル」と呼んでいる。 F や U は力学の物理量であり、 A や G は“熱”力学(=熱の力学)の物理量なのである。Mooreは文献5, pp.98~99に「熱力学的ポテンシャル」という節を設け、Prigogine同様に内部エネルギー U 、エンタルピー H 、Helmholtzエネルギー A 、Gibbsエネルギー G の力学系のポテンシャルエネルギーとの類似性を示しており、「熱力学ポテンシャルの勾配は、一般化した力と考えることができる」「 T と p が一定の系では、 G の勾配を化学的および物理的の推進力と考えると便利である」と述べている。

⁴ IUPACはGreen Book(文献1および2)で、 $A = -(\partial G/\partial \xi)_{T,p} = -\sum \nu_i \mu_i$ という定義を示し、 A に「反応の親和力」(affinity of reaction)という呼び名を与えている。なお、G. N. Lewis and M. Randall, *Thermodynamics and the Free Energies of Chemical Substances*, McGraw-Hill, New York, 1923が出版されて以降、親和力に代わって自由エネルギーという言葉が使われるようになったという説もあるが、親和力は示強性物理量であり、自由エネルギーは示量性物理量であるから、本来、置き換えられない異なる次元の物理量である。

⁵ 示量性物理量であるGibbsエネルギーの変化や差ではなく、示強性物理量である化学ポテンシャルの変化であるから、あえて「変化」という言葉を使うならば、ふさわしい表現は「化学ポテンシャル変化」が適切であろう。

⁶ 同じ話題を繰り返し述べてきたが、重要な点であるのでここでまとめておく。

という微分で表すことができ、その単位は「 X の単位 $\cdot\text{mol}^{-1}$ 」である。これは、考えている組成(つまり ξ)での物理量 X の変化(や差)ではなく変化率の意味をもつ瞬間値(微係数)である。系内の成分それぞれの物理量の変化 dn_i にもなう物理量 X の変化 dX は

$$dX = \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right) dn_i = \sum_i \bar{X}_i dn_i \quad (47)$$

と表すことができる。これに式(5)を代入すると、

$$dX = \left(\sum_i \nu_i \bar{X}_i \right) d\xi \quad (48)$$

となるから、

$$\frac{\partial X}{\partial \xi} = \sum_i \nu_i \bar{X}_i \quad (49)$$

が得られ、通常、この量を記号 $\Delta_r X$ で表し、次の重要な式

$$\Delta_r X \equiv \frac{\partial X}{\partial \xi} = \sum_i \nu_i \bar{X}_i \quad (50)$$

を得る。 $\Delta_r X$ という記号は物理量 X の差を表しているように見えるが、第2式(中辺)からわかるように物理量 X の差ではなく勾配(微係数)であるということを忘れてはならない¹。また、反応進行度が ξ から ξ' まで変化するときの物理量 X の変化は

$$X(\xi') - X(\xi) = \int_{\xi}^{\xi'} \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right) d\xi = \int_{\xi}^{\xi'} \Delta_r X d\xi \quad (51)$$

であるが、これと $\Delta_r X$ 自身とを混同してはならない。もし、積分区間で $\Delta_r X$ が ξ に依存せず一定値と近似することができれば²、式(51)は

$$X(\xi') - X(\xi) = \Delta_r X \cdot (\xi' - \xi) \quad (52)$$

となり、さらに $\xi' - \xi = 1 \text{ mol}$ とすると、

$$X(\xi') - X(\xi) = \Delta_r X \quad (53)$$

という形になる。この式の両辺は「 X の単位」をもっているが、右辺の単位が「 X の単位 $\cdot\text{mol}^{-1}$ 」に見えてしまうので混乱を招きやすい³。成書によっては、 $\Delta_r X$ を式(50)の意味ではなく式(53)の意味に用いていることがあるので注意する必要がある。Prigogine は、文献4の中で、たと

¹ すでに紹介したが、IUAPCは「 $\Delta_r \equiv \partial/\partial \xi$ 」と明記している[Green Book 第3版(文献2)]。

² すべての実在物質の混合物中の物理量の部分モル量は組成に依存するから、 $\Delta_r X$ は常に ξ に依存する。

³ 右辺を正しく記せば、 $\Delta_r X \cdot (1 \text{ mol})$ である。

例えば T, p 一定条件での式(50)に対して「 $x_{T,p}$ 」という簡略記号を与え¹, ΔX あるいは $\Delta_r X$ という記号の使用を徹底して避けているが², これは, Δ という記号によって式(53)のように「差」と誤解されることを避けるための配慮であると思われる。

§5 化学ポテンシャルと混合エントロピー

前節で, 注目している化学反応が正反応, 逆反応のいずれの方向に進んでいるかを判断するための式として式(43)を得た。式(43)により $\Delta_r G$ を評価するためには, 化学ポテンシャル μ_i を知る必要がある。本節では, **理想気体を対象として**³化学ポテンシャルの中身および混合物中の各成分の化学ポテンシャルについて考える。

まず, 純物質 i (温度 T , 圧力 p , 体積 V , 物質質量 n)の Gibbs エネルギー変化は,

$$dG = Vdp - SdT \quad (54)$$

で表される⁴。定温条件($dT = 0$)で両辺を n で割ると, 示量性の物理量は 1 mol あたりの量になるから,

$$dG_m = V_m dp \quad (55)$$

が成り立つ。純物質の場合, モル量と部分モル量は等しいので⁵, モル Gibbs エネルギー G_m は化学ポテンシャル μ に等しい。また, 理想気体では $V_m = RT/p$ が成り立つから,

$$d\mu = \frac{RT}{p} dp = RT d \ln p \quad (56)$$

が得られる。式(56)を p について p° (基準)から p まで積分すると,

$$\mu - \mu^\circ = RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (57)$$

つまり,

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (58)$$

¹ たとえば, T, p 一定条件下のエンタルピーの変化率を $h_{T,p}$, T, V 一定条件下の内部エネルギーの変化率を $u_{T,V}$ という記号で記している。ただし, 混乱を防ぐために, 普通は簡略記号ではなく記号 $(\partial X / \partial \xi)$ を用いるよう頻繁に指示している。

² 文献4中に $\Delta_r X$ あるいは ΔX という表記を1個すら見つけることができない。筆者(山崎)も(個人的には) $\Delta_r X$ や ΔX を使わず $(\partial X / \partial \xi)$ を使うのが最善の策であると思う。 $(\partial X / \partial \xi)_{T,p}$ は平衡論に不可欠なものであるから, これに適切な記号と名称を与えてもよいのではないだろうか。

³ 理想気体が分子間力のない“特殊な”気体であることは強く意識しておくべきである。理想気体について導かれた結論や法則が, 実在気体の場合には成立しないことが多々あるので, 理想気体と実在気体の相違点を常に意識する必要がある。理想気体を前提としないと解ける問題を作成できないことが多いため, 演習問題や試験問題は理想気体を前提とすることが多いが, 理想気体はあくまで仮想的な気体であることを忘れてはならない。とはいえ, 理想気体を理解することなく, いきなり実在気体を学習することは勧められない。

⁴ ここでは物質質量が一定と考えるから化学ポテンシャルの項は付かない。

⁵ 純物質(1成分系)の場合には, 理想気体に限らず, 物理量 X について, $X_m \equiv X/n = (\partial X / \partial n)_{T,p}$, つまり, 「モル量 = 部分モル量」が成立する。

が得られる。 p° は「単位圧力」と呼ばれ¹、その大きさは、(対数真数部の)比の値がわかりやすいように1にとる。対数真数部は圧力の比になっているから単位は任意であるが、 p および p° の単位として bar を採用し、 $p^\circ = 1 \text{ bar}$ とするのが現在の国際規準の単位圧力のとり方であり、単位圧力にある状態を「標準状態」と呼ぶ。 μ° は、温度 T 、圧力 1 bar のもとで単独に存在し²、理想気体の性質を示す(仮想的な³)状態の化学ポテンシャルであり、「標準化学ポテンシャル」(standard chemical potential)と呼ばれる。温度と圧力を明記して、 μ を $\mu(T, p)$ と書き、 μ° を $\mu^\circ(T, p^\circ)$ と書く場合もある。

かつて[筆者(山崎)の学生時代⁴]は、標準状態といえば「0 °C, 1 atm」であった。しかし、IUPAC は1982年に標準状態を「温度 T 、圧力 1 bar」(つまり、温度の指定なし)と定義した⁵。現在でも日本の高等学校の「化学」の教科書は標準状態を「0 °C, $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 」と記しており⁶、圧力の定義の数値は未だ世界規準に一致していない。しかし、標準状態の圧力の定義の数値が世界規準と異なること以上に重要(深刻)な問題は、標準状態に温度の具体的な数値を与えている点である。このため、標準化学ポテンシャルが $\mu^\circ(T^\circ, p^\circ)$ という数値(定数)であるという誤解を招き、結果的に、標準化学ポテンシャルだけでなく、すべての標準熱力学物理量が温度にも圧力にも依存しない量として認識されてしまう弊害が生じる(付録3参照)。後述するように、標準化学ポテンシャルが温度に依存するからこそ、標準反応 Gibbs エネルギーや平衡定数の温度依存性を議論することができ、平衡論において重要な van't Hoff の式などが導出されるが、標準状態を具体的な温度と圧力で指定してしまうと、平衡定数の温度依存性を正しく評価できなくなり、温度変化に対するル・シャトリエの法則を正しく理解することができなくなる。標準化学ポテンシャルに限らず、すべての標準熱力学物理量が温度の関数である。このような事情にもかかわらず、標準熱力学物理量をまとめたデータ集や数表などで「0 °C, 1 atm における値」あるいは「298.15 K, $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ における値」という記述を見かけることは多い⁷。これは、温度に依存する物理量の値をデータとして示す以上、温度を明示する必要があるためであり、そのデータ集に記された温度だけが標準状態を規定する温度ではない。このとき指定される温度は、約束温度(conventional temperature)あるいは規準温度(reference temperature)と呼ばれる(標準温度ではない)。もちろん、標準状態の圧力の定義が 1 atm = 101,325 Pa から 1 bar = 100,000 Pa に変わったことも大きな変更であり、(日本の)高校生にとって重要な気体定数の値は、 $0.0820573 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ から $0.0831446 \text{ dm}^3 \text{ bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (= $8.31446 \text{ m}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ = $8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) に変わった⁸。

1 「標準圧力」とも呼ばれる。多くの教科書が単位圧力 p° を p° と記しているが、「⊕」というフォントは(Unicodeにも)存在しないので入力に困難であるため、本書では p° を用いる。もともと「⊕」は船舶に付けられる記号で、プリムソルマークと呼ばれている。船に貨物を積む際に海面がその線よりも上にくると過積載であることを意味する線なので満載喫水線(load water line)とも呼ばれる。英国の政治家 Samuel Plimsoll(サミュエル・プリムソル)の提案により、船の過積載を防止するために船にマークを付ける法律が制定された(1876年)ことがプリムソルマークの由来である。重要な基準を示す記号であるから、熱力学関数の基準を与える標準状態を表すのにふさわしい記号である。

2 純粋な状態という意味である。

3 厳密には、実在気体はすべて非理想気体である。

4 1981年大学卒業。

5 W. J. Moore 著「物理化学(第4版)」(東京化学同人)(文献5)は、著者が他界(2001年12月20日)したために改訂されることはなさそうである。この標準状態の定義変更により教科書として採用される機会は減るであろうが、名著と呼べる教科書が定義変更によって過去のものになってしまうのは残念なことである。

6 2020年3月現在。

7 温度を明示していないデータ集は存在しないであろう。

8 筆者(山崎)の高校時代には、気体定数の単位を「リットル・アトム・(パー)・ケー・モル」と読んだものである

式(57)または式(58)に関して見られる誤解は、 $\mu = RT \ln p$ と考えることである。式(56)から得られるものは、 $\mu = RT \ln p + C$ であり、(任意定数 C が付く以上) μ の絶対値を決めることはできない。そこで、特定の圧力の状態を基準にとり、その基準との相対値を決める必要がある。この基準が「標準状態」であり、式(58)の μ° が μ を評価する基準としての標準状態での値である。また、 μ° についても $\mu^\circ = RT \ln p^\circ + C$ であるが、これを誤って $\mu^\circ = RT \ln p^\circ$ と考えてしまうと、標準状態の圧力だけから μ° が計算できることになり、さらに、通常、 $p^\circ = 1 \text{ bar}$ とするから、反応系にも構成分子にも依存せず、常に $\mu^\circ = 0$ となってしまう不合理である。

次に、2種類の気体 A と B からなる理想気体の混合物を作る過程を考えてみよう。混合前の気体 A と B はいずれも温度 T 、圧力 p であり、気体 A の物質量は n_A 、体積は V_A 、気体 B の物質量は n_B 、体積は V_B であるとする¹。また、混合後の気体は温度 T 、全圧 p 、全体積 V であり、気体 A と B の分圧がそれぞれ p_A 、 p_B であるとする。混合気体を作る手順として図4に示した2つの方法を考える。

【方法 I】 気体 A と B を同時に体積 V まで膨張させて混合する²(図4I)。混合後の圧力は個々

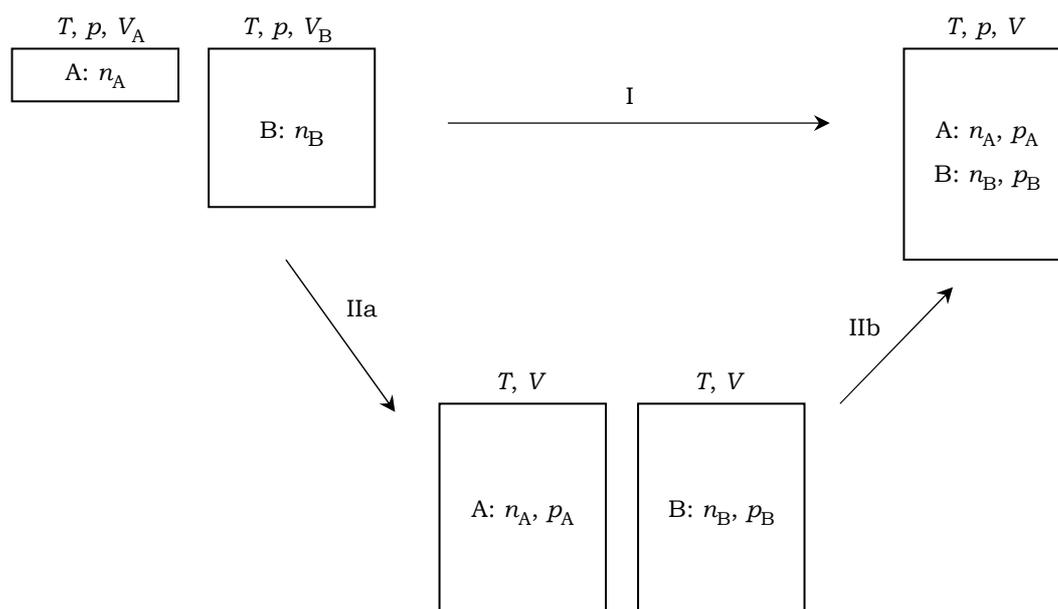


図4. 理想気体の混合過程

が、最近「デシメータさんじょう・パスカル…」と読んでいるのだろうか。

¹ この V_A 、 V_B は部分モル体積ではなく単なる体積である[$V(A)$ ではかさばり、 V^A ではわかりにくいので、やむをえず下付添字にした]。本書では、部分モル量を表すとき、物理量の文字の上に必ず「 \cdot 」を付ける。

² たとえば、混合前に気体 A と B が入った容器を接着したあと接着面に穴を開け、気体 A と B が両方の容器内に広がるようにする。

の成分気体の初期圧と同じであるから $V = V_A + V_B$ となる¹。

【方法 II】 あらかじめ、温度 T のもとで気体 A と B を別々に最終体積と同じ $V = V_A + V_B$ ま
で膨張させてから(図4IIa), 2種類の気体が体積 V で混合した状態にする²(図4IIb)。

まず, 方法 I について, 混合前後での Gibbs エネルギーの変化を考えよう。混合前の気体 A
と B それぞれの化学ポテンシャルは, 式(58)にもとづいて

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (59)$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (60)$$

と書くことができる。したがって, 混合前の全 Gibbs エネルギー G は, ($\mu_i \equiv \bar{G}_i$ であるから)
式(35)より,

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (61)-1$$

$$= n_A \left(\mu_A^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right) + n_B \left(\mu_B^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (61)-2$$

となる。一方, 混合後の気体 A と B それぞれの化学ポテンシャルは

$$\mu'_A = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} \quad (62)$$

$$\mu'_B = \mu_B^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p^\circ} \quad (63)$$

であるから, 混合後の全 Gibbs エネルギー G' は,

$$G' = n_A \mu'_A + n_B \mu'_B \quad (64)-1$$

$$= n_A \left(\mu_A^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} \right) + n_B \left(\mu_B^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p^\circ} \right) \quad (64)-2$$

与えられる。混合後の気体 A, B それぞれの分圧は $p_A = p x_A$, $p_B = p x_B$ であるから(x_A , x_B
は気体 A と B のモル分率),

$$G' = n_A \left(\mu_A^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln x_A \right) + n_B \left(\mu_B^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln x_B \right) \quad (65)-1$$

¹ 理想気体は純粋状態でも混合状態でも物質によらず同じ部分モル体積を有するので, 同圧力の気体を混合する
場合, 混合後の体積は単純な和になる。

² 操作 IIb は, たとえば, 2つの容器を管で接続したあとで全体の体積が V になるように容器をつぶせばよい。容
器を接続した際に気体 A と B が両方の容器に広がって混合しても構わない。

$$= n_A \left(\mu_A^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right) + n_B \left(\mu_B^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right) + n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B \quad (65)-2$$

を得る。式(65)-2の右辺第1項と第2項の和は式(61)-2, つまり混合前の全 Gibbs エネルギー G と同じであるから, 方法 I による混合での系全体の Gibbs エネルギー変化 $\Delta G_I = G' - G$ は

$$\Delta G_I = G' - G = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B \quad (66)$$

となる¹。これが「混合 Gibbs エネルギー」である。上記の2成分の議論を多成分の混合系に拡張すると, 混合前後の Gibbs エネルギー差 ΔG を与える式として

$$\Delta G = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (67)$$

が得られる。 $x_i < 1$ であるから $\ln x_i < 0$, つまり $\Delta G < 0$ である²。さらに, モル Gibbs エネルギー ΔG_m (単位: J mol^{-1}) $\equiv \Delta G / (n_A + n_B + \dots)$ の形にすると,

$$\Delta G_m = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (68)$$

となる。定温条件では $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S$ であるから³, 方法 I による混合前後のエントロピー変化 ΔS は

$$\Delta S = -R \sum_i n_i \ln x_i \quad (69)$$

で与えられる。 $x_i < 1$ であるから $\ln x_i < 0$, したがって, 必ず $0 < \Delta S$ となる。式(69)が「混合エントロピー」(entropy of mixing)と呼ばれるものであり, エネルギー (U あるいは H) に変化がなくても自発的に混合が進行するのはこのエントロピー増大の結果である。モルエントロピー変化 ΔS_m (単位: $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) $\equiv \Delta S / (n_A + n_B + \dots)$ の形にすると,

$$\Delta S_m = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad (70)$$

となる⁴。

次に, 方法 II による混合過程について考えてみよう。方法 I と方法 II の操作手順は異なるが, 操作前後の気体の状態は同じである。Gibbs エネルギーもエントロピーも状態関数であるから, 方法 II の ΔG と ΔS がすでに示した方法 I の ΔG と ΔS に等しいことは計算しなくても明らかである。しかし, 方法 II の前段の操作 IIa と後段の操作 IIb それぞれがどのように ΔG

¹ ここでの ΔG は混合前後の「差」の意味であり「勾配」ではないから, Δ がふさわしい記号である。

² 同じ圧力 p の気体を混合し, 混合後の圧力も p になるようにすると, Gibbs エネルギーは必ず減少する, つまり, 必ず自発的に(=不可逆的に)混ざり合う。

³ 理想気体のエントルピーは温度のみの関数であるから, 定温条件での混合エントルピー変化 ΔH は 0 である(実在気体では 0 ではない)。

⁴ ここまでは, ごく普通の物理化学の教科書に書かれている解説である。

と ΔS に寄与しているかを見ておくことは有益である。まず、後段の操作 IIb での Gibbs エネルギー変化 ΔG_{IIb} を考えよう。操作 IIb 前の気体 A と B の状態は、混合していないだけでそれぞれの温度、圧力、体積は混合後とまったく同じであるから、操作 IIb 前の気体 A と B の Gibbs エネルギー ΔG_{IIb} はそれぞれ式(62)と式(63)と同じであり、当然、物質も同じであるから、操作 IIb 前の全 Gibbs エネルギー G_{IIb} は操作後の G'_{IIb} と同じである。したがって、 $\Delta G_{IIb} = G'_{IIb} - G_{IIb} = 0$ となる。この結果は、次のように熱力学にもとづいても得られる。操作 IIb は定温過程であるから $\Delta U = 0$ および $\Delta H = 0$ であり¹、体積変化もないから仕事は $w = -p\Delta V = 0$ となる。したがって、 $\Delta S = 0$ であり²、結果的に $\Delta G = 0$ となる(つまり、操作 IIb 前後の気体 A と B それぞれの $\Delta V, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta G$ はすべて0である)。

すでに述べたように、 $\Delta G_I = \Delta G_{II} (= \Delta G_{IIa} + \Delta G_{IIb})$ および $\Delta S_I = \Delta S_{II} (= \Delta S_{IIa} + \Delta S_{IIb})$ であるが、 $\Delta G_{IIb} = 0$ 、 $\Delta S_{IIb} = 0$ であることが判明したので $\Delta G_I = \Delta G_{IIa}$ および $\Delta S_I = \Delta S_{IIa}$ となる。この結果は、「混合エントロピー」の重要な本質を示している。多くの成書で「気体のエントロピーは混合により増大する」とか「複数種の気体が混合するときエントロピーが増大する」と表現されるため、混合する(混ざる)ことがエントロピー増大の本質的要因であると理解し、混合すれば必ずエントロピーが増大する、と思いがちである。しかし、先に示した方法 II による混合方法の場合、後段の操作で2種類の気体を混合したにもかかわらず、エントロピーは増大していない($\Delta S_{IIb} = 0$)。「混合しても混合エントロピーが生じない」のは、混合エントロピーの概念に矛盾しているように思われるかもしれないが、実は、エントロピーは混合する前の操作で増大していたのである！つまり、方法 II の前段操作 IIa により「あらかじめ、温度 T のもとで気体 A と B の体積を最終体積と同じ V まで膨張させた」段階でエントロピーは増大していたのである。操作 IIa により気体 A は体積 V_A から $V (= V_A + V_B)$ に定温膨張したから、気体 A のエントロピーは $n_A R \ln[(V_A + V_B)/V_A] = n_A R \ln(p/p_A) = -n_A R \ln(p_A/p) = -n_A R \ln x_A > 0$ だけ増大している。同様に、気体 B についても操作 IIa によりエントロピーが $-n_B R \ln x_B > 0$ 増大している。したがって、方法 II は、前段の操作 IIa で、全体として $-n_A R \ln x_A - n_B R \ln x_B$ のエントロピーを増大させたあと、後段の操作 IIb でエントロピーを変化させないように混合したということになる。以上のことから、方法 I でのエントロピー増大も、それぞれの成分(気体)の定温膨張による体積増加が原因であることがわかる³。理想気体のエントロピー変化は定温条件の場合、 $dS = dU/T + (p/T)dV = nR \ln V$ であるから[体積変化にともなう圧力変化を用いて表すなら $dS = dH/T - (V/T)dp = -nR \ln p$]、混合エントロピーという呼び名⁴ではあるが、**本質的な要因は混合ではなく体積増加**である⁵。式(69)中のモル分率 x_i が混合による(1から x_i への)低下を意味しているよう

¹ 理想気体の場合、 U と H は T のみの関数であり、 $\Delta U = C_V \Delta T$ および $\Delta H = C_p \Delta T$ である。

² ここで、エネルギー保存則の式 $\Delta U = q + w$ 、すなわち $C_V \Delta T = T\Delta S - p\Delta V$ を利用した。エントロピーは状態関数であるから、混合過程が可逆か不可逆かを気にする必要はなく、混合前後の状態さえわかればよい。可逆過程の場合は、出入りした熱量 dq と温度 T に $dS = dq/T$ の関係が成立するが、不可逆過程の場合には $dS > dq/T$ となるので単純には dq と T から dS を算出できない。しかし、このことから、不可逆過程の dS を評価できないと考えてはいけない。不可逆過程の dS は、同じ最終状態を実現する可逆過程を考えれば計算することができる。

³ 混合という現象にエントロピーを増大させる“神秘的な力”があるわけではない。

⁴ わざわざ頭に「混合」を付けたために、かえって本質が見えなくなっている。

⁵ さらに(統計熱力学的に)言い換えれば、体積が増えたことによる空間への分子の配置の仕方(状態数)の増加、

に見えるが、このモル分率低下は体積増加(あるいはそれにとまなう圧力低下)に対応している。混合によってエントロピーが増大するというとき、すべての成分を同じ圧力 p で準備し、混合後全体の圧力も p にすることを暗黙のうちに想定しているのであり、その場合、すべての成分の体積(=物質が存在できる空間の大きさ)が増加することがエントロピーの増大をもたらしているのである¹。

§6 標準反応 Gibbs エネルギーと平衡定数(理想気体)

§4で反応進行にとまなう Gibbs エネルギーの勾配(微係数)が式(43)として得られ、§5で理想気体の化学ポテンシャルの式(58)と混合系の Gibbs エネルギーの計算方法を確立したので、本節では理想気体の化学反応の $\Delta_r G$ の具体的な形を考えることにする。式(43)より

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (71)$$

であり²、右辺の化学ポテンシャルは混合気体中の各成分の化学ポテンシャルであるから、前節で混合系を扱ったときと同様に[式(62)や式(63)のように]、系内の各成分の化学ポテンシャルを分圧を用いて表せばよい。そこで、式(71)に

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (72)$$

を代入する。その結果、

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \left(\mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \right) \quad (73)-1$$

$$= \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + \sum_i \nu_i RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (73)-2$$

$$= \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \ln \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (73)-3$$

$$= \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \ln \left[\prod_i \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \right] \quad (73)-4$$

が得られる。式(58)について述べたように、 μ_i° は、温度 T 、単位圧力1 bar(=標準状態)で物質 i が純物質として存在し、理想気体の性質を示す状態の化学ポテンシャル(=標準化学ポテンシャル)である。式(73)-4の右辺第1項を $\Delta_r G_p^\circ$ と書き³、

ということもできる。

¹ 文献21は「混合のエントロピーは膨張のエントロピーにすぎない」(p.146)と記している。

² これまで何度も指摘してきたが、始原系の量論数は負、生成系は正にとることに注意する。

³ 添字の p は、気体自身の標準状態として単位圧力1 bar という状態を採用したことを意味している。後述するように、標準状態を圧力で指定するのではなく、モル分率(x)やモル濃度(c)で指定する場合があります、 $\Delta_r G^\circ$ という記

$$\Delta_r G_p^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ \quad (74)$$

を「標準反応 Gibbs エネルギー¹」あるいは「反応ポテンシャル」と呼ぶ(当然ながら、単位は J mol^{-1} である)。 $p_i = 1 \text{ bar}$ のとき $p_i = p^\circ = 1 \text{ bar}$ となり、式(73)-4の第2項が0になるので $\Delta_r G = \Delta_r G_p^\circ$ となる。式(74)の右辺からわかるように、 $\Delta_r G_p^\circ$ は、始原系と生成系の標準化学ポテンシャルの「差」²であり、もう少し詳しく表現すると、「化学反応式の両辺の物質をすべて単位圧力(1 bar)にある純粋な状態で準備したときの³、系全体の反応推進力⁴の大きさ」ということができる。

式(74)が始原系と生成系の標準化学ポテンシャルの差であるという表現は同式の右辺については適切であるが、左辺には勾配(微係数)を与える演算子 $\Delta_r \equiv \partial/\partial \xi$ があるので、左辺を G° の「差」と表現するのは不適切である[そもそも、現時点では G° という量(式(74)では G_p° と表記)の物理的意味も不明確である]。そこで、 G° とはどのような物理量なのか、なぜ $\Delta_r G^\circ$ が勾配を表しているといえるのかを考えてみよう。 $\Delta_r G = \partial G/\partial \xi$ [式(43)]が系全体の Gibbs エネルギー G のある反応進行度 ξ での勾配であったことにならうと、 $\Delta_r G^\circ = \partial G^\circ/\partial \xi$ は「系全体の標準 Gibbs エネルギー G° の反応進行度 ξ での勾配」となる⁵。各物質の標準物理量はそれぞれが純粋状態にあるときの物理量であるから、系全体の標準 Gibbs エネルギー G° は、各物質が標準状態にあり⁶、それぞれの物質量 n_i が混合物中と同じであるときの全物質についての標準 Gibbs エネルギーの和⁷として定義することができる。つまり、

$$G^\circ(\xi) = \sum_i G_i^\circ = \sum_i n_i G_{i,m}^\circ = \sum_i n_i \mu_i^\circ \quad (75)$$

である[G° が ξ に依存することを明示するために $G^\circ(\xi)$ と記した]。ここで、 G_i° は物質 i の標準 Gibbs エネルギー、 n_i は物質 i の物質量、 $G_{i,m}^\circ$ は物質 i の標準モル Gibbs エネルギーである⁸。純粋状態ではモル量(標準モル Gibbs エネルギー $G_{i,m}^\circ$)と部分モル量(標準モル Gibbs エネルギー(=化学ポテンシャル μ_i°))が等しいので第3式を第4式に書き換えた。式(75)の第4式を $\Delta_r G^\circ = \partial G^\circ/\partial \xi$ に代入すると[式(75)の第4式を ξ で微分すると]、

$$\Delta_r G^\circ \equiv \frac{\partial G^\circ(\xi)}{\partial \xi} = \sum_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial \xi} \right) \mu_i^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ \quad (76)$$

となり (μ_i° は ξ に依存しないので微分されない)、式(74)の関係が得られる。なお、式(76)の第3式か

号だけでは標準状態が区別できなくなるので、混乱防止のために、(本書では)標準状態を指定するための物理量を表す添字を付ける。

- 1 IUPAC の命名は Standard reaction Gibbs energy である。以前は「標準反応自由エネルギー」と呼ばれていたが、1988年以降 IUPAC が「自由エネルギー」という言葉を削除したので、現在は標準反応自由エネルギーという名称は使用されない(使わない方がよい)。Prigogine はこれに負号を付けたものを「標準親和力」と呼んだ。
- 2 より正確には、生成系物質の標準化学ポテンシャルの和と始原系物質の標準化学ポテンシャルの和の差、であり、(直後に述べるように)標準 Gibbs エネルギーの勾配であり、差ではない。
- 3 「準備しても混合していない」状態である。
- 4 反応を右辺に進めることが“推進”ではなく、左右いずれの方向に対しても進行する力は推進力である。
- 5 「 G° は定数なので反応進行度 ξ に関する勾配(微係数)は0になるのではないか」と思われるかもしれないが、引き続き述べるように、 G° は ξ の関数である。
- 6 混合もしていない。
- 7 言葉よりも式で表した方が理解しやすいであろう。
- 8 n_i の単位は mol, $G^\circ(\xi)$ および G_i° の単位は J, $G_{i,m}^\circ$ および μ_i° の単位は J mol^{-1} である。

ら第4式への変形には式(5)を用いた。以上のことから、式(74)の左辺が何のどのような勾配を表すかという疑問に対しては「系全体の標準 Gibbs エネルギー G° の反応進行度 ξ での勾配」と答えることができる。ただし、次の点に注意する必要がある。反応進行度 ξ の関数である $G^\circ(\xi)$ を ξ で微分したので式(76)が ξ に依存するように見えるが、第4式を構成している量論数 ν_i と標準化学ポテンシャル μ_i° はいずれも ξ に依存しないから、式(76)自体は ξ に依存しない定数である。 ξ で微分して定数になるということは、 ξ の1次関数、つまり、 $G^\circ(\xi)$ が ξ に対して直線的に変化し、その勾配は ξ によらず一定値になる。したがって、先述の勾配の表現に波線を付けた「反応進行度 ξ での」は不要であり、単に「系全体の標準 Gibbs エネルギーの勾配」としてよい。なお、 $G^\circ(\xi)$ が ξ の1次関数になることは(上記のように、導関数が定数になるという結果からではなく)次のように示すことができる。反応進行度と物質量的変化の関係式(2)より得られる

$$n_i = \nu_i \xi + n_{i0} \quad (77)$$

を式(75)の第4式に代入すると

$$G^\circ(\xi) = \sum_i (\nu_i \xi + n_{i0}) \mu_i^\circ = \sum_i (\nu_i \mu_i^\circ \xi + n_{i0} \mu_i^\circ) = \left(\sum_i \nu_i \mu_i^\circ \right) \xi + \sum_i n_{i0} \mu_i^\circ \quad (78)$$

となり、どんな化学反応でも常に $G^\circ(\xi)$ が ξ の1次関数になることがわかる。

以上の式(74)に関する議論をまとめると、式(74)は

左辺：系全体の標準 Gibbs エネルギーの勾配

右辺：始原系と生成系の標準化学ポテンシャルの差

という構造であるといえる。量論数 ν_i も標準化学ポテンシャル μ_i° も反応条件(各成分の物質量的変化や圧力)にはよらないから、式(74)は化学反応式のみで決まる量である。式(74)は $\sum_i \nu_i \mu_i^\circ$ という量を $\Delta_r G^\circ$ という記号で表すという定義(約束)のような書き方をしたが、文字や記号の置き換えではなく、 $\Delta_r G^\circ$ の Δ_r と G° がそれぞれもつ本来の数学的および物理的意味に従って記されているのである。

上述の議論により $\Delta_r G^\circ$ が勾配を表すことが明確になったが、多くの教科書で「 $\Delta_r G^\circ$ は始原系と生成系の標準モル Gibbs エネルギーの差である¹⁾」と書かれていることに影響されて、 $\Delta_r G^\circ$ を差と認識してしまいやすいので注意する必要がある。物理化学の代表的教科書の1つである文献3aはそのp.208で「標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ は(標準反応エンタルピーと同様に)反応物と生成物の標準モルギブズエネルギーの差と定義される」と述べており、本書の式(74)の右辺の意味で表現しているように見える。ところが、文献3aは同ページの欄外(コメント7・1)に「 $\Delta_r G^\circ$ の定義では Δ_r は差という普通の意味であるが、 $\Delta_r G$ の定義では Δ_r は導関数を表す²⁾」というコメントを記している³⁾。このコメントに従うと、 $\Delta_r G^\circ$ 自身を差と考えることになり、 Δ_r に「差」と「導関数」という2つの異なる定義を与えてしまうので好ましくない(導関数だけで定義すべきである)⁴⁾。

式(73)-4と式(74)から

- 1 「始原系と生成系の標準モル Gibbs エネルギーの差」は正しいが「始原系と生成系の標準 Gibbs エネルギーの差」は誤りである。ただし、始原系あるいは生成系の化学種がそれぞれ1種類であれば、始原系(あるいは生成系)の標準モル Gibbs エネルギーは理解しやすいが、複数の化学種からなるときは、始原系(あるいは生成系)の標準モル Gibbs エネルギーがどのようなものなのかわかりにくいのではないだろうか。
- 2 作用する物理量によって演算子の意味を変えるのは好ましくない。IUPAC が Green Book 第3版(文献2)で記しているように、 $\Delta_r G$ でも $\Delta_r G^\circ$ でも Δ_r を導関数の演算子 $\partial/\partial \xi$ として扱うべきである。
- 3 文献3b では「 Δ_r は本来の意味である差分、“(生成物) - (反応物)”になっていることがわかる」と記している。
- 4 この点について、Atkins 氏に直接質問したところ、「その点(Δ_r を常に導関数と解釈すべき点)に気付いていなかった。同じことは、当然、その他の $\Delta_r X^\circ$ ($X = H, S$ など)にもいえる。その修正は第11版には間に合わなかったが、第12版ではその修正を行う」(2017年2月27日)と本人から回答が得られた。

$$\Delta_r G = \Delta_r G_p^\circ + RT \ln \left[\prod_i \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \right] \quad (79)$$

が得られる。式(43)について述べたように、 $\Delta_r G$ は理想気体条件での(気相)化学反応の進行方向を示す物理量である。式(72)の各項の素性(変数)を正確に表現すると、 $\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T, p^\circ) + RT \ln(p_i/p^\circ)$ と書けるから¹、式(74)および式(79)は、それぞれ

$$\Delta_r G_p^\circ(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T, p^\circ) \quad (80)$$

および

$$\Delta_r G(T, p) = \Delta_r G_p^\circ(T) + RT \ln \left[\prod_i \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \right] \quad (81)$$

と記すことができる。式(80)は、反応に関与するすべての気体の圧力を単位圧力 p° に固定して得られる物理量であり、全圧 p に依存しないので $\Delta_r G_p^\circ(T)$ と記した。

式(57)および式(58)への注意書きでも述べたように、式(79)を $\Delta_r G = RT \ln[\Pi(p_i)^{\nu_i}]$ と考えるはいけぬ。あくまで、 $\Delta_r G = RT \ln[\Pi(p_i)^{\nu_i}] + C$ であるから、基準となる特定の圧力の状態が必要であり、その基準とする状態が「標準状態」である。 $\Delta_r G_p^\circ$ についても $\Delta_r G_p^\circ = RT \ln[\Pi(p^\circ)^{\nu_i}] + C$ であるが、これを誤って、 $\Delta_r G_p^\circ = RT \ln[\Pi(p^\circ)^{\nu_i}]$ と考えると、標準状態の圧力から $\Delta_r G_p^\circ$ が計算できることになり、さらに、通常、 $p^\circ = 1$ にとるから、反応系にも構成分子にも依存せず、常に $\Delta_r G_p^\circ = 0$ となってしまう不合理である。

化学反応が平衡状態に到達すると $\Delta_r G(T, p) = 0$ となる。このときの各成分の分圧を p_i^e と書くと、式(81)から

$$\Delta_r G_p^\circ(T) = -RT \ln \left[\prod_i \left(\frac{p_i^e}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \right] \quad (82)$$

が得られる(ν_i の符号は、始原系を負、生成系を正にとる)。式(82)は、 $\Delta_r G_p^\circ(T)$ から平衡時の組成を、あるいは(逆に)平衡時の組成から $\Delta_r G_p^\circ(T)$ を得るために利用される。式(80)は、各物質の標準化学ポテンシャル $\mu_i^\circ(T, p^\circ)$ に量論数(始原系は負、生成系は正)を重みとして和をとれば $\Delta_r G_p^\circ(T)$ が得られることを示しているが、熱力学のみにもとづいて各物質の $\mu_i^\circ(T, p^\circ)$ の絶対値を得ることはできない²。しかし、必要なものは、標準化学ポテンシャルの絶対値でなく差であるから、各成分の標準化学ポテンシャルを測る基準を共通にとりさえすれば

¹ p は混合気体の全圧である。

² 熱力学により得ることは不可能であるが、統計熱力学により分子分配関数を用いて計算することができる。詳細は拙書「統計熱力学における古典統計と量子統計の関係」を参照。URLは下記。

http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref18_stat_thermo.pdf

$\Delta_r G_p^\circ(T)$ を計算することができる。そこで、通常は、各成分の $\mu_i(T, p^\circ)$ を、単体物質(H_2, O_2, N_2 など)の標準状態から生成する際の Gibbs エネルギー(標準生成 Gibbs エネルギー: $\Delta_f G^\circ$)¹で置き換えて $\Delta_r G_p^\circ(T)$ を計算する。つまり、

$$\Delta_r G_p^\circ = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f G_i^\circ \quad (83)$$

である。

式(82)の右辺の[]内を標準平衡定数(標準状態: p°)と呼び、

$$K_p^\circ(T) = \prod_i \left(\frac{p_i^e}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (84)$$

と定義する。これにより、

$$\Delta_r G_p^\circ(T) = -RT \ln K_p^\circ(T) \quad (85)$$

と書ける²。 $\Delta_r G_p^\circ(T)$ は各成分物質が純粋で単位圧力(1 bar)にある場合の物理量であるから圧力(全圧)には依存しない。したがって、標準平衡定数 K_p° は全圧に依存しない。また、式(84)の右辺は圧力の比になっているから $K_p^\circ(T)$ は無次元量である³。

Green Book(文献1および2)は、式(84)の平衡定数(無次元)を記号 K° で表しているが、 K° では標準状態がわかりにくいので、本書では単位圧力($p^\circ = 1 \text{ bar}$)を標準状態としていることがわかるように添字 p を付けて K_p° で表す[$K_p^\circ = K^\circ(p^\circ = 1 \text{ bar})$]⁴。また、Green Book は「ISO および IUPAC 熱力学委員会は K° の記号と“標準平衡定数 standard equilibrium constant”の名称を推奨している。一方、多くの化学者は、 K の記号と“熱力学平衡定数 thermodynamic equilibrium constant”の名称を好んで用いている」と記している。また、Green Book は式(84)の p° を含まない形

$$K_p = \prod_i (p_i^e)^{\nu_i} \quad (86)$$

に「圧力に基づいた平衡定数(pressure basis equilibrium constant)」という名称を与え、一般には $\sum \nu_i \neq 0$ であるから、「一般に無次元ではない」と記している。式(86)は多くの場合、**圧平衡定数**と呼ばれる⁵。式(84)から、標準平衡定数 K_p° が平衡時の各物質の分圧の値から決まるように見えるが、 K_p° は式(85)、つまり、

¹ 添字の f は formation(生成)の意味である。

² この式は熱力学の素晴らしさを象徴する式であるが、不思議なことに「○○の式」という固有の名称をもっていない。

³ 組成(濃度)をモル分率で表現した平衡定数であるから無次元量になるのではなく、成分の分圧が単位圧力で割られているから無次元量になる。

⁴ 無次元量の値から標準状態を知ることができないので、必ず標準状態を明記しなければならない。

⁵ 圧平衡定数が全圧に依存しないのは、気体が理想気体とみなせる場合のみである。厳密な意味で、理想気体は存在しないので、平衡状態での分圧を利用して計算される現実の K_p は全圧に依存する。気体を理想気体として扱うことに慣れてしまい、実在気体を扱うことができない“理想気体病”に感染しないように注意する必要がある。実在気体(非理想気体)の平衡定数は§11で扱う。なお、“理想気体病”の命名者は小口達夫氏(物理化学 Monograph シリーズ普及委員会委員長)である。

$$K_p^\circ = e^{-\Delta_r G_p^\circ / RT} \quad (87)$$

により与えられるから、反応に関与する物質の標準化学ポテンシャルにより決まる量である。一方、圧平衡定数は平衡時の各物質の実測分圧 p_i^e により決まる量であり¹、気体の非理想性を含んだ数値であるから、理想気体の性質をもつ状態として規定されている標準化学ポテンシャルによって決まる K_p° と実測(分圧)値によって決まる K_p の値が一致するとは限らない。比較的低圧の条件では、 K_p と K_p° の間に

$$K_p \approx K_p^\circ \cdot (p^\circ)^{\Delta \nu} \quad (88)$$

の関係が成り立つが、これを等式として成り立たせるためには、非理想性を反映するフガシティー係数(後述)を用いる必要がある。

式(81)の右辺第2項の対数真数部は平衡定数によく似た形をしているが、式中の p_i は平衡状態の分圧 p_i^e ではなく単なる(非平衡状態の)分圧である。この真数部

$$Q \equiv \prod_i \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (89)$$

を「反応商」(reaction quotient)と呼ぶ²。式(81)と式(82)を合わせて得られる

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^\circ} \quad (90)$$

より、次の関係が得られ、

$$\begin{cases} Q < K^\circ & \text{のとき} & \Delta_r G < 0 & \text{正反応(右向き反応)進行} \\ Q = K^\circ & \text{のとき} & \Delta_r G = 0 & \text{平衡状態} \\ Q > K^\circ & \text{のとき} & \Delta_r G > 0 & \text{逆反応(左向き反応)進行} \end{cases} \quad (91)$$

反応商と平衡定数の大小関係からただちに反応の進行方向を判定することができる³。

平衡状態にある系の全圧を変化させ、新しい平衡状態に至ったときでも、 $K_p^\circ(T)$ の値は全圧を変化させる前と同じ値である。この、 $K_p^\circ(T)$ が全圧に依存しない特徴を「全圧が変化しても、平衡は移動しない」と表現することがあるが、これを、全圧が変化しても反応は(正または逆方向に)進行しない、と解釈してはいけない。全圧を変えても $K_p^\circ(T)$ は不変であるが、組成(p_i や x_i)は新しい平衡での値に向けて変化する。

「G」「G°」「 $\Delta_r G$ 」「 $\Delta_r G^\circ$ 」それぞれの物理的な意味および数値から判断できる事項を正しく理解しておくことは非常に重要である⁴。定義式をまとめると、

¹ 文献25は熱力学平衡定数 K° と圧平衡定数 K_p の相違を強調するために、 K_p を experimental equilibrium constant(実験的平衡定数)あるいは practical equilibrium constant(実用平衡定数)と読んで区別している。

² 「反応比」(reaction ratio)、「濃度商」あるいは「反応パラメータ」と名付けている成書もある。ここで示した分圧だけではなく、後述する分率や濃度についても同様に反応商を定義する。

³ K_p° 以外でも成立するので、ここでは K° と表記した。

⁴ °は小さな記号であるが、°が付くことによる意味の違いは大きい。

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (\text{単位 : J}) \quad (92)$$

$$G^\circ = \sum_i n_i \mu_i^\circ \quad (\text{単位 : J}) \quad (93)$$

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (\text{単位 : J mol}^{-1}) \quad (94)$$

$$\Delta_r G^\circ = \left(\frac{\partial G^\circ}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ \quad (\text{単位 : J mol}^{-1}) \quad (95)$$

となる。 n_i は系内の物質 i の物質量(単位 : mol), ν_i は反応式中の物質 i の量論数, μ_i は系内の物質 i の化学ポテンシャル, μ_i° は物質 i の標準化学ポテンシャルである。

G : 系全体の Gibbs エネルギー

反応進行度 ξ にもなって変化し², G が極小値となる反応進行度 ξ_e で反応が平衡状態になる(図3)。 μ_i にかける係数は物質量 n_i である(量論数 ν_i あるいは量論係数 $|\nu_i|$) ではない)。

G° : 系全体の標準 Gibbs エネルギー

反応進行度 ξ にもなって変化するが, その変化は直線的(ξ の1次関数)である。 μ_i° にかける係数は物質量 n_i である(量論数 ν_i あるいは量論係数 $|\nu_i|$ ではない)。

$\Delta_r G$: 反応 Gibbs エネルギー

G の ξ に関する微係数³ $(\partial G / \partial \xi)_{T,p}$ ⁴。反応進行度 ξ にもなって変化する。 $\Delta_r G$ の符号により, 任意の反応進行度にある化学反応が反応式の正(=右)・逆(=左)いずれの方向に進行するかを判断することができる。 $\Delta_r G < 0$ であれば正方向, $\Delta_r G > 0$ であれば逆方向に進行し, $\Delta_r G = 0$ であれば系は平衡に到達している(図3)。 μ_i にかける係数は量論数 ν_i である(物質量 n_i ではない)。

$\Delta_r G^\circ$: 標準反応 Gibbs エネルギー

G° の ξ に関する微係数 $(\partial G^\circ / \partial \xi)_{T,p}$ 。化学反応式のみで決まり, 反応条件(各成分の物質量や分圧)にも反応進行度 ξ にも依存しない。化学反応式に記されたすべて(=始原系と生成系)の物質が純粋な状態で標準状態にあり⁵, それぞれの物質量が量論係数に等しいときの, 始原系の標準 Gibbs エネルギー $G^\circ(\xi = 0)$ と生成系の標準 Gibbs エネルギー $G^\circ(\xi = 1)$ 間の勾配⁶。 $\Delta_r G^\circ < 0$ のとき平衡位置が生成系に近く

1 「系内の」は「反応が進行中である混合物の」という意味である。

2 n_i も μ_i も ξ の関数である(n_i は ξ の1次関数)。

3 化学反応系の始原系と生成系の Gibbs エネルギーの差ではない。

4 溶液反応について G を ξ で微分する際には注意が必要である(付録8)。

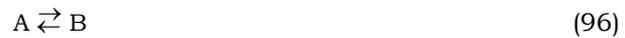
5 「純粋状態」は「混合していない」という意味である。

6 G 対 ξ プロット上の $G^\circ(\xi = 0)$ と $G^\circ(\xi = 1)$ と結ぶ直線の勾配であり, $G(\xi = 0)$ と $G(\xi = 1)$ を結ぶ直線の勾配ではない。 $G^\circ(\xi = 0)$ および $G^\circ(\xi = 1)$ には混合の寄与はないが, $G(\xi = 0)$ には始原系の, $G(\xi = 1)$ には生成系の混合

(ξ_e が大きい), $\Delta_r G^\circ > 0$ のとき平衡位置が始原系に近くなりやすい(ξ_e が小さい)が, 目安でしかない。 μ_i° にかける係数は量論数 ν_i である(物質質量 n_i ではない)。

注目している反応の自発的進行方向は($\Delta_r G^\circ$ ではなく) $\Delta_r G$ で判断すべきであるが, 現実の反応系に対して反応進行度 ξ の関数として系全体の正確な Gibbs エネルギー G を得るのは容易なことではない¹。このため, 反応が進行するかどうか見当を付けるために $\Delta_r G^\circ$ を利用することがあるが², $\Delta_r G^\circ$ は各成分がすべて標準状態というきわめて限定的で特殊な条件³での値であることを忘れてはならない。また, $\Delta_r G^\circ$ により反応が正方向に進行するかどうか判断しようとするとき, 「 $\Delta_r G^\circ < 0$ の場合には化学反応が進行しうるが⁴, $\Delta_r G^\circ > 0$ の場合には進行しない」と表現するのは正しくない。前半の「 $\Delta_r G^\circ < 0$ であれば進行しうる」は正しいが, 後半のように, 「 $\Delta_r G^\circ > 0$ であれば進行しない」とは言い切れない。 $\Delta_r G^\circ$ が非常に大きな正值の気体反応でも, 反応条件(全圧)の設定次第で平衡状態の反応進行度 ξ_e が生成系側に近くなる場合もある⁵。以下で, 化学反応のタイプごとに $\Delta_r G^\circ$ と ξ の関係を詳しく調べる。

単純な気相化学反応⁶



が定温定圧条件で進行することを考える。反応開始時($\xi = 0$)に物質質量 1 mol の気体 A のみが圧力 p で存在すると, 反応終了時($\xi = 1$)には 1 mol の気体 B のみが圧力 p で存在することになる。したがって, $\xi = 0$ が始原系に, $\xi = 1$ が生成系に対応する⁷。任意の反応進行度 ξ での気体 A および B それぞれの分圧が p_A および p_B であるとすると, 反応進行中の気体 A および B の化学ポテンシャルは

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} \quad (\text{単位: J mol}^{-1}) \quad (97)$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p^\circ} \quad (\text{単位: J mol}^{-1}) \quad (98)$$

により表される。反応進行度 ξ での気体 A と B の物質質量は $n_A = 1 - \xi$, $n_B = \xi$ であるから, $p_A = (1 - \xi)p$, $p_B = \xi p$ となり⁸, それぞれを式(97), (98)に代入して

の寄与が含まれている(後述)。

- 1 理想気体や理想溶液の場合は比較的容易に計算することができる(後述)が, 非理想性まで考慮しつつ各物質の熱力学データにもとづいて任意の ξ での G を計算することは容易ではないという意味である。
- 2 この目的に使う $\Delta_r G^\circ$ を「反応難易指数」(reaction feasibility index)と呼ぶ。 $\Delta_r G^\circ$ は純粋な物質の標準状態の熱力学データさえあれば計算できるから, G およびその微分である $\Delta_r G$ よりもはるかに容易に知ることができる。
- 3 25 °C で 1 bar の水蒸気や希薄溶液中の溶質が希薄な環境のまま純粋になった状態など, 実在しない状態のこともある。
- 4 この「しうる」を「する」としてはいけな。観測時間内に反応の進行を検知するためには反応速度が有意な大きさをなければならないが, 平衡論から反応速度を知ることにはできない。 $\Delta_r G^\circ$ の正・負による反応進行方向の判定においては, すべての物質が標準状態にあるという前提だけでなく, 反応速度を考慮していないという点にも注意する必要がある。
- 5 $\Delta_r G^\circ$ が大きい正值であると平衡定数 K_p° が非常に小さい値になるために平衡反応進行度 ξ_e が小さい値になると考えてしまいがちであるが, ($\Delta_r G^\circ$ および K_p° は全圧に依存しないが) ξ_e は全圧に依存して変わるので, 反応条件によっては ξ_e が大きくなる(=生成系に近くなる)場合もある(後述)。
- 6 ここでは気体をすべて理想気体として扱う。
- 7 始原系物質だけを量論係数に等しい物質質量準備して反応を開始すれば, 「 $\xi = 0 \leftrightarrow$ 始原系, $\xi = 1 \leftrightarrow$ 生成系」という対応になる。
- 8 p_A の式中の $1 - \xi$ を厳密に書くと $(1 - \xi)/(1 \text{ mol})$ であるから(1 mol は全物質質量), 式中の $1 - \xi$ はモル分率(無次

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \left[(1 - \xi) \frac{p}{p^\circ} \right] \quad (99)$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln \left(\xi \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (100)$$

を得る。系全体の Gibbs エネルギー $G(\xi)$ (単位 : J) は式(92)に従って、

$$G(\xi) = n_A \left\{ \mu_A^\circ + RT \ln \left[(1 - \xi) \frac{p}{p^\circ} \right] \right\} + n_B \left\{ \mu_B^\circ + RT \ln \left(\xi \frac{p}{p^\circ} \right) \right\} \quad (101)-1$$

$$= (1 - \xi) \mu_A^\circ + \xi \mu_B^\circ + (1 - \xi) RT \ln \left[(1 - \xi) \frac{p}{p^\circ} \right] + \xi RT \ln \left(\xi \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (101)-2$$

で与えられる¹。式(101)より、始原系($\xi = 0$)および生成系($\xi = 1$)の $G(\xi)$ は

$$G(\xi = 0) = (1 \text{ mol}) \cdot \left(\mu_A^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (\text{単位 : J}) \quad (102)$$

$$G(\xi = 1) = (1 \text{ mol}) \cdot \left(\mu_B^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (\text{単位 : J}) \quad (103)$$

となる²。式(102)と式(103)の(1 mol)という表記が少々目障りであるが、式の単位が J mol^{-1} ではなく J であることを忘れないために付けてある。式(101)-2の右辺第1項と第2項の和が系全体の標準 Gibbs エネルギー $G^\circ(\xi)$ (単位 : J) にあたり、

$$G^\circ(\xi) = (1 - \xi) \mu_A^\circ + \xi \mu_B^\circ = (\mu_B^\circ - \mu_A^\circ) \xi + (1 \text{ mol}) \cdot \mu_A^\circ \quad (104)$$

であるから、始原系($\xi = 0$)および生成系($\xi = 1$)の $G^\circ(\xi)$ は

$$G^\circ(\xi = 0) = (1 \text{ mol}) \cdot \mu_A^\circ \quad (\text{単位 : J}) \quad (105)$$

$$G^\circ(\xi = 1) = (1 \text{ mol}) \cdot \mu_B^\circ \quad (\text{単位 : J}) \quad (106)$$

と表される。この化学反応の標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ は、式(95)の第2式(中辺)に従って式(104)を ξ で微分すれば得られ、

$$\Delta_r G^\circ = \left(\frac{\partial G^\circ}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \mu_B^\circ - \mu_A^\circ \quad (\text{単位 : J mol}^{-1}) \quad (107)$$

となる。当然ながら、式(95)の第3式(右辺)を用いても同じ結果

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = \nu_A \mu_A^\circ + \nu_B \mu_B^\circ = -\mu_A^\circ + \mu_B^\circ = \mu_B^\circ - \mu_A^\circ \quad (\text{単位 : J mol}^{-1}) \quad (108)$$

が得られる(量論数は $\nu_A = -1$, $\nu_B = +1$)³。具体的に、物質 A と B の標準化学ポテンシャルを

元)である。 p_B の式中の ξ も同様に $\xi/(1 \text{ mol})$ であるから、モル分率(無次元)である。

¹ G が ξ の関数であることを明示するために $G(\xi)$ と記す。

² $x \rightarrow +0$ のとき $x \ln x \rightarrow 0$ となることを利用した。

³ $G^\circ(\xi = 1) - G^\circ(\xi = 0)$ と $\Delta_r G^\circ$ の大きさはいずれも $\mu_B^\circ - \mu_A^\circ$ に等しいが、 $G^\circ(\xi = 1) - G^\circ(\xi = 0)$ は差(単位 : J)で、 $\Delta_r G^\circ$ は勾配(単位 : J mol^{-1})という異なる物理量であることに注意しなければならない。 $\Delta_r G^\circ$ を「標準反応 Gibbs エネルギー差」あるいは「標準反応 Gibbs エネルギー変化」と記している解説を見かけることがあるが、

$\mu_A^\circ = 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ および $\mu_B^\circ = 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ とし ($\Delta_r G^\circ = +2 \text{ kJ mol}^{-1}$), 温度 $T = 298 \text{ K}$, 全圧 (今の例では気体 A の初期圧) $p = 0.7 \text{ bar}$ という条件で $G(\xi)$ 対 ξ の関係 [式(101)-2] を図示すると図 5 に実線で描かれた曲線になる。一方, $G^\circ(\xi)$ 対 ξ の関係 [式(104)] は同図の一点鎖線となる。任意の反応進行度 ξ での G の勾配である反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G$ (単位: kJ mol^{-1}) は式(101)-2 を ξ で微分すれば得られ,

$$\Delta_r G \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = -\mu_A^\circ + \mu_B^\circ - RT \ln \left[(1-\xi) \frac{p}{p^\circ} \right] - RT + RT \ln \left(\xi \frac{p}{p^\circ} \right) + RT \quad (109)-1$$

$$= \Delta_r G^\circ - RT \ln \left[(1-\xi) \frac{p}{p^\circ} \right] + RT \ln \left(\xi \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (109)-2$$

$$= \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{\xi}{1-\xi} \right) \quad (109)-3$$

となる [当然ながら, 式(94)の第3式に式(99), (100)を代入しても得られる (その方がはるかに簡単)]. 平衡の条件 $\Delta_r G = 0$ (同時に $\xi = \xi_e$) から得られる

$$-\Delta_r G^\circ = RT \ln \left(\frac{\xi_e}{1-\xi_e} \right) \quad (110)$$

と $-\Delta_r G^\circ = RT \ln K_p^\circ$ の関係 [式(85)] より, この反応系の標準平衡定数が, 平衡時の反応進行度 ξ_e を

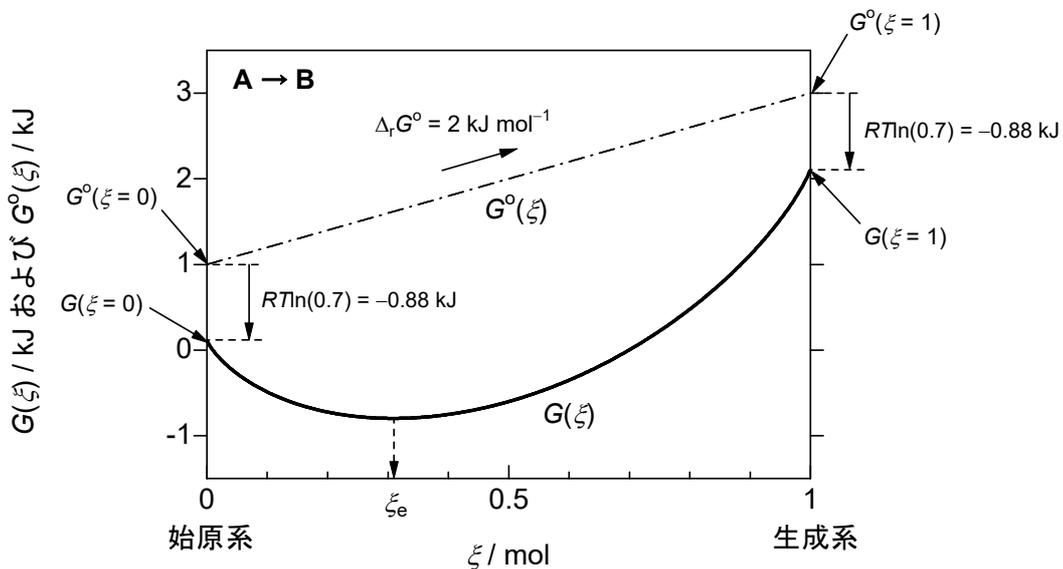


図5. 気相化学反応 $A \rightarrow B$ の Gibbs エネルギー [$G(\xi)$ および $G^\circ(\xi)$] 対 反応進行度 ξ . 温度 $T = 298 \text{ K}$, 全圧 $p = 0.7 \text{ bar}$, $\mu_A^\circ = 1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\mu_B^\circ = 3 \text{ kJ mol}^{-1}$, 反応開始時物質質量: $n_A = 1 \text{ mol}$, $n_B = 0 \text{ mol}$.

「差」や「変化」を付けると, $\Delta_r G^\circ$ ではなく $G^\circ(\xi=1) - G^\circ(\xi=0)$ の意味に誤解されるので, $\Delta_r G^\circ$ を「差」あるいは「変化」と呼んではならない。また, 後述するように, 一般に, $G^\circ(\xi=1) - G^\circ(\xi=0)$ と $\Delta_r G^\circ$ の大きさは一致しない。

¹ 標準状態ではない一般的な初期条件を設定するために 1 bar ではなく 0.7 bar とした。

用いて

$$K_p^\circ = \frac{\xi_e}{1-\xi_e} \quad (111)$$

と表される¹。 $\Delta_r G^\circ = 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ を式(110)に代入すれば、平衡到達点の反応進行度として $\xi_e = 0.31 \text{ mol}$ が得られ、図5に示したように反応進行度0.31 mol で系全体の Gibbs エネルギー G が極小になる。

化学反応は始原系 $G(\xi = 0)$ からスタートして生成系 $G(\xi = 1)$ まで進むが、その間を直線的に移動するのではなく、実線で描かれた $G(\xi)$ に沿って進行する。 $\mu_A^\circ = 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\mu_B^\circ = 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ としたにもかかわらず図5の始原系の Gibbs エネルギー $G(\xi = 0)$ および生成系の Gibbs エネルギー $G(\xi = 1)$ がそれぞれ標準 Gibbs エネルギー $G^\circ(\xi = 0)$ および $G^\circ(\xi = 1)$ に一致していないのは、式(102)と式(103)両方の右辺第2項の $(1 \text{ mol}) \cdot RT \ln(p/p^\circ) = (1 \text{ mol}) \cdot RT \ln(0.7) = -0.88 \text{ kJ}$ の寄与、つまり、全圧(0.7 bar)が標準状態圧力1 bar より低いことによる Gibbs エネルギーの低下を反映している。 $G(\xi)$ が始原系 $G(\xi = 0)$ 、生成系 $G(\xi = 1)$ のいずれからも下方に向かっていているのは、 ξ の関数としての $G(\xi)$ がそういう形をしているからといえればそれまでだが、見方を少し変えるために式(101)-2を変形すると、

$$G(\xi) = \mu_A^\circ + \xi(\mu_B^\circ - \mu_A^\circ) + (1-\xi)RT \ln(1-\xi) + (1-\xi)RT \ln \frac{p}{p^\circ} + \xi RT \ln \xi + \xi RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (112)-1$$

$$= \mu_A^\circ + \xi(\mu_B^\circ - \mu_A^\circ) + \underline{(1-\xi)RT \ln(1-\xi) + \xi RT \ln \xi} + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (112)-2$$

となる。式(112)-2のアンダーライン部は式(67)と同じ形をしているから、始原系物質 A と生成系物質 B の混合 Gibbs エネルギーにあたる。アンダーライン部は ξ について極小値をもつから²、系が完全に左辺あるいは右辺に行き着くことを抑制しており、その結果、系全体の Gibbs エネルギーは反応の両辺から離れた位置で極小値をとる。定温条件での Gibbs エネルギーの低下はエントロピーの増大に対応するから、化学反応が混合 Gibbs エネルギーの低下あるいは混合エントロピーの効果によって進行する、と表現されることがあるが、“混合”という現象自体は反応の推進力ではない点に注意すべきである。§5で見たように、混合した(理想)気体全体の Gibbs エネルギー(およびエントロピー)は、各成分気体が混合気体と同じ体積の別々の容器内にあっても同じ値になるから(図4)³、混合が Gibbs エネルギーを減少(エントロピーを増大)させているわけではなく、成分気体それぞれの(定容条件であれば)分圧、(定圧条件であれば)体積の変化が Gibbs エネルギー(およびエントロピー)を変化させているのである⁴。したがって、「混合 Gibbs エネルギーの低下(あるいは混合エントロピーの増大)が反応の推進力となっている」という表現は正しくなく、単に「Gibbs エネルギーの低下(あるいはエントロピーの増大)が反応の推進力となっている」と表現すべきである。式(112)-2の右辺最終項 $RT \ln(p/p^\circ)$ は⁵、始原系と生成系の両方に同じだけの Gibbs エネルギー低下[式(102)および式(103)の右辺第2項]があるために、系全体の Gibbs エネルギーが下方に $(1 \text{ mol}) \cdot RT \ln(0.7) = -0.88 \text{ kJ}$ 平行移動する⁶ことを表している。

¹ $n_A = 1 - \xi$ 、 $n_B = \xi$ なのだから、Gibbs エネルギーや化学ポテンシャルから考えなくても平衡定数が一瞬で出ると思われるかもしれませんが、一般則を見出し、より複雑な系を扱うための応用演習ですので御容赦ください。

² $(1-\xi)RT \ln(1-\xi) + \xi RT \ln \xi$ は $\xi = 0.5$ で極小値をとるが、 $\xi(\mu_B^\circ - \mu_A^\circ)$ という ξ 依存項があるので $G(\xi)$ の極小値を与える ξ は 0.5 mol からずれる。

³ 詳細は付録7を参照。

⁴ 文献21は「混合といっても不思議なことは何もない。混合のエントロピーは、混ざる成分それぞれのエントロピーの変化の合計にすぎない」(p.146)と記している。

⁵ この最終項は単位が J であることを意識して厳密に表記すると、 $(1 \text{ mol}) \cdot RT \ln(p/p^\circ)$ となる。

⁶ その様子は図5を見ればよくわかる。

図5に示した反応を始原系物質だけから開始させると、 $\Delta_r G^\circ > 0$ であっても反応が(生成物に向けて)進行しないわけではなく、 $G(\xi = 0)$ から $G(\xi)$ に沿って反応が進行し、反応進行度 ξ_e で平衡に至る。逆に、生成系物質だけから反応を開始させると、 $G(\xi = 1)$ から $G(\xi)$ に沿って逆方向(反応物に向けて)に反応が進行し、反応進行度 ξ_e で平衡に至る。したがって、「 $\Delta_r G^\circ > 0$ では反応は進行せず、 $\Delta_r G^\circ < 0$ であれば進行する」というような $\Delta_r G^\circ$ の符号による単純な区分を与えることはできない。

「 $\Delta_r G^\circ > 0$ のとき正反応が進行しない」という表現が曖昧であることは、次のような反応(相転移)を考えてもよく理解できる。



ここで、l は液体¹、g は気体を意味している。この反応(水の相転移)の25 °C での $\Delta_r G^\circ$ は+8.56 kJ mol⁻¹ であるから、25 °C で標準状態(1 bar)にある水と水蒸気を共存させると²、水蒸気が水になる逆反応(左向きの反応)が進行する。その意味(=全成分が標準状態)では、確かに正反応は進行しないが、結論として「25 °C で $\Delta_r G^\circ > 0$ であるから正反応は進行しない」と表現してしまうと、25 °C では水の蒸発が起こらないという意味に解釈される可能性があり、身近に体験する現象との矛盾が生じてしまう。もちろん、水蒸気は25 °C において1 bar で存在できないので、1 bar 条件下にある水が25 °C ですべて1 bar の水蒸気に変化することはないが、化学反応が開始するとき、いつも全成分が標準状態にあるとは限らず、多くの場合、始原系物質だけから(しかも、1 bar 以外の条件で)反応を開始することが多い。したがって、 $\Delta_r G^\circ$ の符号による判断を一般的な結論として述べてしまうと誤解を招く可能性が高い。(相転移や相平衡については§12で議論する。)

相転移の場合、異なる相は混合しないので(液相と気相が混じり合うことがない)、1 bar のもとでの液体の水 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ と圧力1 bar の水蒸気 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ が平衡になる条件は $\Delta_r G^\circ = 0$ となる(したがって、平衡定数は1であり、同時に $\Delta_r G = 0$ である)。そこで、反応(113)の $\Delta_r G^\circ$ が0になる温度を粗く見積もってみる。この反応の25 °C での熱力学データは $\Delta_r H^\circ = +44.01$ kJ mol⁻¹、 $\Delta_r S^\circ = +118.92$ J K⁻¹ mol⁻¹ であるが、 $\Delta_r H^\circ$ および $\Delta_r S^\circ$ が(近似として)温度に依存しないと仮定し、 $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = 0$ となる温度を計算すると³、 $T = \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ = 370$ K = 97 °C となる。これは $\Delta_r G^\circ$ の意味を考えれば当然の結果であり、液体の水と1 bar (= 0.986923 atm = 750.062 Torr)の水蒸気が平衡になる温度(実測: 99.6 °C)が粗い近似計算ながらもよく再現されたにすぎず、 $\Delta_r G^\circ = 0$ となる97 °C になって水が蒸発し始めるわけではない⁴。日常的には、水の蒸発は何°C でも起こるように見えるが、これは、標準状態にない水と水蒸気を観測しているからである。標準状態ではない条件で観測される平衡蒸気圧⁵が、標準状態での水と(1 bar の)水蒸気の標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ によって決まるというのが熱力学の“妙”である⁶。

平衡定数は、全成分が標準状態という特別な条件に対する物理量である $\Delta_r G^\circ$ と結びついている

¹ l(エル)が数字の1(いち)に似ていてまぎらわしいので、lの代わりにℓを用いる成書もあるが、ℓはイタリック体であるから変数の意味をもつので不適切であり、Green Book 第3版(文献2)の索引にも掲載されていないので使用すべきでない。

² 25 °C で、 $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -237.13$ kJ mol⁻¹ および $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -228.57$ kJ mol⁻¹ である(文献9, II-288)。現実には、25 °C、1 bar 条件で H_2O は液体(水)としてのみ存在し、気体(水蒸気)は存在しない。しかし、熱力学量(ここでは、標準生成 Gibbs エネルギー)は、現実にはありえない(仮想的な)条件での値も決まりうるのである。

³ 厳密には $\Delta_r H^\circ$ も $\Delta_r S^\circ$ も温度に依存するので粗い近似である。

⁴ 文献3b には、373.15 K で $\Delta_r H^\circ = +40.656$ kJ mol⁻¹ と記載されており、これより $\Delta_r S^\circ$ を計算すると、 $\Delta_r S^\circ = +108.95$ J K⁻¹ mol⁻¹ となる。

⁵ 蒸気圧という言葉には平衡状態という意味が含まれているが、ここでは、固体または液体と平衡状態にある気体という意味を強調するために「平衡」を付けた。

⁶ $\Delta_r G^\circ$ は、反応の進行方向に関しては、全成分が標準状態にあるときの情報しか与えてくれないが、 $\Delta_r G^\circ$ から得られる平衡定数は、任意の初期条件から開始した化学反応が平衡になるときの組成を教えてくれる。

にもかかわらず、任意の初期条件(成分比)から反応を開始して平衡に至ったときの成分比を与えてくれる¹。このことは、平衡に至ったとき常に $\Delta_r G = 0$ が成立することにより保証されている。したがって、平衡定数を「標準状態にある始原系物質を反応させて平衡に至ったときの組成を与える定数」であるとか、「標準状態にある全成分物質を混合して反応させて平衡に至ったときの組成を与える定数」と誤解しないように注意する必要がある。また、図5から明らかなように、 $\Delta_r G^\circ$ は反応が開始して平衡に至るまでの Gibbs エネルギー変化ではない。したがって、 $\Delta_r G^\circ$ を(平衡定数に対する誤解に似て)「標準状態にある始原系物質だけから反応させたときに、平衡に至るまでの Gibbs エネルギー変化」であるとか、「標準状態にある全成分物質を混合して反応させたときに、平衡に至るまでの Gibbs エネルギー変化」と誤解してはならない²。

化学反応(96)の始原系($\xi = 0$)と生成系($\xi = 1$)の Gibbs エネルギーの差は式(102)と式(103)より、

$$G(\xi = 1) - G(\xi = 0) = (1 \text{ mol}) \cdot (\mu_B^\circ - \mu_A^\circ) \quad (\text{単位: J}) \quad (114)$$

である。また、始原系($\xi = 0$)と生成系($\xi = 1$)の標準 Gibbs エネルギーの差は式(105)と式(106)より

$$G^\circ(\xi = 1) - G^\circ(\xi = 0) = (1 \text{ mol}) \cdot (\mu_B^\circ - \mu_A^\circ) \quad (\text{単位: J}) \quad (115)$$

となり、両者の大きさが等しい(2 kJ)ことは図5でも確認することができる。このことから、始原系と生成系の Gibbs エネルギー差が標準 Gibbs エネルギー差に等しいと考えてしまいがちであるが、 $G(\xi = 1) - G(\xi = 0)$ と $G^\circ(\xi = 1) - G^\circ(\xi = 0)$ が等しくなるのはごく特殊なケースのみであり、一般には等しくない。以下では化学反応(96)の特殊性を明らかにし、一般的なケースについて考察する。

先に扱った $A \rightleftharpoons B$ 反応の場合、量論係数に等しい物質量の始原系物質だけから反応を開始すると、初期条件が標準状態圧力でなくても(つまり、 $p = p^\circ$ でなくても)、式(102)と式(103)の右辺第2項が同じになるため、 $G(\xi = 1)$ と $G(\xi = 0)$ の差をとる段階で相殺され、結果として $G(\xi = 1) - G(\xi = 0)$ が $G^\circ(\xi = 1) - G^\circ(\xi = 0)$ に等しくなる。しかし、化学反応が



の形になると事情が変わる。化学反応(116)を量論係数に等しい物質量(物質 A だけ1 mol)を準備して反応を開始した場合、反応進行度が ξ (単位: mol)であるときの物質 A の物質量は $1 - \xi$ 、B の物質量は 2ξ であるから全物質量は $1 + \xi$ である。したがって、反応進行中の物質 A と B の化学ポテンシャルは

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \left(\frac{1 - \xi}{1 + \xi} \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (117)$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln \left(\frac{2\xi}{1 + \xi} \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (118)$$

となり、系全体の Gibbs エネルギー $G(\xi)$ (単位: J)は

$$G(\xi) = (1 - \xi)\mu_A^\circ + 2\xi\mu_B^\circ + (1 - \xi)RT \ln \left(\frac{1 - \xi}{1 + \xi} \frac{p}{p^\circ} \right) + 2\xi RT \ln \left(\frac{2\xi}{1 + \xi} \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (119)$$

により表される。これを $G(\xi)$ 対 ξ プロットとして描いたものが図6の実線(曲線)である。なお、図6を図5と比較しやすくするために、標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ が反応(96)の場合と同じ2

¹ 各成分の純粋状態での標準状態の熱力学データだけから任意の初期条件(組成)で開始した化学反応の平衡組成を知り得ることは驚異であり、これこそまさに化学熱力学の“真髄”である。

² $\Delta_r G^\circ$ は平衡定数と結びついているが、平衡状態にある物質の Gibbs エネルギーには直接関係しない。

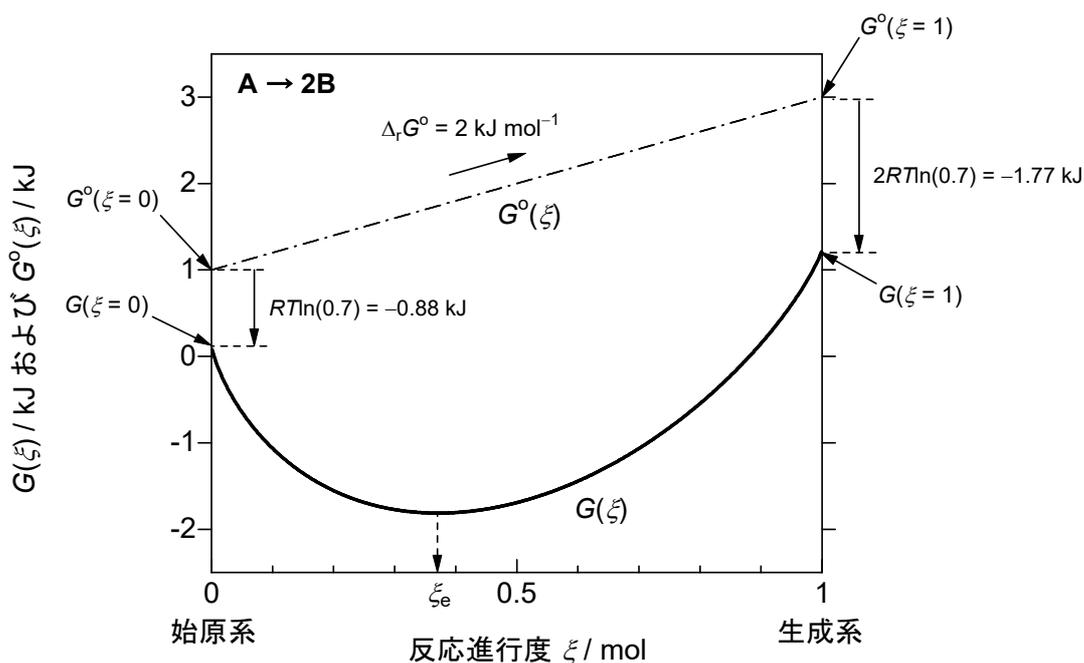


図6. 気相化学反応 $A \rightarrow 2B$ の Gibbs エネルギー $[G(\xi)$ および $G^\circ(\xi)]$ 対 反応進行度 ξ . 温度 $T = 298 \text{ K}$, 全圧 $p = 0.7 \text{ bar}$, $\mu_A^\circ = 1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\mu_B^\circ = 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, 反応開始時物質量: $n_A = 1 \text{ mol}$, $n_B = 0 \text{ mol}$.

kJ mol^{-1} になるように, $\mu_A^\circ = 1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\mu_B^\circ = 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ に設定してある (温度 $T = 298 \text{ K}$ および全圧 $p = 0.7 \text{ bar}$ も同じである)。式(101)-2を式(112)-2の形に書き換えたように, 式(119)を変形すると,

$$G(\xi) = \mu_A^\circ + \xi(2\mu_B^\circ - \mu_A^\circ) + (1-\xi)RT \ln\left(\frac{1-\xi}{1+\xi}\right) + 2\xi RT \ln\left(\frac{2\xi}{1+\xi}\right) + (1+\xi)RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (120)$$

となり, 式(112)-2と同様に, アンダーライン部に気体 A と B が混合することによる混合 Gibbs エネルギーが現れている。式(112)-2について述べたように, $G(\xi)$ は気体 A と B が混合気体と同じ体積の別々の容器内にあっても同じ値になるから(図4), 混合 Gibbs エネルギー項は混合自体の結果生じたものではない。したがって, 混合という現象自体が系全体の Gibbs エネルギー低下やエントロピー増大をもたらして, 反応進行への推進力になっていると考えるべきではない。式(120)の右辺最終項も式(112)-2の右辺最終項と同様に, 全圧(0.7 bar)が単位圧力と異なることによる Gibbs エネルギーの低下を表しているが, 反応(116)の場合, 始原系と生成系の量論係数が異なるため, この項が反応進行度に依存している[ここでは, 生成系の方が量論係数が大きいので, 式(120)の右辺最終項による Gibbs エネルギーの低下が反応の進行(ξ)にともなって大きくなる]。式(119)から Gibbs エネルギー $G(\xi = 0)$ および $G(\xi = 1)$ が得られ, それぞれ,

$$G(\xi = 0) = (1 \text{ mol}) \cdot \left(\mu_A^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (121)$$

$$G(\xi = 1) = (1 \text{ mol}) \cdot \left(2\mu_B^\circ + 2RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (122)$$

となるから、その差は

$$G(\xi = 1) - G(\xi = 0) = (1 \text{ mol}) \cdot \left(2\mu_{\text{B}}^{\circ} - \mu_{\text{A}}^{\circ} + RT \ln \frac{p}{p^{\circ}} \right) \quad (123)$$

である。一方、系全体の標準 Gibbs エネルギー $G^{\circ}(\xi)$ は式(119)の右辺第1項と第2項の和で与えられるから、

$$G^{\circ}(\xi) = (1 - \xi)\mu_{\text{A}}^{\circ} + 2\xi\mu_{\text{B}}^{\circ} = (1 \text{ mol}) \cdot [(2\mu_{\text{B}}^{\circ} - \mu_{\text{A}}^{\circ})\xi + \mu_{\text{A}}^{\circ}] \quad (124)$$

で表され、 $G^{\circ}(\xi = 0)$ および $G^{\circ}(\xi = 1)$ がそれぞれ

$$G^{\circ}(\xi = 0) = (1 \text{ mol}) \cdot \mu_{\text{A}}^{\circ} \quad (125)$$

$$G^{\circ}(\xi = 1) = (1 \text{ mol}) \cdot 2\mu_{\text{B}}^{\circ} \quad (126)$$

で与えられるから、その差は

$$G^{\circ}(\xi = 1) - G^{\circ}(\xi = 0) = (1 \text{ mol}) \cdot (2\mu_{\text{B}}^{\circ} - \mu_{\text{A}}^{\circ}) \quad (127)$$

となる。今回は $G(\xi = 1) - G(\xi = 0)$ [式(123)] と $G^{\circ}(\xi = 1) - G^{\circ}(\xi = 0)$ [式(127)] が等しくならず、式(123)のアンダーラインを付けた項分の相違が生じている。式(123)のアンダーライン部は式(121)と式(122)それぞれの右辺第2項が異なる大きさであるために生じた項であり、式(96)型の化学反応での対応する式(114)には現れなかった項である。式(121)と式(122)の右辺第2項は式(120)の右辺最終項に由来しており、全圧が標準状態圧力(1 bar)と異なるために生じる始原系および生成系の Gibbs エネルギーの増減に対応しているが、その大きさは化学反応式の量論係数に比例して決まり、今扱っている化学反応(116)では始原系が1、生成系が2であるため異なる大きさになっている。図6での $G^{\circ}(\xi = 0)$ から $G(\xi = 0)$ への低下量(-0.88 kJ)と $G^{\circ}(\xi = 1)$ から $G(\xi = 1)$ への低下量(-1.77 kJ)の相違が式(121)と式(122)の右辺第2項の相違に対応している。さらに注意すべき点は式(123)が全圧 p に依存することである(アンダーライン部は全圧 p の増大にともなって増加する)。この全圧依存性のために $G(\xi = 0)$ と $G(\xi = 1)$ の大小関係が全圧に依存することになる¹。

式(116)型の化学反応の反応 Gibbs エネルギー $\Delta_{\text{r}}G$ (単位: J mol⁻¹) を計算すると[式(117)、(118)を式(94)に代入すればよい]、

$$\Delta_{\text{r}}G = -\mu_{\text{A}}^{\circ} + 2\mu_{\text{B}}^{\circ} - RT \ln \left(\frac{1 - \xi}{1 + \xi} \frac{p}{p^{\circ}} \right) + 2RT \ln \left(\frac{2\xi}{1 + \xi} \frac{p}{p^{\circ}} \right) \quad (128)-1$$

$$= \Delta_{\text{r}}G^{\circ} - RT \ln \left(\frac{1 - \xi}{1 + \xi} \frac{p}{p^{\circ}} \right) + RT \ln \left[\frac{4\xi^2}{(1 + \xi)^2} \frac{p^2}{(p^{\circ})^2} \right] \quad (128)-2$$

$$= \Delta_{\text{r}}G^{\circ} + RT \ln \left[\frac{1 + \xi}{1 - \xi} \frac{4\xi^2}{(1 + \xi)^2} \frac{p^{\circ}}{p} \frac{p^2}{(p^{\circ})^2} \right] \quad (128)-3$$

$$= \Delta_{\text{r}}G^{\circ} + RT \ln \left(\frac{4\xi^2}{1 - \xi^2} \frac{p}{p^{\circ}} \right) \quad (128)-4$$

となるから、平衡条件 $\Delta_{\text{r}}G = 0$ より、

¹ $G^{\circ}(\xi = 0)$ と $G^{\circ}(\xi = 1)$ の大小関係は全圧に依存しない。

$$-\Delta_r G^\circ = RT \ln \left(\frac{4\xi_e^2}{1-\xi_e^2} \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (129)$$

を得る。 $\Delta_r G^\circ = 2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $p = 0.7 \text{ bar}$ より, 平衡時の反応進行度が $\xi_e = 0.37 \text{ mol}$ となり, 図6の実線の極小点に対応している¹。なお, $-\Delta_r G^\circ = RT \ln K_p^\circ$ より, この反応の標準平衡定数は

$$K_p^\circ = \frac{4\xi_e^2}{1-\xi_e^2} \frac{p}{p^\circ} \quad (130)$$

である。式(130)の右辺に全圧 p が含まれているから平衡定数が全圧に依存すると考えてはいけない! ($\Delta_r G^\circ$ は全圧に依存しないから K_p° も全圧に依存しない。)全圧 p が変化しても平衡定数 K_p° が一定値を保つように ξ_e が変化するのである。全圧 p の増加(低下)にともなって $G(\xi=1) - G(\xi=0)$ が増加(低下)すると, 相対的に生成系の Gibbs エネルギーが高く(低く)なるため, 系全体の G の極小点は始原系側(生成系側)にシフトすることになる²。これが, 全圧の増加(減少)に対して系の分子数を減らして(増やして)圧力を低下(増加)させようとするル・シャトリエの法則として見えるのである³。

式(123)と式(127)の相違の原因は, 始原系と生成系の分子数(量論係数の和)の差であることが明らかになったが, 始原系と生成系の分子数(量論係数の和)が同じであれば $G(\xi=1) - G(\xi=0)$ と $G^\circ(\xi=1) - G^\circ(\xi=0)$ は一致するのだろうか。この疑問に答えるために次の化学反応



について考えてみよう。この反応を量論係数に等しい物質(物質 A だけを 2 mol)を準備して開始した場合, 反応進行度が ξ であるときの物質 A, B, C の物質量はそれぞれ $2 - 2\xi$, ξ , ξ となるから, 全物質量は常に 2 mol となる。したがって, 反応進行中の物質 A, B, C の化学ポテンシャルがそれぞれ

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \left(\frac{2 - 2\xi}{2} \frac{p}{p^\circ} \right) = \mu_A^\circ + RT \ln \left[(1 - \xi) \frac{p}{p^\circ} \right] \quad (132)$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln \left(\frac{\xi}{2} \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (133)$$

$$\mu_C = \mu_C^\circ + RT \ln \left(\frac{\xi}{2} \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (134)$$

で与えられ, 系全体の Gibbs エネルギー $G(\xi)$ (単位: J)は

¹ 系全体の Gibbs エネルギーの極小点から平衡状態を与える反応進行度 ξ_e が得られることは図5や図6により直観的に理解できる。しかし, 平衡状態の反応進行度 ξ_e が標準反応 Gibbs エネルギー $-\Delta_r G^\circ$ から得られることを図5や図6上で理解することは難しい(のではないだろうか)。なぜならば, 図5や図6において, $\Delta_r G^\circ$ は標準状態にある純粋な物質に関する標準 Gibbs エネルギーの勾配(一点鎖線の勾配)を与えているが, その勾配が, 実線(曲線)で描かれた系全体の Gibbs エネルギーの極小点 ξ_e を与えるようにはとても見えないからである[これは, 筆者(山崎)の学生時代の疑問です]。この点については付録1で解説する。

² $G(\xi=0)$ と $G(\xi=1)$ の位置に糸の両端を付けて垂らし, 糸の両端の高さ [$G(\xi=0)$ と $G(\xi=1)$ の相対的な高さ] を変えると, 垂れ下がった糸の最低点の位置が左右に動く様子に似ている。ただし, 糸の形を表す式は Gibbs エネルギー $G(\xi)$ の式と同じではない。

³ これが(圧力の)ル・シャトリエの法則の本質であり, 化学反応系が圧力の上昇(下降)を抑えるために(あるいは, 圧力の上昇(下降)を嫌がって), 圧力を下げる(上げる)方向にがんばるわけではない。

$$G(\xi) = (2 - 2\xi)\mu_A^\circ + \xi\mu_B^\circ + \xi\mu_C^\circ + (2 - 2\xi)RT \ln\left[(1 - \xi)\frac{p}{p^\circ}\right] + 2\xi RT \ln\left(\frac{\xi}{2} \frac{p}{p^\circ}\right) \quad (135)$$

により表すことができる。これを $G(\xi)$ 対 ξ プロットとして描いたものが図7の実線である。なお、図7を図5および図6と比較しやすくするために、標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ が反応(96)および(116)の場合と同じ 2 kJ mol^{-1} になるように、 $\mu_A^\circ = 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\mu_B^\circ + \mu_C^\circ = 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ と設定してある(温度 $T = 298 \text{ K}$ および全圧 $p = 0.7 \text{ bar}$ も同じである)。式(135)についても混合 Gibbs エネルギーがあらわに見えるように書き換えると[式(101)-2 \rightarrow (112)-2および式(119) \rightarrow (120)と同様に変形],

$$G(\xi) = 2\mu_A^\circ + \xi(\mu_B^\circ + \mu_C^\circ - 2\mu_A^\circ) + (2 - 2\xi)RT \ln(1 - \xi) + \xi RT \ln\left(\frac{\xi}{2}\right) + \xi RT \ln\left(\frac{\xi}{2}\right) + 2RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (136)$$

となり、アンダーライン部が気体 A, B, C の混合 Gibbs エネルギーに対応している¹。式(135)か

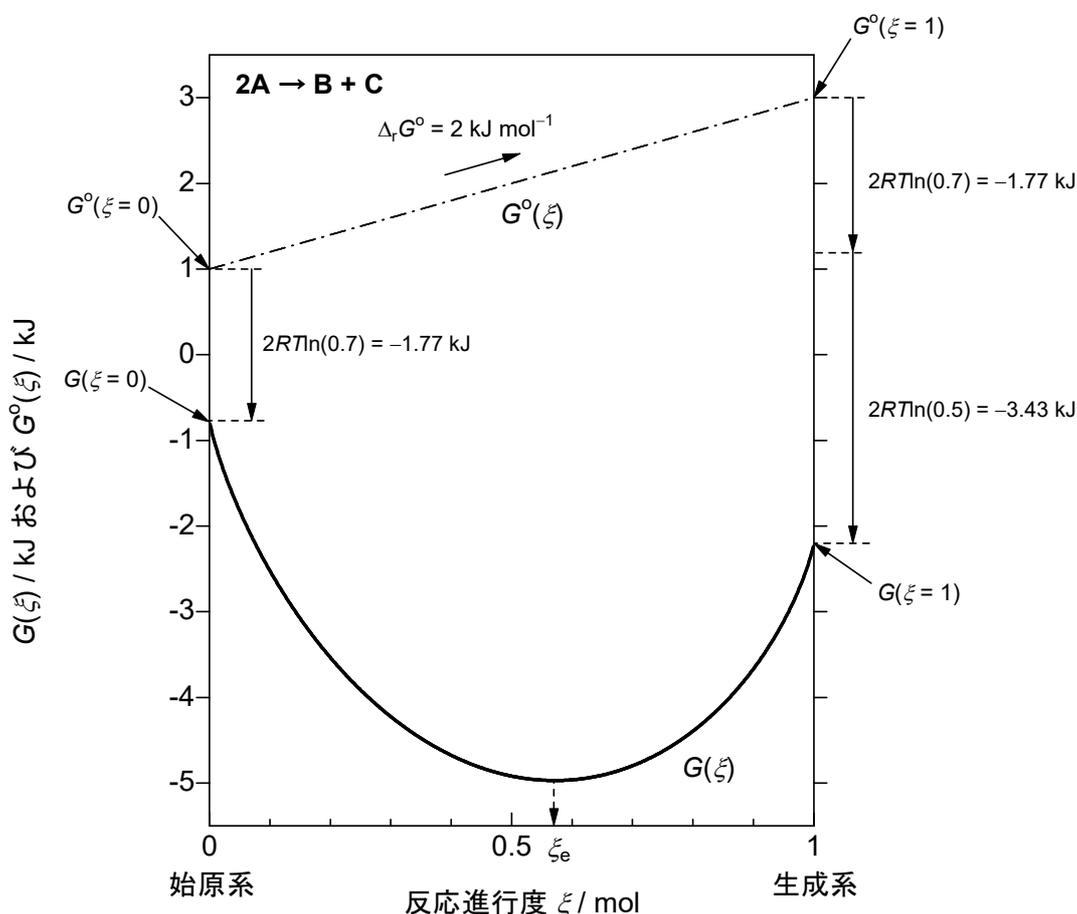


図7. 気相化学反応 $2A \rightarrow B + C$ の Gibbs エネルギー [$G(\xi)$ および $G^\circ(\xi)$] 対 反応進行度 ξ . 温度 $T = 298 \text{ K}$, 全圧 $p = 0.7 \text{ bar}$, $\mu_A^\circ = 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\mu_B^\circ + \mu_C^\circ = 3 \text{ kJ mol}^{-1}$, 反応開始時物質量: $n_A = 2 \text{ mol}$, $n_B = n_C = 0 \text{ mol}$.

¹ これまでも繰り返したように、混合そのものは反応の推進力ではない(混合すること自体が Gibbs エネルギーを低下させたりエントロピーを増大させるわけではない)。

ら $G(\xi = 0)$ および $G(\xi = 1)$ が得られ、それぞれ、

$$G(\xi = 0) = (1 \text{ mol}) \cdot \left(2\mu_A^\circ + 2RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (137)$$

$$G(\xi = 1) = (1 \text{ mol}) \cdot \left[\mu_B^\circ + \mu_C^\circ + 2RT \ln \left(\frac{1}{2} \frac{p}{p^\circ} \right) \right] \quad (138)-1$$

$$= (1 \text{ mol}) \cdot \left[\mu_B^\circ + \mu_C^\circ + 2RT \ln \left(\frac{1}{2} \right) + 2RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right] \quad (138)-2$$

となるから、その差は

$$G(\xi = 1) - G(\xi = 0) = (1 \text{ mol}) \cdot \left[\mu_B^\circ + \mu_C^\circ - 2\mu_A^\circ + 2RT \ln \left(\frac{1}{2} \right) \right] \quad (139)$$

である。一方、 $G^\circ(\xi)$ は式(135)の右辺第1～3項の和で与えられるから、

$$G^\circ(\xi) = (2 - 2\xi)\mu_A^\circ + \xi\mu_B^\circ + \xi\mu_C^\circ = (\mu_B^\circ + \mu_C^\circ - 2\mu_A^\circ)\xi + 2\mu_A^\circ \quad (140)$$

となる。これより、 $G^\circ(\xi = 0)$ および $G^\circ(\xi = 1)$ がそれぞれ

$$G^\circ(\xi = 0) = (1 \text{ mol}) \cdot 2\mu_A^\circ \quad (141)$$

$$G^\circ(\xi = 1) = (1 \text{ mol}) \cdot (\mu_B^\circ + \mu_C^\circ) \quad (142)$$

となるから、その差は

$$G^\circ(\xi = 1) - G^\circ(\xi = 0) = (1 \text{ mol}) \cdot (\mu_B^\circ + \mu_C^\circ - 2\mu_A^\circ) \quad (143)$$

である。今回も $G(\xi = 1) - G(\xi = 0)$ [式(139)] と $G^\circ(\xi = 1) - G^\circ(\xi = 0)$ [式(143)] が等しくならず、式(139)のアンダーラインを付けた分だけ異なっている。ただし、式(139)は式(123)と違って全圧 p に依存しないので、 $G(\xi = 1) - G(\xi = 0)$ と $G^\circ(\xi = 1) - G^\circ(\xi = 0)$ の不一致の原因が化学反応(116)の場合とは異なっている。全圧に依存する式(137)の右辺第2項と式(138)-2の右辺第4項は同じ大きさであり、これらの項は式(102), (103)および式(121), (122)それぞれの右辺第2項と同様に、全圧が標準状態圧力(1 bar)と異なることに由来しており、各項の係数は始原系あるいは生成系の量論係数の和に等しい。化学反応(131)の場合、始原系、生成系ともに分子数(量論係数の和)が2であるから、始原系と反応系両方の Gibbs エネルギーが $(2 \text{ mol}) \cdot RT \ln(p/p^\circ) = (2 \text{ mol}) \cdot RT \ln(0.7) = -1.77 \text{ kJ}$ だけ低下するが(図7中に低下分を矢印で示してある)、 $G(\xi = 1) - G(\xi = 0)$ ではこの効果は相殺されている。式(131)の化学反応の $G(\xi = 1) - G(\xi = 0)$ と $G^\circ(\xi = 1) - G^\circ(\xi = 0)$ の相違にあたる式(139)の右辺第4項の $2RT \ln(1/2) < 0$ は式(138)-2の右辺第3項に由来しているが、その中身は $\xi = 1$ で物質BとCが等物質量存在する¹ことによる混合 Gibbs エネルギーと見ることができる[式(138)-2の右辺第3項に相当する項は、式(102), (103), (121), (122)にはなかったものであり、反応式(131)の生成系のように化学種が複数(2種類)になって初めて現れた項である]。化学反応(131)の開始時の始原系と終了時の生成系の物質量は同じ(2 mol)であるが、始原系は分子が1種類であるから、生成系の Gibbs エネルギー $G(\xi = 1)$ が始原系 $G(\xi = 0)$ より $(1 \text{ mol}) \cdot 2RT \ln(1/2) = -3.43 \text{ kJ}$ 余計に低下していることが図7からもわかる²。また、式(131)型の化学反応の反応 Gibbs エネ

¹ それぞれの物質量が1 mol であるからそれぞれのモル分率は1/2である。

² $2A \rightarrow B + C$ 型の反応の場合、 $T = 298 \text{ K}$ で仮に $\Delta_r G^\circ = 0$ であるとしても、 $\xi_e = 0.5 \text{ mol}$ ではなく $\xi_e = 2/3 = 0.67$ となり、平衡点は生成系に有利になる。

ルギー $\Delta_r G$ (単位: J mol^{-1})は,

$$\Delta_r G = -2\mu_A^\circ + \mu_B^\circ + \mu_C^\circ - 2RT \ln \left[(1-\xi) \frac{p}{p^\circ} \right] + 2RT \ln \left(\frac{\xi}{2} \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (144)-1$$

$$= \Delta_r G^\circ - 2RT \ln \left[(1-\xi) \frac{p}{p^\circ} \right] + 2RT \ln \left(\frac{\xi}{2} \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (144)-2$$

$$= \Delta_r G^\circ - 2RT \ln \left[\frac{\xi}{2(1-\xi)} \right] \quad (144)-3$$

となるから, 平衡条件 $\Delta_r G = 0$ より,

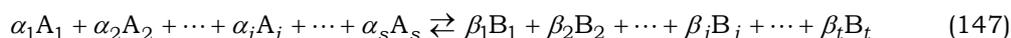
$$-\Delta_r G^\circ = 2RT \ln \left[\frac{\xi_e}{2(1-\xi_e)} \right] = RT \ln \left[\frac{\xi_e^2}{4(1-\xi_e)^2} \right] \quad (145)$$

を得る。したがって, この反応の標準平衡定数は

$$K_p^\circ = \frac{\xi_e^2}{4(1-\xi_e)^2} \quad (146)$$

となる。 $\Delta_r G^\circ = 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ を式(145)に代入して得られる平衡時の反応進行度 $\xi_e = 0.57$ は図7の $G(\xi)$ の極小点に一致している。式(131)型の化学反応の場合, 式(139)のアンダーライン部が全圧に依存しないので, 生成系と始原系の Gibbs エネルギー差は全圧によらず一定であるから, 全圧を変化させても $A \rightleftharpoons 2B$ [反応式(116)]で見られたような平衡点の移動は起こらない。これは, 始原系と生成系それぞれの分子数(量論係数の和)が等しい場合, 圧力変化に対してはル・シャトリエの法則がはたらかないことに(見事に)対応している! 始原系あるいは生成系での異種分子混合にもとづく混合 Gibbs エネルギーも $G(\xi=1) - G(\xi=0)$ と $G^\circ(\xi=1) - G^\circ(\xi=0)$ の不一致をもたらすが, 式(67)からわかるように, 混合 Gibbs エネルギーは定温条件下では圧力に依存しないので, $G(\xi=1) - G(\xi=0)$ と $G^\circ(\xi=1) - G^\circ(\xi=0)$ の相違が圧力に依存する要因となるのは(始原系と生成系それぞれの)化学種数の差ではなく分子数(量論係数の和)の差であることがわかる。以下では, ここまでの議論を一般化して, 始原系または生成系の Gibbs エネルギー G の構成要素を分類することにする。

次式で表される一般的な気相化学反応を考える。



A_i は始原系物質(化学種), B_j は生成系物質(化学種), α_i は始原系の量論係数, β_j は生成系の量論係数であり, 始原系は s 種の物質(化学種), 生成系は t 種の物質(化学種)で構成されている¹。なお, 始原系と生成系の分子数(量論係数の和)はそれぞれ

$$\sum_{\text{始原系 } i}^s \alpha_i = \alpha \quad \text{および} \quad \sum_{\text{生成系 } j}^t \beta_j = \beta \quad (148)$$

であるとする。全圧 p において量論係数に等しい物質量の s 種の始原系物質(理想気体)だけから反応を開始させる場合の系全体の Gibbs エネルギーについて考えてみよう。なお, 量論係数に等しい物質量を表す文字を始原系と生成系について次のように定義する²。

¹ 引数だけで始原系か生成系かがわかるように, 物質指定の引数を始原系の場合 i , 生成系の場合 j とする。

² このように定義しておくと, 式中に(1 mol)という表記を頻繁に記す必要がなくなる。

$$\text{始原系} : a_i = (1 \text{ mol}) \cdot \alpha_i \quad (149)$$

$$\text{生成系} : b_j = (1 \text{ mol}) \cdot \beta_j \quad (150)$$

同様に、分子数に相当する物質質量についても、それぞれ、

$$\text{始原系} : a = (1 \text{ mol}) \cdot \alpha \quad (151)$$

$$\text{生成系} : b = (1 \text{ mol}) \cdot \beta \quad (152)$$

と定義する¹。したがって、 α_i 、 α 、 β_j 、 β は無次元であり、 α_i 、 a 、 β_j 、 b の単位は mol である。反応開始時($\xi = 0$)には始原系物質のみが存在し、物質 i のモル分率が $x_i = a_i/a$ であるから各物質の分圧は $a_i p/a$ となり、始原系全体の Gibbs エネルギー $G(\xi = 0)$ (単位 : J) は

$$G(\xi = 0) = \sum_{i=1}^s a_i \left[\mu_i^\circ + RT \ln \left(\frac{a_i p}{a p^\circ} \right) \right] \quad (153)$$

と書くことができる (p° は単位圧力 : 1 bar)。これを变形すると、

$$G(\xi = 0) = \sum_{i=1}^s \left[a_i \mu_i^\circ + a_i RT \ln \left(\frac{a_i p}{a p^\circ} \right) \right] \quad (154)-1$$

$$= \sum_{i=1}^s a_i \mu_i^\circ + RT \sum_{i=1}^s a_i \ln \left(\frac{a_i p}{a p^\circ} \right) \quad (154)-2$$

$$= \sum_{i=1}^s a_i \mu_i^\circ + RT \sum_{i=1}^s \left(a_i \ln \frac{a_i}{a} \right) + \left(RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right) \sum_{i=1}^s a_i \quad (154)-3$$

$$= \sum_{i=1}^s a_i \mu_i^\circ + RT \sum_{i=1}^s a_i \ln x_i + a RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (154)-4$$

$$G(\xi = 0) = \sum_{i=1}^s a_i \mu_i^\circ + RT \sum_{i=1}^s a_i \ln x_i + a RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (155)$$

という3項に分解できる。(155)の右辺第1項は物質の種類(と温度)のみで決まる始原系の標準 Gibbs エネルギー $G^\circ(\xi = 0)$ である。右辺第2項は始原系物質の混合にもとづく混合 Gibbs エネルギーである²。 $x_i \leq 1$ であるから第2項は常に負値をとるから、分子種数 s が大きいほど大きな負値になる。ただし、 $s = 1$ のときは $x_1 = 1$ のみとなり第2項は0となる。右辺第3項は全圧 p と分子数 a のみに依存しており、符号は p と p° の大小関係 (p が 1 bar より高いか低い) によって変わるが、常に $a \geq 1$ であるから全圧 p の増加(減少)にともなって増大(減少)し、分子数 a が大きいほど全圧増加(減少)に対する増加(減少)の割合が大きい。ただし、 $p = p^\circ$ (標準状態圧力) のとき第3項は0となる。 $G^\circ(\xi = 0)$ は全物質を純粋な状態 ($x_i = 1$) かつ標準状態 $p = p^\circ$ で準備した(混合していない)状況での物理量であるから、式(155)の右辺第2項と第3項がいずれも0の状況に対応している。

¹ α と a を混同しないように注意してほしい。

² 始原系の各物質の化学ポテンシャルの変化の結果生じた項であり、混合という現象自体を要因とする項ではない。混合自体は反応進行の推進力ではない。

始原系の場合と同様に生成系についても同様の計算を行うと、始原系の式(155)に相当する次式、

$$G(\xi = 1) = \sum_{j=1}^t b_j \mu_j^\circ + RT \sum_{j=1}^t b_j \ln x_j + bRT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (156)$$

が得られる。したがって、 $G(\xi = 1)$ と $G(\xi = 0)$ の差は

$$G(\xi = 1) - G(\xi = 0) \quad (157)-1$$

$$= \left(\sum_{j=1}^t b_j \mu_j^\circ + RT \sum_{j=1}^t b_j \ln x_j + bRT \ln \frac{p}{p^\circ} \right) - \left(\sum_{i=1}^s a_i \mu_i^\circ + RT \sum_{i=1}^s a_i \ln x_i + aRT \ln \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (157)-2$$

$$= \underbrace{\left(\sum_{j=1}^t b_j \mu_j^\circ - \sum_{i=1}^s a_i \mu_i^\circ \right)}_{\text{第1項}} + \underbrace{\left(RT \sum_{j=1}^t b_j \ln x_j - RT \sum_{i=1}^s a_i \ln x_i \right)}_{\text{第2項}} + \underbrace{(b-a)RT \ln \frac{p}{p^\circ}}_{\text{第3項}} \quad (157)-3$$

となる。式(157)-3の第1項は $G^\circ(\xi = 1) - G^\circ(\xi = 0)$ であり、第2項は混合 Gibbs エネルギーの差、第3項は全圧依存項の差という構成になっている¹。化学反応(96), (116), (131)についてそれぞれの項の状況を見ると、

化学反応(96)

$$t = s = 1 \text{ より第2項の両方が } 0 \\ b - a = 1 - 1 = 0 \text{ mol より第3項も } 0$$

化学反応(116)

$$t = s = 1 \text{ より第2項の両方が } 0 \\ b - a = 2 - 1 = 1 \text{ mol より第3項は } (1 \text{ mol}) \cdot RT \ln(p/p^\circ)$$

化学反応(131)

$$t = 2 \text{ より第2項の1つ目が } (1 \text{ mol}) \cdot 2RT \ln(1/2), s = 1 \text{ より第2項の2つ目は } 0 \\ b - a = 2 - 2 = 0 \text{ mol より第3項が } 0$$

となっている。前述したように、混合 Gibbs エネルギーは定温条件下では全圧 p に依存しないので、 $G(\xi = 1) - G(\xi = 0)$ に圧力(全圧)依存性を生じさせるのは式(157)-3の第3項である。 $\ln(p/p^\circ)$ は p の増加(減少)にともなって増大(減少)するが、第3項は係数に $b - a$ があるので、 b と a の大小関係(β と α の大小関係と同じ)によって p の増加にともなう挙動が決まり、化学反応式の量論数の総和を Δv と書くと $\Delta v = \beta - \alpha$ であるから次のようにまとめることができる。

$$\Delta v > 0 (\alpha < \beta) : \text{全圧 } p \text{ の増加(減少)} \rightarrow G(\xi = 1) - G(\xi = 0) \text{ 増加(減少)} \rightarrow \xi_e \text{ 低下(増大)} \\ \Delta v = 0 (\alpha = \beta) : \text{全圧 } p \text{ の増加(減少)} \rightarrow G(\xi = 1) - G(\xi = 0) \text{ 不変} \rightarrow \xi_e \text{ 不変} \\ \Delta v < 0 (\alpha > \beta) : \text{全圧 } p \text{ の増加(減少)} \rightarrow G(\xi = 1) - G(\xi = 0) \text{ 減少(増加)} \rightarrow \xi_e \text{ 増大(低下)}$$

これらの関係は、「全圧が増加(減少)すると、分子数の少ない(多い)系²の Gibbs エネルギーが相対的に減少し、分子数の少ない(多い)系が有利になる³」と言い換えることができ、この $G(\xi = 1) - G(\xi = 0)$ の変化が圧力に対するル・シャトリエの法則の本質であることがわかる。

¹ $G(\xi)$ ではなく $G(\xi = 1) - G(\xi = 0)$ の式であるから、始原系物質と生成系物質の混合に対応する混合 Gibbs エネルギー項は現れない。

² 始原系あるいは生成系の意味の「系」である。

³ ξ_e 低下は始原系が有利、 ξ_e 増加は生成系が有利になる。

$G(\xi = 1) - G(\xi = 0)$ と $G^\circ(\xi = 1) - G^\circ(\xi = 0)$ が等しくなるためには, (157)-3の第2項と第3項がいずれも0になる必要があり, それは, $\{\alpha_i\} = \{\beta_i\}$ かつ $s = t$ [結果的に $\Delta\nu = 0$ ($\alpha = \beta$)] という特別な場合のみが該当する。

本補足の最後に, 具体的な気相化学反応を異なる全圧条件下で進行させたとき, $G(\xi)$ 対 ξ のプロットがどのように変化するか見ておこう。対象とする化学反応はアンモニア生成反応



である¹。この反応を量論係数に等しく $\text{N}_2 : 1 \text{ mol}$, $\text{H}_2 : 3 \text{ mol}$ 準備して開始させると(初期 NH_3 は 0 mol), 反応進行度が ξ の時点でのそれぞれの物質質量(単位: mol)は $\text{N}_2 : 1 - \xi$, $\text{H}_2 : 3 - 3\xi$, $\text{NH}_3 : 2\xi$ となるから総物質質量は $4 - 2\xi$ となる。したがって, 全圧を p とすると, 反応中のそれぞれの物質の分圧は

$$p_{\text{N}_2} = \frac{1 - \xi}{4 - 2\xi} p \quad (159)$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{3 - 3\xi}{4 - 2\xi} p \quad (160)$$

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{2\xi}{4 - 2\xi} p \quad (161)$$

で表される²。これより, 任意の反応進行度 ξ でのそれぞれの物質の化学ポテンシャルは,

$$\mu_{\text{N}_2} = \mu_{\text{N}_2}^\circ + RT \ln \left(\frac{1 - \xi}{4 - 2\xi} \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (162)$$

$$\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^\circ + RT \ln \left(\frac{3 - 3\xi}{4 - 2\xi} \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (163)$$

$$\mu_{\text{NH}_3} = \mu_{\text{NH}_3}^\circ + RT \ln \left(\frac{2\xi}{4 - 2\xi} \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (164)$$

となる。各成分の物質質量と化学ポテンシャルが得られたから, 反応進行度 ξ での系全体の Gibbs エネルギー $G(\xi)$ が次式の形になる。

$$G(\xi) = (1 - \xi) \left[\mu_{\text{N}_2}^\circ + RT \ln \left(\frac{1 - \xi}{4 - 2\xi} \frac{p}{p^\circ} \right) \right] \quad (165)\text{-a}$$

$$+ (3 - 3\xi) \left[\mu_{\text{H}_2}^\circ + RT \ln \left(\frac{3 - 3\xi}{4 - 2\xi} \frac{p}{p^\circ} \right) \right] \quad (165)\text{-b}$$

$$+ 2\xi \left[\mu_{\text{NH}_3}^\circ + RT \ln \left(\frac{2\xi}{4 - 2\xi} \frac{p}{p^\circ} \right) \right] \quad (165)\text{-c}$$

この式の標準化学ポテンシャル μ_i° を標準生成 Gibbs エネルギー $\Delta_f G^\circ$ で置き換え³, 温度 $T = 723$

¹ ここでの解説は文献8, 第5章5.5節を参考に行っている。

² ここでも, すべての気体を理想気体として扱っている。

³ $\Delta_f G_{723}^\circ(\text{NH}_3) = 29.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり, $\Delta_f G^\circ(\text{N}_2)$ と $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2)$ はいかなる温度でも0である。

K で1系全体の Gibbs エネルギー $G(\xi)$ [式(165)] を異なる全圧条件(200, 400, 600 bar) で反応進行度 ξ に対してプロットしたものが図8である²。また、式(165)から始原系($\xi = 0$)および生成系($\xi = 1$)の Gibbs エネルギーが得られる³。

$$G(\xi = 0)/(1 \text{ mol}) = \mu_{\text{N}_2}^\circ + 3\mu_{\text{H}_2}^\circ + RT \ln\left(\frac{1}{4} \frac{p}{p^\circ}\right) + 3RT \ln\left(\frac{3}{4} \frac{p}{p^\circ}\right) \quad (166)\text{-1}$$

$$= \mu_{\text{N}_2}^\circ + 3\mu_{\text{H}_2}^\circ + RT \ln\left(\frac{1}{4}\right) + 3RT \ln\left(\frac{3}{4}\right) + 3RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (166)\text{-1}$$

$$= \mu_{\text{N}_2}^\circ + 3\mu_{\text{H}_2}^\circ + RT \ln\left(\frac{27}{256}\right) + 4RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (166)\text{-2}$$

$$G(\xi = 1)/(1 \text{ mol}) = 2\mu_{\text{NH}_3}^\circ + 2RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (167)$$

式(166)-2と式(155)の比較から、式(166)-2の右辺第3項が始原系の N_2 1 mol と H_2 3 mol の混合 Gibbs エネルギー項にあたり、 $(1 \text{ mol}) \cdot RT \ln(27/256) = -13.5 \text{ kJ}$ 低下していることがわかる($T = 723 \text{ K}$)。生成系の化学種は NH_3 1種類のみであるから式(167)に混合 Gibbs エネルギー項はない。また、始原系($\xi = 0$)は式(166)-2の最終項、生成系($\xi = 1$)は式(167)の最終項に従って、

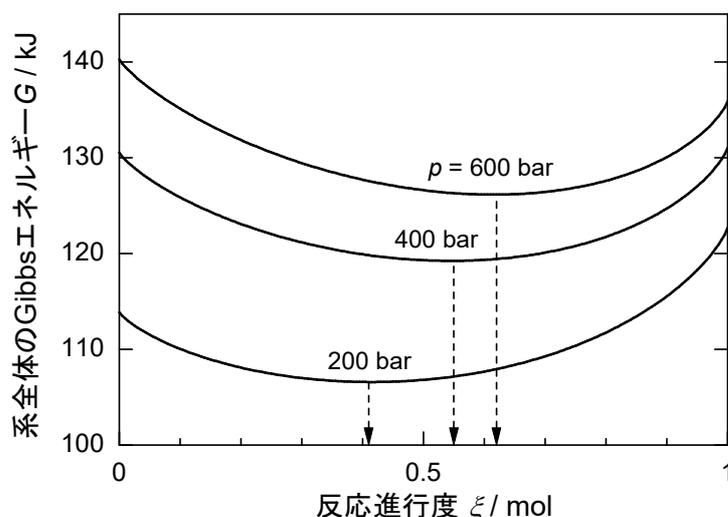


図8. $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ 反応の系全体のGibbsエネルギーの反応進行度による変化と全圧(p)依存性. 温度 $T = 723 \text{ K}$, $\Delta_f G^\circ = 59 \text{ kJ mol}^{-1}$, 反応開始時物質質量: $\text{N}_2 = 1 \text{ mol}$, $\text{H}_2 = 3 \text{ mol}$.

(G. M. Barrow 著, 大門 寛, 堂免一成 訳「バーロー 物理化学(上)」第6版, 東京化学同人, 1999年, p.261, 図5・6を参考に作成)

¹ $T = 723 \text{ K}$ ($450 \text{ }^\circ\text{C}$)という温度に設定したのは、文献8の記述に合わせる目的と、工業的なアンモニア合成が $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近(圧力は手法により異なり、 $100 \sim 1000 \text{ bar}$ の幅がある)で行われていることに合わせるためである。
² 特別な計算やテクニックは必要なく、 $\Delta_f G^\circ$ さえ得られれば、プロットソフトで $G(\xi)$ 対 ξ を描くだけである。
³ 右辺に(1 mol)を書くと煩雑になるので、ここでは左辺を(1 mol)で割った形で書く。

全圧増加とともに Gibbs エネルギーが増大するが、始原系の分子数が生成系よりも2多い($\beta - \alpha = 2 - 4 = -2$)から、 $G(\xi = 1) - G(\xi = 0)$ は全圧増加にともなって減少する(相対的に生成系の Gibbs エネルギーが低くなる)。 $G(\xi = 1) - G(\xi = 0)$ は

$$G(\xi = 1) - G(\xi = 0) = (1 \text{ mol}) \cdot \left[2\mu_{\text{NH}_3}^\circ - \mu_{\text{N}_2}^\circ - 3\mu_{\text{H}_2}^\circ - RT \ln \left(\frac{27}{256} \right) - 2RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right] \quad (168)$$

で表され、全圧 p が 1 bar のとき、式(168)の右辺第5項は0であり、 $G(\xi = 1) - G(\xi = 0)$ は $G^\circ(\xi = 1) - G^\circ(\xi = 0) = 2\mu_{\text{NH}_3}^\circ - \mu_{\text{N}_2}^\circ - 3\mu_{\text{H}_2}^\circ = +59 \text{ kJ}$ に加えて始原系の混合 Gibbs エネルギー(13.5 kJ)だけ大きい。全圧を増加させると、全圧 $p = 3.08 \text{ bar}$ で式(168)の右辺第4項と第5項の和が0になり、 $G(\xi = 1) - G(\xi = 0)$ と $G^\circ(\xi = 1) - G^\circ(\xi = 0)$ が等しくなる。全圧をさらに増加させると、始原系の Gibbs エネルギーの増加が生成系よりも大きいために $G(\xi = 1) - G(\xi = 0)$ は減少を続け、全圧416 bar のとき $G(\xi = 1) - G(\xi = 0) = 0$ となり、全圧416 bar 以上ではついに $G(\xi = 1) - G(\xi = 0) < 0$ となる¹。この変化の様子を図8で確認することができる。

一方、 $\Delta_r G$ は式(162) ~ (164)と量論数($\nu_{\text{N}_2} = -1$, $\nu_{\text{H}_2} = -3$, $\nu_{\text{NH}_3} = 2$)より

$$\Delta_r G = 2\mu_{\text{NH}_3}^\circ - \mu_{\text{N}_2}^\circ - 3\mu_{\text{H}_2}^\circ + 2RT \ln \left(\frac{2\xi}{4 - 2\xi} \frac{p}{p^\circ} \right) - RT \ln \left(\frac{1 - \xi}{4 - 2\xi} \frac{p}{p^\circ} \right) - 3RT \ln \left(\frac{3 - 3\xi}{4 - 2\xi} \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (169)-1$$

$$= \Delta_r G^\circ + 2RT \ln \left(\frac{\xi}{2 - \xi} \frac{p}{p^\circ} \right) - RT \ln \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1 - \xi}{2 - \xi} \right) \frac{p}{p^\circ} \right] - 3RT \ln \left[\frac{3}{2} \left(\frac{1 - \xi}{2 - \xi} \right) \frac{p}{p^\circ} \right] \quad (169)-2$$

$$= \Delta_r G^\circ + RT \ln \left[2 \left(\frac{8}{27} \right) \right] + RT \ln \left[\left(\frac{\xi}{2 - \xi} \right)^2 \left(\frac{2 - \xi}{1 - \xi} \right) \left(\frac{2 - \xi}{1 - \xi} \right)^3 \right] + RT \ln \left[\left(\frac{p}{p^\circ} \right)^2 \left(\frac{p^\circ}{p} \right) \left(\frac{p^\circ}{p} \right)^3 \right] \quad (169)-3$$

$$= \Delta_r G^\circ + RT \ln \left[\left(\frac{16}{27} \right) \frac{\xi^2 (2 - \xi)^2}{(1 - \xi)^4} \left(\frac{p^\circ}{p} \right)^2 \right] \quad (169)-4$$

と表されるから、平衡の条件 $\Delta_r G = 0$ より

$$-\Delta_r G^\circ = RT \ln \left[\left(\frac{16}{27} \right) \frac{\xi_e^2 (2 - \xi_e)^2}{(1 - \xi_e)^4} \left(\frac{p^\circ}{p} \right)^2 \right] \quad (170)$$

が得られ、 $-\Delta_r G^\circ = RT \ln K_p^\circ$ より、この系の標準平衡定数 K_p° が

$$K_p^\circ = \left(\frac{16}{27} \right) \frac{\xi_e^2 (2 - \xi_e)^2}{(1 - \xi_e)^4} \left(\frac{p^\circ}{p} \right)^2 \quad (171)$$

で与えられる。 $\Delta_r G_{723}^\circ = 59 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるから、全圧 p を与えて式(170)を満たす ξ_e を決めると、 $p = 200, 400, 600 \text{ bar}$ において、それぞれ $\xi_e = 0.41, 0.55, 0.62 \text{ mol}$ が得られ、図8に示した各極小位置に一致する。すでに述べたように、全圧の増加にともなって平衡時の反応進行度が増大(=生成側に移動)しているのは²、この反応の始原系の分子数(量論係数和)が4、生成系の分子数は2であることから($\beta - \alpha = -2$)、全圧増加にともなって $G(\xi = 1) - G(\xi = 0)$ が減少し、生成

¹ $\Delta_r G^\circ > 0$ であるにもかかわらず、反応条件を選ぶことで $G(\xi = 1) - G(\xi = 0) < 0$ とすることができるのである。

² この平衡時の反応進行度の変化を「平衡が移動する」と表現することがあるが(大学入試問題でも使われていることがある)、「平衡が移動する=平衡定数が増える」と解釈される可能性がある(注意が必要(K_p° は全圧に依存せず、平衡点の反応進行度 ξ_e が全圧により変化するのである)。平衡とは、始原系と生成系がある量の比で定常状態にある状況をいうが、それが移動するという表現は意味がわかりにくい。

系が有利になることが原因であり、これは、全圧が増加すると系の圧力を減じる(分子数が少なくなる)方向に反応が進行するというル・シャトリエの法則に(やはり見事に)対応している。温度 $T = 723 \text{ K}$ 、圧力 $p = 600 \text{ bar}$ という条件は工業的アンモニア合成の典型的な反応条件であるが、同条件においては $G^\circ(\xi = 1) - G^\circ(\xi = 0) = +59 \text{ kJ}$ (したがって、 $\Delta_r G_{723}^\circ = +59 \text{ kJ mol}^{-1}$)であるのに対し¹、 $G(\xi = 1) - G(\xi = 0) = -4.4 \text{ kJ} < 0$ となる²。 $\Delta_r G_{723}^\circ = +59 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$ であるから反応が進行しないと判断することが不適切³であることがわかる⁴。

§7 異なる標準状態での化学ポテンシャルと平衡定数(理想気体)

純粋な物質について式(58)を導出したあとで、変数を明示すると

$$\mu(T, p) = \mu^\circ(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (172)$$

となることを示した。これと同様に、式(62)や式(63)の形で書かれる混合系の1つの成分 i の化学ポテンシャルの変数関係を明示しようとして

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^\circ(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (173)$$

と書いてしまうと正しくない。式(173)の左辺は「温度 T 、圧力(全圧) p である混合気体中の成分 i の化学ポテンシャル」であり、変数として記す物理量は温度と全圧⁵であるから、 $\mu_i(T, p_i)$ ではなく $\mu_i(T, p)$ と書かなくてはならない。つまり、

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (174)$$

が正しい表記である。式(172)左辺の $\mu_i(T, p)$ の中の圧力と右辺の $\ln(p/p^\circ)$ の圧力が同じ p になっているのは、式(172)が純粋状態(1成分系)に関する式であり、純粋状態であればその成分の圧力(分圧)が全圧に等しい($p_i = p$)からである。一方、式(172)および式(174)の右辺第1項 $\mu_i^\circ(T, p^\circ)$ に書かれている p° は全圧ではなく成分 i 自身の圧力が単位圧力 p° である状態を意味しており、より正確に表記すると $\mu_i^\circ(T, p_i = p^\circ)$ となるから、 μ_i° (温度, 分圧)という表記になっていることになり、変数表記のルールである μ_i° (温度, 全圧)に合致していないように見える。しかし、気体の標準状態は純粋状態に対して定義されるから⁶、 $\mu_i^\circ(T, p^\circ)$ は成分 i の純粋状態について記されたものである。直前でも述べたように純粋状態ならばその物質自身の圧力が

¹ $G^\circ(\xi = 1) - G^\circ(\xi = 0)$ は温度のみで決まり、圧力には依存しない。

² $G^\circ(\xi = 0) = 0 \text{ kJ}$ 、 $G^\circ(\xi = 1) = +59 \text{ kJ}$ であるから、 $G^\circ(\xi = 0)$ と $G^\circ(\xi = 1)$ は図8の枠内には見えないはるか下方にあり、 $G^\circ(\xi = 0)$ と $G^\circ(\xi = 1)$ を結ぶ直線を描くと $+59 \text{ kJ mol}^{-1}$ の急勾配な右上がりの直線となる。

³ 平衡定数に置き換えると $K_p(723 \text{ K}) = 5.5 \times 10^{-5} \ll 1$ となることから、平衡点は始原系に近い位置にあるので反応はほとんど進行しないと判断してしまいがちであるが、それは不適切である。 $K_p(723 \text{ K}) = 5.5 \times 10^{-5}$ という値は、反応にかかわるすべての物質が 723 K において 1 bar で準備された状況では反応(を正方向に進める)推進力がほとんどないことを意味しているだけである。

⁴ 小文字の追加解説が長くなり申し訳ありません。

⁵ 多くの教科書がこの「全圧」を単に「圧力」と記しているが、圧力と書いてしまうと混合気体全体の圧力(全圧)の意味なのか成分 i の圧力(分圧)の意味なのか曖昧になってしまう。

⁶ 気体の標準状態は、純粋であるか混合気体であるかにかかわらず、気相の純物質が圧力 p° の理想気体として挙動する状態として定義される。厳密には、現実の気体はすべて非理想気体であるから、気体の標準状態は仮想的な状態で定義されていることになる。

全圧に等しいから、 $\mu_i^\circ(T, p^\circ)$ は実態としては $p_i(\text{分圧}) = p^\circ$ であるが、同時に $p(\text{全圧}) = p^\circ$ である。したがって、 $\mu_i^\circ(T, p_i = p^\circ) = \mu_i^\circ(T, p = p^\circ)$ が成り立つ。ここで、 μ_i° の「 $^\circ$ 」も p° の「 $^\circ$ 」も標準状態を意味しており、標準状態であることが“過剰”に示されている(ので一方は無駄である)。上述した分圧と全圧に関する混乱を生じさせないためには、 $\mu_i^\circ(T, p^\circ)$ が純粋な成分*i*に関する物理量であることを示すのが有効であるから、 μ_i° の「 $^\circ$ 」を純粋状態を意味する記号「*」に置き換えて

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (175)$$

と書けば、 $\mu_i(T, p)$ と $\mu_i^*(T, p^\circ)$ 両方の()内が(温度, 全圧)という意味で書かれていることが正確に伝わり標準状態記号の過剰表記も解消される。式(175)を言葉で表現すると、「温度*T*, 全圧*p*である混合気体中の成分*i*(分圧 p_i)の化学ポテンシャル=純物質*i*が単位圧力 p° にあるときの化学ポテンシャル(=標準化学ポテンシャル) + $RT \ln(p_i/p^\circ)$ 」となる。ここまでの記述において、単位圧力で標準状態が指定された気体の標準化学ポテンシャルを単に μ_i° と表記していたが、その正確な姿は $\mu_i^*(T, p^\circ)$ であったことになる。また、式(175)を「分圧で表した成分*i*の化学ポテンシャル」と表現することもできる。見方を変えると、式(175)の右辺第2項は、注目している物質の状態が標準状態からずれた状態にあることに対する“補正項”の役割を果たしている。式(175)の表記にもとづけば、標準状態を単位圧力で指定する場合の標準反応 Gibbs エネルギー[式(80)]は次のように書け、

$$\Delta_r G_p^\circ(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^*(T, p^\circ) \quad (176)$$

標準反応 Gibbs エネルギーを構成している標準化学ポテンシャルがどのような物理量に依存し、どういう物理量で指定された標準状態に対応するものかが明確になる。

これまでは標準状態を単位圧力($p^\circ = 1 \text{ bar}$)で規定する式を用いてきたが、異なる物理量(状態)で標準状態を指定することも可能である¹。まず、単位モル分率($x_i = 1$)で標準状態を規定する場合について考えよう。混合気体中の成分*i*の標準状態を単位圧力で指定する場合の化学ポテンシャルを表す式(175)に成分*i*の分圧を与える式 $p_i = p x_i$ を代入すると、

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln x_i \quad (177)$$

となる。この式の右辺のアンダーライン部をまとめて

$$\mu_i^*(T, p) \equiv \mu_i^*(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (178)$$

と定義すれば、式(177)を

¹ ただし、Green Book(文献2)は、気体の標準状態として標準圧力(単位圧力)による定義のみを記しており、モル分率やモル濃度による定義は示していない。

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (179)$$

の形で書くことができる。導出過程から明らかなように、式(179)は式(175)とまったく同じ「温度 T 、全圧 p である混合気体中の成分 i の化学ポテンシャル」を表している。式(179)の右辺第1項は「純物質 i が、(今、対象としている混合気体の温度 T および全圧 p と同じ) 温度 T 、圧力 p にあるときの化学ポテンシャル」であり、この項が標準状態に対応している。成分 i のモル分率が1($x_i = 1$)のとき右辺は第1項だけになるから、式(179)は単位モル分率($x_i = 1$)で標準状態¹を指定している式であり、右辺第1項の $\mu_i^*(T, p)$ が標準化学ポテンシャルである。式(175)を分圧で表した成分 i の化学ポテンシャルと表現したのと同様に、式(179)は「モル分率で表した成分 i の化学ポテンシャル」と表現することができる。式(178)からわかるように、 $\mu_i^*(T, p)$ は $\mu_i^*(T, p^\circ)$ と異なり全圧 p にも依存する。

式(178)で標準化学ポテンシャルを新しく定義するような書き方をしたが、式(178)の左辺は単位モル分率で定義される標準化学ポテンシャルであり、右辺第1項は単位圧力で定義される標準化学ポテンシャルであるから、異なる標準状態の関係を表す(=異なる標準状態を連結する)式と見ることもできる。標準状態を圧力で指定することとモル分率で指定することは、縁のない物理量による指定のように見えるが、純物質 i にとっては、単位圧力で指定される標準状態は温度 T 、圧力 p° という状態であり、単位モル分率で指定される標準状態は温度 T 、圧力 p という状態であるから、2つの標準化学ポテンシャル $\mu_i^*(T, p)$ と $\mu_i^*(T, p^\circ)$ は、それぞれ、同温条件下で異なる圧力での化学ポテンシャルに相当する。純粋な成分 i に関する熱力学の基本式

$$dG_i^* = -S_i^*dT + V_i^*dp_i \quad (180)$$

を成分 i の物質質量で割れば部分モル量を用いて次のように表現することができる(純物質であるから全圧 p は成分自身の圧力 p_i に等しい)。

$$d\mu_i^*(T, p_i) = d\bar{G}_i^* = -\bar{S}_i^*dT + \bar{V}_i^*dp_i \quad (181)$$

上式に定温条件 ($dT = 0$) を適用すると

$$d\mu_i^*(T, p_i) = \bar{V}_i^*dp_i \quad (182)$$

となり、これに理想気体の部分モル体積の式

$$\bar{V}_i^* = \frac{RT}{p_i} \quad (183)$$

を代入して得られる、

$$d\mu_i^*(T, p_i) = RTd \ln p_i \quad (184)$$

を $p_i = p^\circ$ から p まで積分すると、

$$\mu_i^*(T, p) - \mu_i^*(T, p^\circ) = RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (185)$$

¹ その温度と圧力は扱っている混合気体の温度と全圧に等しい状態。

となり、式(178)が得られる。したがって、式(178)は純物質 i の異なる圧力での化学ポテンシャル間の関係を示しているにすぎない(付録6参照)。

§5で理想気体の混合を扱った際、図4の操作 IIb では全系の Gibbs エネルギーもエントロピーも変化しないという結果を得た。しかし、式(179)により化学ポテンシャルがモル分率をあらわに含む形で表されると、操作 IIb でのモル分率の変化により化学ポテンシャルが変化し、結果的に Gibbs エネルギーとエントロピーが変化するのではないかと考えるかもしれない¹。式(179)の表記でも、操作 IIb により混合 Gibbs エネルギーも混合エントロピーも発生しないことを確認しておこう。まず、図4下部の操作 IIb 前の気体 A と B の化学ポテンシャルは、それぞれ純粋($x_i = 1$)な状態であるから、式(179)より、

$$\mu_A = \mu_A^*(T, p_A) \quad (186)$$

$$\mu_B = \mu_B^*(T, p_B) \quad (187)$$

となる。操作 IIb 後の気体 A と B の化学ポテンシャルは

$$\mu'_A = \mu_A^*(T, p) + RT \ln x_A \quad (188)$$

$$\mu'_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B \quad (189)$$

である。一見、式(188)と式(189)から式(68)の形が得られると考えてしまいそうになるが、 $\mu_A^*(T, p_A) \neq \mu_A^*(T, p)$ および $\mu_B^*(T, p_B) \neq \mu_B^*(T, p)$ に注意しなければならない。式(184)を $p_i = p_i$ から p まで積分すると、

$$\mu_i^*(T, p) = \mu_i^*(T, p_i) + RT \ln \frac{p}{p_i} \quad (190)-1$$

$$= \mu_i^*(T, p_i) - RT \ln x_i \quad (190)-1$$

が得られるから、式(188)と式(189)はそれぞれ、

$$\mu'_A = \mu_A^*(T, p_A) - RT \ln x_A + RT \ln x_A = \mu_A^*(T, p_A) \quad (191)$$

$$\mu'_B = \mu_B^*(T, p_B) - RT \ln x_B + RT \ln x_B = \mu_B^*(T, p_B) \quad (192)$$

となる。したがって、 $\mu_A = \mu'_A$ および $\mu_B = \mu'_B$ となり、操作 IIb 前後で全系の Gibbs エネルギーもエントロピーも変化しないことがわかる。

式(179)を式(71)に代入して変形し、

$$\Delta_r G(T, p) = \sum_i \nu_i [\mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i] \quad (193)-1$$

$$= \sum_i \nu_i \mu_i^*(T, p) + \sum_i \nu_i RT \ln x_i \quad (193)-2$$

¹ これは、筆者が学生時代に考えてしまったことです。

$$= \sum_i v_i \mu_i^*(T, p) + RT \sum_i \ln(x_i^{v_i}) \quad (193-3)$$

$$= \sum_i v_i \mu_i^*(T, p) + RT \ln \left(\prod_i x_i^{v_i} \right) \quad (193-4)$$

右辺第1項を $\Delta_r G_x^\circ(T, p)$ と記して,

$$\Delta_r G_x^\circ(T, p) = \sum_i v_i \mu_i^*(T, p) \quad (194)$$

と書けば,

$$\Delta_r G(T, p) = \Delta_r G_x^\circ(T, p) + RT \ln \left(\prod_i x_i^{v_i} \right) \quad (195)$$

が得られる。化学反応が平衡状態にあれば $\Delta_r G(T, p) = 0$ であり, 平衡状態での各成分のモル分率を x_i^e で表すと,

$$\Delta_r G_x^\circ(T, p) = -RT \ln \left[\prod_i (x_i^e)^{v_i} \right] \quad (196)$$

となる。式(74)の場合と同様の表現をすれば, 「 $\Delta_r G_x^\circ(T, p)$ は, 化学反応式の両辺に現れる物質の純粋状態($x_i = 1$)を温度 T , 圧力 p で¹準備したときの², 系全体の反応推進力の大きさ」ということができる。式(196)の右辺の []内を標準平衡定数(標準状態: x°)と呼び,

$$K_x^\circ(T, p) = \prod_i (x_i^e)^{v_i} \quad (197)$$

と定義する³。したがって,

$$\Delta_r G_x^\circ(T, p) = -RT \ln K_x^\circ(T, p) \quad (198)$$

と書ける。式(197)の右辺は各成分のモル分率の積であるから, 当然, 無次元量である。式(74)つまり式(82)は成分物質の純粋状態での圧力をすべて(1 bar)に固定した場合の物理量であるから圧力(全圧)に依存しなかったが, $\Delta_r G_x^\circ(T, p)$ の構成要素である標準化学ポテンシャル $\mu_i^*(T, p)$ は, 式(178)からわかるように, 圧力が特定の値に固定されていないので, 式(194)は[式(198)も]温度だけではなく圧力にも依存する。一定温度で全圧を変化させるとき $K_p^\circ(T)$ は変わらないが組成は変化すると述べたが, この組成の圧力依存性が $\Delta_r G_x^\circ(T, p)$ つまり

¹ この温度 T , 圧力 p は, 対象としている混合系全体の温度と全圧に等しい。

² $\Delta_r G_p^\circ$ についても述べたように, 準備はするが混合はしない。

³ 厳密には, x_i^e を x_i^e/x° と書くべきであるが, 通常, $x^\circ = 1$ (純粋)であるから x_i^e と表記している。また, $K_x^\circ \equiv K^\circ(x^\circ = 1)$ である。

$K_x^\circ(T, p)$ の圧力依存性に対応している。

(余談)

文献3aはそのp.217で(文献3bはp.268で)「 K_x は平衡定数ではない」と述べているが、後述する溶液系の化学ポテンシャルも含めて、式(179)の化学ポテンシャルは理想系に対応する重要な表現であり、相の気液を問わず¹、化学反応の平衡状態の圧力依存性や温度依存性(つまり、ル・シャトリエの法則)の明確な根拠を与えてくれる重要な定数であるから、平衡定数の1つに含めてよいと筆者(山崎)は思うし、Prigogine(文献4)は系の組成を表す量にモル分率を採用している。

式(84)に $p_i^e = px_i^e$ を代入すると、 $K_p^\circ(T)$ と $K_p^\circ(T, p)$ の間の関係として

$$K_p^\circ(T) = \prod_i \left(\frac{p}{p^\circ} x_i^e \right)^{v_i} = \prod_i \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{v_i} \cdot \prod_i (x_i^e)^{v_i} \quad (199)-1$$

$$= \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{\sum v_i} K_x^\circ(T, p) = \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{\Delta v} K_x^\circ(T, p) \quad (199)-2$$

が得られる²。

標準状態を単位圧力($p^\circ = 1$)や単位モル分率($x_i = 1$)ではなく、単位モル濃度³($c^\circ = 1$)で規定することもできる⁴。理想気体の場合、圧力 p と濃度 c の間には

$$p = cRT \quad (200)$$

の関係があるから、式(72)の変数関係をより明確に記した式(175)

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (201)$$

に $p_i = c_iRT$ を代入すると、

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p^\circ) + RT \ln \left(\frac{c_iRT}{p^\circ} \right) \quad (202)$$

が得られる。この式を少し変形し、

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p^\circ) + RT \ln \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ} \right) + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \quad (203)$$

¹ 対象が気相(気体)か液相(溶液)かということに関係なく、という意味である。(「洋の東西を問わず」の真似。)

² このような変形は平衡定数間相互の関係を見るには都合がよいが、標準状態の意味や相違を意識しないままになりやすいので注意が必要である。

³ IUPACはGreen Book第3版(文献2)で、単位体積あたりの物質量で表現する濃度に **amount concentraion** という名称を与え日本語訳を「物質量濃度」としている。本書では、物質量濃度と同じ意味で使われている「モル濃度」という名称を用いるが、IUPACが物質量濃度について「古い文献では、この量はしばしばモル濃度 *molarity* と呼ばれているが、質量モル濃度 *molality* という量と混乱する恐れがあるので、使うべきではない」と述べているので、モル濃度はできる限り使用を控える方がよい。

⁴ 後述(§13)する溶液系では標準状態を濃度(物質量濃度や質量モル濃度)で規定することが多い。IUPACは物質量濃度に関しては 1 mol dm^{-3} を、質量モル濃度に関しては 1 mol kg^{-1} を標準状態とすることを推奨している。

という形にしてから、右辺のアンダーライン部をまとめて

$$\mu_i^*(T, c^\circ RT) \equiv \mu_i^*(T, p^\circ) + RT \ln \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ} \right) \quad (204)$$

と定義すると、

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, c^\circ RT) + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \quad (205)$$

になる。この式は式(175), (179)と同じもの、つまり「温度 T , 全圧 p である混合気体中の成分 i の化学ポテンシャル」を表しており、「モル濃度で表した成分 i の化学ポテンシャル」ということができる。 c° は「単位モル濃度」であり、通常、大きさは1にとる。溶液中の溶質の標準状態にならば、 $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ となるが、気体の場合の国際規準はない。単位モル濃度の状態($c_i = c^\circ$)が標準状態に対応し、右辺第1項が(単位モル濃度で定義される)標準化学ポテンシャルである。右辺第1項の $\mu_i^*(T, c^\circ RT)$ という表記がいささか奇妙に見えるかもしれないが、式(175)の説明で述べたように、変数表記のルールとして μ_i^* (温度, 全圧) に従った書き方であり、「純粋な状態の成分 i が温度 T , 濃度 c° にあるときの化学ポテンシャル」は「純粋な状態の成分 i が温度 T , 圧力 $c^\circ RT$ にあるときの化学ポテンシャル」に等しいので¹、あくまで μ_i^* (温度, 全圧) 表記に従って記した結果である。温度が与えられると、単位モル濃度での圧力は $c^\circ RT$ に固定されるので、全圧に依存して変化することはない。したがって、 $\mu_i^*(T, c^\circ RT)$ は全圧に依存せず温度のみの関数である。式(178)について式(180) ~ (185)で示したように、式(204)も、純粋な成分 i が温度 T において単位圧力 p° の状態にある化学ポテンシャル $\mu_i^*(T, p^\circ)$ と、同じ温度 T で濃度 c° に対応する圧力 $c^\circ RT$ にある状態の化学ポテンシャル $\mu_i^*(T, c^\circ RT)$ の関係を表しており、式(184)を $p_i = p^\circ$ から $c^\circ RT$ まで積分して得られる

$$\mu_i^*(T, c^\circ RT) - \mu_i^*(T, p^\circ) = RT \ln \frac{c^\circ RT}{p^\circ} \quad (206)$$

と同じものである。

式(205)を式(71)に代入すると、

$$\Delta_r G(T, p) = \sum_i \nu_i \mu_i^*(T, c^\circ RT) + \sum_i \nu_i RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \quad (207)-1$$

$$= \sum_i \nu_i \mu_i^*(T, c^\circ RT) + RT \sum_i \ln \left(\frac{c_i}{c^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (207)-2$$

$$= \sum_i \nu_i \mu_i^*(T, c^\circ RT) + RT \ln \left[\prod_i \left(\frac{c_i}{c^\circ} \right)^{\nu_i} \right] \quad (207)-3$$

¹ $p^\circ = c^\circ RT$ でも $p = c^\circ RT$ でもないことに注意。

となり、右辺第1項を $\Delta_r G_c^\circ(T)$ と記して、

$$\Delta_r G_c^\circ(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^*(T, c^\circ RT) \quad (208)$$

と書けば、

$$\Delta_r G(T, p) = \Delta_r G_c^\circ(T) + RT \ln \left[\prod_i \left(\frac{c_i}{c^\circ} \right)^{\nu_i} \right] \quad (209)$$

が得られる。式(208)は、各成分の純物質のモル濃度を単位モル濃度 c° に固定した物理量であり¹、全圧 p には依存しないので $\Delta_r G_c^\circ(T, c^\circ RT)$ と書く代わりに $\Delta_r G_c^\circ(T)$ と記した。

化学反応が平衡状態にあれば $\Delta_r G(T, p) = 0$ であり、平衡状態での各成分のモル濃度を c_i^e と書くと、

$$\Delta_r G_c^\circ(T) = -RT \ln \left[\prod_i \left(\frac{c_i^e}{c^\circ} \right)^{\nu_i} \right] \quad (210)$$

が得られる。式(74)および式(196)の場合と同様の表現をすれば、「 $\Delta_r G_c^\circ(T)$ は、化学反応式の両辺の物質を、温度 T においてすべて単位モル濃度 c° の純物質として準備したときの、系全体の反応推進力の大きさ」ということができる。式(210)の右辺の [] 内を **標準平衡定数**(標準状態: c_0) と呼び²、

$$K_c^\circ(T) = \prod_i \left(\frac{c_i^e}{c^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (211)$$

と定義する。したがって、

$$\Delta_r G_c^\circ(T) = -RT \ln K_c^\circ(T) \quad (212)$$

と書くことができる。式(211)の右辺はモル濃度の比の積であるから無次元量である。また、 $\Delta_r G_c^\circ(T)$ のもとになっている $\mu_i^*(T, c^\circ RT)$ は、単位モル濃度 c° で指定した標準状態での化学ポテンシャルであるから[式(204)]、 $\Delta_r G_c^\circ(T)$ は全圧に依存しない。したがって、 $K_c^\circ(T)$ は全圧に依存せず、成分の濃度が増減しても一定値に保たれる。

Green Book は式(211)の c° を含まない形

$$K_c = \prod_i (c_i^e)^{\nu_i} \quad (213)$$

に「濃度に基づいた平衡定数(concentration basis equilibrium constant)」という名称を与え、

¹ 温度 T において単位モル濃度 c° に対応する圧力は $c^\circ RT$ である。

² ここでの濃度の意味はモル濃度(最も正しくは物質質量濃度)である。

一般には $\sum \nu_i \neq 0$ であるから、「一般に無次元ではない」と記している。式(213)は多くの場合、濃度平衡定数と呼ばれる。式(211)から、標準平衡定数 K_c° が平衡時の各物質のモル濃度の値から決まるように見えるが、 K_c° は式(212)、つまり、

$$K_c^\circ = e^{-\Delta_r G_c^\circ / RT} \quad (214)$$

により与えられるから、反応に関与する物質の標準化学ポテンシャル(各純物質の $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ の化学ポテンシャル)により決まる量であり、濃度には依存しない。一方、濃度平衡定数は平衡時の各物質の実測濃度 c_i^e により決まる量であり、気体の非理想性を含んだ数値であるから、理想気体の性質をもつ状態として規定されている標準化学ポテンシャルで決まる K_p° と実測(分圧)値によって決まる K_p の値が一致するとは限らない。しかし、比較的低压条件では、 K_c と K_c° の間に

$$K_c \approx K_c^\circ \cdot (c^\circ)^{\Delta \nu} \quad (215)$$

の関係が成り立つ。

以上より、標準平衡定数(K_p° , K_x° , K_c°)の違いは、標準状態の指定の仕方の違いであることがわかる。つまり、標準状態の指定の仕方によって標準 Gibbs エネルギーの定義が変わり、それぞれに対応した平衡定数が決まるのである。一旦、 K_p° を導出したあと、 K_p° の式に $p_i = px_i$ や $p_i = c_i RT$ を代入して K_x° や K_c° あるいはそれら相互の関係を示す成書は多いが¹、単なる代入では標準化学ポテンシャルの物理的な意味や相違点を理解することができないので注意する必要がある²。

ここで、 K_p° と K_c° の関係も導いておく。(代入法はよくないと言っておきながら)式(84)に $p_i^e = c_i^e RT$ を代入すると、

$$K_p^\circ(T) = \prod_i \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ} \frac{c_i^e}{c^\circ} \right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \cdot \prod_i \left(\frac{c_i^e}{c^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (216)-1$$

$$= \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ} \right)^{\sum \nu_i} K_c^\circ(T) = \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ} \right)^{\Delta \nu} K_c^\circ(T) \quad (216)-2$$

が得られる。 K_p° も K_c° も無次元量であるから、その比[式(216)-2に現れた係数] $(c^\circ RT/p^\circ)^{\Delta \nu}$ も確かに無次元量になっている。 c° と p° はそれぞれ単位モル濃度と単位圧力であるが、値を1にとるので(たとえば、 $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, $p^\circ = 1 \text{ bar}$)、 c° や p° を明記しない成書が多い。しかし、無次元数である K_p° と K_c° をそれぞれの標準状態の定義に従って正確に換算し合うためには式(216)のように(添字を)明記する方がよい。

なお、 $\mu_i(T, p)$ は温度 T 、全圧 p の混合気体中の成分 i の化学ポテンシャルであるが、より正確には温度と全圧だけでなく組成 x_1, x_2, \dots, x_C にも依存する(C は系内の成分の数)。したがって、厳密には $\mu_i(T, p, x_1, x_2, \dots, x_C)$ と書くべきである。しかし、表記が冗長になるので

¹ もちろん、その変形が誤りというわけではない。

² 多くの教科書で最初に導出される平衡定数が K_p° であることから、 K_p° が真の平衡定数であって、 K_x° や K_c° は、 K_p° から導かれる“派生的”な平衡定数であると誤った解釈をする場合があるが、これは「標準状態」を正しく理解していないことによる誤解である。平衡定数に優劣や上下関係はない。

x_1, x_2, \dots, x_C を $\{x_i\}$ と書き, $\mu_i(T, p, \{x_i\})$ と書いてもよい。3種の標準化学ポテンシャル $\mu_i^*(T, p^\circ)$ [式(175)], $\mu_i^*(T, p)$ [式(179)], $\mu_i^*(T, c^\circ RT)$ [式(205)] を定義する圧力として書かれている $p^\circ, p, c^\circ RT$ はすべて純物質 i が標準状態にあるときの圧力であるから $\mu_i^*(T, p_i^\circ)$ と書くことができる(標準化学ポテンシャルは組成に依存しないので $\{x_i\}$ は不要である)。以上の表記法に従って混合気体中の成分 i の化学ポテンシャルの(完全な)一般式を作ると,

$$\mu_i(T, p, \{x_i\}) = \mu_i^*(T, p_i^\circ) + RT \ln \frac{p_i}{p_i^\circ} \quad (217)$$

となる。この一般式と式(175), (179), (205)の関係以下に示す。

$$p_i^\circ = p^\circ \quad \Rightarrow \quad \text{式(175)} : \mu_i(T, p, \{x_i\}) = \mu_i^*(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (218)$$

$$p_i^\circ = p, \quad p_i = px_i \quad \Rightarrow \quad \text{式(179)} : \mu_i(T, p, \{x_i\}) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (219)$$

$$p_i^\circ = c^\circ RT, \quad p_i = c_i RT \quad \Rightarrow \quad \text{式(205)} : \mu_i(T, p, \{x_i\}) = \mu_i^*(T, c^\circ RT) + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \quad (220)$$

式(218), (219), (220)はすべて,

$$f_i(T, p, \{x_i\}) = f_i^*(T, p_i^\circ) + f_{\text{mix}}(T, p, \{x_i\}) \quad (221)$$

の形をしている。右辺第1項の組成によらない項は「標準関数」(standard function)¹, 右辺第2項の組成に依存する項は「混合関数」(mixing function)と呼ばれる。これまでの議論で示したように, 生成系と始原系の標準関数部分が標準反応 Gibbs エネルギー($\Delta_r G^\circ$)を与え, 平衡状態において左辺由来の $\Delta_r G$ が0になることによって, その標準関数のもとでの平衡定数が $\exp(-\Delta_r G^\circ/RT)$ により与えられるという関係になっている。化学ポテンシャルに限らず, 一般の示強性物理量は標準関数(規準関数)と混合関数に分割することができる²。

標準状態のとり方に関して, 文献4は以下のように述べている。

標準関数に関して用いられる言葉は, これまで統一されていなかった。たとえば, 例として化学ポテンシャルをとると, “標準” という言葉は, 次の三つの場合に使われていた。

- (a) $\mu_i^*(T, p)$, 濃度³の標準状態における μ_i の値
- (b) $\mu_i^*(T, p = 1 \text{ atm})$, さらに圧力を標準値にとった場合の μ_i の値
- (c) $\mu_i^*(T = 298.16 \text{ K}, p = 1 \text{ atm})$, さらに温度も標準値とした場合

(b)の場合が, Lewis, Randall にならうアメリカの研究者の場合普通であるが, Prigogine, Defay

¹ 「規準関数」と呼んでいる成書もある(文献6)。成書によっては「標準関数」と「規準関数」を区別する場合もある(後述)。

² ただし, 分割の方法は一義的ではないため, どう分割したかを明示する必要がある。

³ (筆者註) この「濃度」は「分率」の意味である。

はフランス版で(c)をとっている。しかし、Guggenheim が指摘するように、この二つは結局は同じような性格のもので、温度にしる圧力にしる標準値が広く認められていなければ、常に曖昧さが残る。この理由で、この本では標準という言葉をも(a)に限った¹。さらに詳細な指示が必要な場合、たとえば、1気圧、600 Kにおける標準化学ポテンシャルを示す場合には、 $\mu_i^\circ(600 \text{ K}, 1 \text{ atm})$ を用いる。この本で用いた、ただひとつの前提は、系の組成をモル分率の単位で表すということである²。第20章で見られるように、他の濃度単位を用いるときは、他の添字を用いた。たとえば、重量モル濃度³(モラリティ)に対しては、 $\mu_i^m(T, p)$ 、モル濃度に対しては $\mu_i^c(T, p)$ である。

(I. Prigogine and R. Defay 著 (妹尾 学 訳)「化学熱力学I」みすず書房、1966年、pp.86 ~ 87より引用。)

上記文中の(a)と(b)の標準関数はそれぞれ本書の式(179)と式(175)に対応している。

$\Delta_r G_p^\circ$ [式(74)と式(82)], $\Delta_r G_x^\circ$ [式(194)と式(196)], $\Delta_r G_c^\circ$ [式(208)と式(210)]を与える式からわかるように、平衡定数を計算するためには標準化学ポテンシャル μ_i° が必要である。しかし、熱力学自身によって理論的に μ_i° の値を得る(計算する)ことはできない。通常は、標準化学ポテンシャルの代わりに標準生成 Gibbs エネルギー $\Delta_f G^\circ$ を用いて標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ を計算する。統計熱力学にもとづけば、分子 i がもつエネルギー準位構造から計算される分子分配関数を利用して標準化学ポテンシャル μ_i° を直接計算することができるが、その仕組みについては拙書「統計熱力学における古典統計と量子統計の関係」(文献23)を参照していただきたい。

以上の議論で得た、理想気体⁴の3種類の標準状態に対応する化学ポテンシャルおよび平衡定数の相互関係を表1にまとめる。

§8 化学ポテンシャルと熱力学関数の関係(理想気体)

化学ポテンシャル μ_i を記述する際に標準状態をどのように指定するかは自由であり⁵、化学ポテンシャルの値は標準状態の指定の仕方には依存しない。その事実も、式(179)と式(205)はいずれも式(175)を変形して得られた式であり、3式がすべて混合気体中のまったく同じ状態にある成分 i の化学ポテンシャルを与えていることから明らかである。3式の相違点は混合物中の成分 i の状態を表わす物理量が分圧 p_i [式(175)]かモル分率 x_i [式(179)]かモル濃度 c_i [式(205)]かということであるが、 $p_i = px_i = c_i RT$ の関係があるから、温度 T と全圧 p が与

¹ (筆者註) 結局のところ、標準状態をどうとるかは、本来、完全に任意であり、IUPAC が1982年に推奨した「圧力1 bar(温度指定なし)」という標準状態も、その無限個の候補の中の1つでしかない。IUPAC 自身も、「原理的には、標準状態圧力 p° 、標準質量モル濃度 m° 、標準物質質量濃度 c° としてどのような値を選択してもよいが、どの値を選んだかは明記しなければならない。たとえば、高压化学のデータを表記する場合には、 $p^\circ = 100 \text{ MPa}(= 1 \text{ kbar})$ を使うのが便利である。」と述べている[Green Book 第3版(文献2), p.74]。数値表などの整備の便を考えれば温度や圧力の指定は必要かもしれないが、理論的な観点から見ると、圧力だけを指定するメリットや根拠はないと思えるし、推奨標準状態をコロコロ変えてしまうのは、かえって混乱を招くだけである[と筆者(山崎)は思います]。

² (筆者註) 文献3a および3b は K_x° を平衡定数として認めない立場をとっているが、文献4は文献3a, 3b とは対照的に、モル分率による濃度表記および K_x° を基本に解説を行っている。(本書は文献4に近い立場である。)

³ 「重量モル濃度」は古い用語であり、現在は「質量モル濃度」を用いる。

⁴ 液相および溶液については§12以降で解説する。

⁵ 化学ポテンシャルに限らず熱力学関数すべてについて、標準状態の指定方法は自由である(もちろん、IUPAC の推奨に従うのがベストである)。筆者の大学時代の恩師(大阪大学名誉教授、故人)は「標準状態っちゅうのは、あんたが決めたいように決めたらええねん」と教えてくださった。(とても明解でわかりやすい表現だと思います。)

表1. 理想気体の化学ポテンシャルと標準反応 Gibbs エネルギーおよび平衡定数

| 標準状態 | 化学ポテンシャル [標準化学ポテンシャル] | $\Delta_r G^\circ$ | 平衡定数 |
|---------------------------|---|----------------------------|-------------------|
| 圧力 1 bar | $\mu_i(T, p, \{x_i\}) = \mu_i^*(T, p^\circ) + RT \ln(p_i/p^\circ)$ | $\Delta_r G_p^\circ(T)$ | $K_p^\circ(T)$ |
| 分率 1 | $\mu_i(T, p, \{x_i\}) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i$ [$\mu_i^*(T, p) \equiv \mu_i^*(T, p^\circ) + RT \ln(p/p^\circ)$] | $\Delta_r G_x^\circ(T, p)$ | $K_x^\circ(T, p)$ |
| 濃度 1 mol dm ⁻³ | $\mu_i(T, p, \{x_i\}) = \mu_i^*(T, c^\circ RT) + RT \ln(c_i/c^\circ)$ [$\mu_i^*(T, c^\circ RT) \equiv \mu_i^*(T, p^\circ) + RT \ln(c^\circ RT/p^\circ)$] | $\Delta_r G_c^\circ(T)$ | $K_c^\circ(T)$ |

$$K_x^\circ(T, p) = \left(\frac{p^\circ}{p}\right)^{\Delta v} K_p^\circ(T) = \left(\frac{c^\circ RT}{p}\right)^{\Delta v} K_c^\circ(T)$$

えられていれば、 p_i , x_i , c_i のいずれを用いても成分 i の状態を一義的に表せる。一方、式(178)および式(204)からわかるように、標準化学ポテンシャル $\mu_i^\circ (= \mu_i^*)$ は標準状態の指定の仕方に依存する。標準化学ポテンシャルは標準反応 Gibbs エネルギーを与え、標準反応 Gibbs エネルギーは平衡定数を与えるから、結果的に、平衡定数の値は標準状態の指定の仕方によって変わることになる。さらに注意すべきは、標準状態を指定するための物理量(圧力や濃度)が同じでも、その単位を変えると標準化学ポテンシャルの値、そして結果的に平衡定数の値が異なる点である¹。以下で具体例を見てみよう。

式(178)を変形すると

$$\mu_i^*(T, p^\circ) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \frac{p^\circ}{p} \quad (222)$$

となり、式(178)と式(204)から

$$\mu_i^*(T, c^\circ RT) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \left(\frac{c^\circ RT}{p} \right) \quad (223)$$

が得られる。両式の右辺第1項の $\mu_i^*(T, p)$ は p° および c° には依存しないので、 p° と c° の大きさにも単位にも依存しない。一方、式(222)の右辺第2項は単位圧力に $p^\circ = 1 \text{ bar}$ を指定するとき、全圧が $p = 2 \text{ bar}$ であれば $RT \ln(0.5)$ となり、温度 $T = 298 \text{ K}$ では -1.7 kJ mol^{-1} という値になるが、単位圧力の単位を Pa に変えると $p^\circ = 1 \text{ Pa}$ となり、 $p = 2 \text{ bar} = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$

¹ 単位を変えると物理量を表す数値は変わるが物理量自体の大きさは変わらないと思いがちであるが、同じ単位で表される物理量の数値が変わるのである。

であるから $RT \ln(5 \times 10^{-6}) = -30.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。つまり、単位圧力の単位を変えると、 p°/p の大きさが $1/10^5$ になるため、 $RT \ln(10^{-5}) = -28.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ だけ標準化学ポテンシャル $\mu_i^*(T, p^\circ)$ の値が変化する。式(223)についても、単位濃度を $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ から $c^\circ = 1 \text{ mol cm}^{-3}$ に変えると、標準化学ポテンシャル $\mu_i^*(T, c^\circ RT)$ が $RT \ln(10^3) = 17.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 増加する。式(222)と式(223)の右辺は全圧に依存する項ばかりなので、一見、両式が全圧に依存するように見えるかもしれない。しかし、これまで繰り返し述べてきたように $\mu_i^*(T, p^\circ)$ も $\mu_i^*(T, c^\circ RT)$ も全圧に依存しない。右辺第1項の $\mu_i^*(T, p)$ は純粋物質の化学ポテンシャルであるから、全圧に対して $RT \ln p$ の依存性をもっているが[式(178)], 右辺第2項はいずれも全圧に対して $-RT \ln p$ の依存性があるので、右辺第1項と第2項の全圧依存性が相殺し全体としては全圧に依存しないのである。

式(221)右辺第1項の **standard function** について、「規準関数」と「標準関数」の2通りの日本語訳があることを紹介したが、両者を用語として厳密に区別する場合¹、「規準関数」は、成分 i の組成を(分圧やモル濃度ではなく)モル分率で表す際に、熱力学関数を与える式中のモル分率に依存しない(成分 i の純粋状態だけに依存する)項を指す。たとえば、式(179)右辺第1項の $\mu_i^*(T, p)$ がこれに該当する。一方、「標準関数」は指定された標準状態での純粋な成分 i の熱力学関数であり、式(175)の $\mu_i^*(T, p^\circ)$ および式(205)の $\mu_i^*(T, c^\circ RT)$ が該当する。なお、規準関数 $\mu_i^*(T, p)$ は、標準状態がモル分率1で指定されたときの標準関数でもある。式(222)および式(223)に示したように、標準関数は任意の温度 T と圧力 p での規準関数を用いて表すことができる。

以上、標準化学ポテンシャルが標準状態の指定の仕方や標準状態を指定する物理量の単位に依存することを示したが、以下では、他の熱力学関数の部分モル量が化学ポテンシャルによってどのように表されるかを調べ、部分モル量および標準部分モル量の特徴をまとめる。

▶ 部分モル体積 $\bar{V}_i(T, p)$

体積と Gibbs エネルギーの関係は

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (224)$$

であるから、温度 T 、全圧 p の混合気体中の成分 i の部分モル体積 \bar{V}_i は

$$\bar{V}_i(T, p) = \left[\frac{\partial \mu_i(T, p)}{\partial p} \right]_{T, n} \quad (225)$$

と表すことができる。添字の n は微分の際にすべての n_i を一定とすること(したがって、 x_i も一定)を意味している。 $\mu_i(T, p)$ として式(175), (179), (205)の3つの表現(より厳密には、式(218), (219), (220))を扱ってきたので、それぞれを順次、式(225)の右辺に代入してみよう。最初に式(175)を代入すると、

¹ 筆者自身は、区別した方が混乱が生じにくいと思います。

$$\bar{V}_i(T, p) = \left[\frac{\partial \mu_i^*(T, p^\circ)}{\partial p} \right]_T + \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \right) \right]_{T,n} \quad (226)$$

となる。右辺第1項は $\mu_i^*(T, p^\circ)$ が全圧に依存しないことから0である。右辺第2項については、微分される式に含まれている全圧 p があらわに見えるように $p_i = px_i$ を利用すると、

$$RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} = RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln x_i \quad (227)$$

となるから、式(226)の右辺第2項は

$$\left[\frac{\partial}{\partial p} \left(RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \right) \right]_{T,n} = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right) \right]_{T,n} + \left[\frac{\partial}{\partial p} (RT \ln x_i) \right]_{T,n} \quad (228)-1$$

$$= \frac{RT}{p} + 0 = \frac{RT}{p} \quad (228)-2$$

と計算することができ、

$$\bar{V}_i(T, p) = \frac{RT}{p} \quad (229)$$

が得られる。なお、式(228)-1の右辺第2項は温度と各成分の物質質量(組成)を一定に保って行う微分であり、圧力に依存する物理量を含まないのので0となる。また、当然ながら、式(229)は式(18), (19)とまったく同じである。

次に、式(179)を式(225)に代入してみよう。代入直後の形は

$$\bar{V}_i(T, p) = \left[\frac{\partial \mu_i^*(T, p)}{\partial p} \right]_T + \left[\frac{\partial}{\partial p} (RT \ln x_i) \right]_{T,n} \quad (230)$$

となる。右辺第1項は

$$\left[\frac{\partial \mu_i^*(T, p)}{\partial p} \right]_T = \bar{V}_i^*(T, p) \quad (231)$$

であり、第2項は式(228)-1の右辺第2項同様に0であるから、

$$\bar{V}_i(T, p) = \bar{V}_i^*(T, p) = V_{i,m}^*(T, p) \quad (232)$$

が得られる[純物質の部分モル体積はモル体積に等しい($\bar{V}_i^*(T, p) = V_{i,m}^*(T, p)$)ことを適用]。

最後に、式(205)を式(225)に代入すると、

$$\bar{V}_i(T, p) = \left[\frac{\partial \mu_i^*(T, c^\circ RT)}{\partial p} \right]_T + \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \right) \right]_{T,n} \quad (233)$$

となり、右辺第1項は $\mu_i^*(T, c^\circ RT)$ が全圧に依存しないことから0、右辺第2項の微分される関数は $c_i = px_i/RT$ の関係より、

$$RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} = RT \ln \frac{p}{c^\circ RT} + RT \ln x_i \quad (234)$$

と書けるから、

$$\left[\frac{\partial}{\partial p} \left(RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \right) \right]_{T,n} = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(RT \ln \frac{p}{c^\circ RT} \right) \right]_{T,n} + \left[\frac{\partial}{\partial p} (RT \ln x_i) \right]_{T,n} \quad (235)-1$$

$$= \frac{RT}{p} + 0 = \frac{RT}{p} \quad (235)-2$$

と変形することができ、

$$\bar{V}_i(T, p) = \frac{RT}{p} \quad (236)$$

が得られる。式(236)は式(229)と同じであるから $\bar{V}_i(T, p)$ に関する新しい関係は得られていない。 $\bar{V}_i(T, p)$ について得られた式(229)と式(232)の関係をまとめると、

$$\bar{V}_i(T, p) = \bar{V}_i^*(T, p) = V_{i,m}^*(T, p) = \frac{RT}{p} \quad (237)$$

となる。式(237)にもとづいて理想気体の成分 i の部分モル体積の特徴を以下にまとめる。

- 温度 T 、全圧 p の混合物中の成分 i の部分モル体積 $\bar{V}_i(T, p)$ は、純物質 i が温度 T 、全圧 p の状況にあるときの部分モル体積 $\bar{V}_i^*(T, p)$ (=モル体積 $V_{i,m}^*(T, p)$) に等しい(部分モル体積は組成に依存しない)。[式(237)が x_i に依存しない。つまり、標準関数だけからなり、組成に依存する項(混合関数)がない。]
- 成分 i の部分モル体積は混合物中でも純粋状態でも温度 T と全圧 p だけで決まり、その大きさは RT/p である。混合物中の成分 i の分圧 p_i には無関係であり、成分の種類にもよらない。[式(237)に成分 i 特有の物理量が含まれていない。]
- 成分 i の部分モル体積は混合物中でも純粋状態でも標準状態を指定する物理量にもその単位にも依存しない。[式(237)に p° や c° が含まれていない。]

▶ 部分モルエントロピー $\bar{S}_i(T, p)$

エントロピーと Gibbs エネルギーの関係は

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (238)$$

であるから、温度 T 、全圧 p である混合気体中の成分 i の部分モルエントロピーは

$$\bar{S}_i(T, p) = - \left[\frac{\partial \mu_i(T, p)}{\partial T} \right]_{p,n} \quad (239)$$

と表すことができる。ここでも、 $\mu_i(T, p)$ に式(175), (179), (205)を順次代入してみよう。まず、式(175)を代入すると、

$$\bar{S}_i(T, p) = -\frac{d\mu_i^*(T, p^\circ)}{dT} - \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \right) \right]_{p,n} \quad (240)$$

となる¹。右辺第1項は

$$-\frac{d\mu_i^*(T, p^\circ)}{dT} = \bar{S}_i^*(T, p^\circ) \quad (241)$$

である。右辺第2項は式(227)を用いて

$$-\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \right) \right]_{p,n} = -\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right) \right]_{p,n} - \left[\frac{\partial}{\partial T} (RT \ln x_i) \right]_{p,n} \quad (242)$$

と表すことができるから、

$$-\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \right) \right]_{p,n} = -R \ln \frac{p}{p^\circ} - R \ln x_i \quad (243)$$

となる。式(241)と式(243)を式(240)に代入して

$$\bar{S}_i(T, p) = \bar{S}_i^*(T, p^\circ) - R \ln \frac{p}{p^\circ} - R \ln x_i \quad (244)$$

を得る。

次に、式(179)を式(239)に代入してみよう。代入直後の形は

$$\bar{S}_i(T, p) = -\left[\frac{\partial \mu_i^*(T, p)}{\partial T} \right]_p - \left[\frac{\partial}{\partial T} (RT \ln x_i) \right]_{p,n} \quad (245)$$

となる。右辺第1項は

$$-\left[\frac{\partial \mu_i^*(T, p)}{\partial T} \right]_p = \bar{S}_i^*(T, p) \quad (246)$$

であり、右辺第2項は

$$-\left[\frac{\partial}{\partial T} (RT \ln x_i) \right]_{p,n} = -R \ln x_i \quad (247)$$

であるから、式(246)と式(247)を式(245)に代入して

$$\bar{S}_i(T, p) = \bar{S}_i^*(T, p) - R \ln x_i \quad (248)$$

¹ $\mu_i^*(T, p^\circ)$ は温度 T のみの関数であり、全圧 p に依存しないので、 T による微分は常微分になる。

を得る。

最後に、式(205)を式(239)に代入すると、

$$\bar{S}_i(T, p) = -\frac{d\mu_i^*(T, c^\circ RT)}{dT} - \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \right) \right]_{p,n} \quad (249)$$

となる。右辺第1項の微分については注意が必要である。右辺第1項を式(241)や式(246)の形を踏襲して

$$-\frac{d\mu_i^*(T, c^\circ RT)}{dT} = \bar{S}_i^*(T, c^\circ RT) \quad (250)$$

とするのは誤りである。式(241)で微分されている $\mu_i^*(T, p^\circ)$ の p° は温度と無関係であり、式(246)の $\mu_i^*(T, p)$ の p は微分の際に固定されているので、式(241)と式(246)式では単純に化学ポテンシャルの温度による微分のみを考慮すればよかったが、式(249)右辺第1項で微分される $\mu_i^*(T, c^\circ RT)$ は圧力を与える $c^\circ RT$ が微分する変数である温度 T を含んでいるので、圧力に含まれている T についても微分を考慮する必要がある。したがって、 $p' \equiv c^\circ RT$ とおくと、

$$-\frac{d\mu_i^*(T, p' \equiv c^\circ RT)}{dT} = -\left[\frac{\partial \mu_i^*(T, p')}{\partial T} \right]_{p'} - \left[\frac{\partial \mu_i^*(T, p')}{\partial p'} \right]_T \left(\frac{dp'}{dT} \right) \quad (251)-1$$

$$= \bar{S}_i^*(T, p') - \left[\frac{\partial \mu_i^*(T, p')}{\partial p'} \right]_T \left(\frac{dp'}{dT} \right) \quad (251)-2$$

となる。

一般に、変数 x と y の関数 $f(x, y)$ があり、 x と y が変数 t の関数であるとき、関数 $f(x(t), y(t))$ の t による微分は

$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \frac{dx}{dt} + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \frac{dy}{dt} \quad (252)$$

である。現在扱っている関数については、

$$t \equiv T \quad (253)$$

$$x(t) \equiv T \quad (254)$$

$$y(t) = p' = c^\circ RT \quad (255)$$

$$f(x(t), y(t)) \equiv \mu_i^*(T, c^\circ RT) \quad (256)$$

と対応させれば、式(251)-1右辺が得られる。

式(252)で、 $x(=T)$ を固定すると $y(=p')$ も固定される (y が定数になる) から、 $y(=p')$ による微分 $(df/dy)_x$ ができないように見えるが、 f を一気に t で微分する代わりに「 f を x で偏微分し、 x を t で微分」と「 f を y で偏微分し、 y を t で微分」を順次行うのであるから、 x を固定しても2つ目の y による偏微分を行わなければ、全体として t による微分を完了したことになる。たと

例えば, $f(x,y) = xy$, $x = t$, $y = at$ のとき, $f = at^2$ として f を一気に t で微分すると $df/dt = 2at$ が得られ, 式(252)に従っても, $(df/dx)_y = y$ および $(df/dy)_x = x$ より, $df/dt = y + ax = at + at = 2at$ となり, df/dt と同じ結果が得られる。このことから, $x(=t)$ を固定すると $y(=at)$ が固定されるから微分 $(df/dy)_x$ ができないと考えてはならないことがわかる。

式(251)-2右辺第2項の微分に関して, 化学ポテンシャルの圧力による微分は部分モル体積になるから[式(231)],

$$\left[\frac{\partial \mu_i^*(T, p')}{\partial p'} \right]_T = \bar{V}_i^*(T, c^\circ RT) \quad (257)$$

であるが, 理想気体の部分モル体積は物質の種類にも組成にもよらず式(237)で与えられることがわかっているから,

$$\left[\frac{\partial \mu_i^*(T, p')}{\partial p'} \right]_T = \frac{RT}{p'} = \frac{RT}{c^\circ RT} = \frac{1}{c^\circ} \quad (258)$$

が得られる。また, $p' \equiv c^\circ RT$ より

$$\frac{dp'}{dT} = c^\circ R \quad (259)$$

となるから, 式(258)と式(259)を式(251)-2右辺第2項に代入して

$$-\left[\frac{\partial \mu_i^*(T, p')}{\partial p'} \right]_T \left(\frac{dp'}{dT} \right) = -\frac{c^\circ R}{c^\circ} = -R \quad (260)$$

が得られる。これを式(251)-2に代入すると,

$$\boxed{-\frac{d\mu_i^*(T, c^\circ RT)}{dT} = \bar{S}_i^*(T, c^\circ RT) - R} \quad (261)$$

となる[式(261)はあと(§10)で大きな意味をもってくるので枠で囲った]。計算し残している式(249)右辺第2項は, 式(234)を用いると

$$-\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \right) \right]_{p,n} = -\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(RT \ln \frac{p}{c^\circ RT} \right) \right]_{p,n} - \left[\frac{\partial}{\partial T} (RT \ln x_i) \right]_{p,n} \quad (262)$$

と表すことができ, 式(262)の右辺第1項は

$$-\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(RT \ln \frac{p}{c^\circ RT} \right) \right]_{p,n} = -R \ln \left(\frac{p}{c^\circ RT} \right) + R \quad (263)$$

であり, 式(262)の第2項は

$$-\left[\frac{\partial}{\partial T}(RT \ln x_i)\right]_{p,n} = -R \ln x_i \quad (264)$$

となるから、式(262)は

$$-\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(RT \ln \frac{c_i}{c^\circ}\right)\right]_{p,n} = -R \ln\left(\frac{p}{c^\circ RT}\right) + R - R \ln x_i \quad (265)$$

という形になる。式(261)と式(265)を式(249)に代入すると(R が消えて!),

$$\bar{S}_i(T, p) = \bar{S}_i^*(T, c^\circ RT) - R \ln\left(\frac{p}{c^\circ RT}\right) - R \ln x_i \quad (266)$$

を得る。

式(251) ~ (261)で、 $\mu_i^*(T, c^\circ RT)$ の微分を合成関数の微分として扱ったが、 $\mu_i^*(T, c^\circ RT)$ は式(204)で定義されたものであり、あらわな関数形がわかっているから、式(204)を直接微分してもよい。式(204)は

$$\mu_i^*(T, c^\circ RT) \equiv \mu_i^*(T, p^\circ) + RT \ln\left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ}\right) \quad (267)$$

であり、これを温度で微分すると、

$$-\frac{d\mu_i^*(T, c^\circ RT)}{dT} = -\frac{d\mu_i^*(T, p^\circ)}{dT} - R \ln\left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ}\right) - RT \left(\frac{1}{T}\right) \quad (268)$$

$$= S_i^*(T, p^\circ) - R \ln\left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ}\right) - R \quad (269)$$

となる。ここで、

$$S_i^*(T, c^\circ RT) = S_i^*(T, p^\circ) - R \ln\left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ}\right) \quad (270)$$

であるから、式(261)と同じ

$$-\frac{d\mu_i^*(T, c^\circ RT)}{dT} = S_i^*(T, c^\circ RT) - R \quad (271)$$

が得られる。なお、式(270)は定義ではなく、異なる標準状態での標準モルエントロピー間に成り立つ式である(付録6参照)

$\bar{S}_i(T, p)$ として得られた式(244), (248), (266)をまとめると、

$$\bar{S}_i(T, p) = \bar{S}_i^*(T, p^\circ) - R \ln \frac{p}{p^\circ} - R \ln x_i \quad (272)$$

$$\bar{S}_i(T, p) = \bar{S}_i^*(T, p) - R \ln x_i \quad (273)$$

¹ むしろ、その方がわかりやすいかもしれない。

$$\bar{S}_i(T, p) = \bar{S}_i^*(T, c^\circ RT) - R \ln \left(\frac{p}{c^\circ RT} \right) - R \ln x_i \quad (274)$$

となる。また、 $p_i = px_i = c_i RT$ であるから、式(272) ~ (274)は

$$\bar{S}_i(T, p) = \bar{S}_i^*(T, p^\circ) - R \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (275)$$

$$\bar{S}_i(T, p) = \bar{S}_i^*(T, p) - R \ln x_i \quad (276)$$

$$\bar{S}_i(T, p) = \bar{S}_i^*(T, c^\circ RT) - R \ln \frac{c_i}{c^\circ} \quad (277)$$

と書き換えることができ、式(275) ~ (277)の右辺第1項が標準関数(標準部分モルエントロピー)で、第2項が混合関数である。

式(275) ~ (277)より、部分モルエントロピーが、分圧、モル分率、モル濃度のいずれの表記でも同じ形式で表されることがわかるが、それぞれの式に至る途中の化学ポテンシャルの温度による微分の結果は、式(241)(分圧)と式(246)(モル分率)については同じでも、式(261)(モル濃度)の場合は異なる形になることに注意する必要がある。

また、式(272) ~ (274)から、標準化学ポテンシャル間の関係[式(222)および式(223)]と同様に、

$$\bar{S}_i^*(T, p^\circ) = \bar{S}_i^*(T, p) - R \ln \frac{p^\circ}{p} \quad (278)$$

$$\bar{S}_i^*(T, c^\circ RT) = \bar{S}_i^*(T, p) - R \ln \left(\frac{c^\circ RT}{p} \right) \quad (279)$$

という関係が得られ、単位圧力あるいは単位濃度で指定される標準状態での標準部分モルエントロピー(標準関数) $\bar{S}_i^*(T, p^\circ)$ あるいは $\bar{S}_i^*(T, c^\circ RT)$ が規準エントロピー(規準関数) $\bar{S}_i^*(T, p)$ により表されることがわかる。

式(278)と式(279)が長い計算を経て式(272) ~ (274)から得られたように見えるが、式(278)と式(279)は純粋な状態にある成分 i の部分モルエントロピー¹の異なる圧力での値を結びつける関係式であり、以下のように熱力学的な関係式から容易に導くことができる(付録6参照)。物質1 molの純物質 i に関する熱力学第1, 2法則の式²

$$C_{V_i} dT = T d\bar{S}_i^* - p_i d\bar{V}_i^* \quad (280)$$

は、定温条件下($dT = 0$)で次のように変形できる。

$$d\bar{S}_i^* = \frac{p_i}{T} d\bar{V}_i^* \quad (281)$$

ここで、 $\bar{V}_i^* = RT/p_i$ より得られる

¹ 純粋な状態であれば、部分モルエントロピーとモルエントロピーは等しい。

² エントロピーも含めて書いたので第2法則も含まれると考えて、第1, 2法則と記した。

$$d\bar{V}_i^* = -\frac{RT}{p_i^2} dp_i \quad (282)$$

を式(281)に代入した

$$d\bar{S}_i^* = -R d \ln p_i \quad (283)$$

を $p_i = p$ から p° まで積分すると,

$$\bar{S}_i^*(T, p^\circ) - \bar{S}_i^*(T, p) = -R \ln \frac{p^\circ}{p} \quad (284)$$

となり, 式(278)が得られる。

式(272) ~ (274), 式(275) ~ (277), および式(278), (279)にもとづいて混合理想気体中の成分 i の部分モルエントロピーおよび標準部分モルエントロピーの特徴を以下にまとめる。

- 温度 T , 全圧 p の混合物中の成分 i の部分モルエントロピー $\bar{S}_i(T, p)$ は, 純粋な成分 i の部分モルエントロピー $\bar{S}_i^*(T, p)$ (=モルエントロピー $S_{i,m}^*(T, p)$) とは異なる。つまり, 部分モルエントロピー $\bar{S}_i(T, p)$ は(部分モル体積とは異なり)組成 x_i に依存する。[式(272) ~ (274)の右辺にある $-R \ln x_i$ が混合エントロピーに対応している。]
- 標準モルエントロピー $\bar{S}_i^*(T, p^\circ)$, $\bar{S}_i^*(T, p)$, $\bar{S}_i^*(T, c^\circ RT)$ はすべて大きさが異なる。[標準モルエントロピーは標準状態を指定する物理量およびその単位に依存する。]
- 標準化学ポテンシャルの温度 T による微分から¹標準モルエントロピーが得られるとは限らない。[式(261)に示したように, $\mu_i^*(T, c^\circ RT)$ の温度による微分で $\bar{S}_i^*(T, c^\circ RT)$ は得られない。]

▶ 部分モルエンタルピー $\bar{H}_i(T, p)$

エンタルピーと Gibbs エネルギーの関係は, Gibbs-Helmholtz の式を変形した

$$H = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p \quad (285)$$

で与えられる。

式(285)を用いる計算を始める前に Gibbs-Helmholtz の式を導出しておこう。Gibbs エネルギーを温度で割り, 定圧条件において温度で微分すると,

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p = \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p T - G \right] \quad (286)$$

が得られ,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (287)$$

¹ 正確には, 温度 T による微分の逆符号。

² ごく普通に商の微分を行っただけである。

であるから

$$\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p T - G \right] = \frac{-TS - G}{T^2} \quad (288)$$

となる。これに $G = H - TS$ を代入すると、

$$\frac{-TS - G}{T^2} = \frac{-TS - (H - TS)}{T^2} = -\frac{H}{T^2} \quad (289)$$

と変形できて次式が得られる。

$$\boxed{\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p = -\frac{H}{T^2}} \quad (290)$$

これが「Gibbs-Helmholtz の式」と呼ばれる式である。式(290)を少し変形すれば式(285)が得られる。Gibbs-Helmholtz の式はいろいろな形で書かれるが、式(290)が最も標準的な表記である。

式(285)より、温度 T 、全圧 p である混合気体中の成分 i の部分モルエンタルピーは

$$\bar{H}_i(T, p) = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_i(T, p)}{T} \right]_{p,n} \quad (291)$$

と表すことができる。 $\mu_i(T, p)$ に式(175), (179), (205)を順次代入してみよう。まず、式(175)を代入すると、

$$\bar{H}_i(T, p) = -T^2 \left[\frac{d}{dT} \frac{\mu_i^*(T, p^\circ)}{T} \right] - T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(R \ln \frac{p_i}{p^\circ} \right) \right]_{p,n} \quad (292)$$

となる。右辺第1項の微分は

$$\frac{d}{dT} \frac{\mu_i^*(T, p^\circ)}{T} = \frac{1}{T^2} \left\{ T \left[\frac{d\mu_i^*(T, p^\circ)}{dT} \right] - \mu_i^*(T, p^\circ) \right\} \quad (293)-1$$

$$= \frac{-T\bar{S}_i^*(T, p^\circ) - \mu_i^*(T, p^\circ)}{T^2} \quad (293)-2$$

となる[式(293)-1の右辺第1項の微分には式(241)を適用]。ここで、

$$\mu_i^*(T, p^\circ) = \bar{H}_i^*(T) - T\bar{S}_i^*(T, p^\circ) \quad (294)$$

であるから[純粋状態では理想気体のエンタルピーは温度のみに依存し、圧力には依存しないから右辺第1項は $\bar{H}_i^*(T, p)$ ではなく $\bar{H}_i^*(T)$ と書く¹]、式(294)を式(293)-2に代入して

¹ 理想気体のエンタルピーが温度のみに依存し、圧力に依存しないことは、たとえば、拙書「熱力学第2法則と状態間数」(文献24)を参照。

$$\frac{d}{dT} \frac{\mu_i^*(T, p^\circ)}{T} = -\frac{\bar{H}_i^*(T)}{T^2} \quad (295)$$

を得る。式(292)の右辺第2項の微分は,

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(R \ln \frac{p_i}{p^\circ} \right) \right]_{p,n} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(R \ln \frac{p}{p^\circ} \right) \right]_{p,n} + \left[\frac{\partial}{\partial T} (R \ln x_i) \right]_{p,n} = 0 \quad (296)$$

であるから, 式(295)と式(296)を式(292)に代入して,

$$\bar{H}_i(T, p) = \bar{H}_i^*(T) = H_{i,m}^*(T) \quad (297)$$

が得られる。

次に, 式(179)を式(291)に代入してみよう。代入直後の形は

$$\bar{H}_i(T, p) = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_i^*(T, p)}{T} \right]_p - T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} (R \ln x_i) \right]_{p,n} \quad (298)$$

である。右辺第1項の微分は

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_i^*(T, p)}{T} \right]_p = \frac{1}{T^2} \left\{ T \left[\frac{\partial \mu_i^*(T, p)}{\partial T} \right]_p - \mu_i^*(T, p) \right\} \quad (299)-1$$

$$= \frac{-T\bar{S}_i^*(T, p) - \mu_i^*(T, p)}{T^2} \quad (299)-2$$

となるが[式(299)-1の右辺第1項の微分には式(246)を適用],

$$\mu_i^*(T, p) = \bar{H}_i^*(T) - T\bar{S}_i^*(T, p) \quad (300)$$

であるから,

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_i^*(T, p)}{T} \right]_p = -\frac{\bar{H}_i^*(T)}{T^2} \quad (301)$$

を得る。式(298)の右辺第2項の微分は

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} (R \ln x_i) \right]_{p,n} = 0 \quad (302)$$

であり, 式(301)と式(302)を式(298)に代入して

$$\bar{H}_i(T, p) = \bar{H}_i^*(T) = H_{i,m}^*(T) \quad (303)$$

が得られる[結果は式(297)と同じ]。

最後に, 式(205)を式(291)に代入すると,

$$\bar{H}_i(T, p) = -T^2 \left[\frac{d}{dT} \frac{\mu_i^*(T, c^\circ RT)}{T} \right] - T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(R \ln \frac{c_i}{c^\circ} \right) \right]_{p,n} \quad (304)$$

となる。右辺第1項の微分は

$$\frac{d}{dT} \frac{\mu_i^*(T, c^\circ RT)}{T} = \frac{1}{T^2} \left\{ T \left[\frac{d\mu_i^*(T, c^\circ RT)}{dT} \right] - \mu_i^*(T, c^\circ RT) \right\} \quad (305)$$

となるが、右辺第1項の微分には式(261)が適用できるので、

$$\frac{d}{dT} \frac{\mu_i^*(T, c^\circ RT)}{T} = \frac{-T\bar{S}_i^*(T, c^\circ RT) + RT - \mu_i^*(T, c^\circ RT)}{T^2} \quad (306)$$

を得る。ここで、

$$\mu_i^*(T, c^\circ RT) = \bar{H}_i^*(T) - T\bar{S}_i^*(T, c^\circ RT) \quad (307)$$

であるから、

$$\frac{d}{dT} \frac{\mu_i^*(T, c^\circ RT)}{T} = -\frac{\bar{H}_i^*(T) - RT}{T^2} \quad (308)$$

が得られる。式(304)の右辺第2項の微分は

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(R \ln \frac{c_i}{c^\circ} \right) \right]_{p,n} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(R \ln \frac{p}{c^\circ RT} \right) \right]_{p,n} + \left[\frac{\partial}{\partial T} (R \ln x_i) \right]_{p,n} \quad (309)-1$$

$$= -\frac{R}{T} + 0 = -\frac{R}{T} \quad (309)-2$$

となる。式(308)と式(309)を式(304)に代入すると(RT が消えて!), 再び, 式(297)と同じ

$$\bar{H}_i(T, p) = \bar{H}_i^*(T) - RT + RT = \bar{H}_i^*(T) \quad (310)$$

が得られる。3つの化学ポテンシャルの表記から得られた結果[式(297), (303), (310)]はすべて

$$\bar{H}_i(T, p) = \bar{H}_i^*(T) = H_{i,m}^*(T) \quad (311)$$

であるが、右辺が圧力に依存しないので左辺も圧力に依存せず、結局、

$$\boxed{\bar{H}_i(T) = \bar{H}_i^*(T) = H_{i,m}^*(T)} \quad (312)$$

と書くことができる。式(312)にもとづいて混合理想気体中の成分 i の部分モルエンタルピーおよび標準部分モルエンタルピーの特徴を以下にまとめる。

- 温度 T における混合物中の成分 i の部分モルエンタルピー $\bar{H}_i(T)$ は、純物質 i の部分モルエンタルピー $\bar{H}_i^*(T)$ (=モルエンタルピー $H_{i,m}^*(T)$) に等しい(部分モルエンタルピーは組成に依存しない)。[式(312)が x_i に依存しない。つまり、標準関数だけからなり、組成に依存する項(混合関数)がない¹。]
- ある温度において、成分 i の部分モルエンタルピーは標準状態でも非標準状態でも同じである。
- 成分 i の部分モルエンタルピーは、標準状態を指定する物理量にもその単位にも依存しない。

§8で、標準化学ポテンシャルの値が標準状態を指定する物理量にも単位にも依存することを示したが、式(294), (300), (307)の3式

$$\mu_i^*(T, p^\circ) = \bar{H}_i^*(T) - T\bar{S}_i^*(T, p^\circ) \quad (313)$$

$$\mu_i^*(T, p) = \bar{H}_i^*(T) - T\bar{S}_i^*(T, p) \quad (314)$$

$$\mu_i^*(T, c^\circ RT) = \bar{H}_i^*(T) - T\bar{S}_i^*(T, c^\circ RT) \quad (315)$$

の右辺第1項(標準部分モルエンタルピー)がすべて等しいので、標準化学ポテンシャルの値が標準状態を指定する物理量や単位に依存するのは、標準部分モルエントロピーが標準状態を指定する物理量や単位に依存することが原因であることがわかる[式(278), (279)参照]。

▶ 部分モル内部エネルギー $\bar{U}_i(T, p)$

内部エネルギーはエンタルピーを用いて次式

$$U = H - pV \quad (316)$$

で表されるから、温度 T , 全圧 p である混合気体中の成分 i の部分モル内部エネルギーは

$$\bar{U}_i(T, p) = \bar{H}_i(T) - p\bar{V}_i(T, p) \quad (317)$$

で与えられる[部分モルエンタルピーは温度だけの関数であるから $\bar{H}_i(T)$ と記す]。式(317)に式(237)を代入すると、

$$\bar{U}_i(T, p) = \bar{H}_i(T) - RT \quad (318)$$

となる。右辺は温度だけの関数であり、圧力に依存しないから、左辺も温度だけの関数である。したがって、

$$\bar{U}_i(T) = \bar{H}_i(T) - RT \quad (319)$$

と書くことができる。また、式(312)について述べたように、右辺の部分モルエンタルピーは、温度が与えられれば混合物中か純粋状態かにもよらないから、

$$\bar{U}_i(T) = \bar{H}_i(T) - RT = \bar{H}_i^*(T) - RT = \bar{U}_i^*(T) = U_{i,m}^*(T) \quad (320)$$

¹ さらに言い換えると、理想気体の混合エンタルピーは0である。

が成り立つ。したがって、部分モル内部エネルギーについて

$$\bar{U}_i(T) = \bar{U}_i^*(T) = U_{i,m}^*(T) \quad (321)$$

と書くことができ、これより、部分モル内部エネルギーの性質を以下のようにまとめることができる。

- 温度 T における混合物中の成分 i の部分モル内部エネルギー $\bar{U}_i(T)$ は、純物質 i の部分モル内部エネルギー $\bar{U}_i^*(T)$ ($=$ モル内部エネルギー $U_{i,m}^*(T)$) に等しい(部分モル内部エネルギーは組成に依存せず標準関数のみである¹。)
- ある温度において、成分 i の部分モル内部エネルギーは標準状態でも非標準状態でも同じである。
- 成分 i の部分モル内部エネルギーは、混合物中でも純粋状態でも、標準状態を指定する物理量にもその単位にも依存しない。

本節で示した標準状態の3つの指定方法に対応して化学ポテンシャルから導出される部分モル体積、部分モルエントロピー、部分モルエンタルピーの関係を表2にまとめる。表中に記された微分を含む記号、たとえば、

$$\left(\frac{\partial}{\partial p} \square \right)_{T,n} \quad (322)$$

は、 \square の中に表の2行目(該当行の左に \rightarrow を記してある)に示す各関数を代入することを意味しており²、その結果が記号の次の行に記されている。すでに指摘したが、標準化学ポテンシャルから常に標準部分モル量が得られるとは限らないことに注意する必要がある(以下の4例³)。

$$\left[\frac{\partial \mu_i^*(T, p^\circ)}{\partial p} \right]_T = 0 \quad (323)$$

$$\left[\frac{\partial \mu_i^*(T, c^\circ RT)}{\partial p} \right]_T = 0 \quad (324)$$

$$-\frac{d\mu_i^*(T, c^\circ RT)}{dT} = \bar{S}_i^*(T, c^\circ RT) - R \quad [\text{式(261)}] \quad (325)$$

¹ 理想気体の混合内部エネルギーは0である。
² 純物質の物理量を微分する場合は、微分の際に固定する変数に n は含まれない。
³ 4つ目の例は標準部分内部エネルギーという部分モル量が得られているが、単純に予想される標準部分エンタルピーが得られていないので、注意すべき計算である。

$$-T^2 \left[\frac{d}{dT} \frac{\mu_i^*(T, c^\circ RT)}{T} \right] = \bar{H}_i^*(T) - RT = \bar{U}_i^*(T) \quad [\text{式(308)}] \quad (326)$$

式(326), つまり式(308)を得るために式(261)を利用したが, 当然ながら, 式(307)から直接導くこともできる。式(307)の両辺を T で割り, T で微分すると,

$$\frac{d}{dT} \frac{\mu_i^*(T, c^\circ RT)}{T} = \frac{d}{dT} \frac{\bar{H}_i^*(T)}{T} - \frac{d\bar{S}_i^*(T, c^\circ RT)}{dT} \quad (327)$$

となり, 右辺第1項から

$$\frac{d}{dT} \frac{\bar{H}_i^*(T)}{T} = \frac{[d\bar{H}_i^*(T)/dT]T - \bar{H}_i^*(T)}{T^2} \quad (328)-1$$

$$= \frac{C_{p,i}(T)}{T} - \frac{\bar{H}_i^*(T)}{T^2} \quad (328)-2$$

が得られ, 式(327)の右辺第2項からは,

$$\frac{d\bar{S}_i^*(T, p' = c^\circ RT)}{dT} = \left[\frac{\partial \bar{S}_i^*(T, p')}{\partial T} \right]_{p'} + \left[\frac{\partial \bar{S}_i^*(T, p')}{\partial p'} \right]_{T} \left(\frac{dp'}{dT} \right) \quad (329)-1$$

$$= \frac{C_{p,i}(T)}{T} - \left[\frac{\partial \bar{V}_i^*(T, p')}{\partial T} \right]_{p'} \left(\frac{dp'}{dT} \right) \quad (329)-2$$

$$= \frac{C_{p,i}(T)}{T} - \frac{R}{p'} c^\circ R \quad (329)-3$$

$$= \frac{C_{p,i}(T)}{T} - \frac{R}{c^\circ RT} c^\circ R \quad (329)-4$$

$$= \frac{C_{p,i}(T)}{T} - \frac{R}{T} \quad (329)-5$$

が得られる ($C_{p,i}(T)$ は定圧モル熱容量である)。式(328)と(329)を式(327)に代入すると,

$$\frac{d}{dT} \frac{\mu_i^*(T, c^\circ RT)}{T} = \frac{C_{p,i}(T)}{T} - \frac{\bar{H}_i^*(T)}{T^2} - \frac{C_{p,i}(T)}{T} + \frac{R}{T} \quad (330)-1$$

$$= -\frac{\bar{H}_i^*(T) - RT}{T^2} \quad (330)-2$$

となり, 式(308)が得られる。

本節で示した化学ポテンシャル $\mu(T, p)$ および化学ポテンシャルを温度で割った $\mu(T, p)/T$ の温度や圧力による微分は, 付録4で紹介する化学ポテンシャル式に活かされている。

表2. 理想気体の化学ポテンシャルと各種部分モル量の関係

| | $p_i^\circ = p^\circ$ | | $p_i^\circ = p$ | | $p_i^\circ = c^\circ RT$ | |
|--|---------------------------|--|---------------------|--------------|--|--|
| $\mu_i(T, p)$ | $\mu_i^*(T, p^\circ)$ | $RT \ln \frac{p_i}{p^\circ}$ | $\mu_i^*(T, p)$ | $RT \ln x_i$ | $\mu_i^*(T, c^\circ RT)$ | $RT \ln \frac{c_i}{c^\circ}$ |
| $\left(\frac{\partial \square}{\partial p}\right)_{T,n}$ | | | | | | |
| $\bar{V}_i(T, p)$ | 0 | $\frac{RT}{p}$ | $\bar{V}_i^*(T, p)$ | 0 | 0 | $\frac{RT}{p}$ |
| $-\left(\frac{\partial \square}{\partial T}\right)_{p,n}$ | | | | | | |
| $\bar{S}_i(T, p)$ | $\bar{S}_i^*(T, p^\circ)$ | $-R \ln \frac{p}{p^\circ} - R \ln x_i$ $= -R \ln \frac{p_i}{p^\circ}$ | $\bar{S}_i^*(T, p)$ | $-R \ln x_i$ | $\bar{S}_i^*(T, c^\circ RT) - R$ | $-R \ln \frac{p}{c^\circ RT} + R - R \ln x_i$ $= -R \ln \frac{p_i}{c^\circ RT} + R$ $= -R \ln \frac{c_i}{c^\circ} + R$ |
| $-T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\square}{T} \right) \right]_{p,n}$ | | | | | | |
| $\bar{H}_i(T)$ | $\bar{H}_i^*(T)$ | 0 | $\bar{H}_i^*(T)$ | 0 | $\bar{H}_i^*(T) - RT = \bar{U}_i^*(T)$ $= \bar{H}_i(T) - RT = \bar{U}_i(T)$ | RT |

§9 $\Delta_r G(T, p)$ および平衡定数の全圧依存性(理想気体)

$\Delta_r G(T, p)$ の全圧依存性¹を考えてみよう。 $\Delta_r G(T, p)$ を定温条件($dT = 0$)において全圧 p で微分すると、

$$\left[\frac{\partial \Delta_r G(T, p)}{\partial p} \right]_T = \sum_i \nu_i \left[\frac{\partial \mu_i(T, p)}{\partial p} \right]_T = \sum_i \nu_i \bar{V}_i(T, p) \quad (331)$$

となる²。この式の第3式は式(34)そのものであるから、 $\Delta_r G(T, p)$ の全圧依存性は反応の進行にともなう体積変化率(単位反応進行度あたりの体積変化)に等しく

$$\left[\frac{\partial \Delta_r G(T, p)}{\partial p} \right]_T = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T, p} \quad (332)$$

と表すことができる³。式(332)は、反応の進行にともなって体積が増加する⁴反応 [$(\partial V/\partial \xi)_{T, p} > 0$]に対して全圧を増加($dp > 0$)させると $d\Delta_r G > 0$ となり、反応が始原系に向かおうとする傾向が増す⁵、つまり、反応系の体積を減少させる傾向が強くなることを意味している。逆に、反応の進行にともなって体積が減少する反応 [$(\partial V/\partial \xi)_{T, p} < 0$]に対して全圧を増加($dp > 0$)させると $d\Delta_r G < 0$ となり、生成系に向かう傾向が増し、やはり体積を減少させる傾向が強くなる。平衡状態に至っている反応系の全圧変化に対する応答を考えると、体積増加反応の場合 [$(\partial V/\partial \xi)_{T, p} > 0$]には、全圧増加にともなって反応が始原系方向に(体積減少方向に)進行し、体積減少反応の場合 [$(\partial V/\partial \xi)_{T, p} < 0$]には、全圧増加にともなって始原系方向に(この場合も体積減少方向に)進行する⁶。なお、式(331), (332)は相の指定も理想気体という条件も含んでいないので、あらゆる相のあらゆる実在物質に適用することができる式である。

式(331)に理想気体の条件を課してみよう。理想気体の混合物の各成分の部分モル体積は化学種によらず RT/p に等しいので[式(18), (19)あるいは式(237)], 式(331)の右辺は、

¹ 本節での全圧依存性とは温度一定条件下で全圧を変化させること、つまり、体積を変化させた場合の反応系の変化を対象としている。
² ここでは1つの化学反応を考えるから閉鎖系であり、左辺の $(\partial \Delta_r G/\partial p)_T$ をより厳密に記すと $(\partial \Delta_r G/\partial p)_{T, \xi}$ となる。熱力学関数 X, Y, Z について、閉鎖系での $(\partial X/\partial Y)_{Z, \xi}$ は開放系の $(\partial X/\partial Y)_{Z, n}$ に等しい。
³ $(\partial V/\partial \xi)_{T, p}$ を $\Delta_r V$ あるいは ΔV と書くと「差」に見えてまぎらわしいので、ここでは Prigogine 流表記を採用し、 $(\partial V/\partial \xi)_{T, p}$ のまま表記する。
⁴ 反応系全体の体積 V は、(反応進行度とともに変化する)組成に依存する部分モル体積 V_i により決まるので、 $(\partial V/\partial \xi)_{T, p}$ つまり $\Delta_r V$ の正・負は反応進行度に依存する。
⁵ $d\Delta_r G > 0$ と $\Delta_r G > 0$ の違いに注意する必要がある。 $d\Delta_r G > 0$ は $\Delta_r G$ の値が大きくなることを示しているだけであり、 $\Delta_r G$ が正である(反応が始原系に進行している)ことは意味していない。ここで「傾向」という言葉を用いたのは、注目している組成で $(\partial V/\partial \xi)_{T, p} > 0$ の場合に全圧を増加すると反応が始原系に向けて進み始める ($\Delta_r G < 0$) という意味ではなく、全圧増加前に始原系に向けて進行していた反応であれば加圧によってますます始原系に向けて進むという意味である。逆に、全圧増加前に生成系に向けて反応が進行している場合は、その勢いが弱まるということであり、全圧増加によって反応の進行方向が一気に反転して生成系に向けて進行し始めるという意味ではない(図9参照)。また、平衡状態では $\Delta_r G = 0$ であるが、 $(\partial \Delta_r G/\partial p)_T = 0$ であるとは限らない。
⁶ 新しい平衡 ($\Delta_r G = 0$) に至るまでこれらの反応が進行する。

$$\sum_i \nu_i \bar{V}_i = \sum_i \nu_i \frac{RT}{p} = \frac{RT}{p} \sum_i \nu_i = \Delta \nu \frac{RT}{p} \quad (333)$$

と書くことができる。ここで、 $\Delta \nu$ は化学反応式の量論数の和であるから、 $\Delta \nu > 0$ は反応の進行にともなって分子数が増加する反応、 $\Delta \nu < 0$ は分子数が減少する反応に対応する。式(331)と式(333)から、反応の進行(正方向)により分子数が増加する反応($\Delta \nu > 0$)に対して全圧を増すと($dp > 0$)、 $d\Delta_r G > 0$ となる。これは、反応が始原系に向かう傾向を増す、つまり、加圧された効果を打ち消すように分子数を減らす傾向が増すことになり、ル・シャトリエの法則として知られる挙動を示すことになる。逆に、反応の進行(正方向)により分子数が減少する反応($\Delta \nu < 0$)に対して全圧を増すと($dp > 0$)、 $d\Delta_r G < 0$ となる。したがって、この場合も、加圧された効果を打ち消すように系全体の粒子数を減らす方向に向かう傾向が強くなる。図9は分子数が減少する反応($\Delta \nu < 0$)の例であり、全圧増加とともに任意の反応進行度で $\Delta_r G$ つまり $\partial G/\partial \xi$ が減少していることがわかる¹。任意の反応進行度ではなく平衡状態にある反応系に対して全圧を変化させた場合、分子数増加反応($\Delta \nu > 0$)は、全圧増加によって反応は始原系に向けて進行し、分子数減少反応($\Delta \nu < 0$)は、全圧増加によって生成系に向けて進行するから、いずれの場合も全圧の増加を緩和する方向に反応が進行する。

以上のことを、平衡定数の変化として試みよう。 $K_p^\circ(T)$ と $K_c^\circ(T)$ は全圧に依存しないから平衡定数の変化にもとづいて、全圧変化にもなう組成変化や反応の進行方向を議論することができない。そこで、 $K_x^\circ(T, p)$ の全圧依存性を考えてみる。式(194)と式(198)から、

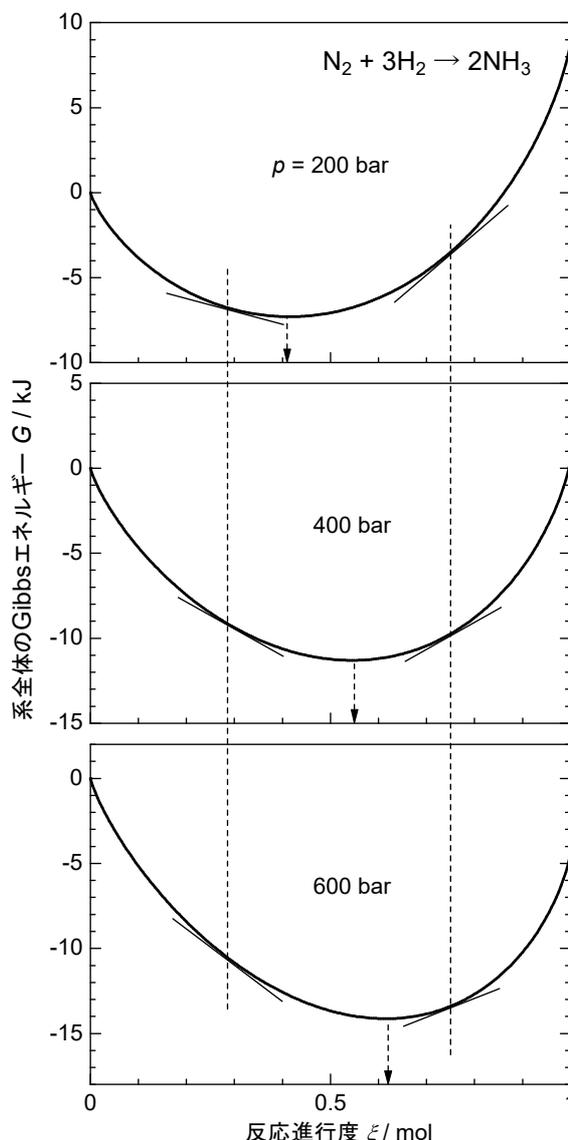


図9. $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ 反応の系全体のGibbsエネルギーの反応進行度による変化[全圧(p)依存性]. 温度 $T = 723 \text{ K}$, $\Delta_r G^\circ = 59 \text{ kJ mol}^{-1}$. 反応開始時物質質量: $N_2 = 1 \text{ mol}$, $H_2 = 3 \text{ mol}$. 図8を全圧ごとに分け、始原系のGibbsエネルギー $G(\xi = 0)$ を基準にして描いたもの。

(G. M. Barrow 著, 大門 寛, 堂免一成 訳「パーロー 物理化学(上)」第6版, 東京化学同人, 1999年, p.261, 図5・6を参考に作成)

¹ 図9の場所に本章第5版第3刷(2009年8月23日)以前に図5として描かれていた図は、 $G(\xi = 1) - G(\xi = 0)$ の大きさが $\Delta_r G^\circ$ に等しい化学反応[つまり、分子数変化がない反応($\Delta \nu = 0$)]を想定しつつ、全圧の変化にともなって平衡点 ξ_e が変化するという誤った図になっていたので訂正いたします。

$$\ln K_x^\circ(T, p) = -\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \mu_i^*(T, p) \quad (334)$$

が得られるから、これを定温条件($dT = 0$)において p で微分すると

$$\left[\frac{\partial \ln K_x^\circ(T, p)}{\partial p} \right]_T = -\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \left[\frac{\partial \mu_i^*(T, p)}{\partial p} \right]_T \quad (335)$$

となる。ここで、式(231)より、

$$\left[\frac{\partial \mu_i^*(T, p)}{\partial p} \right]_T = \bar{V}_i^*(T, p) \quad (336)$$

であるが、式(232)より $\bar{V}_i^*(T, p) = \bar{V}_i(T, p)$ であるから、式(336)の $\bar{V}_i^*(T, p)$ を $\bar{V}_i(T, p)$ で置き換えて式(335)に代入し、式(34)を適用すると、

$$\left[\frac{\partial \ln K_x^\circ(T, p)}{\partial p} \right]_T = -\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \bar{V}_i(T, p) = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T, p} \quad (337)$$

が得られる¹。反応の進行にともなって体積が増加する反応の場合 [$(\partial V / \partial \xi)_{T, p} > 0$]、全圧増加 ($dp > 0$) によって $d \ln K_x^\circ(T, p) < 0$ 、つまり $K_x^\circ(T, p)$ が小さくなる方向(始原系に向かう方向)、言い換えると、体積が減少する方向に反応が進行する。逆に、反応の進行に従って体積が減少する反応の場合 [$(\partial V / \partial \xi)_{T, p} < 0$]、全圧増加 ($dp > 0$) によって $d \ln K_x^\circ(T, p) > 0$ 、つまり $K_x^\circ(T, p)$ が大きくなる方向に向かうから、やはり体積が減少する方向に反応が進行することがわかる。式(337)は Planck² と van Laar によって初めて示された式である。なお、式(333)を適用すれば、

$$-\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \bar{V}_i(T, p) = -\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \frac{RT}{p} = -\frac{\Delta \nu}{p} \quad (338)$$

となるから、式(337)を

$$\left[\frac{\partial \ln K_x^\circ(T, p)}{\partial p} \right]_T = -\frac{\Delta \nu}{p} \quad (339)$$

と書くこともできる。この表記からも、反応の進行によって分子数が増える場合は ($\Delta \nu > 0$)、全増加 ($dp > 0$) によって平衡定数 K_x° は小さくなり、反応の進行によって分子数が減る場合は ($\Delta \nu < 0$)、全圧増加 ($dp > 0$) によって平衡定数 K_x° は大きくなることをわかる。

¹ 混乱や誤解を避けるために $\Delta_r V$ や ΔV は用いないことにする。

² Planck 定数の Planck である(フルネーム: Max Karl Ernst Ludwig Planck)。彼は1879年に「熱力学の第二法則について」により博士号(ミュンヘン大)を取得している。黒体放射の理論や光量子仮説であまりにも有名であるが、熱力学に関する業績も多い。

§10 $\Delta_r G(T, p)$ および平衡定数の温度依存性(理想気体)

次に、 $\Delta_r G(T, p)$ の温度依存性を考えてみよう。 $\Delta_r G(T, p)$ を定圧条件下($dp = 0$)で全圧 T により微分すると、

$$\left[\frac{\partial \Delta_r G(T, p)}{\partial T} \right]_p = \sum_i \nu_i \left[\frac{\partial \mu_i(T, p)}{\partial T} \right]_p \quad (340)$$

となるが¹、式(239)より、

$$\left[\frac{\partial \Delta_r G(T, p)}{\partial T} \right]_p = - \sum_i \nu_i \bar{S}_i(T, p) \quad (341)$$

と書くことができる。式(341)の右辺は、式(8)や式(43)同様に、反応の進行にともなうエントロピー変化率(単位反応進行度あたりのエントロピー変化)に等しいから、

$$\boxed{\left[\frac{\partial \Delta_r G(T, p)}{\partial T} \right]_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p}} \quad (342)$$

が成立する²。式(342)は、反応の進行にともなってエントロピーが増加する反応 $[(\partial S/\partial \xi)_{T, p} > 0]$ ³に対して温度を上昇($dT > 0$)させると $d\Delta_r G < 0$ となり⁴、反応が生成系に向かおうとする傾向が増す⁵、つまり、反応系のエントロピーを増加させる傾向が強くなることを意味している。逆に、反応の進行にともなってエントロピーが減少する反応 $[(\partial S/\partial \xi)_{T, p} < 0]$ に対して温度を上昇($dT > 0$)させると $d\Delta_r G > 0$ となり、始原系に向かう傾向が増すから、やはり、エントロピーを増加させる傾向が強くなる。式(342)は相の指定も理想気体という条件も含んでいないので、あらゆる相のあらゆる実在物質に適用できる式である。

次に、(熱力学の教科書で定番解説の)平衡定数の温度依存性を考えよう。標準状態のとり方によらずすべての標準化学ポテンシャルが(結果的に $\Delta_r G^\circ$ も)温度に依存するから、どの平衡定数で議論しても温度依存性を調べることができる。ここではまず、 $K_x^\circ(T, p)$ で式展開を行う。式(194)と式(198)より

$$\ln K_x^\circ(T, p) = - \frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \mu_i^*(T, p) = - \frac{1}{R} \sum_i \nu_i \left[\frac{\mu_i^*(T, p)}{T} \right] \quad (343)$$

¹ 左辺の $(\partial \Delta_r G/\partial T)_p$ とより厳密に記すと $(\partial \Delta_r G/\partial T)_{p, \xi}$ となる。

² $(\partial S/\partial \xi)_{T, p}$ を $\Delta_r S$ あるいは ΔS と書くとまぎらわしいので、ここでも $(\partial S/\partial \xi)_{T, p}$ のまま表記する。

³ $\Delta_r S^\circ$ の正・負は化学反応式と温度が確定すれば決まるが、反応系全体のエントロピー S は(反応進行度とともに変化する)組成に依存する部分モルエントロピー \bar{S}_i から決まるので、 $(\partial S/\partial \xi)_{T, p}$ つまり $\Delta_r S$ の正・負は反応進行度に依存する。

⁴ 任意の反応進行度 ξ における挙動であり、平衡状態 $\xi = \xi_e$ とは限っていない。

⁵ 圧力依存性において指摘したことと同様に、 $d\Delta_r G < 0$ と $\Delta_r G < 0$ の意味が異なることに注意する必要がある。また、 $\Delta_r G = 0$ (平衡状態)であっても $(\partial \Delta_r G/\partial T)_p = 0$ とは限らない。

と書けるから、これを定圧条件($dp = 0$)において T で微分する。

$$\left[\frac{\partial \ln K_x^\circ(T, p)}{\partial T} \right]_p = -\frac{1}{R} \sum_i \nu_i \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\mu_i^*(T, p)}{T} \right] \right\} \quad (344)$$

ここで、右辺の微分部分はすでに式(301)で得ているから、式(344)は

$$\left[\frac{\partial \ln K_x^\circ(T, p)}{\partial T} \right]_p = \frac{1}{RT^2} \sum_i \nu_i \bar{H}_i^*(T) \quad (345)$$

となるが、式(312)により $\bar{H}_i^*(T)$ を $\bar{H}_i(T)$ で置き換えることができ、

$$\sum_i \nu_i \bar{H}_i(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p} \quad (346)$$

の関係から最終的に

$$\left[\frac{\partial \ln K_x^\circ(T, p)}{\partial T} \right]_p = \frac{1}{RT^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p} \quad (347)$$

を得る¹。上式は van't Hoff により初めて示された式で「van't Hoff の式」と呼ばれる²。

反応の進行にともなって発熱する反応の場合 $[(\partial H/\partial \xi) < 0]$ 、温度上昇 ($dT > 0$) によって、 $d \ln K_x^\circ(T, p) < 0$ 、つまり $K_x^\circ(T, p)$ が小さくなる方向(始原系に向かう方向)、言い換えると、吸熱する方向に反応が進行する。逆に、反応の進行に従って吸熱する反応の場合 $[(\partial H/\partial \xi) > 0]$ 、温度上昇 ($dT > 0$) によって、 $d \ln K_x^\circ(T, p) > 0$ 、つまり $K_x^\circ(T, p)$ が大きくなる方向であるから、やはり吸熱する方向に反応

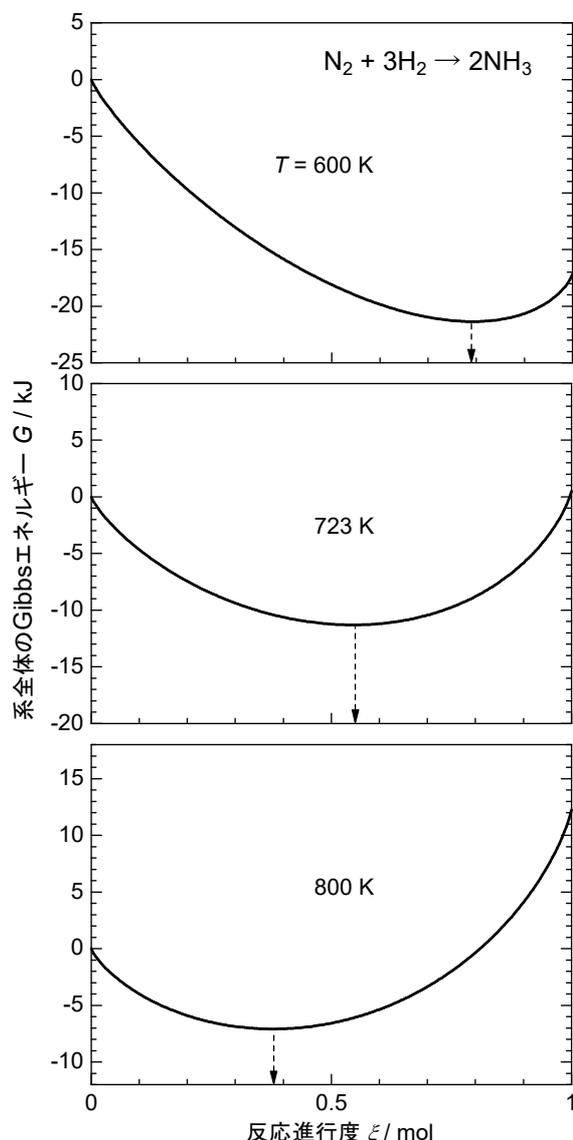


図10. $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ 反応の系全体のGibbsエネルギーの反応進行度による変化(温度依存性). 全圧 $p = 400$ bar, 反応開始時物質量: $N_2 = 1$ mol, $H_2 = 3$ mol. $\Delta_r G^\circ = 31.4(600 \text{ K}), 59.0(723 \text{ K}), 77.0(800 \text{ K})$ kJ mol^{-1} , 平衡点は $\xi_e = 0.79(600 \text{ K}), 0.55(723 \text{ K}), 0.38(800 \text{ K})$ mol.

¹ 多くの成書が $(\partial H/\partial \xi)_{T, p}$ を $\Delta_r H$ あるいは ΔH と書いているが、「差」と勘違いする可能性があるため、ここでは $(\partial H/\partial \xi)_{T, p}$ のまま表記する。特に、 ΔH は単位 J をもつように見えるので危険である。

² 平衡定数の温度依存性を測定し、 $\ln K$ 対 $1/T$ をプロットしたものは van't Hoff プロットと呼ばれる。
 $-R[\partial \ln K/\partial(1/T)] = RT^2(\partial \ln K/\partial T)$ であるから、このプロットを直線回帰して勾配に $-R$ をかけると観測した化学反応の $\Delta_r H^\circ$ または $\Delta_r U^\circ$ が得られる ($\Delta_r H^\circ$ と $\Delta_r U^\circ$ のいずれが得られるかについては後述)。ただし、 $\Delta_r H^\circ$ も $\Delta_r U^\circ$ も温度の関数なので、van't Hoff プロットは厳密には直線ではない。

が進行することがわかる。この結果から、温度変化に対するル・シャトリエの法則が成立する。図10は、前節でも扱った $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ 反応の反応進行度にともなう系全体の Gibbs エネルギー G の変化を温度ごとに示したものである。この反応は発熱反応であるから、温度上昇とともに平衡点 ξ_e が始原系側に移動している¹。

$K_p^\circ(T)$ の温度依存性についても、式(74)と式(85)を使って $K_x^\circ(T, p)$ の場合に似た変形を行えばよいが、平衡定数間の関係式を用いる方が簡単なので、式(199)を用いることにする。式(199)の両辺の対数をとると、

$$\ln K_p^\circ(T) = \Delta\nu \ln \frac{p}{p^\circ} + \ln K_x^\circ(T, p) \quad (348)$$

この両辺を定圧条件 ($dp = 0$) において温度で微分すると、右辺第1項の微分は0となるから、

$$\frac{d \ln K_p^\circ(T)}{dT} = \left[\frac{\partial \ln K_x^\circ(T, p)}{\partial T} \right]_p \quad (349)$$

が得られ²、 $K_p^\circ(T)$ と $K_x^\circ(T, p)$ の温度依存性が同じであるから、

$$\boxed{\frac{d \ln K_p^\circ(T)}{dT} = \frac{1}{RT^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p}} \quad (350)$$

となる。

最後に、 $K_c^\circ(T)$ の温度依存性についても見ておこう。表1から $K_c^\circ(T)$ と $K_x^\circ(T, p)$ の関係式として

$$K_c^\circ(T) = \left(\frac{p}{c^\circ RT} \right)^{\Delta\nu} K_x^\circ(T, p) \quad (351)$$

が得られる。式(351)の両辺の対数をとると

$$\ln K_c^\circ(T) = \Delta\nu \ln \left(\frac{p}{c^\circ RT} \right) + \ln K_x^\circ(T, p) \quad (352)$$

となるから、この式の両辺を定圧条件 ($dp = 0$) において T で微分して、

$$\frac{d \ln K_c^\circ(T)}{dT} = -\Delta\nu \frac{1}{T} + \left[\frac{\partial \ln K_x^\circ(T, p)}{\partial T} \right]_p \quad (353)$$

を得る。右辺第2項はすでに式(347)そのものであるから、式(347)を式(353)に代入して

¹ $\Delta_r H^\circ$ は温度に対して一定ではないが、温度依存性は $\Delta_r G^\circ$ に比べてかなり小さい。 $\Delta_r H^\circ = -103(600 \text{ K}), -106(723 \text{ K}), -108(800 \text{ K}) \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r G^\circ = 31.4(600 \text{ K}), 59.0(723 \text{ K}), 77.0(800 \text{ K}) \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

² $K_p^\circ(T)$ は全圧 p に依存しないから、温度 T による微分は常微分となる。

$$\frac{d \ln K_c^\circ(T)}{dT} = -\Delta \nu \frac{1}{T} + \frac{1}{RT^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (354)$$

を得る。この右辺を式(346)を用いて書き換えると

$$\text{(右辺)} = -\Delta \nu \frac{1}{T} + \frac{1}{RT^2} \sum_i \nu_i \bar{H}_i(T) \quad (355)-1$$

$$= \frac{1}{RT^2} \left[-\Delta \nu RT + \sum_i \nu_i \bar{H}_i(T) \right] \quad (355)-2$$

$$= \frac{1}{RT^2} \sum_i \{ \nu_i [-RT + \bar{H}_i(T)] \} \quad (355)-2$$

となり、理想気体の場合、 $\bar{U}_i(T) = \bar{H}_i(T) - RT$ であるから、

$$\frac{1}{RT^2} \sum_i \{ \nu_i [-RT + \bar{H}_i(T)] \} = \frac{1}{RT^2} \sum_i \nu_i \bar{U}_i(T) = \frac{1}{RT^2} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} \quad (356)$$

が得られる¹。したがって、最終的に

$$\frac{d \ln K_c^\circ(T)}{dT} = \frac{1}{RT^2} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} \quad (357)$$

を得る²。

本節で得た気体反応の $\Delta_r G$ および平衡定数の圧力依存性と温度依存性を表3にまとめた。これまでにも繰り返し述べたが、平衡定数 $K_p^\circ(T)$ は全圧に依存しない。しかし、(定温条件で)全圧の変化に対して反応系の成分組成 $\{x_i\}$ が変化しないわけではなく、平衡定数 $K_p^\circ(T)$ が一定値に維持されるように組成が変化する。このことは、表3において、 $[\partial \ln K_p^\circ(T)/\partial p]_T = 0$ であるのに対して、 $[\partial \ln K_x^\circ(T, p)/\partial p]_T \neq 0$ となっていることに対応している。同様に、定温条件で成分濃度が変化しても平衡定数 $K_c^\circ(T)$ は変化しないが $K_x^\circ(T, p)$ は変化する。一方、温度変化に対して不変な平衡定数はなく、すべての平衡定数が温度依存性を示す。また、圧力依存性に関しては、 $\Delta_r G$ も $K_x^\circ(T, p)$ も体積変化 $(\partial V/\partial \xi)_{T,p}$ が決め手になるが、温度依存性の方は、 $\Delta_r G$ がエントロピー変化 $(\partial S/\partial \xi)_{T,p}$ で決まるのに対し、 $K_x^\circ(T, p)$ や $K_p^\circ(T)$ はエンタルピー変化 $(\partial H/\partial \xi)_{T,p}$ が決め手となっており、一見異なる因子に支配されているように見える。しかし、以下のように考えれば同じ因子が支配していることがわかる。Gibbs エネルギーの定

¹ 化学反応の反応内部エネルギーは定温定容条件下での単位反応進行度あたりの系全体の内部エネルギー変化(=系全体の内部エネルギーの反応進行度による微係数)に等しく、反応エンタルピーは定温定圧条件下での単位反応進行度あたりの系全体のエンタルピー変化(=系全体のエンタルピーの反応進行度による微係数)に等しい。

² 気体の平衡定数 K_c° による van't Hoff プロットは $(\partial H/\partial \xi)_{T,p}$ (つまり $\Delta_r H^\circ$)ではなく、 $(\partial U/\partial \xi)_{T,V} \equiv \Delta_r U^\circ$ に直接関係している点に注意する(理由は後述)。

表3. 気体反応の反応 Gibbs エネルギーおよび平衡定数の圧力依存性と温度依存性

| | 圧力依存性 | 温度依存性 |
|-------------------|---|--|
| $\Delta_r G$ | $\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial p}\right)_{T,\xi} = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ | $\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_{p,\xi} = -\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ |
| $K_x^\circ(T, p)$ | $\left[\frac{\partial \ln K_x^\circ(T, p)}{\partial p}\right]_T = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ | $\left[\frac{\partial \ln K_x^\circ(T, p)}{\partial T}\right]_p = \frac{1}{RT^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ |
| $K_p^\circ(T)$ | $\left[\frac{\partial \ln K_p^\circ(T)}{\partial p}\right]_T = 0$ | $\frac{\partial \ln K_p^\circ(T)}{\partial T} = \frac{1}{RT^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ |
| $K_c^\circ(T)$ | $\left[\frac{\partial \ln K_c^\circ(T)}{\partial p}\right]_T = 0$ | $\frac{\partial \ln K_c^\circ(T)}{\partial T} = \frac{1}{RT^2} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V}$ |

(注) $(\partial X/\partial \xi)$ は、特定の反応進行度 ξ における物理量 X の反応進行方向への勾配(微係数)であるが、 $\Delta_r X$ または ΔX と書かれることもある[例: $(\partial H/\partial \xi)_{T,p} = \Delta_r H$ や $(\partial U/\partial \xi)_{T,V} = \Delta_r U$ など]。 $(\partial X/\partial \xi)$ の意味で書かれた $\Delta_r X$ は2点の反応進行度での差ではなく、1点の反応進行度における勾配である。

義 $G = H - TS$ より,

$$S = \frac{H - G}{T} \quad (358)$$

であるから、両辺を T, p 一定のもとで反応進行度 ξ で微分すると,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} \right] \quad (359)$$

が得られる。これを、式(342)に代入すると

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_{p,\xi} = -\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} \right] \quad (360)$$

となる。平衡状態では $\xi = \xi_e$ (=平衡状態の反応進行度) であり、 $(\partial G/\partial \xi)_{T,p} = \Delta_r G = 0$ であるから、

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_{p,\xi_e} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} \quad (361)$$

が成立する[式(361)は、 $\xi = \xi_e$ で成り立つ $dS = (dq/T)_p = dH/T$ を式(342)に代入しても得ら

れる]。式(361)は、式(342)とは違い、平衡状態($\xi = \xi_e$)に対してのみ有効な式であるが、物理的には次の意味をもっている。平衡状態においてエンタルピー変化が負 $[(\partial H/\partial \xi)_{T,p} < 0$ (発熱)]の場合、平衡状態にある系の温度を上昇させる($dT > 0$)と $d\Delta_r G > 0$ となる。温度上昇前は $\Delta_r G = 0$ (平衡)であるから、温度上昇後は $\Delta_r G > 0$ 、つまり反応は始原系方向(吸熱方向)に進行することになる。逆に、平衡状態においてエンタルピー変化が正 $[(\partial H/\partial \xi)_{T,p} > 0$ (吸熱)]の場合には、平衡系の温度を上昇させる($dT > 0$)と生成系方向(吸熱方向)に反応が進行する。以上より、式(361)は平衡状態にある反応系への温度変動の影響を平衡定数の温度依存性から判断する場合と同じ結論を与えることがわかる¹。

式(342)は理想気体の条件を含まず反応進行度も限定しない一般式であるが、式(342)だけを見ると、エンタルピー変化がゼロ $[(\partial H/\partial \xi)_{T,p} = 0]$ であっても、エントロピーが変化する反応であれば $[(\partial S/\partial \xi)_{T,p} \neq 0]$ 、温度変化によって反応が進行(平衡点の反応進行度が変化)しうると考えてしまうかもしれない。しかし、エンタルピー変化がゼロ $[(\partial H/\partial \xi)_{T,p} = 0]$ で平衡 $[(\partial G/\partial \xi)_{T,p} = 0]$ に至っていれば、式(359)から $(\partial S/\partial \xi)_{T,p} = 0$ であることになり²、結果的に、式(342)から $(\partial \Delta_r G/dT)_p = 0$ となるから、温度を変化させても $d\Delta_r G = 0$ である($\rightarrow \Delta_r G$ が0のまま=反応は進行しない=平衡点の反応進行度は変化しない)ことがわかる。

ところで、表3を眺めて次のような疑問は生じないだろうか。

----- (ここから疑問) -----

平衡定数の温度依存性の基本は Gibbs-Helmholtz の式

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p = -\frac{H}{T^2} \quad (362)$$

であり、この式の G と H に Δ_r と°を付けると

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) \right]_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} \quad (363)$$

となる。式(363)に $\Delta_r G^\circ$ と平衡定数の関係式 $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ を代入すると

$$\left(\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (364)$$

が得られる。したがって、平衡定数の温度依存性が直接結びつく物理量(エネルギー)は $\Delta_r H^\circ$ である。また、

$$d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{T^2} dT \quad (365)$$

であるから、式(364)は次式

¹ 出発点と同じであるから結論が同じでなければマズイ。

² 逆に、 $(\partial H/\partial \xi)_{T,p} = 0$ かつ $(\partial S/\partial \xi)_{T,p} \neq 0$ という条件を満たしつつ平衡状態 $(\partial G/\partial \xi)_{T,p} = 0$ に至ることはできない。

$$\left[\frac{\partial \ln K^\circ}{\partial (1/T)} \right]_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \quad (366)$$

と等価である。式(366)にもとづく $\ln K$ 対 $1/T$ のプロットは van't Hoff プロットとして知られており、プロットの直線回帰の勾配から $\Delta_r H^\circ$ が得られる(と多くのテキストに書かれている)。ところが、式(357)によると(表3でも)、気体反応の平衡定数 K_c° の温度依存性(あるいは van't Hoff プロット)からは標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ$ ではなく標準反応内部エネルギー $\Delta_r U^\circ$ が得られるという結果になっており不可解である。

----- (ここまで疑問) -----

上記の疑問への回答を考える前に、疑問の中身を分析しておこう。式(343) ~ (347)により、気体反応について K_x° の温度依存性を導き、 K_x° と K_c° の関係[式(351)]を利用して K_c° の温度依存性を式(353) ~ (357)で導いた。その式変形を追跡すれば K_c° の温度依存性($\ln K_c^\circ$ の温度 T による微分)から $(\partial U/\partial \xi)_{T,V}$, つまり $\Delta_r U^\circ$ が出ることはわかるものの、多くの教科書であたりまえのように書かれている式(364)[あるいは式(366)]と異なる結果に至った根拠が理解できないというのが疑問の核心である¹。そこで、最終結果である式(357)から順次式を遡ってみよう。式(355)-2に現れている RT は式(352)の右辺第1項の対数真数部に含まれている温度 T に由来しており、この T は式(351)の右辺の係数の中にある温度 T からきている。さらに式(351)の中の T は式(216)で K_c° と K_p° の間の関係を導く際に $p_i^e = c_i^e RT$ という置き換えによって導入された T , つまり、理想気体の状態方程式中の T ということまではわかる。しかし、これでは K_c° の温度依存性が $\Delta_r H^\circ$ ではなく $\Delta_r U^\circ$ につながる理由をきちんと理解できたとはいえないので², 別の角度から考えてみよう。

G と K という「^{そとづら}外面」だけを眺めていても解決には至らないので、それらの中身に踏み込み、「疑問」で示した各操作によってその中身がどう変化しているかを追跡し、 $\Delta_r H^\circ$ と $\Delta_r U^\circ$ のいずれにつながるかを決定付けている要因を見出すことにする。式(362)に「 Δ_r と°を付ける」という操作を施すとき式の内部で何が起きているかを見てみよう。「 Δ_r と°を付ける」ことを同時に行うのではなく、最初に「 Δ_r 」を付け、次に「°」を付けるとき、それぞれの操作にともなって式内部で何が起きているかをチェックする。 Δ_r は微分演算子 $\partial/\partial \xi$ であり、「 Δ_r 」を付けて G が $\Delta_r G$ になると、式(43)により $\Delta_r G$ が化学ポテンシャル μ_i とつながる。 $\Delta_r G$ は量論数 ν_i を重みとして付けた μ_i の和であるから、 $\Delta_r G$ の“構成員”である μ_i の挙動を直接追跡すれば、操作の本質が見えてくるはずである。化学ポテンシャルの表現(式)は標準状態の指定の仕方によって異なり、3種の標準状態「圧力 1 bar」「分率 1」「濃度 1 mol dm⁻³」それぞれに式(175), 式(179), 式(205)が対応する。

$$\text{(圧力)} \quad \mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (367)$$

¹ 筆者(山崎)が学生時代に抱いた疑問です。

² 結局スッキリしないということを示すために長々と書いてすみません。

$$\text{(分率)} \quad \mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (368)$$

$$\text{(濃度)} \quad \mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, c^\circ RT) + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \quad (369)$$

次に、 $\Delta_r G$ に「 $^\circ$ 」を付けて標準状態を扱うことを“宣言”すると、式(367)～(369)の右辺第2項はすべて0となり、右辺第1項の標準化学ポテンシャルだけを考慮する状況となる。式(363)の微分は、化学ポテンシャルについては、式(367)～(369)の右辺第1項をそれぞれを温度 T で割ったあと温度 T で微分することに対応するから、次の微分

$$\text{(圧力)} \quad \frac{d}{dT} \frac{\mu_i^*(T, p^\circ)}{T} \quad (370)$$

$$\text{(分率)} \quad \left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_i^*(T, p)}{T} \right]_p \quad (371)$$

$$\text{(濃度)} \quad \frac{d}{dT} \frac{\mu_i^*(T, c^\circ RT)}{T} \quad (372)$$

が必要となる¹。実は、これらの微分はすでに計算済みであり、式(370)については式(295)、式(371)については式(301)、式(372)については式(308)を得ている。(それぞれを記したページが離れているので)以下にまとめると、

$$\text{(圧力)} \quad \frac{d}{dT} \frac{\mu_i^*(T, p^\circ)}{T} = -\frac{\bar{H}_i^*(T)}{T^2} \quad (373)$$

$$\text{(分率)} \quad \left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_i^*(T, p)}{T} \right]_p = -\frac{\bar{H}_i^*(T)}{T^2} \quad (374)$$

$$\text{(濃度)} \quad \frac{d}{dT} \frac{\mu_i^*(T, c^\circ RT)}{T} = -\frac{\bar{H}_i^*(T) - RT}{T^2} = -\frac{\bar{U}_i^*(T)}{T^2} \quad (375)$$

となる²。なお、式(375)第2式から第3式への変形は式(320)にもとづいている。式(373)の両辺に量論数 ν_i をかけて i について和をとり、和と微分の順番を入れ替えると、左辺は

$$\text{(圧力) 左辺} \rightarrow \sum_i \nu_i \left[\frac{d}{dT} \frac{\mu_i^*(T, p^\circ)}{T} \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \sum_i \nu_i \mu_i^*(T, p^\circ) \right] = \frac{d}{dT} \frac{\Delta_r G_p^\circ(T)}{T} \quad (376)$$

となり、右辺は

¹ 「 T で割るくらいの変形は書かなくてもわかる！」と叱らないでください。また、 $\mu_i^*(T, p^\circ)$ および $\mu_i^*(T, c^\circ RT)$ は T のみの関数である(p の関数ではない)から、 T による微分を常微分で表す。

² ほとんどの読者は、すでに「疑問」への回答が見えたであろう。

$$\text{(圧力) 右辺} \rightarrow -\sum_i \nu_i \frac{\bar{H}_i(T)}{T^2} = -\frac{1}{T^2} \sum_i \nu_i \bar{H}_i(T) = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} = -\frac{\Delta_r H}{T^2} \quad (377)$$

と変形することができる¹。したがって、

$$\text{(圧力)} \quad \frac{d}{dT} \frac{\Delta_r G_p^\circ(T)}{T} = -\frac{\Delta_r H}{T^2} \quad (378)$$

が得られる。 $\bar{H}_i^*(T) = \bar{H}_i(T)$ [式(312)]より、

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \bar{H}_i(T) = \sum_i \nu_i \bar{H}_i^*(T) = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta_r H^\circ \quad (379)$$

であるから²、式(378)は

$$\text{(圧力)} \quad \frac{d}{dT} \frac{\Delta_r G_p^\circ(T)}{T} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} \quad (380)$$

となる。

同様に、式(374)の両辺に ν_i をかけて i について和をとると、左辺は

$$\text{(分率) 左辺} \rightarrow \sum_i \nu_i \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_i^*(T,p)}{T} \right]_p \right\} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \sum_i \nu_i \mu_i^*(T,p) \right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta_r G_x^\circ(T)}{T} \right]_p \quad (381)$$

であり、右辺は式(377)と同じになるから、

$$\text{(分率)} \quad \left[\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta_r G_x^\circ(T)}{T} \right]_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} \quad (382)$$

が得られる。

(さて、いよいよ)式(375)からは、

$$\text{(濃度) 左辺} \rightarrow \sum_i \nu_i \left[\frac{d}{dT} \frac{\mu_i^*(T, c^\circ RT)}{T} \right] = \frac{d}{dT} \left[\frac{1}{T} \sum_i \nu_i \mu_i^*(T, c^\circ RT) \right] = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta_r G_c^\circ(T)}{T} \quad (383)$$

$$\text{(濃度) 右辺} \rightarrow -\sum_i \nu_i \frac{\bar{U}_i(T)}{T^2} = -\frac{1}{T^2} \sum_i \nu_i \bar{U}_i(T) = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} = -\frac{\Delta_r U}{T^2} \quad (384)$$

となるが、 $\bar{U}_i^*(T) = \bar{U}_i(T)$ [式(321)]であるから、式(379)同様に、

$$\Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} = \sum_i \nu_i \bar{U}_i(T) = \sum_i \nu_i \bar{U}_i^*(T) = \left(\frac{\partial U^\circ}{\partial \xi} \right)_{T,V} = \Delta_r U^\circ \quad (385)$$

¹ ここでは、多くの教科書の記述と比較が容易に行えるように記号 $\Delta_r H$ を用いる。

² \bar{H}_i^* は成分 i の標準部分モルエンタルピーであり、プリムソル記号を使えば \bar{H}_i° と書くことができるから、 $\sum \nu_i \bar{H}_i^* \equiv \sum \nu_i \bar{H}_i^\circ = (\partial H^\circ / \partial \xi)_{T,p} = \Delta_r H^\circ$ である。

が成り立ち¹,

$$\text{(濃度)} \quad \frac{d}{dT} \frac{\Delta_r G_c^\circ(T)}{T} = -\frac{\Delta_r U^\circ}{T^2} \quad (386)$$

が得られる。式(380)と式(382)は式(363)とまったく同じ形なので、「疑問」の中で記した式(362)から式(363)への「 Δ_r と $^\circ$ を付ける」という変形に問題がないように見えるが、式(386)は式(363)とは異なっている。その相違が生じたポイントは式(375)で \bar{U}_i^* が現れたことであり、 \bar{H}_i^* を \bar{U}_i^* に置き換える要因となった RT は、式(261)の右辺に現れた R に由来している。つまり、標準状態として単位濃度を指定された成分*i*の圧力 $c^\circ RT$ が温度に依存する量であることが、式(386)が式(363)と異なる根本要因である。[読みの鋭い読者は、式(261)が式(241)および式(246)と異なることが判明した時点で van't Hoff の式に相違が生じることを予感していたかもしれない。]さらに、式(85)と式(380)から、平衡定数の温度依存性を導くと、

$$\text{(圧力)} \quad \frac{d \ln K_p^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} = \frac{1}{RT^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (387)$$

となり、同様に、式(198)と式(382)からは

$$\text{(分率)} \quad \left[\frac{\partial \ln K_x^\circ(T,p)}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} = \frac{1}{RT^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (388)$$

が得られる。一方、式(212)と式(386)からは、

$$\text{(濃度)} \quad \frac{d \ln K_c^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r U^\circ}{RT^2} = \frac{1}{RT^2} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} \quad (389)$$

を得る²。当然ながら、式(389)は式(364)と異なる形になる。

式(387), (388), (389)は、それぞれ式(350), (347), (357)と同じものなので、類似の式変形を繰り返しているだけの印象をもたれるかもしれない。しかし、式(350), (347), (357)は K_x の温度依存性(のみ)を利用した導出[式(343) ~ (357)]であり、式(387), (388), (389)は、標準化学ポテンシャルを温度 T で割った関数の温度による微分からの導出[式(370) ~ (389)]という相違がある。

以上により、「疑問」で記した式変形の中で注意すべき“危険な”操作が何であるかわかったであろう。それは、式(362)から式(363)への変形で行った、物理量に「 Δ_r と $^\circ$ を付ける」という操作である³。純粋な物質の Gibbs エネルギーについて正しい式である式(362)に「標準」という条件を課すために「 $^\circ$ 」を付けたが、その操作が、標準状態の指定の仕方によって温度依存性が異なる点を見逃した変形になっていたのである⁴。別の表現をすると、式(362)に「 Δ_r

¹ エンタルピーの場合と同様に、内部エネルギーについても $\bar{U}_i^* \equiv \bar{U}_i^\circ$ である。

² 気体反応の K_c° の温度依存性から $\Delta_r U^\circ$ が得られることについて、Helmholtz エネルギーにもとづく考察を付録5に記す。

³ 「 $^\circ$ 」は小さな記号であるが、「 $^\circ$ 」が付くことによる物理的な意味の変化は甚大である。

⁴ Gibbs エネルギーは、標準状態によっては温度だけでなく圧力(全圧)の関数にもなり、混合によって混合 Gibbs

と°」を付けただけの式(363)は標準状態を「圧力 1 bar」または「分率 1」と規定する場合には正しい式を与えたが、標準状態を「濃度 1 mol dm⁻³」と規定する場合には右辺分子を $\Delta_r H^\circ$ ではなく $\Delta_r U^\circ$ と書く必要があったということになる(が、 H に「 Δ_r と°」を付けようとして $\Delta_r U^\circ$ と書く人はいないであろう)。平衡定数の温度依存性に関する誤った式変形のその他の例については付録3に記す。

ある式を標準状態に適用しようとして単純に「°」を付けることの危険性は上記の例以外にもある。たとえば、平衡定数の圧力依存性は標準状態のとり方により異なるが、成書によってはその点に注意をあまり払わないで解説しているものがあるので注意する必要がある。曖昧な解説の一例を以下に示す。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (390)$$

であるから、化学反応に適用するために「 Δ_r 」を付けて

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial p}\right)_T = \Delta_r V \quad (391)$$

とし、これに標準状態に適用するために「°」を付けると、

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial p}\right)_T = \Delta_r V^\circ \quad (392)$$

となる。これに $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ を代入すれば

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta_r V^\circ}{RT} \quad (393)$$

が得られる。したがって、反応進行にともなって体積が増加する反応($0 < \Delta_r V^\circ$)の場合、圧力増加($0 < dp$)により $d \ln K < 0$ 、つまり K が減少して始原系方向(=体積が減少する方向)に反応が進行する。

上記の解説は、一見シンプルでわかりやすい(ように見える)が次のような問題点を含んでいる。式(391)から式(392)への変形は「°」を付けただけであるが、この操作は、温度依存性の説明でも述べたように非常に危険な変形である。混合関数が標準状態において0になることから、「°」を付けることで標準 Gibbs エネルギー ΔG° が得られると考えてしまいがちであるが、圧力 p° や濃度 c° で指定される標準状態を採用した場合、 ΔG° が p に依存せず $(\partial \Delta G^\circ / \partial p)_T = 0$ となるので、式(392)が成立しない。平衡定数の圧力依存性に関する誤った式変形のその他の例については付録3に記す。

以上、繰り返し述べてきたように、「 Δ_r 」を付けると「反応」になり、「°」を付けると「標準」になるというような杓子定規な理解では不十分であり、標準状態としてどういう状態を選んだかということに注意を払い、化学ポテンシャルと標準化学ポテンシャルの違いを正しく理解して式

エネルギーが生じるから、「°」を付けるのは危険な操作である。一方、エンタルピーと内部エネルギーは、理想気体であれば温度だけの関数であり、混合の効果もないから $\Delta_r H^\circ = \Delta_r H$ および $\Delta_r U^\circ = \Delta_r U$ となり、比較的気楽に「°」を付けることができる。

を扱うことが大切である。

Atkins は文献18, pp.347 ~ 348で van't Hoff 式について、次のように記している。

ひとつ大事な補足がある。ファントホッフの式で気体反応を扱うとき、平衡定数は(K_c ではなく)本来の K とする。平衡定数 K_c の温度変化を知りたいなら、(12)式を使い、ある温度での K_c を K に換算してから、ファントホッフの式を使って別の温度での K を求め、再び(12)式を使って K_c に戻す。

同書(文献18)がファントホッフの式と呼んでいるのは次式

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (394)$$

であり、また、同書の(12)式は次式である。

$$K = \left(\frac{c^\circ RT}{p^\circ} \right)^{\Delta n_r} K_c \quad (395)$$

式中の Δn_r は本書の $\Delta \nu$ と同じものである。式(395)は本書の式(216)に対応するから、式(395)の左辺の K は平衡定数 K_p である。文献18が、式(394)の平衡定数に K_c を代入するのではなく、式(395)により、一旦、 K_c を K_p に変換してから、式(394)に代入するという(妙に複雑な)手続きを指示をしているのは、気体の平衡定数(標準状態: p°) の場合には、式(394)の $\Delta_r H^\circ$ を $\Delta_r U^\circ$ に置き換えなくてはならないが[式(389)], その置き換えを回避し、van't Hoff の式では常に $\Delta_r H^\circ$ を使用することを意図した結果である¹。

§11 実在気体(非理想気体)の化学ポテンシャルと平衡定数

ここまでの大部分の議論において理想気体を前提として解説を行ってきた。多くの場合、かなり高圧でなければ実在気体のほとんどは理想気体として扱うことができるが、相互作用のない原子や分子は存在しないので、厳密に考えれば、理想気体は存在しない。本節で、実在気体を扱う場合に、どういうことを考慮し、どのように対処すべきかを明確にしておこう。

純物質の理想気体の化学ポテンシャルは次式で表される。

$$\mu^{\text{id}}(T, p) = \mu(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (396)$$

添字 id は理想気体であることを意味している。実在気体についても同形の式を使用して

$$\mu(T, p) = \mu(T, p^\circ) + RT \ln \frac{f(T, p)}{p^\circ} \quad (397)$$

と表記すると、分子間力にもとづく非理想性はすべて $f(T, p)$ の中に含めた形になる。 $f(T, p)$ にはいろいろな名称があり、現在、最も広く用いられているのは「フガシティー(fugacity²)」

¹ 初学者が「なぜこんなにまわりくどいことをしなければならないのだろうか」と疑問に思うのではないだろうか。

² fugacity には「逃げやすいこと」「はかなさ」という意味があり、“実効的な圧力”という物理量として理解することができる。発音はフガシティでよいが、文科省「学術用語集 化学編」には「フガシティー」と記されて

である。日本語表記する場合は「逃散能」が用いられる¹。フガシティーは、いわば“実効的な圧力”であるが、圧力の測定において、理想的な圧力と非理想的な圧力を区別して測定することはできないので²、どれだけ高い精度で圧力を測定してもフガシティーは得られない。式(397)からわかるように、フガシティー $f(T, p)$ は測定される圧力 p に代わって化学ポテンシャルの真値を与える(圧力単位の)物理量であるから、化学ポテンシャルの関係式から物理的な意味を考える必要がある。まず、純物質(気体)のフガシティーの(実験的な)決定方法を考えよう。

実在気体でも理想気体でも、定温条件(温度: T)で式(55)

$$d\mu = V_m dp \quad (398)$$

が成り立つから(V_m はモル体積), 実在気体について, 同式を圧力 p_0 から p まで積分すると³,

$$\mu(T, p) - \mu(T, p_0) = \int_{p_0}^p V_m dp' \quad (399)$$

となる⁴。式(399)に式(397)の化学ポテンシャルを代入して,

$$RT \ln \frac{f(T, p)}{f(T, p_0)} = RT \ln \frac{f}{f_0} = \int_{p_0}^p V_m dp' \quad (400)$$

を得る [$f_0 \equiv f(T, p_0)$]。一方, 理想気体の場合は, 式(399)が

$$\mu^{\text{id}}(T, p) - \mu^{\text{id}}(T, p_0) = \int_{p_0}^p V_m^{\text{id}} dp' \quad (401)$$

となるから, 式(401)に式(396)を代入して,

$$RT \ln \frac{p}{p_0} = \int_{p_0}^p V_m^{\text{id}} dp' \quad (402)$$

を得る。式(400)と式(402)の差をとると,

$$RT \ln \left(\frac{f/p}{f_0/p_0} \right) = \int_{p_0}^p (V_m - V_m^{\text{id}}) dp' \quad (403)$$

となる。気体は低圧であるほど理想気体に近づくから, $p_0 \rightarrow 0$ のとき $f_0 \rightarrow p_0$, つまり, $f_0/p_0 \xrightarrow{p_0 \rightarrow 0} 1$ より, 式(403)は

いるので, 本書でもフガシティーと記す。なお, 成書によってはフガシチーあるいはフュガシティと記しているものもある。また, 溶液中の溶質の活量係数を f で表す場合には, 文字の重複を避けるために, フガシティーを p^* や \tilde{p} で表すことがある。

¹ 逃散度, 逃避能, 逸散能と呼ばれることもある。また, 温度と圧力の関数であるから, 同じ温度でも圧力が変われば値が変わる。

² 気体の圧力はどのように測定しても, 1つの値(圧力)しか得られない。

³ p_0 と p° を混同しないように注意。

⁴ 積分変数を p' と記したのは, 積分の上限値と積分変数を区別して混乱を避けるためである。

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = \frac{1}{RT} \int_0^p (V_m - V_m^{\text{id}}) dp' \quad (404)$$

となる。 V_m^{id} は理想気体としてのモル体積であり、 $V_m^{\text{id}} = RT/p$ であるから[式(237)],

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = \int_0^p \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{p'}\right) dp' \quad (405)$$

が得られる。一定物質量の気体について(温度一定条件で)圧力を変えながら ($p' = 0 \sim p$), モル体積 V_m を測定すれば, (そのプロットから)式(405)によりフガシティー f を決めることができる。あるいは, 気体の p - V - T データが関数として得られていれば, 解析的に積分してフガシティーを決めることも可能である。また, 圧縮率因子

$$Z = \frac{p'V_m}{RT} \quad (406)$$

を用いると, 式(405)を

$$\ln\left(\frac{f}{p}\right) = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(\frac{Z-1}{p'}\right) dp' \quad (407)$$

と表すことができる。なお, 理想気体では $Z = 1$ であるから $f = p$ となる。式(405)および式(407)の左辺にあるフガシティーと圧力との比

$$\phi = \frac{f}{p} \quad (408)$$

をフガシティー係数と呼ぶ。フガシティー係数は温度と圧力に依存し, 当然ながら, 理想気体では $\phi = 1$ である。

混合実在気体中の成分 i のフガシティー f_i は式(405)を適用して,

$$\ln\left(\frac{f_i}{px_i}\right) = \int_0^p \left(\frac{V_{i,m}}{RT} - \frac{1}{p'}\right) dp' \quad (409)$$

により得られる。なお, p は全圧であり, 左辺分母の x_i は成分 i のモル分率である。理想気体では px_i は成分 i の分圧であるが, 混合実在気体では px_i は成分 i の(真の)分圧ではない。式(408)と同様に, 左辺の比

$$\phi_i = \frac{f_i}{px_i} \quad (410)$$

が成分 i のフガシティー係数である。気体は低圧であるほど理想気体に近づき, px_i は分圧 p_i に近づくので,

$$\lim_{p \rightarrow 0} \phi_i = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{f_i}{px_i} \right) = \frac{f_i}{p_i} = 1 \quad (411)$$

となる。成分 i の化学ポテンシャルとして、式(397)の形で表現すると、

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p^\circ) + RT \ln \frac{f_i}{p^\circ} \quad (412)$$

が得られる。なお、正確には、 $\mu_i(T, p)$ と $f_i(T, p)$ は混合気体の組成 $\{n_j\}$ (あるいは $\{x_j\}$) の関数でもある。式(71)から式(84)までの展開と同様にして、平衡状態での成分 i のフガシティーを f_i^e で表すと、標準平衡定数

$$K_f^\circ(T) = \prod_i \left(\frac{f_i^e}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (413)$$

が得られる¹。次の近似

$$f_i^e = px_i^e \phi_i^e \approx p_i^e \phi_i^e \quad (414)$$

により、 K_f° を

$$K_f^\circ \approx \prod_i \left(\frac{p_i^e \phi_i^e}{p^\circ} \right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{p_i^e}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \prod_i (\phi_i^e)^{\nu_i} = K_p^\circ K_\phi \quad (415)$$

表4. 温度723K での $(1/2)\text{N}_2 + (3/2)\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$ の K_p , K_f , K_ϕ

| 全圧 p / atm | K_p/atm^{-1} | K_f/atm^{-1} | K_ϕ |
|--------------|-----------------------|-----------------------|----------|
| 10 | 0.00659 | 0.00655 | 0.995 |
| 30 | 0.00676 | 0.00659 | 0.975 |
| 50 | 0.00690 | 0.00650 | 0.945 |
| 100 | 0.00725 | 0.00636 | 0.880 |
| 300 | 0.00884 | 0.00608 | 0.688 |
| 600 | 0.01294 | 0.00642 | 0.497 |
| 1000 | 0.02496 | 0.01010 | 0.434 |
| 2000 | 0.1337 | 0.0458 | 0.342 |

出典 : L. J. Winchester, B. F. Dodge, *Amer. Inst. Chem. Eng. J.* **2**, 431 (1956).

注意 : $K_p = p_{\text{NH}_3} / (p_{\text{N}_2})^{1/2} (p_{\text{H}_2})^{3/2}$ である。

¹ K_f° は $\mu_i^*(T, p^\circ)$ 由来の $\Delta_r G_p^\circ(T)$ によって決まるから、温度のみの関数である。

と表すことができる。具体的な反応系について報告されている K_f , K_p , K_ϕ の値を表4に示す。なお、諸量の関係は

$$K_f = K_f^\circ(p^\circ)^{\Delta\nu} = K_p^\circ(p^\circ)^{\Delta\nu} K_\phi = K_p K_\phi \quad (416)$$

である。式(416)は気体の非理想性が考慮されているので、圧平衡定数 K_p よりも精度の高い(圧)平衡定数である。表4は、 K_p の実測値、各成分のフガシティー係数にもとづいて算出した K_ϕ 、および式(416)により得られた K_f をまとめたものである。 K_p が定数といえるのは約50 atm までであり、それ以上の圧力ではとても定数とは呼べない¹。一方、 K_f は600 atm までほぼ一定値を示している。 K_f が1000 atm 以上で大きな値になっているのは、理論の不備が原因ではなく(K_f が全圧に依存しないことは近似的な性質ではなく、厳密に正しい)、各成分のフガシティー係数が温度と全圧だけで決まるものとして(言い換えると、純粋な気体とみなして)計算され、混合気体成分間の相互作用が無視されているからであり、より高精度に K_ϕ が算出されれば、 K_f はより高圧まで定数となる(はずである)。

なお、式(410)から得られる $f_i = px_i\phi_i$ を式(412)に代入した

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p^\circ) + RT \ln \frac{px_i}{p^\circ} + RT \ln \phi_i(T, p) \quad (417)$$

を式(291)に代入すると、

$$\bar{H}_i(T, p) = \bar{H}_i^*(T) - RT^2 \frac{\partial \ln \phi_i(T, p)}{\partial T} \quad (418)$$

が得られるから、実在気体では、理想気体での $\bar{H}_i(T, p) = \bar{H}_i^*(T)$ [式(312)] が成り立たない。

次節からの凝縮相の化学ポテンシャルの議論に入る前に、気体混合物の物理量に関する式を表5にまとめる。表5は理想気体の化学ポテンシャルと種々の物理量の関係をまとめた表2と重複する部分があるが、実在気体に関する式も含まれており、混合気体全体の総まとめとなっている。

§14で溶液の非理想性を考慮するために「活量」を導入するが、気体の成分 i の活量 a_i は次式で定義される。

$$a_i = \frac{\phi_i px_i}{p^\circ} \xrightarrow{\text{低圧}} \frac{\phi_i p_i}{p^\circ} \quad (419)$$

したがって、混合実在気体の成分 i の化学ポテンシャルの式(412)は

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p^\circ) + RT \ln a_i \quad (420)$$

と表される。なお、理想気体の場合、 $\phi_i = 1$ であるから、

$$a_i = \frac{p_i}{p^\circ} \quad (421)$$

となり、式(420)は式(175)になる。

¹ K_f は温度のみに依存するが、 K_ϕ が温度、全圧、組成に依存するから、 K_p も温度、全圧、組成に依存する。

表5. 気体混合物中の成分 i の部分モル物理量 (標準状態はすべて、温度 T , 圧力 p での純物質)

| 成分 i のみのモル量 ^a (i の圧力: p_i) | 成分 i の部分モル量 (全圧: p) | 理想気体 ^b (i の分率: x_i) | 実在気体 ^b (i の分率: x_i) |
|--|--|---|---|
| $(\mu_i)_s =$ | $\mu_i(T, p)$ | $= \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i$ | $\mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \phi_i$ |
| $\frac{V}{n_i} = \frac{RT}{p_i} = (v_i)_s \neq$ | $\bar{V}_i(T, p)$ | $= \bar{V}_i^*(T, p) = \frac{RT}{p}$ | $\bar{V}_i^*(T, p) + RT \left(\frac{d \ln \phi_i}{dp} \right)_T$ |
| $(s_i)_s =$ | $\bar{S}_i(T, p)$ | $= \bar{S}_i^*(T, p) - R \ln x_i$ | $\bar{S}_i^*(T, p) - R \ln x_i \phi_i - RT \left(\frac{\partial \ln \phi_i}{\partial T} \right)_p$ |
| $(h_i)_s =$ | $\bar{H}_i(T)$ | $= \bar{H}_i^*(T)$ | $\bar{H}_i^*(T) - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \phi_i}{\partial T} \right)_p$ |
| $(u_i)_s =$ | $\bar{U}_i(T) = \bar{H}_i - p \bar{V}_i$ | $= \bar{U}_i^*(T) = \bar{H}_i^* - RT$ | |

^a 成分 i のみ(純物質 i)を理想気体混合物中と同じ状態(T, V, n_i, p_i)にしたときの(部分)モル量[記号()_sは文献4を踏襲。添字 s は単一(single)気体の意味]。(v)_s ≠ \bar{V}_i^* だが、 $p_i(v_i)_s = p \bar{V}_i^* = RT$ が成り立つ。実在気体の場合、すべての(v)_sが(v)_s ≠ \bar{V}_i^* となる。

^b 実在気体の場合、理想気体の列が実在気体の列に替わる。

- 成分 i の部分モル量: $\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$
- 全系の物理量 X : $X = \sum_i n_i \bar{X}_i$, $\Delta_r X = \frac{\partial X}{\partial \xi} = \sum_i \nu_i \bar{X}_i$
- 全系の標準物理量 X° : $X^\circ = \sum_i n_i \bar{X}_i^*$, $\Delta_r X^\circ = \frac{\partial X^\circ}{\partial \xi} = \sum_i \nu_i \bar{X}_i^*$, $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$
- 純物質 i の(部分)モル量: $\bar{X}_i^*(T, p) = X_{i,m}^*(T, p)$
- 体積: $\bar{V}_i = \left[\frac{\partial \mu_i(T, p)}{\partial p} \right]_T$, エントロピー: $\bar{S}_i = - \left[\frac{\partial \mu_i(T, p)}{\partial T} \right]_p$, エンタルピー: $\bar{H}_i = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i(T, p)}{T} \right) \right]_p$

§12 凝縮相の化学ポテンシャルと相平衡

前節までは主に(理想)気体の化学ポテンシャルを扱ってきたが、本節では、凝縮相(液体、固体)の化学ポテンシャルについて考える。理想気体の化学ポテンシャルは式(58)で与えられ、圧力とともに対数的に増加する。しかし、これは物質の一般的な特徴ではなく、気体に特有なものであり、凝縮相(液体、固体)では化学ポテンシャルの圧力に対する依存性は非常に小さい。これを確かめてみよう。

物質にも相にも依存しない定温条件での一般式(55)を純粋物質に適用した¹

$$d\mu_i^*(T, p) = \bar{V}_i^*(T, p)dp \quad (422)$$

の両辺を単位圧力 p° から任意の圧力 p まで積分する際、部分モル体積 $\bar{V}_i^*(T, p)$ の圧力依存性が必要となる²。(理想)気体の場合は、圧力と体積の間に反比例 [$\bar{V}_i^*(T, p) = RT/p$] という明確な相関があるため、 $\bar{V}_i^*(T, p)$ の圧力依存性を考慮できたが、液体や固体の体積の圧力依存性は気体よりもはるかに小さいので、 $\bar{V}_i^*(T, p)$ を近似的に定数 [$\bar{V}_i^*(T, p) \approx \bar{V}_i^*(T, p^\circ)$] とみなすことができる。つまり、積分結果は

$$\mu_i^*(T, p) - \mu_i^*(T, p^\circ) = \bar{V}_i^*(T, p^\circ) \cdot (p - p^\circ) \quad (423)$$

となり、この式が化学ポテンシャルの圧力による変化を与える。たとえば、純粋な液体の水 (H_2O) の 25°C 、 $1\text{ bar}(= 10^5\text{ Pa})$ 下での(部分)モル体積 $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^* = 18.053 \times 10^{-6}\text{ m}^3\text{ mol}^{-1}$ が圧力に依存しないと仮定すると、 $100\text{ bar}(= 10^7\text{ Pa} = 98.7\text{ atm})$ まで圧力を増加させた場合の化学ポテンシャルの変化は、

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^*(298\text{ K}, 100\text{ bar}) - \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^*(298\text{ K}, 1\text{ bar}) \quad (424-1)$$

$$\approx (18.053 \times 10^{-6}\text{ m}^3\text{ mol}^{-1})[(10^7 - 10^5)\text{ Pa}] = 1.8 \times 10^2\text{ J mol}^{-1} \quad (424-2)$$

となる、これに対して、水蒸気を理想気体とみなすと³、式(57)より

$$\mu_i^*(T, p) - \mu_i^*(T, p^\circ) = RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (425)$$

であるから、

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^*(298\text{ K}, 100\text{ bar}) - \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^*(298\text{ K}, 1\text{ bar}) \quad (426-1)$$

$$= (8.3145\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1})(298\text{ K}) \ln \frac{10^2}{1} = 1.1 \times 10^4\text{ J mol}^{-1} \quad (426-2)$$

となり、気体の化学ポテンシャルの圧力依存性が凝縮相に比べて圧倒的に大きい(約60倍)こ

¹ ここでは、変数も明示する。

² 1成分系の相変化の場合、いずれの相も純粋状態なので「*」は書かなくてもよいが、表記の一貫性という意味で付記する。

³ 25°C での平衡水蒸気圧 $0.0317\text{ bar}(= 3.17\text{ kPa})$ 以上の水蒸気は存在できないが、ここでは仮想的な状況で考える。また、 100 bar の気体が理想気体であるはずがないが、凝縮相との比較のために理想気体としてみなして計算する。

とがわかる。また、標準化学ポテンシャルの計算に使用する標準生成 Gibbs エネルギー $\Delta_f G^\circ$ は多くの物質について $\pm 10 \sim 10^3 \text{ kJ mol}^{-1} = \pm 10^4 \sim 10^6 \text{ J mol}^{-1}$ 程度の大きさであるから¹、凝縮相の場合、圧力が100 bar 変化しても化学ポテンシャルが高々数%しか変化しないことを意味している。したがって、凝縮相物質の場合は、極端に高压な条件でない限り、 $\mu_i^*(T, p) \approx \mu_i^*(T, p^\circ)$ とみなすことができる。

2種類以上の物質の混合溶液を考える前に、純粋な物質の気体と液体の間の相転移に関する平衡(相平衡)を扱ってみよう。§6で例を挙げた次の相転移反応



(l は液体, g は気体の意味)の左辺(水)は凝縮相の純粋な物質であるから、その化学ポテンシャルは $\mu_1^*(T, p)$ で表される。一方、右辺の水蒸気を理想気体とみなし、その圧力が p であるとき、化学ポテンシャルは

$$\mu_g^*(T, p) = \mu_g^*(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (428)$$

と表すことができる。始原系の $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 1 mol から反応(相転移)が開始したと考えると、化学反応式(96)の場合と同様に、反応進行度 ξ (単位: mol)の時点で $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ が $1-\xi$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ が ξ 存在するから、系全体の Gibbs エネルギー $G(\xi)$ (単位: J)は

$$G(\xi) = (1-\xi)\mu_1^*(T, p) + \xi\mu_g^*(T, p^\circ) + \xi RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (429)-1$$

$$= \mu_1^*(T, p) + \xi[\mu_g^*(T, p^\circ) - \mu_1^*(T, p)] + \xi RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (429)-2$$

により表される²。化学反応式の形が反応(96)と同じであるから式(429)-2は式(112)-2に似ているが、(112)-2でアンダーラインを付けた始原系と生成系の混合に由来する項が(429)-2にはない。これは、化学反応(427)の左辺は液相, 右辺は気相であり, 両者が混合することがないので当然の結果である。式(429)-2を変形して

$$G(\xi) = \mu_1^*(T, p) + \left\{ [\mu_g^*(T, p^\circ) - \mu_1^*(T, p)] + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right\} \xi \quad (430)$$

とすると、 $G(\xi)$ 対 ξ プロットは $\xi = 0$ で常に $(1 \text{ mol}) \cdot \mu_1^*(T, p)$ をとり、混合の効果がないから、 $G(\xi)$ が ξ にともなって直線的に変化する。 T, p 一定条件での勾配 $(\partial G / \partial \xi)_{T, p}$ が $\Delta_r G$ であるから、式(430)を ξ で微分して

$$\Delta_r G \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p} = [\mu_g^*(T, p^\circ) - \mu_1^*(T, p)] + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (431)$$

¹ 温度298 K での $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ の標準生成 Gibbs エネルギー $\Delta_f G_{298}^\circ$ は $-237.13 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。

² 右辺第1項は単位を正確に示すならば $(1 \text{ mol}) \cdot \mu_1^*(T, p)$ となる。

を得る。平衡条件 $\Delta_r G = 0$ を満たす p を p^* と書くと (p^* は考えている温度での水の蒸気圧¹⁾、ある温度での $G(\xi)$ 対 ξ プロットは $p = p^*$ のとき水平、 $p > p^*$ で正の勾配、 $p < p^*$ で負の勾配を示す直線になる。この様子を描いたものが図11である。

$$\Delta_r G_p^\circ(T) = \mu_g^*(T, p^\circ) - \mu_l^*(T, p) \quad (432)$$

であるから²⁾、平衡条件 $\Delta_r G = 0$ より

$$\Delta_r G_p^\circ(T) = -RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (433)$$

が得られる。上式は、標準反応 Gibbs エネルギーから蒸気圧が(あるいはその逆)が計算できることを意味している。25 °C での熱力学データ $\Delta_r G_p^\circ(273 \text{ K}) = +8.56 \text{ kJ mol}^{-1}$ を式(433)に代入して p^* を計算すると $p^* = 0.0316 \text{ bar}$ が得られ、実測値0.0317 bar とよく一致する。また、 $\Delta_r G_p^\circ(T) = -RT \ln K_p^\circ(T)$ の関係から、

$$K_p^\circ(T) = \frac{p^*}{p^\circ} \quad (434)$$

が得られ、基準圧力を $p^\circ = 1 \text{ bar}$ にとるから、bar 単位の水蒸気圧の値が平衡定数そのものとなる。式(434)は平衡定数の温度依存性が蒸気圧の温度依存性を与えることを意味しており、式(434)を式(387)に代入すれば、気固系あるいは気液系の蒸気が理想気体とみなせる場合の「Clausius–Clapeyron の式」が得られる³⁾。

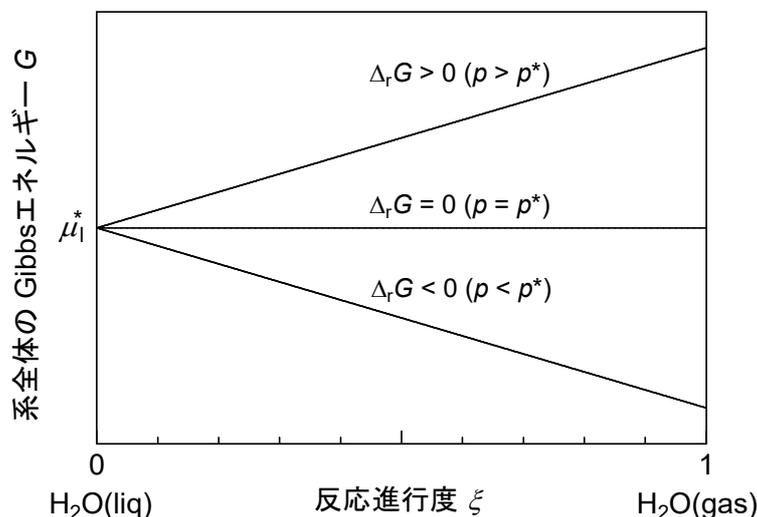


図11. H_2O の相転移反応のGibbsエネルギー変化(定温条件).
縦軸に記した μ_l^* は $(1 \text{ mol}) \times \mu_l^*$ の値を意味している。

¹⁾ 平衡蒸気圧あるいは飽和蒸気圧とも呼ばれる。

²⁾ 蒸発(vaporization)という意味で $\Delta_{\text{vap}} G_p^\circ$ と書く場合もある。

³⁾ 結局のところ、Clausius–Clapeyron の式は気体の平衡定数の温度依存性を表しているにすぎない。

成書によっては、相平衡を扱う際に、いきなり、「平衡状態では両相の化学ポテンシャルが等しく、気相の圧力は温度 T での蒸気圧 p^* に等しくなるから

$$\mu_1^*(T, p) = \mu_g^*(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (435)$$

が成り立つ」と述べて解説を始めるものもある。式(435)は、式(430)の勾配(微分)である式(431)を0とおいて得られる結果と同じである。

気体(水蒸気)についてモル分率で表した化学ポテンシャル[式(179)]を用いると、平衡状態 ($p = p^*$) で、

$$\Delta_r G_x^\circ(T, p^*) = -RT \ln x_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^e \quad (436)$$

となるが、 $x_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^e = 1$ であるから、 $\Delta_r G_x^\circ(T, p^*) = 0$ 、つまり、

$$K_x^\circ(T, p^*) = 1 \quad (437)$$

が成り立つ。式(437)は K_x° と K_p° の関係を表す式(199)に、 $\Delta v = 1$ および $p = p^*$ を代入すると、

$$K_p^\circ(T) = \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{\Delta v} K_x^\circ(T, p) = \left(\frac{p^*}{p^\circ} \right) K_x^\circ(T, p^*) = K_p^\circ(T) \cdot K_x^\circ(T, p^*) \quad (438)$$

となることから得られる。平衡状態では常に $K_x^\circ(T, p^*) = 1$ が成り立つから、同式は温度 T と平衡蒸気圧 p^* の関係(相図上の蒸気圧曲線)を与えるが、 $K_x^\circ(T, p^*)$ 自体は T にも p^* にも依存せず常に1である。

式(438)を示す際に、式(199)に $\Delta v = 1$ を代入したが、ここで扱っている反応は式(427)であるから、 $\Delta v = 0$ を代入すべきではないか、と考えるかもしれない。しかし、後述(§15)するように、純液体および純固体の化学ポテンシャルには組成に依存する混合関数がない¹ので、平衡定数に現れる量論数 ν_i には寄与しない[式(199)や式(216)の Δv に含まれない]。したがって、反応式(427)の場合、 $\Delta v = 1$ となる。

また、繰り返しになるが、式(434)と式(437)は、いずれも平衡蒸気圧の温度依存性を表している。式(434)は

$$\Delta_r G = \mu_g^*(T, p^\circ) - \mu_1^*(T, p^*) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} = \Delta_r G_p^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} = 0 \quad (439)$$

から得られ、式(437)は

$$\Delta_r G = \mu_g^*(T, p^*) - \mu_1^*(T, p^*) + RT \ln x_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^e = \mu_g^*(T, p^*) - \mu_1^*(T, p^*) = \Delta_r G_x^\circ = 0 \quad (440)$$

から得られる。

液体(水)と蒸気(水蒸気)の平衡状態に対して変化を与えた場合の系の挙動にこれまでの議論

¹ 言い換えると、モル分率が常に1である。

(§9, 10で得た結論)を適用してみる。水よりも水蒸気の方が(部分)モル体積が大きいから、式(332)の右辺は正である。平衡状態にある系を定温条件で圧縮し、全圧を上げようとするとき ($dp > 0$)、 $d\Delta_r G > 0$ 、つまり、始原系(水)を生成する方向に反応が進行し、結果的に、圧力増加を抑える方向に反応が進行する。このとき、水と水蒸気の量関係が変わるが、新しい平衡状態に至ったときの水蒸気圧は(定温条件なので)もとの圧と同じであるから p^* (=今の場合 $K_p^\circ(T)$ 自身)に変化はない、つまり、 $K_p^\circ(T)$ が圧力に依存しないことは維持されている。また、平衡定数 $K_x^\circ(T, p^*)$ は T にも p^* にも依存せず常に1であるが[式(437)]、 $K_x^\circ(T, p^*) = 1$ が与える T と p^* の関係式の中の T が一定であれば p^* も一定となるから、温度一定の条件下では気液平衡系の気体を圧縮して全圧を上げようとしても、気(水蒸気) \rightarrow 液(水)という反応が進行して圧力の増加が抑えられることになる。

温度を上昇させた場合は、式(342)にもとづいて考えればよい。水よりも水蒸気の方が(部分)モルエントロピーが大きいので、式(342)の右辺は負になり、温度上昇 ($dT > 0$) に対して $d\Delta_r G < 0$ 、つまり生成系(水蒸気)を生成する方向に反応が進行する。式(349)で $K_p^\circ(T)$ と p 一定条件での $K_x^\circ(T, p)$ の温度依存性が同じであることを示したが、ここで扱っている系は1成分系で $p = p^*$ であるから $K_x^\circ(T, p^*) = 1$ となり、同式は T と p^* の関係を与える。 $K_p^\circ(T)$ の温度依存性は式(347)の $K_x^\circ(T, p)$ を $K_p^\circ(T)$ に置き換えた形になり、水の蒸発は吸熱反応あるから、式(347)の右辺が正であり、温度上昇によって $K_p^\circ(T)$ が増加する。つまり、生成系(水蒸気)を生成する吸熱方向に反応が進行し、温度上昇の効果を減じることがわかる。

では、非平衡系を扱うとどのようになるであろうか。たとえば、25 °C での蒸気圧よりも低い水蒸気だけを容器に入れた状態は、式(89)において p_i (=現在の議論の p) が常に p^* より小さい状態であり、 $p < p^*$ より $\ln(Q/K_p^\circ) = \ln(p/p^*) < 0$ であるから $\Delta_r G < 0$ となる。したがって、右辺物質しかない状態で、さらに反応が右辺に進行しようとすることになるから、左辺物質(始原系=水)が現れることがない。逆に蒸気圧よりも高い水蒸気を容器に入れると(平衡状態の系を圧縮して加圧したのと同じ状況)、大小関係が逆転して $p > p^*$ より $\ln(Q/K_p^\circ) = \ln(p/p^*) > 0$ となるから $\Delta_r G > 0$ になる。したがって、反応は始原系(水)に向けて進行し、水の生成により水蒸気の圧力が低下し、 $p = p^*$ になったとき $\Delta_r G = 0$ となるため反応(相変化)が停止して平衡状態になり(水蒸気は平衡圧になる)、 p が p^* より低下することはない。ただし、系の圧力を常に蒸気圧よりも高い状態に保ち続けると¹、水蒸気はすべて水になり完全に反応は始原系に移行する。完全に反応を左辺または右辺に片寄せさせることができるのは、異なる相の間に混合がなく、混合による Gibbs エネルギーの減少が起こらない(図11のように G 対 ξ のプロットが直線になる)からである。

相平衡のもう1つの例として固体と液体の間の相転移について考えよう。身近な例では氷と水の平衡であり、反応式で書けば、



となる。氷も水も凝縮相物質であり、氷の化学ポテンシャルは $\mu_s(T, p) = \mu_s^*(T, p)$ 、水の化学ポテンシャルは $\mu_l(T, p) = \mu_l^*(T, p)$ であるから、常に

¹ そうなるように容器のサイズを小さくしていく。

$$\Delta_r G = \mu_1^*(T, p) - \mu_s^*(T, p) = \Delta_r G^\circ \quad (442)$$

が成り立つ。圧力(温度)を指定すると、 $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ = 0$ [つまり、 $\mu_1^*(T, p) = \mu_s^*(T, p)$]を満たす温度(圧力)が決まり、この、圧力と温度の関数関係が相図上の融解曲線にあたる。最も身近な例は、圧力1 atm(101325 Pa)のとき0 °C(273.15 K)である。氷にも水にも混合関数がないから平衡定数は常に1となる¹。

氷と水が任意の量で平衡になる(たとえば、氷90 g と水10 g でも氷10 g と水90 g でも平衡状態になる)様子は身近に観察されるが、その理由を考えてみよう。氷(s)の物質量を n_s 、水(l)の物質量を n_l とすると、全系の Gibbs エネルギーは

$$G = n_s \mu_s^*(T, p) + n_l \mu_l^*(T, p) \quad (443)$$

で表される。平衡状態では $\mu_l^*(T, p) = \mu_s^*(T, p) \equiv \mu^*(T, p)$ であるから、

$$G(\xi) = (n_s + n_l) \mu^*(T, p) \quad (444)$$

が成り立つ。 T, p 一定であれば $\mu^*(T, p)$ は一定であり、氷と水の相対量に変化しても総物質質量 $n_s + n_l$ は一定であるから、 $G(\xi)$ は一定であり $[\partial G / \partial \xi]_{T, p} = 0$ 、氷と水が平衡状態で共存する限り、いかなる比率でも平衡になる。

§13 溶液中の物質の化学ポテンシャル

前節の議論で、ある物質が相平衡状態にあるとき、その物質のそれぞれの相での化学ポテンシャルが等しいことがわかった。これを利用して、複数の物質からなる溶液中の1つの成分の化学ポテンシャルを表すことを考えよう。ある温度 T で物質 i の純液体が物質 i を含む気体(全圧 p)と平衡にあるとき²、物質 i に関する式(431)が0になるから、

$$\mu_{i,l}^*(T, p) = \mu_{i,g}^*(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (445)$$

が得られる(p_i^* は温度 T での液体 i の飽和蒸気圧)。一方、物質 i 以外の物質も含まれている混合溶液がその蒸気(混合蒸気)と平衡にあり、混合蒸気(全圧は p)中の気体 i の分圧が p_i であるとき、混合蒸気中の気体 i の化学ポテンシャル $\mu_{i,g}(T, p)$ は式(175)より

$$\mu_{i,g}(T, p) = \mu_{i,g}^*(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (446)$$

と書ける。混合溶液中の物質 i と混合蒸気中の物質 i が平衡であれば、混合液体中の物質 i の化学ポテンシャル $\mu_{i,l}(T, p)$ は式(446)に等しくなるので、

$$\mu_{i,l}(T, p) = \mu_{i,g}^*(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (447)$$

¹ 文献21(p.120)は氷と水の間での平衡の問題に問いかけて「答は「平衡はある」である。しかし、平衡定数はない」と記している。混合関数がないので平衡定数もないという意味で誤りではないが、かなり過激に響くので、 $\Delta_r G^\circ = 0 = -RT \ln K^\circ$ より $K = 1$ とする方が穏やかである。

² 液体の成分は物質 i のみであるが、気相の方は物質 i を含む混合気体(全圧は p)と考えてよい。

が成り立つ。式(447)から式(445)を辺々引き算すると $[\mu_{i,g}(T, p^\circ)]$ が消えて,

$$\mu_{i,l}(T, p) - \mu_{i,l}^*(T, p) = RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} - RT \ln \frac{p_i^*}{p^\circ} = RT \ln \frac{p_i}{p_i^*} \quad (448)$$

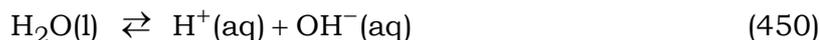
となるから, 添字₁を省略して[以降も, 対象が液体(溶液)であることが明確な場合は添字₁を省略する],

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \frac{p_i}{p_i^*} \quad (449)$$

が得られる。この式は液体中に存在するすべての物質 i について適用できる。

§14 溶媒と溶質の化学ポテンシャル

(ここで少しおもむきを変えて…)次のような疑問を感じたことはないだろうか。純水はわずかにあるがイオンに解離しており,



なる平衡状態にある。熱力学データ(298 K)は, $\Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}(l)}^\circ = -237.13 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G_{\text{H}^+}^\circ = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (水素イオン規約¹), $\Delta_f G_{\text{OH}^-}^\circ = -157.24 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるから², $\Delta_r G^\circ = +79.89 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。これを, $K_c^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT)$ に代入して平衡定数 $K_c^\circ = 1.00 \times 10^{-14}$ を得る。これは, 「水のイオン積」と呼ばれるもので, 純水中の $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ の積の値として知られており $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14}$ と書かれる³。これと電荷の中性条件 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ から, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ が得られ, よく知られた, 純水の $\text{pH} \equiv -\log[\text{H}^+] = 7$ を与える。ところが, K_c は

$$K_c^\circ \cdot c^\circ = K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (451)$$

であるから, $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_d[\text{H}_2\text{O}]$ となるはずであり, $[\text{H}_2\text{O}] = 55.3 \text{ mol dm}^{-3}$ を考慮すると $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 5.53 \times 10^{-13}$ となってしまう。しかし, これは事実と食い違うがどこに問題があるのであろうか, という疑問である。

上記の疑問に答えるには, まず, (気体にはない)溶液の特徴である溶媒と溶質の存在を考慮する必要がある。気体の理想性は分子間に相互作用がないこと(理想気体)であるが, 溶液の理想性は分子間に相互作用がないことではなく, 溶媒については Raoult(ラウール)の法則が成

¹ いかなる温度でも, 水和プロトン H^+ の標準生成 Gibbs エネルギーを0とする規約。温度によらない規約であるから, 同時に $\Delta_f H_{\text{H}^+}^\circ = \Delta_f S_{\text{H}^+}^\circ = 0$ という規約も設定したことになる。

² $\text{H}_2\text{O}(l)$ の標準状態は1 barでの純粋状態であり, $\text{H}^+(\text{aq})$ と $\text{OH}^-(\text{aq})$ の標準状態は水中での濃度 1 mol dm^{-3} である。

³ K_w の値は定義ではなく実測値であり, 正確な値は 1.0008×10^{-14} である。

立することであり、溶質については Henry(ヘンリー)の法則が成立することである¹(両法則の内容については後述する)。それぞれの法則は、溶液が希薄であるほど(=溶質が低濃度であるほど)精度よく成立する²。溶液が希薄になると、溶媒のモル分率は高くなり($x_i \rightarrow 1$)、溶質のモル分率は低くなる($x_i \rightarrow 0$)。したがって、溶液を扱う場合、溶媒が理想的挙動を示す条件と溶質が理想的挙動を示す条件が真逆であるという問題が生じる。

まず、溶媒の化学ポテンシャルについて考えよう(以下では、溶媒を A, 溶質を B と記す)。基本になるのは式(449)である。同式の右辺第2項の対数真数部にある p_A/p_A^* [式(449)の物質名 i を A に置き換えた]が混合溶液中の物質 A のモル分率 x_A に等しいとき、「Raoult の法則」として知られる

$$p_A = p_A^* \cdot x_A \quad \text{つまり, } x_A = \frac{p_A}{p_A^*} \quad (452)$$

が成り立ち、 x_A の全域($x_A = 0 \sim 1$)でこの関係が成り立つ溶液を理想溶液³と呼ぶ。式(452)を式(449)に代入すると、理想溶液の溶媒の化学ポテンシャルとして

$$\mu_A(T, p) = \mu_A^*(T, p) + RT \ln x_A \quad (\text{理想/溶媒/モル分率}) \quad (453)$$

が得られる。現実のほとんどの溶液について、 $x_A = 0 \sim 1$ の全域で式(452)は成立せず、 x_A の低下(溶質濃度の増加)とともに p_A と x_A の直線関係はくずれ(図12)、同時に μ_A と $\ln x_A$ の直線関係もくずれる。この理想的挙動からのずれ(=非理想性)を表すために活量係数と呼ばれる因子 γ_A を導入し、

$$\mu_A(T, p) = \mu_A^*(T, p) + RT \ln \gamma_A x_A \quad (454)$$

と書く。当然ながら、 γ_A は x_A に依存する。また、理想溶液に近いほど γ_A は1に近い。式(454)の右辺第2項の対数真数部を活量 a_A と呼び⁴、

$$a_A = \gamma_A x_A \quad (455)$$

と定義すると、非理想溶液の溶媒の化学ポテンシャルを

$$\mu_A(T, p) = \mu_A^*(T, p) + RT \ln a_A \quad (\text{非理想/溶媒/モル分率}) \quad (456)$$

と表すことができる。式(456)は式(449)と同じものであるから、

¹ 実は、すべての溶質について Henry の法則が成立すれば、同時に、溶媒について Raoult の法則が成立する(後述)。

² Henry の法則が成立するという事は、溶質分子間の相互作用が無視でき、溶質1分子と相互作用するのが周囲の溶媒分子のみという無限希釈の状況を意味している。

³ 理想混合溶液とも呼ばれる。なお、溶媒、溶質のいずれについても Raoult の法則が成り立つ場合を完全溶液と呼び、溶媒が Raoult の法則、溶質が Henry の法則(後述)に従う場合を理想溶液(あるいは理想希薄溶液)と呼んで区別している成書もある(文献4)。つまり、「完全」は任意の組成において「理想」的であることを意味する。したがって、理想気体は同時に完全気体でもある。

⁴ Atkins の言葉を借りれば、活量は「一種の“実効”モル分率」(文献3a, p.162; 文献3b, p.229)である。活量を「活動度」、「活量係数」を「活動度係数」と呼んでいる成書もある。

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \gamma_A x_A \quad (457)$$

となる。式(457)から明らかであるが、活量および活量係数は次のようにして決定(測定)することができる¹。混合溶液中にモル分率 x_A で含まれている物質 A の混合蒸気中の圧力 p_A を測定し、その温度での純物質 A の蒸気圧 p_A^* との比をとれば混合溶液中の物質 A がモル分率 x_A であるときの活量 a_A が得られる。さらに、その活量 a_A の値とモル分率 x_A との比をとれば混合溶液中の物質 A の活量係数 γ_A を決定することができる[要するに、 x_A と p_A の実測値(図12の実線)があればよい]。溶媒は溶質濃度が低いほど理想的に振る舞い²、無限希積極限($x_A \rightarrow 1$)において式(453)が成立するから³、 $x_A \rightarrow 1$ のとき、 $a_A \rightarrow x_A$ 、つまり $\gamma_A \rightarrow 1$ となる。通常は(=IUPAC の推奨では)、圧力1 bar のもとでの⁴純粋液体($x_A = 1$)を溶媒の標準状態にとる

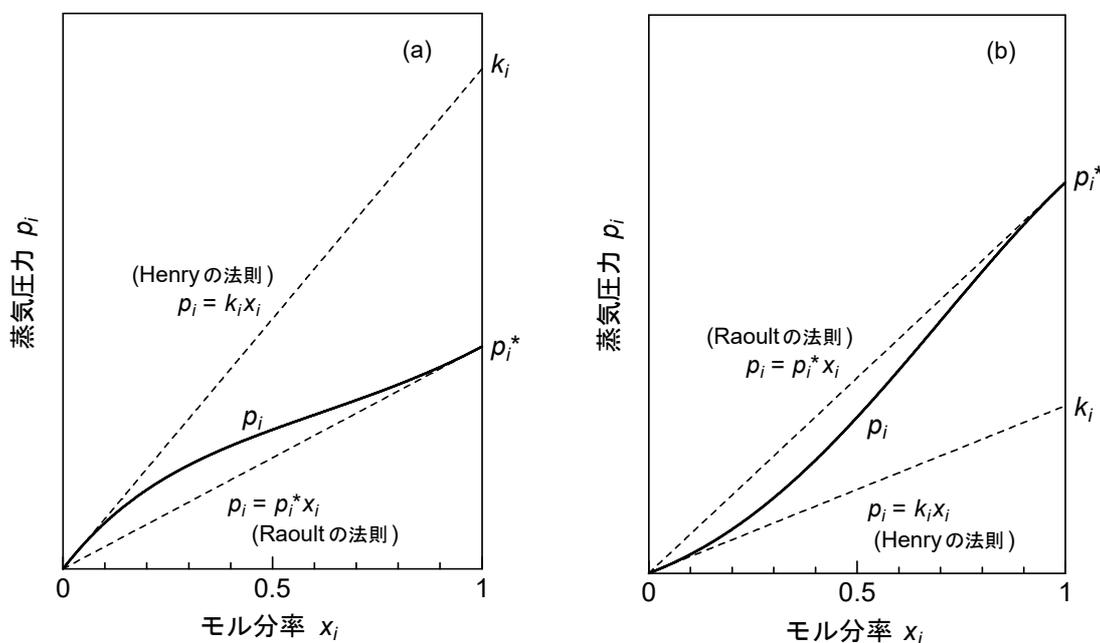


図12. 混合溶液の蒸気中の物質 i の圧力と溶液中の物質 i のモル分率 x_i の関係。
 (a) Raoultの法則に対して正のずれ($a_i > x_i$ つまり $\gamma_i > 1$), Henryの法則に対して負のずれ($a_i < x_i$ つまり $\gamma_i < 1$)の場合, (b) Raoultの法則に対して負のずれ($a_i < x_i$ つまり $\gamma_i < 1$), Henryの法則に対して正のずれ($a_i > x_i$ つまり $\gamma_i > 1$)の場合. 常に(a)か(b)のいずれかになるわけではなく、正のずれと負のずれの両方が現れる場合もある。

¹ 活量とか活量係数という物理量は、実在溶液の非理想性を表す物理量であり、測定が難しい印象をもつかもしれないが[単なる筆者(山崎)のイメージです]、案外、簡単に測定できる。Atkins は文献3a, 3b で「溶媒の活量については何も神秘的なことはない」と述べている。
² 非理想系であっても、ある条件下(仮想条件も含む)のもとで理想系として挙動する成分から成る系を規準系(ideal reference system)と呼ぶ。
³ この「希積」は溶質が希積されるという意味である。
⁴ 凝縮相の化学ポテンシャルの圧力依存性は非常に小さいが、まったく依存しないわけではないので基準とする圧力を決めておく必要があり、通常、その圧力を1 bar とする。

[純粋状態でのみ標準状態を指定し、モル濃度(mol dm^{-3})や質量モル濃度¹(mol kg^{-1})が指定されることはない²]。したがって、溶媒の標準化学ポテンシャルは $\mu_A^*(T, p^\circ)$ である³。ただし、前述したように、凝縮相物質の化学ポテンシャルの圧力依存性は非常に小さいので、多くの場合、任意の圧力 p での化学ポテンシャル $\mu_A^*(T, p)$ について $\mu_A^*(T, p) \approx \mu_A^*(T, p^\circ) = \mu_A^*(T)$ と考えてよい。

本節では気相(蒸気相)を理想気体として扱っている。通常の測定では、気体を非理想気体として扱わなければならないほど高圧・定温で扱う機会は多くないが、化学プラントなど工業的なプロセスでは100 bar を超える条件は珍しくない。式(452)に気相と液相両方の非理想性を考慮すると、溶媒成分 A に関する“Raoult の法則”は

$$f_A = \phi_A p y_A = p_A^* \gamma_A x_A \quad (458)$$

あるいは、

$$\frac{f_A}{p_A^*} = \frac{\phi_A p y_A}{p_A^*} = \gamma_A x_A \quad (459)$$

により表される。なお、 ϕ_A は成分 A のフガシティー係数、 p は全圧、 y_A と x_A は、それぞれ気相中と液相中の成分 A のモル分率である。

次に、**溶質の化学ポテンシャル**について考えよう。溶質の場合も基本式は式(449)である(物質名 i を B に置き換えればよい)。溶質の理想的な挙動は「Henry の法則」に従う⁴ことであり、このとき、混合蒸気中にある溶質の蒸気の圧力が溶質のモル分率に比例する。これを式で表すと、

$$p_B = k_B \cdot x_B \quad \text{つまり、} \quad x_B = \frac{p_B}{k_B} \quad (460)$$

となる。比例定数 k_B は Henry の定数と呼ばれ、圧力の単位をもつ定数であり、実測して得た p_B 対 x_B プロットの $x_B = 0$ での接線を補外した $x_B = 1$ での p_B の値(単位：圧力)である [$k_B \neq p_B^*$ であることに注意(図12)]。式(460)を式(449)に代入すると

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln \left(\frac{k_B x_B}{p_B^*} \right) \quad (461)-1$$

$$= \underbrace{\mu_B^*(T, p) + RT \ln \frac{k_B}{p_B^*}}_{\text{アンダーライン部}} + RT \ln x_B \quad (461)-2$$

が得られる。式(461)-2のアンダーライン部をまとめて溶質の標準化学ポテンシャル

¹ 単位溶媒質量あたりの溶質の物質量により表される溶質の濃度。通常、溶媒1 kg あたりの溶質の物質量(単位：mol)で表されるので、単位は mol kg^{-1} となる。

² 溶媒の標準状態をモル濃度や質量モル濃度で指定しない理由については付録8を参照。

³ 純粋な物質 i の固体の化学ポテンシャルも $\mu_i^*(T, p^\circ)$ である。

⁴ 溶媒が Raoult の法則に従い、溶質が Henry の法則に従う溶液を理想希薄溶液と呼ぶ。

$$\mu_B^\circ(T, p) \equiv \mu_B^*(T, p) + RT \ln \frac{k_B}{p_B^*} \quad (462)$$

を定義すると、理想希薄溶液中の溶質の化学ポテンシャルを

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\circ(T, p) + RT \ln x_B \quad (\text{理想希薄/溶質/モル分率}) \quad (463)$$

と書くことができる。標準化学ポテンシャルは $x_B = 1$ の状態で定義されるが、この標準状態は「溶質分子の周囲は無限希薄溶液と同じ状態かつ $x_B = 1$ 」という現実には存在しない仮想的な状態であることに注意しておく必要がある¹。溶質の場合も、現実の溶液では、 $x_B = 0 \sim 1$ の全域で式(460)は成立せず、 x_B の増加(溶質濃度の増加)とともに式(460)で計算される p_B と実測の p_B は一致しなくなる(図12)。溶質についても、理想的挙動からのずれ(=非理想性)を表すために活量係数 γ_B を導入し、

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\circ(T, p) + RT \ln \gamma_B x_B \quad (464)$$

と書く。活量係数 γ_B も x_B に依存する。上式の右辺第2項の真数部を溶質の活量 a_B と呼び、

$$a_B = \gamma_B x_B \quad (465)$$

を定義すると、非理想溶液中の溶質の化学ポテンシャルを

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\circ(T, p) + RT \ln a_B \quad (\text{非理想/溶質/モル分率}) \quad (466)$$

と表すことができる。式(466)と式(449)は同じものを表しているが、それぞれの右辺第1項が異なる($\mu_B^*(T, p) \neq \mu_B^\circ(T, p)$)から、溶媒の活量[式(457)]のように $a_B = p_B/p_B^*$ という形にはならない。そこで、式(466)に式(462)を代入した

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln \frac{k_B}{p_B^*} + RT \ln a_B \quad (467)$$

と、式(449)を変形した

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln \frac{k_B}{p_B^*} + RT \ln \frac{p_B}{k_B} \quad (468)$$

の比較から、

$$a_B = \frac{p_B}{k_B} = \gamma_B x_B \quad (469)$$

が得られる。式(469)は Henry の定数 k_B に Raoult の法則での p_A^* の役割を担わせていると見ることもできる。式(457)から溶媒の活量および活量係数が決定できたように、式(469)か

¹ Moore の言葉を借りると「溶質 B が溶媒 A 中に無限に希釈した溶液中で示す性質をそのまま純粋な B のとき ($x_B \rightarrow 1$) にももっている状態」(文献5, p.313)である。“現実には存在しない状態”がややわかりにくいだが、無限希釈域 ($x_B \approx 0$) の値から ($x_B = 1$) に補外した値は存在するという意味である(図12)。

ら溶質の活量および活量係数を決定することができる。特定の溶媒に対する溶質の Henry の定数 k_B は入手することができるから、 x_B が既知の溶液の物質(溶質)B の蒸気中の圧力 p_B を測定すれば、そのモル分率 x_B での a_B および γ_B を決定することができる。溶質は溶液の濃度が低いほど理想的に振る舞い、無限希釈極限($x_B \rightarrow 0$)において式(463)が成立するから、 $x_B \rightarrow 0$ のとき、 $a_B \rightarrow x_B$, つまり $\gamma_B \rightarrow 1$ となる¹。

本節では基本的に気相(蒸気相)を理想気体として扱っているが、溶質の気体成分 B が理想気体として挙動しない場合は、式(460)に気相と液相両方の非理想性を考慮した、溶媒成分 B に関する“Henry の法則”は

$$f_B = \phi_B p y_B = k_B \gamma_B x_B \quad (470)$$

あるいは、

$$\frac{f_B}{k_B} = \frac{\phi_B p y_B}{k_B} = \gamma_B x_B \quad (471)$$

と表される。なお、 ϕ_B は成分 B のフガシティー係数、 p は全圧、 y_B と x_B は、それぞれ気相中と液相中の成分 B のモル分率である。

Raoult の法則は溶媒の挙動に由来し、Henry の法則は溶質の挙動に由来するが、それぞれの法則は溶媒、溶質のいずれにも適用することができる。その結果、Raoult の法則を適用した場合の活量(および活量係数)と Henry の法則を適用した活量(および活量係数)が得られることになり、それぞれ「Raoult 基準」と「Henry 基準」と呼ばれる²。溶液中の成分 i の Raoult 基準の活量 $a_i(\text{R})$ と Henry 基準の活量 $a_i(\text{H})$ を別途測定する必要はなく、(飽和)蒸気圧 p_i^* と Henry の定数 k_i の関係を用いて、一方から他方に変換することができる。Raoult 基準の活量 $a_i(\text{R})$ は、式(457)から

$$a_i(\text{R}) = \frac{p_i}{p_i^*} = \gamma_i(\text{R}) x_i \quad (472)$$

であり、Henry 基準の活量 $a_i(\text{H})$ は、式(469)から

$$a_i(\text{H}) = \frac{p_i}{k_i} = \gamma_i(\text{H}) x_i \quad (473)$$

である。両式から得られる

$$\frac{a_i(\text{R})}{a_i(\text{H})} = \frac{\gamma_i(\text{R})}{\gamma_i(\text{H})} = \frac{k_i}{p_i^*} \quad (474)$$

により、Raoult 基準と Henry 基準の活量(と活量係数)を相互に変換することができる。通常、右辺の比 k_i/p_i^* は γ_i° と表記される。

¹ 溶媒は $x_A \rightarrow 1$ で規準系となり、溶質は $x_B \rightarrow 0$ で規準系となるようにとっている。この規準系のとり方を非対称規準系と呼ぶ。溶媒も溶質も $x \rightarrow 1$ で規準系として扱う対称規準系もある(付録2および文献4, 6)。

² Raoult 則基準および Henry 則基準と呼ぶ場合もある。

溶液中の溶質濃度は、多くの場合、分率よりもモル濃度(mol dm^{-3})で表されるので、あるモル濃度での溶質の化学ポテンシャルを表す式を得るためには分率 x_B とモル濃度 c_B の関係が必要となる。溶媒の濃度¹を c_A とするとき、希薄溶液では

$$x_B = \frac{c_B}{c_A + c_B} \approx \frac{c_B}{c_A} \quad (475)$$

と書けるから、

式(475)を厳密に導くと次のようになる。

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{n_B}{n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B} = \frac{x_B}{x_A \bar{V}_A + x_B \bar{V}_B} \quad (476)$$

であるが、希薄溶液の場合、 $x_A \approx 1$ (つまり、 $x_B \approx 0$) であるから、

$$c_B \approx \frac{x_B}{\bar{V}_A} \quad (477)$$

となる。溶媒の部分モル体積 \bar{V}_A は溶媒のモル濃度 c_A の逆数であるから、

$$x_B \approx c_B \bar{V}_A = \frac{c_B}{c_A} \quad (478)$$

が得られる。

式(475)を式(463)に代入して変形を行うと、

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\circ(T, p) + RT \ln \frac{c_B}{c_A} \quad (479)-1$$

$$= \mu_B^\circ(T, p) + RT \ln \frac{c^\circ}{c_A} + RT \ln \frac{c_B}{c^\circ} \quad (479)-2$$

を得る。右辺のアンダーライン部を、単位モル濃度($c_B = c^\circ$)での溶質の標準化学ポテンシャルとして

$$\mu_B^c(T, p) \equiv \mu_B^\circ(T, p) + RT \ln \frac{c^\circ}{c_A} \quad (480)$$

と定義すると、溶質 B の化学ポテンシャルが

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^c(T, p) + RT \ln \frac{c_B}{c^\circ} \quad (\text{理想希薄/溶質/モル濃度}) \quad (481)$$

により表される $[\mu_B^c(T, p)]$ の中に溶媒のモル濃度 c_A が入っているから、当然、溶媒の種類が変わると $\mu_B^c(T, p)$ の値は変わる。 c° は通常、 1 mol dm^{-3} にとる。つまり、式(481)は溶媒 A

¹ 正しくは、溶媒の部分モル体積 \bar{V}_A の逆数である。

中でのモル濃度 1 mol dm^{-3} を標準状態として指定したモル濃度 c_B の溶質 B の化学ポテンシャルである。標準化学ポテンシャルは標準生成 Gibbs エネルギー $\Delta_f G^\circ$ で置き換えればよい。式(463)中の標準化学ポテンシャル $\mu_B^\circ(T, p)$ [式(462)]に対応する標準生成 Gibbs エネルギーをデータベース等で入手することは困難であるが、式(481)中の標準化学ポテンシャル $\mu_B^c(T, p)$ [式(480)]に対応する標準生成 Gibbs エネルギーは各種データベースから容易に入手することができる¹。モル濃度表記の場合でも非理想的な挙動を表す場合は活量係数 γ_B を導入して活量

$$a_B^c = \gamma_B \frac{c_B}{c^\circ} \quad (482)$$

を定義し、

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^c(T, p) + RT \ln a_B^c \quad (\text{非理想/溶質/モル濃度}) \quad (483)$$

と書く。しかし、活量が無次元量であるために活量表記では標準状態の区別がつきにくいので、どういう状態を標準状態にとったかを必ず明示する必要がある[そうしないと、標準化学ポテンシャル、ひいては標準 Gibbs エネルギー、さらには平衡定数の値の比較検討ができなくなってしまう]。

溶液中のイオンや束一的効果の議論では、溶解化学種(溶質)の濃度の単位に質量モル濃度 (mol kg^{-1}) が用いられることが多いので、質量モル濃度を用いる場合の標準状態についても考えておこう。溶媒と溶質のモル分率の比 $x_A : x_B$ は溶質の質量モル濃度 m_B と次の関係がある。

$$x_A : x_B = \frac{1}{M_A} : m_B \quad (484)$$

ここで、 M_A は溶媒分子のモル質量 (kg mol^{-1}) である。これより、

$$x_B = M_A m_B x_A \quad (485)$$

が成立する。希薄溶液であれば $x_A \approx 1$ であるから、式(485)は近似的に

$$x_B \approx M_A m_B \quad (486)$$

と書くことができる。これを式(463)に代入すると、

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\circ(T, p) + RT \ln(M_A m_B) \quad (487)\text{-1}$$

$$= \mu_B^\circ(T, p) + RT \ln(M_A m^\circ) + RT \ln \frac{m_B}{m^\circ} \quad (487)\text{-2}$$

となるから、アンダーライン部を単位質量モル濃度での標準化学ポテンシャル

$$\mu_B^m(T, p) \equiv \mu_B^\circ(T, p) + RT \ln(M_A m^\circ) \quad (488)$$

¹ たとえば、水溶液中でのイオンの標準生成 Gibbs エネルギー $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K})$ の数値は化学便覧や物理化学のテキストの巻末データ表などに記載されている。

を定義して、式(487)より

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^m(T, p) + RT \ln \frac{m_B}{m^\circ} \quad (\text{理想希薄/溶質/質量モル濃度}) \quad (489)$$

を得る。これが、溶質 B の質量モル濃度 1 mol kg^{-1} を標準状態に指定する場合の化学ポテンシャル表記である。 $\mu_B^m(T, p)$ の中に溶媒分子のモル質量 M_A が入っているから、溶媒の種類が変わると、 $\mu_B^m(T, p)$, つまり $\mu_B(T, p)$ の値は変わる。質量モル濃度表記の場合も、活量係数を用いて活量

$$a_B^m = \gamma_B \frac{m_B}{m^\circ} \quad (490)$$

を定義して、次式

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^m(T, p) + RT \ln a_B^m \quad (\text{非理想/溶質/質量モル濃度}) \quad (491)$$

により非理想溶液中の溶質の化学ポテンシャルを表すことができる。

なお、式(465), (482), (490)に現れている活量係数 γ_B はすべて等しい値になることに注意する必要がある[式(466)に(465), 式(483)に(482), および式(491)に(490)を代入したものがすべて $\mu_B(T, p)$ に等しいことより確認できる(下記)]。ただし、3つの活量係数が等しいことは、希薄溶液という前提にもとづいており、濃厚な溶液では3つの活量係数は異なる。

式(465), (482), (490)それぞれの活量係数 γ_B は、一見、すべて異なったものに見えるが、希薄溶液の場合にはすべて同じになることを、これまで示した式にもとづいて確認しておこう。式(466), (483), (491)は同じ $\mu_B(T, p)$ を表しているから、

$$\text{式(466)に式(465)を代入:} \quad \mu_B(T, p) = \mu_B^\circ(T, p) + RT \ln \gamma_B x_B \quad (492)-1$$

$$\text{式(492)-1に式(475)を代入:} \quad \approx \mu_B^\circ(T, p) + RT \ln \left(\gamma_B \frac{c_B}{c_A} \right) \quad (492)-2$$

$$= \mu_B^\circ(T, p) + RT \ln \frac{c^\circ}{c_A} + RT \ln \left(\gamma_B \frac{c_B}{c^\circ} \right) \quad (492)-3$$

$$\text{式(492)-3に式(480)を適用:} \quad = \mu_B^c(T, p) + RT \ln \left(\gamma_B \frac{c_B}{c^\circ} \right) \quad (= \text{式(483)}) \quad (492)-4$$

$$\text{式(492)-1に式(486)を代入:} \quad = \mu_B^\circ(T, p) + RT \ln(\gamma_B M_A m_B) \quad (492)-5$$

$$= \mu_B^\circ(T, p) + RT \ln(M_A m^\circ) + RT \ln \left(\gamma_B \frac{m_B}{m^\circ} \right) \quad (492)-6$$

$$\text{式(492)-6に式(488)を適用:} \quad = \mu_B^m(T, p) + RT \ln \left(\gamma_B \frac{m_B}{m^\circ} \right) \quad (= \text{式(491)}) \quad (492)-7$$

となり、これらの式中の活量係数 γ_B は共通であり、すべて同じである。

Atkins(文献3)の「活量=実効モル分率」という表現は、式(457)や式(469)の理解を助けてくれるが、その結果、モル分率(x)に非理想性(γ)を加味したもの(だけ)が活量(a)であると思いついてしまうと、式(482)や式(490)も(溶質の)活量であるということを理解しづらくなるので、活量という物理量をモル分率のみに結びつけない方がよい。活量はすべて無次元であるから、値がモル分率に近いと思われがちであるが、式(482)や式(490)の値は式(457)や式(469)とまったく異なる大きさである。

実は、溶質がすべて Henry の法則に従うとき、溶媒が必ず Raoult の法則に従うことを証明することができる。文献4, pp.341 ~ 343の記述を参考にして、以下に証明を示す。Henry の法則に従う溶質 j の化学ポテンシャルは式(463)により、

$$\mu_j(T, p) = \mu_j^\circ(T, p) + RT \ln x_j \quad (493)$$

と書ける。Gibbs–Duhem の式[式(40)]を溶液内の全物質の化学ポテンシャルに適用すると、

$$\sum_i n_i d\mu_i(T, p) = 0 \quad (494)$$

となるが(引数 i は溶媒も含んでいる)、式(494)を溶液中の全物質質量で割ると次式になる。

$$\sum_i x_i d\mu_i(T, p) = 0 \quad (495)$$

溶媒を A で表すと、式(495)は

$$x_A d\mu_A(T, p) + \sum_j x_j d\mu_j(T, p) = 0 \quad (496)$$

と書き換えられる。式(493)より得られる、

$$d\mu_j(T, p) = RT d \ln x_j \quad (497)$$

を式(496)に代入すると、

$$x_A d\mu_A(T, p) + RT \sum_j x_j d \ln x_j = 0 \quad (498)$$

となる。溶液内の全物質のモル分率の和は1であるから、

$$\sum_i x_i = 1 \quad (499)$$

が成り立ち、これより、

$$\sum_i dx_i = 0 \quad (500)$$

となるが、 $dx_i = x_i d \ln x_i$ より、

$$\sum_i x_i d \ln x_i = 0 \quad (501)$$

の形に書ける。式(501)を溶媒と溶質に分けて書くと、

$$x_A d \ln x_A + \sum_j x_j d \ln x_j = 0 \quad (502)$$

となり、式(502)の左辺第2項の和を式(498)に代入して

$$d\mu_A(T, p) = RT d \ln x_A \quad (503)$$

を得る。式(503)を $x_A = 1 \sim x_A$ で積分すると、

$$\mu_A(T, p) - \mu_A^*(T, p) = RT \ln x_A \quad (504)$$

つまり、溶媒 A が Raoult の法則に従うときに成り立つ式(453)と同じ式

$$\mu_A(T, p) = \mu_A^*(T, p) + RT \ln x_A \quad (505)$$

が得られる。

§15 溶液での化学平衡と平衡定数

以上で、§14で示した疑問(水の解離平衡)を考察する準備ができたので、再考してみよう。水は25 °C でほとんど解離していないから十分希薄な溶液である。したがって、溶媒である水には、式(453)を $x_A \rightarrow 1$ という条件で使い、溶質である H^+ と OH^- に対しては、式(481)を適用する。式(43)にそれぞれの物質の化学ポテンシャルを代入すると、反応式(450)について、

$$\Delta_r G \equiv \sum_i \nu_i \mu_i \quad (506)-1$$

$$= \left(\mu_{H^+}^c + RT \ln \frac{c_{H^+}}{c^\circ} \right) + \left(\mu_{OH^-}^c + RT \ln \frac{c_{OH^-}}{c^\circ} \right) - (\mu_{H_2O}^* + RT \ln x_{H_2O}) \quad (506)-2$$

$$= \mu_{H^+}^c + \mu_{OH^-}^c - \mu_{H_2O}^* + RT \ln \left[\frac{(c_{H^+}/c^\circ)(c_{OH^-}/c^\circ)}{x_{H_2O}} \right] \quad (506)-3$$

が得られる。式(506)-3の右辺第1 ~ 3項の和は、反応式(450)の標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ を与えるから、

$$\Delta_r G^\circ = \mu_{H^+}^c + \mu_{OH^-}^c - \mu_{H_2O}^* \quad (507)$$

と書けば、式(506)を

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left[\frac{(c_{H^+}/c^\circ)(c_{OH^-}/c^\circ)}{x_{H_2O}} \right] \quad (508)$$

と表すことができる。平衡状態では $\Delta_r G = 0$ であるから、

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \left[\frac{(c_{H^+}/c^\circ)(c_{OH^-}/c^\circ)}{x_{H_2O}} \right] \quad (509)$$

が成立する。ここで、右辺の対数真数部を標準平衡定数(標準状態: c°)として抜き出すと、

$$K_c^\circ = \frac{(c_{H^+}/c^\circ)(c_{OH^-}/c^\circ)}{x_{H_2O}} \quad (510)$$

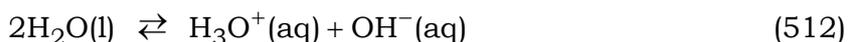
と書け、これに希薄条件 $x_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$ を適用すると

$$K_c^\circ = (c_{\text{H}^+}/c^\circ)(c_{\text{OH}^-}/c^\circ) \quad (511)-1$$

$$= \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{(c^\circ)^2} \quad (511)-2$$

を得る。見かけ上、濃度の積であるが、 $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ であるから、 K_c° は無次元である。平衡定数に $[\text{H}_2\text{O}]$ が現れず、 $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ だけで平衡定数が与えられるので、 K_c° だけ見ると H_2O が無視されているように見えるが、平衡定数 K_c° を与える $\Delta_r G^\circ$ には、式(507)からわかるように H_2O の標準化学ポテンシャル $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ が含まれているので、 H_2O が無視されているわけではない。 $\Delta_r G^\circ$ は各物質の標準生成 Gibbs エネルギー $\Delta_f G^\circ$ から計算することができるが、その際、それぞれの物質の標準状態での生成 Gibbs エネルギーを使う必要がある。先に示した $\Delta_f G^\circ$ は、 H_2O に関しては、温度 25°C 、圧力 1 bar における純物質の値であり、 H^+ および OH^- に関しては、温度 25°C の水溶液における有効濃度 1 mol dm^{-3} での値であるから、溶媒、溶質の化学ポテンシャルの記述方法[式(453), (481)]に合致した値となっている。

式(450)の反応を



と書くこともある(自己プロトリスと呼ぶ)が、この場合も、溶媒である H_2O のモル分率 x_A は $x_A \approx 1$ であるから、 K_c° は反応式(450)の場合とまったく同じになる(つまり、式(512)の平衡定数 K_c° の値はイオン積 K_w と同じものになる)。

反応式(450)と(512)は同じ現象を表しているので、平衡定数が同じ形になるのは当然であるが、それぞれの標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ も同じになることを確認しておこう。反応式(450)の $\Delta_r G_1^\circ$ は

$$\Delta_r G_1^\circ = \Delta_f G_{\text{H}^+}^\circ + \Delta_f G_{\text{OH}^-}^\circ - \Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ \quad (513)-1$$

$$= 0 - 157.24 - (-237.13) = 79.89 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (513)-2$$

である。一方、反応式(512)の $\Delta_r G_2^\circ$ は

$$\Delta_r G_2^\circ = \Delta_f G_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ + \Delta_f G_{\text{OH}^-}^\circ - 2\Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ \quad (514)$$

となり、一見、式(513)に一致しないように見える。しかし、

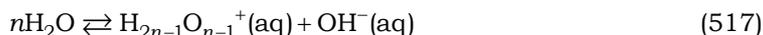
$$\Delta_f G_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ = \Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = -237.13 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (515)$$

であるから、

$$\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r G_2^\circ = \Delta_f G_{\text{OH}^-}^\circ - \Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ \quad (516)$$

となり一致する。 $\text{H}^+(\text{aq})$ や $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ の化学式は水溶液中の単独プロトンや1水和プロトンを表しているのではなく、さらに多く水和した $\text{H}_5\text{O}_2^+(\text{aq})$ や $\text{H}_7\text{O}_3^+(\text{aq})$ なども含めた水和プロトン全体を表している。したがって、 $[\text{H}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_5\text{O}_2^+] = [\text{H}_7\text{O}_3^+] = \dots$ である。しかし、

$\Delta_f G_{\text{H}^+}^\circ = \Delta_f G_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ = \Delta_f G_{\text{H}_5\text{O}_2^+}^\circ = \dots = 0$ ではない。反応式(450)や(512)を一般式は



であり、 n が異なってもすべて同じ反応を表している。反応式(517)の $\Delta_r G^\circ$ は

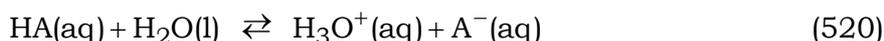
$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G_{\text{H}_{2n-1}\text{O}_{n-1}^+}^\circ + \Delta_f G_{\text{OH}^-}^\circ - n\Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ \quad (518)$$

であるから、 $\Delta_f G_{\text{H}_{2n-1}\text{O}_{n-1}^+}^\circ$ をすべて0とすると、 n の増加にともなって $\Delta_r G^\circ$ が変化してしまう(H_2O の個数、つまり n が1増えるごとに $\Delta_r G^\circ$ が $237.13 \text{ kJ mol}^{-1}$ 増加する)。結果として平衡定数も異なるので、同じ過程を表していることに矛盾する。そこで、1個の H_2O の $\Delta_r G^\circ$ への寄与は $\Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ であるから、これを打ち消すように

$$\Delta_f G_{\text{H}_{2n-1}\text{O}_{n-1}^+}^\circ = (n-1)\Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ \quad (519)$$

とすれば、反応式(517)の $\Delta_r G^\circ$ が n によらず一定値($79.89 \text{ kJ mol}^{-1}$)となる。

酸(HA)の電離過程



の場合でも、溶媒である H_2O の濃度は K_c° には現れず、平衡定数は、

$$K_c^\circ = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}] \cdot c^\circ} \quad (521)$$

の形になる。難溶性の塩の溶解度を示す際には溶解度積が用いられるが、その場合も、



に対して、塩 $\text{AB}(\text{s})$ の標準状態が純粋固体にとられ、先の H_2O についての議論同様、平衡定数に塩 $\text{AB}(\text{s})$ の濃度は現れず[そもそも $\text{AB}(\text{s})$ の濃度を決めようがない]、 $K_c^\circ = [\text{A}^+][\text{B}^-]/(c^\circ)^2$ として与えられる平衡定数が溶解度積である[式(511)-2で H_2O について述べたのと同様に、 $K_c^\circ = [\text{A}^+][\text{B}^-]/(c^\circ)^2$ という結果は固体 $\text{AB}(\text{s})$ を無視しているように見えるが、標準反応Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ の中に $\text{AB}(\text{s})$ の標準化学ポテンシャル $\mu_{\text{AB}(\text{s})}^*$ が含まれているから、 $\text{AB}(\text{s})$ を無視しているわけではない]。

以上のことから(正しくない)式(451)の意味を見直すと、式(451)は溶媒である H_2O を溶質と同じように $x_A \rightarrow 0$ で理想的な挙動をすると考え、その標準状態を濃度 1 mol dm^{-3} で指定していることになる¹。標準状態をどうとるかは自由であるが、溶媒が $x_A \rightarrow 0$ で理想的な挙動を示すと考えたり、溶媒である H_2O の標準状態を濃度 1 mol dm^{-3} で規定するのは不自然である。以上の例からわかるように、 $\Delta_r G^\circ$ あるいは平衡定数を計算するには、まず、どの物質の「標準状態」をどう指定したかということに注意すべきであり、それぞれの物質の標準状態での $\Delta_f G^\circ$ を用いて $\Delta_r G^\circ$ を計算する必要がある²。この注意を怠ると、誤った結果(値)を

¹ IUPAC(文献2)は溶媒の標準状態を標準圧力 p° にある純物質として定義しており、濃度 1 mol dm^{-3} で定義することは認めていない。

² Mooreは「正確な標準状態をはっきり理解しないで、溶液中の反応の ΔG° の値を用いるのは愚かなことである」(文献5, p.317)とまで言い切っている。

得ても誤りに気付かない、あるいは数値を正しく評価できないということが起こりうる。水のイオン積に関して式(451)を示し、「 $[\text{H}_2\text{O}]$ は定数とみなせるから $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_c[\text{H}_2\text{O}]$ と変形し、これを k_w と書いてイオン積と呼ぶ」と述べている解説を数多く見かけるが¹、この展開は論理的に正しくない。平衡定数と聞いて、杓子定規に $K = [\text{生成系}]/[\text{始原系}]$ という比をとることがいかに危険なことであるかが理解できよう²。

式(521)の平衡定数は酸解離定数あるいは酸性度定数と呼ばれ K_a という記号で書かれることが多い。水のイオン積の場合と同様に、式(520)の平衡定数を、一旦、

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (523)$$

と書き、 $K_a = K_c[\text{H}_2\text{O}]$ により酸解離定数を定義する解説を見かけることが多いが、これも誤りである³。大学入試問題で、反応式(450)の平衡定数として式(451)を示し、 $[\text{H}_2\text{O}]$ が一定とみなせる理由を問う問題が頻繁に出題され、その解答例に「 H_2O の濃度が H^+ と OH^- の濃度に比べて十分大きいから」あるいは「電離による H_2O の濃度変化は小さく無視できるから」と記されていることが多い。しかし、そもそも平衡定数に溶媒の濃度は現れないのであるから、溶媒の濃度の一定性をもちだすのは不可解であり、溶媒の濃度を含まない定数を作るための詭弁でしかない⁴。

また、酸解離定数の数値を集めたデータ集に、 $pK_a(\text{H}_2\text{O}) = 15.74$ 、 $pK_a(\text{H}_3\text{O}^+) = -1.74$ という数字が掲載されていることがある。 $pK_a = -\log K_a$ であるから、これらの数値はそれぞれ、 $K_a(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-15.74} = 1.82 \times 10^{-16}$ および $K_a(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{1.74} = 55$ に相当する。 H_2O の酸解離反応は



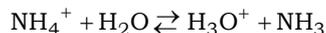
であるが、この反応式は式(512)とまったく同じものであるから、酸解離平衡定数(平衡定数)は $K_a(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-14.0}$ 、つまり、 $pK_a(\text{H}_2\text{O}) = 14.0$ でなければならない。それにもかかわらず、 $pK_a(\text{H}_2\text{O}) = 15.74$ という数字が記されているのは、式(524)の酸解離平衡定数を

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{10^{-14.0}}{(55) \cdot 1} = 1.82 \times 10^{-16} \quad (525)$$

¹ 日本の高等学校化学の教科書の大部分が、この(正しくない)導出を記しているが、新興出版社啓林館の教科書(文献22)は、酸、塩基の電離定数および水のイオン積が平衡定数に等しいと述べている。

² 「質量作用の法則」と呼ばれる式をただ暗記して平衡定数を書こうとすると、杓子定規な式 $[\text{生成系}]/[\text{始原系}]$ を書いてしまうことになる。

³ 2018(平成30)年度大学入試センター試験「化学」第2問 問5の問題設定文中に、水溶液中でのアンモニウムイオン NH_4^+ の電離



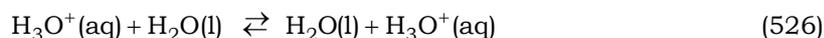
に対する平衡定数が

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]}$$

であり、 $K[\text{H}_2\text{O}]$ を K_a と記す旨の記述があるが、この平衡定数の表記は熱力学的には正しくない。

⁴ 多くのテキストが、溶解度積 K_s 、酸解離定数 K_a 、塩基の加水分解定数 K_b 、水のイオン積 K_w が、それぞれ平衡定数 K と $K_s = K[\text{固体}]$ 、 $K_a = K[\text{H}_2\text{O}]$ 、 $K_b = K[\text{H}_2\text{O}]$ 、 $K_w = K[\text{H}_2\text{O}]$ という関係にあるから、 K_s 、 K_a 、 K_b 、 K_w がすべて平衡定数 K とは異なるものであるように記述しているが、Green Book(文献2)は「電解質の溶解に関する平衡定数(過剰な固相と溶媒和したイオンの間の平衡を記述する定数)は、しばしば溶解度積と呼ばれ、 K_{sol} または K_s (あるいは適切な場合には K_{sol}° または K_s°)も記号として用いられる。同様に、酸の解離に関する平衡定数は、 K_a 、塩基の加水分解には K_b 、水の解離には K_w がしばしば用いられる」と記している(アンダーラインは筆者が加筆した)。

と考えるからである。これは、反応式左辺の2つの H_2O のうち一方の H_2O は溶質(酸)であり、もう一方の H_2O は溶媒であるという考え方にもとづいているが、溶液中のまったく同じ化学種(H_2O)の一方を溶質(モル濃度で記述¹⁾、他方を溶媒[活量(モル分率)で記述]として扱うことは、溶液平衡の熱力学の記述に矛盾した取扱いである²。また、 H_3O^+ についても、酸解離反応は



であるから、正しい酸解離平衡定数は

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ} = 1 \quad (527)$$

であり、 $pK_a(\text{H}_3\text{O}^+) = 0.0$ となる。誤った値である $pK_a(\text{H}_3\text{O}^+) = -1.74$ は、式(526)に対して

$$K_a = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{1} = 55 \quad (528)$$

とした結果($-\log 55 = -1.74$)である。これは、式(526)の左辺の H_2O を溶媒、右辺の H_2O を溶質(塩基)として扱った結果であるが、逆反応については、右辺の H_2O を溶媒、左辺の H_2O を溶質(塩基)と考えることになり、同じ化学種(H_2O)に対して、反応式の右辺と左辺で異なる標準状態が適用されるという、熱力学的に容認できない取扱いになっている。

希薄溶液の溶質濃度をモル分率、モル濃度、質量モル濃度で表す場合の標準平衡定数間の関係を示しておこう。標準平衡定数(標準状態： x°)は

$$K_x^\circ = \prod_j (x_j^e)^{\nu_j} \quad (529)$$

標準平衡定数(標準状態： c°)³⁾は

$$K_c^\circ = \prod_j \left(\frac{c_j^e}{c^\circ} \right)^{\nu_j} \quad (530)$$

標準平衡定数(標準状態： m°)⁴⁾は

¹ 反応式中のまったく同じ化学種について異なる標準状態を適用することは、熱力学的に容認しがたい取扱いである。また、 H_2O (溶媒)の化学ポテンシャルをモル濃度で表すことは、 H_2O の標準状態をあまりにも非現実的な濃度 1 mol dm^{-3} とすることを意味しており、IUPACも認めていない。

² 文献17は、この熱力学的に受け入れがたい取扱いが生じた原因や誤った数値が広まってしまった歴史的経緯を詳細に記し、特に有機化学分野に広まっていることを指摘している(organic chemists have been the main supportersと表現している)。また、非熱力学的な取扱いにもとづく値[$pK_a(\text{H}_2\text{O}) = 15.74$ と $pK_a(\text{H}_3\text{O}^+) = -1.74$]が化学の教科書と文献から追放されることを熱望する、と強い口調で述べている。

³ Green book 第3版(文献2)は分母の c° を含まない形の $K_c = \Pi(m_i^e)^{\nu_i}$ を「濃度に基づいた平衡定数」(concentration basis equilibrium constant)と呼んでいる。濃度に基づいた平衡定数は次元(単位)をもちうる。 K_c は濃度平衡定数と呼ばれることが多い。希薄溶液では $K_c \approx K_c^\circ (c^\circ)^{\Delta \nu}$ が成り立つ。

⁴ Green book 第3版(文献2)は分母の m° を含まない形の $K_m = \Pi(m_i^e)^{\nu_i}$ を「質量モル濃度に基づいた平衡定数」(molarity basis equilibrium constant)と呼んでいる。質量モル濃度に基づいた平衡定数は次元(単位)をもちうる。 K_m は質量モル濃度平衡定数と呼ばれることが多い。希薄溶液では $K_m \approx K_m^\circ (m^\circ)^{\Delta \nu}$ が成り立つ。

$$K_m^\circ = \prod_j \left(\frac{m_j^e}{m^\circ} \right)^{\nu_j} \quad (531)$$

である。これらの平衡定数に関する最大の注意点は、固体および溶媒に関する因子が含まれないことである(j はすべて溶質を示す)。式(475)の関係を式(529)に適用して、

$$K_x^\circ = \prod_j \left(\frac{c_j^e}{c_A} \right)^{\nu_j} = \left(\frac{c^\circ}{c_A} \right)^{\Delta\nu} \prod_j \left(\frac{c_j^e}{c^\circ} \right)^{\nu_j} = \left(\frac{c^\circ}{c_A} \right)^{\Delta\nu} K_c^\circ \quad (532)$$

また、式(486)の関係を式(529)に適用して、平衡定数間の関係

$$K_x^\circ = \prod_j (M_A m_j^e)^{\nu_j} = (M_A m^\circ)^{\Delta\nu} \prod_j \left(\frac{m_j^e}{m^\circ} \right)^{\nu_j} = (M_A m^\circ)^{\Delta\nu} K_m^\circ \quad (533)$$

が得られる。ここで、 $\Delta\nu$ は反応式の単なる量論数の和ではなく、反応式の中の(固体および溶媒以外の)溶質成分に関する生成系と始原系の量論数の和である点に注意する。これまで何度も述べてきたように、このような平衡定数間の関係式は便利がいいものではあるが、それぞれの平衡定数が、溶媒、溶質に対してどういう標準状態を規定している平衡定数かをきちんと把握しておかなければ正しい換算ができないので注意する必要がある。

式(423)で示した凝縮相の化学ポテンシャルに関する式

$$\mu_i^*(T, p) - \mu_i^*(T, p^\circ) = \bar{V}_i^*(T, p^\circ) \cdot (p - p^\circ) \quad (534)$$

と、本節で示した溶液中の成分 A の化学ポテンシャル[式(456)]に $\mu_A(T, p) \approx \mu_A^*(T, p)$, $\mu_A^*(T, p) \approx \mu_A^*(T, p^\circ)$ という近似を適用して得られる

$$\mu_A^*(T, p) - \mu_A^*(T, p^\circ) = RT \ln a_A \quad (535)$$

を等しくおいて得られる

$$\ln a_A = \frac{\bar{V}_A}{RT} (p - p^\circ) \quad (536)$$

を使って、 $p^\circ = 1 \text{ bar}$ で $a_A = 1$ である活量が $p = 100 \text{ bar}$ でおおよそいくらになるか計算してみると、温度 $T = 298 \text{ K}$ で水の場合、

$$\ln a_A = \frac{18.053 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})} [(10^7 - 10^5) \text{ Pa}] = 0.0721 \quad (537)$$

となり、100 bar での水の活量が $a_A = 1.075$ と得られる。100 bar という高压条件下でも標準状態(1 bar)での活量($a_A = 1$)から8%程度変化するだけである。表1の(理想)気体の化学ポテンシャルに対応させて、凝縮相の化学ポテンシャルおよび平衡定数間の関係を表6にまとめておく。

表6. 溶液の化学ポテンシャルと平衡定数

| 非理想系 | 理想系 | | | |
|--------------------------------|-------------------------------------|--|---------------------|-------------|
| | 標準状態 | 化学ポテンシャル [標準化学ポテンシャル] | | |
| $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i$ | 分率 1 | $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$ [$\mu_i^\circ = \mu_i^* + RT \ln(k_i/p_i^*)$] | 平衡定数 K_x° | |
| | 溶質 モル濃度 1 mol dm ⁻³ | $\mu_i = \mu_i^c + RT \ln(c_i/c^\circ)$ [$\mu_i^c = \mu_i^\circ + RT \ln(c^\circ/c_A)$] | | K_c° |
| | 溶質 質量モル濃度 1 mol kg ⁻¹ | $\mu_i = \mu_i^m + RT \ln(m_i/m^\circ)$ [$\mu_i^m = \mu_i^\circ + RT \ln(M_A m^\circ)$] | | K_m° |
| 溶媒 | 分率 1 | $\mu_i \approx \mu_i^*$ | | |
| | | $K_x^\circ = \left(\frac{c^\circ}{c_A}\right)^{\Delta\nu} K_c^\circ = (M_A m^\circ)^{\Delta\nu} K_m^\circ$ | | |

(注) a_i : 活量, x_i : モル分率, k_i : Henryの定数, p_i^* : 溶質*i*の蒸気圧, M_A : 溶媒分子のモル質量.

§16 溶液での平衡定数の圧力および温度依存性

溶液反応の平衡定数[式(529) ~ (531)]の圧力および温度依存性について考えよう。具体的な目標は、気体反応の平衡定数の圧力および温度依存性をまとめた表3の溶液反応版を作成することである。理想系での物質 i の化学ポテンシャル μ_i は、気体の場合は式(179)の形で、溶液の場合は式(453)あるいは式(463)の形で書ける。各式中の標準化学ポテンシャルの圧力および温度に対する依存性は異なるが¹、化学ポテンシャルを圧力で微分すると部分モル体積になり $[(\partial\mu_i/\partial p)_T = \bar{V}_i]$ 、温度で微分すると部分モルエントロピーになる $[(\partial\mu_i/\partial T)_p = -\bar{S}_i]$ のは相によらず同じであるから、溶液での平衡定数 K_x° [式(529)]の圧力および温度依存性はすでに気体について得た式(337)および式(347)と同じになる。平衡定数 K_m° は式(533)により平衡定数 K_x° と結ばれているが、係数 $(M_A m^\circ)^{\Delta\nu}$ は圧力にも温度にも依存しないので、平衡定数 K_m° の圧力および温度依存性は平衡定数 K_x° が示す依存性と同じ式[(337)および(347)]になる。

平衡定数 K_c° は式(532)により平衡定数 K_x° と結ばれている。係数に含まれている $1/c_A$ は溶媒の濃度の逆数、言い換えれば溶媒自身の部分モル体積 \bar{V}_A (=純物質の溶媒としてのモル体積)に対応しており、純溶媒のモル体積は圧力にも温度にも依存するから、 $\Delta\nu \neq 0$ であれば、平衡定数 K_c° の圧力および温度に対する依存性は K_x° や K_m° の依存性とは異なることになる。式(532)の両辺の対数を取り、 $1/c_A = \bar{V}_A$ を適用すると、

$$\ln K_x^\circ = \Delta\nu \ln \frac{c^\circ}{c_A} + \ln K_c^\circ = \Delta\nu \ln(\bar{V}_A c^\circ) + \ln K_c^\circ \quad (538)$$

が得られ、両辺を定温条件下において圧力で微分した形を作ると、

$$\left(\frac{\partial \ln K_x^\circ}{\partial p} \right)_T = \Delta\nu \left[\frac{\partial \ln(\bar{V}_A c^\circ)}{\partial p} \right]_T + \left(\frac{\partial \ln K_c^\circ}{\partial p} \right)_T \quad (539)$$

となる。右辺第1項は

$$\Delta\nu \left[\frac{\partial \ln(\bar{V}_A c^\circ)}{\partial p} \right]_T = \Delta\nu \frac{1}{\bar{V}_A} \left(\frac{\partial \bar{V}_A}{\partial p} \right)_T \quad (540)$$

と書き換えることができ、 $(1/\bar{V}_A)(\partial\bar{V}_A/\partial p)_T$ は純溶媒の圧縮率²に対応するからこれを β_A と書くと、式(539)から

$$\left(\frac{\partial \ln K_c^\circ}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln K_x^\circ}{\partial p} \right)_T - \Delta\nu \cdot \beta_A \quad (541)$$

が得られる。右辺第1項は式(337)で得ているから、 K_c° の圧力依存性を表す式として

¹ 標準化学ポテンシャルを圧力 p あるいは温度 T で微分した結果を p および T の関数としてあらわに表現したときの形が異なるという意味である。

² 等温圧縮率とも呼ばれる。

$$\left(\frac{\partial \ln K_c^\circ}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} - \Delta v \cdot \beta_A \quad (542)$$

を得る。

溶液反応の平衡定数 K_c° の温度依存性については、式(538)の両辺を定圧条件下において温度で微分した形を作ると、

$$\left(\frac{\partial \ln K_x^\circ}{\partial T}\right)_p = \Delta v \left[\frac{\partial \ln(\bar{V}_A c^\circ)}{\partial T}\right]_p + \left(\frac{\partial \ln K_c^\circ}{\partial T}\right)_p \quad (543)$$

が得られる。右辺第1項は

$$\Delta v \left[\frac{\partial \ln(\bar{V}_A c^\circ)}{\partial T}\right]_p = \Delta v \frac{1}{\bar{V}_A} \left(\frac{\partial \bar{V}_A}{\partial T}\right)_p \quad (544)$$

と書き換えることができ、 $(1/\bar{V}_A)(\partial \bar{V}_A/\partial T)_p$ は純溶媒の熱膨張率¹に対応するからこれを α_A と書くと、式(543)から

$$\left(\frac{\partial \ln K_c^\circ}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln K_x^\circ}{\partial T}\right)_p - \Delta v \cdot \alpha_A \quad (545)$$

が得られる。右辺第1項は式(347)で得ているから、 K_c° の温度依存性を表す式として

$$\left(\frac{\partial \ln K_c^\circ}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{RT^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} - \Delta v \cdot \alpha_A \quad (546)$$

を得る²。たとえば、メタノールの熱膨張率は0 ~ 30 °C の範囲で $1.190 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (文献9, II-19)である³。 $(\partial H/\partial \xi)_{T,p} \equiv \Delta_r H^\circ = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ の化学反応について $T = 300 \text{ K}$ の場合、式(546)の右辺第1項は 0.13 K^{-1} 、第2項は $0.00119 \cdot \Delta v \text{ K}^{-1}$ という大きさであるから、多くの場合、右辺第2項の影響は無視することができる⁴。以上の、溶液での平衡定数の圧力および温度依存性の結果をまとめたものが表7である。

表3と表7を比較すると、平衡定数 K_c° の温度依存性が気体と溶液とで異なっていることがわかる。気体の場合は標準反応内部エネルギー($\Delta_r U^\circ$)⁵と関係しているが、溶液の場合は標準

¹ 膨張係数とも呼ばれる。

² これまでも繰り返し示したように、 $(\partial H/\partial \xi)_{T,p} \equiv \Delta_r H = \Delta_r H^\circ$ である。

³ その他多くの有機溶媒の熱膨張率も $\sim 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ のオーダーである。

⁴ 高温条件あるいは $\Delta_r H^\circ$ が小さい化学反応では右辺第2項の影響が無視できなくなる場合があるので注意する。

⁵ $(\partial U/\partial \xi)_{T,V} \equiv \Delta_r U = \Delta_r U^\circ$ である。

表7. 溶液での平衡定数の圧力依存性と温度依存性

| 平衡定数 | 圧力依存性 | 温度依存性 |
|-------------------|---|---|
| $K_x^\circ(T, p)$ | $\left[\frac{\partial \ln K_x^\circ(T, p)}{\partial p} \right]_T = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T, p}$ | $\left[\frac{\partial \ln K_x^\circ(T, p)}{\partial T} \right]_p = \frac{1}{RT^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p}$ |
| $K_c^\circ(T, p)$ | $\left[\frac{\partial \ln K_c^\circ(T, p)}{\partial p} \right]_T = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T, p} - \Delta v \cdot \beta_A$ | $\left[\frac{\partial \ln K_c^\circ(T, p)}{\partial T} \right]_p = \frac{1}{RT^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p} - \Delta v \cdot \alpha_A$ |
| $K_m^\circ(T, p)$ | $\left[\frac{\partial \ln K_m^\circ(T, p)}{\partial p} \right]_T = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T, p}$ | $\left[\frac{\partial \ln K_m^\circ(T, p)}{\partial T} \right]_p = \frac{1}{RT^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p}$ |

(注) α_A は純溶媒の熱膨張率, β_A は純溶媒の圧縮率である。 Δv は溶質(=固体および溶媒以外)に関する量論数の和。

反応エンタルピー($\Delta_r H^\circ$)に結びついている。これは, van't Hoff プロットの勾配から直接得られる物理量(反応に関係するエネルギー)が異なることを意味しており, 実際の測定や解析において注意すべき点である¹。

なお, 実在溶液(非理想溶液)について, 式(456), (466), (483), (491)は, すべて

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln \left(\gamma_i \frac{z_i}{z^\circ} \right) \quad (547)$$

の形をしており(z はモル分率, 物質モル濃度, 質量モル濃度であり, z° は標準状態を規定する z である), これを, 相を問わず成立する式(291)に代入すると,

$$\bar{H}_i(T, p) = \bar{H}_i^\circ(T) - RT^2 \frac{\partial \ln \gamma_i(T, p)}{\partial T} \quad (548)$$

が得られ, 理想溶液での $\bar{H}_i(T, p) = \bar{H}_i^\circ(T, p)$ が成り立たなくなる²。したがって, 理想溶液では混合エンタルピーが0にならない。

¹ 気体の場合は, 平衡定数 K_x° と K_p° の van't Hoff プロットからは $\Delta_r H^\circ$ が得られ, K_c° からは $\Delta_r U^\circ$ が得られるという相違があるが, 溶液の場合は(溶媒の熱膨張率や圧縮率が無視できる限り) K_x° , K_c° , K_m° のいずれからでも $\Delta_r H^\circ$ が得られる。溶液で正確な $\Delta_r H^\circ$ を決定するためには, 温度や圧力による溶媒の体積変化の影響を受けない K_m° の方が K_c° よりも適していることがわかる。

² 理想気体と実在気体の相違と同様の結果である。

付録1. $\Delta_r G^\circ$ と ξ_e の関係

図5 ~ 7により, 系全体の Gibbs エネルギー $G(\xi)$ が極小値をとるとき系が平衡状態になり, その極小値を与える反応進行度として ξ_e が決まることを直観的に理解することができる。一方, 式的には, 平衡状態の反応進行度 ξ_e は

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ(\xi_e) \quad (549)$$

により標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ とつながっており [$K^\circ(\xi_e)$ は平衡定数], $\Delta_r G^\circ$ から直ちに ξ_e を計算することができる。しかし, 図5 ~ 7において $\Delta_r G^\circ$ という勾配と平衡状態の反応進行度 ξ_e の間に直接関係があるように見えない¹。もちろん, $\Delta_r G^\circ$ は各図において $G(\xi = 0)$ と $G(\xi = 1)$ の相対的な大小関係を与える因子の1つであるから無関係でないことは理解できるが, 式(549)によって ξ_e が直接 $\Delta_r G^\circ$ から計算できるという事実を, 図5 ~ 7における $G(\xi)$ の極小点 ξ_e と $\Delta_r G^\circ$ の関係に直接結びつけて理解するのは難しい(のではないだろうか)。以下では, $\Delta_r G^\circ$ と ξ_e の関係を直観的に理解するための解説を行う。

最初に化学反応 $A \rightleftharpoons B$ [式(96)] について考えよう。この反応の系全体の Gibbs エネルギー $G(\xi)$ は次式で与えられる[式(101)-2]。

$$G(\xi) = \underline{(1-\xi)\mu_A^\circ + \xi\mu_B^\circ} + (1-\xi)RT \ln \left[(1-\xi) \frac{p}{p^\circ} \right] + \xi RT \ln \left(\xi \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (550)$$

上式の右辺第1項と第2項の和(1重アンダーライン部)は系全体の標準 Gibbs エネルギー $G^\circ(\xi)$ であるから, 式(550)は次の形に書ける。

$$G(\xi) = \underline{G^\circ(\xi)} + (1-\xi)RT \ln \left[(1-\xi) \frac{p}{p^\circ} \right] + \xi RT \ln \left(\xi \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (551)$$

式(551)を ξ で微分すると次式が得られる[式(109)-4]。

$$\Delta_r G = \underline{\Delta_r G^\circ} + RT \ln \left(\frac{\xi}{1-\xi} \right) \quad (552)$$

同種のアンダーラインで示した箇所同士が微分前後で対応する部分である。平衡状態では $\Delta_r G = 0$ であるから, 式(552)は

$$0 = \underline{\Delta_r G^\circ} + RT \ln \left(\frac{\xi_e}{1-\xi_e} \right) \quad (553)$$

となる。式(553)を ξ_e に関する方程式として解けば ξ_e が得られるが, ここでは少し視点を変えて, 式(553)の図形的な意味を考えてみよう。式(552)は式(551)の微分, つまり勾配であるから, 当然, 式(553)も勾配である²[式(552)は任意の反応進行度 ξ での $G(\xi)$ の傾きであり, 式(553)は $\xi = \xi_e$ での傾きである]。式(553)の左辺が0であるから, その右辺で勾配同士の打ち消し合い(相殺)が起こっていることになる。言い換えると, $\Delta_r G^\circ$ の勾配を右辺第2項が打ち消してお

¹ 「見えない」のはあくまで筆者(山崎)の感覚です。

² 本書中でも $\Delta_r G^\circ$ が勾配であることを繰り返し指摘した。

り、さらに言い換えると、右辺第2項が $\Delta_r G^\circ$ の逆符号の値になることで平衡状態が実現していることになる。式(553)の右辺第2項の元の(微分される前の)形は式(550)の右辺第3項と第4項の和(2重アンダーライン部)であり、系全体の Gibbs エネルギー $G(\xi)$ から系全体の標準 Gibbs エネルギー $G^\circ(\xi)$ を除いた $G(\xi) - G^\circ(\xi)$ にあたる。そこで、図5の $G(\xi)$ ¹ に代えて $G(\xi) - G^\circ(\xi)$ を描き(図13中の太実線)、その接線の勾配(微係数)が $\Delta_r G^\circ$ の逆符号である -2 kJ mol^{-1} に等しくなる反応進行度を探すと $\xi = 0.31 \text{ mol}$ となり、図5で $G(\xi)$ が極小となっている反応進行度 $\xi_e = 0.31 \text{ mol}$ に等しいことがわかる。

化学反応 $A \rightleftharpoons 2B$ [式(116)] の場合についても同様に扱くと、 $G(\xi)$ は次式

$$G(\xi) = (1 - \xi)\mu_A^\circ + 2\xi\mu_B^\circ + (1 - \xi)RT \ln\left(\frac{1 - \xi}{1 + \xi} \frac{p}{p^\circ}\right) + 2\xi RT \ln\left(\frac{2\xi}{1 + \xi} \frac{p}{p^\circ}\right) \quad (554)-1$$

$$= G^\circ(\xi) + \underline{\underline{(1 - \xi)RT \ln\left(\frac{1 - \xi}{1 + \xi} \frac{p}{p^\circ}\right) + 2\xi RT \ln\left(\frac{2\xi}{1 + \xi} \frac{p}{p^\circ}\right)}} \quad (554)-2$$

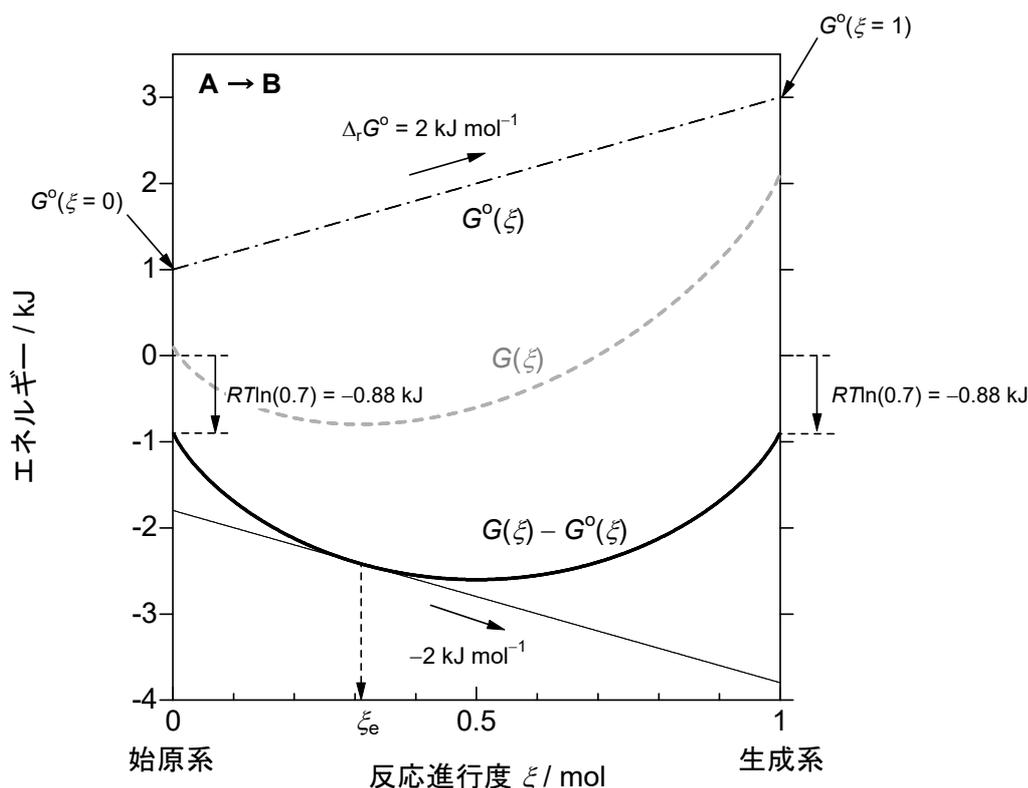


図13. 気相化学反応 $A \rightarrow B$ の $G(\xi)$ および $G(\xi) - G^\circ(\xi)$ 対 反応進行度 ξ . 温度 $T = 298 \text{ K}$, 全圧 $p = 0.7 \text{ bar}$, $\mu_A^\circ = 1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\mu_B^\circ = 3 \text{ kJ mol}^{-1}$, 反応開始時物質質量: $n_A = 1 \text{ mol}$, $n_B = 0 \text{ mol}$.

¹ 図5の $G(\xi)$ は図13中に灰色波線で描かれている。

で与えられるから[式(119)], 図6の $G(\xi)^1$ を式(554)-2の2重アンダーライン部[$= G(\xi) - G^\circ(\xi)$]で置き換えて(図14中の太実線), その接線の勾配が -2 kJ mol^{-1} となる反応進行度を探すと, 図6で $G(\xi)$ が極小になっている $\xi_e = 0.37 \text{ mol}$ に一致する。さらに, 化学反応 $2A \rightleftharpoons B + C$ [式(131)]の場合について, 図7の $G(\xi)^2$ を式(135)

$$G(\xi) = (2 - 2\xi)\mu_A^\circ + \xi\mu_B^\circ + \xi\mu_C^\circ + (2 - 2\xi)RT \ln\left[(1 - \xi)\frac{p}{p^\circ}\right] + 2\xi RT \ln\left(\frac{\xi}{2} \frac{p}{p^\circ}\right) \quad (555)-1$$

$$= G^\circ(\xi) + \underline{\underline{(2 - 2\xi)RT \ln\left[(1 - \xi)\frac{p}{p^\circ}\right] + 2\xi RT \ln\left(\frac{\xi}{2} \frac{p}{p^\circ}\right)}} \quad (555)-2$$

の2重アンダーライン部[$= G(\xi) - G^\circ(\xi)$]で置き換えて(図15中の太実線), その接線の勾配が -2 kJ mol^{-1} となる反応進行度を探すと, やはり, 図7で $G(\xi)$ が極小になっている $\xi_e = 0.57 \text{ mol}$

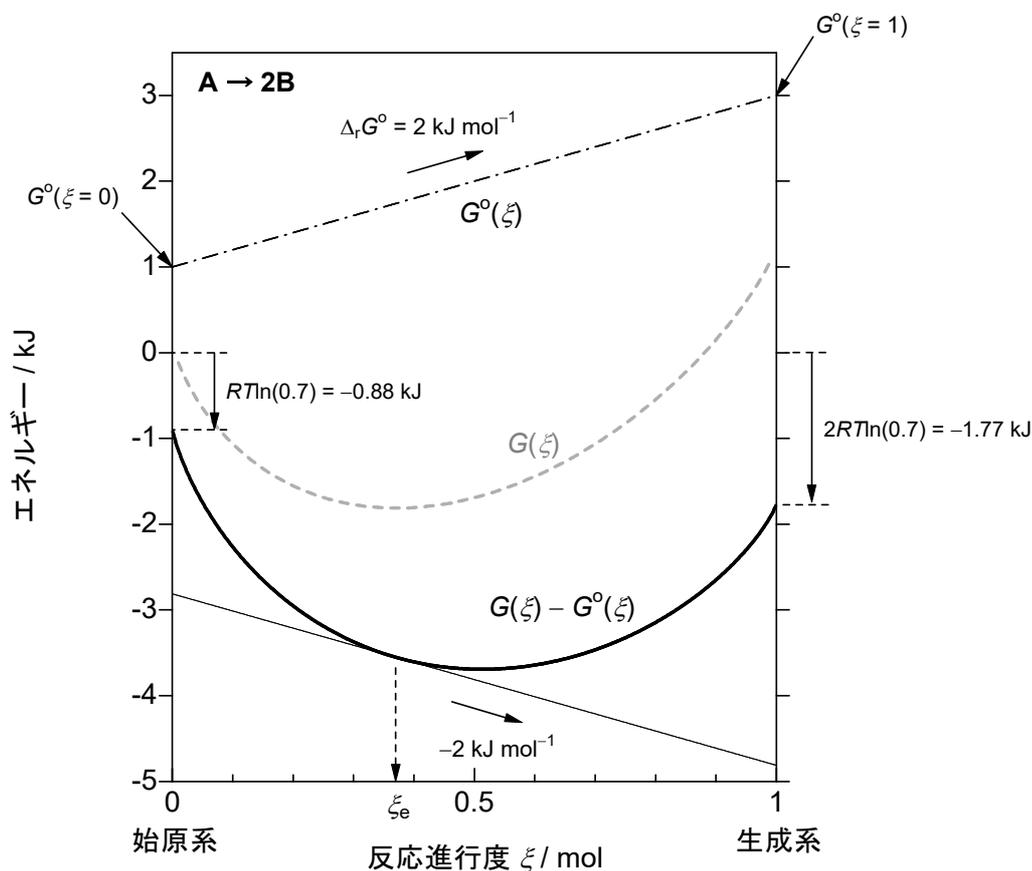


図14. 気相化学反応 $A \rightarrow 2B$ の $G(\xi)$ および $G(\xi) - G^\circ(\xi)$ 対 反応進行度 ξ . 温度 $T = 298 \text{ K}$, 全圧 $p = 0.7 \text{ bar}$, $\mu_A^\circ = 1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\mu_B^\circ = 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, 反応開始時物質質量: $n_A = 1 \text{ mol}$, $n_B = 0 \text{ mol}$.

¹ 図6の $G(\xi)$ は図14中に灰色破線で描かれている。

² 図7の $G(\xi)$ は図15中に灰色破線で描かれている。

に一致する¹。

本付録前半で $\Delta_r G^\circ$ と ξ_e の直接の関係が見えにくいと述べたが、その要因は、たとえば、式(553)において $\Delta_r G^\circ$ という“値”が $RT \ln[\xi_e/(1-\xi_e)]$ という値によって打ち消される(あるいは、 $-\Delta_r G^\circ$ が $RT \ln[\xi_e/(1-\xi_e)]$ と等しくなる)と考えてしまうからであり、 $\Delta_r G^\circ$ という“勾配”と $RT \ln[\xi_e/(1-\xi_e)]$ という“勾配”の相殺の様子として図5 ~ 7を見ることのできない²からであ

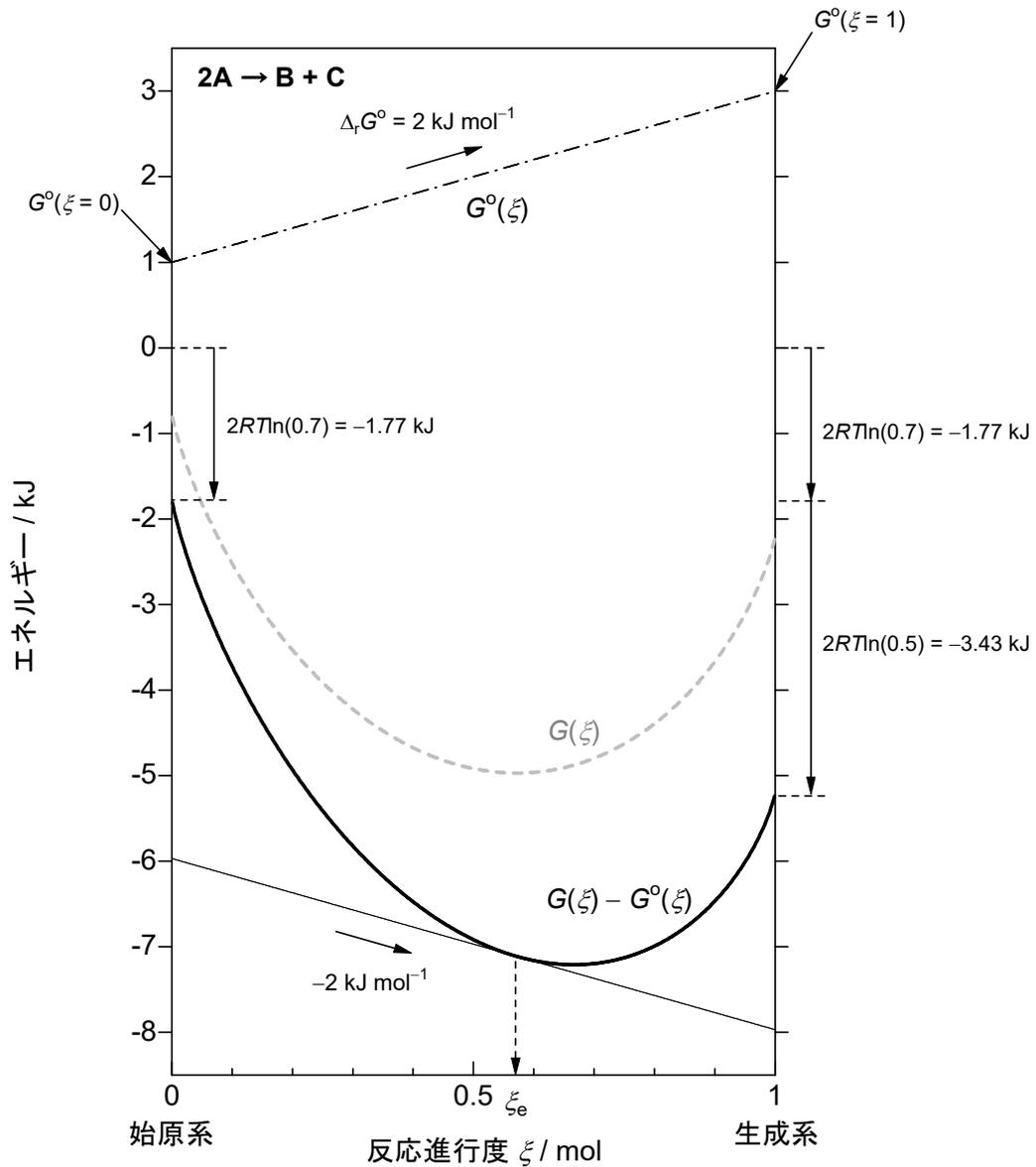


図15. 気相化学反応 $2A \rightarrow B + C$ の $G(\xi)$ および $G(\xi) - G^\circ(\xi)$ 対 反応進行度 ξ . 温度 $T = 298$ K, 全圧 $p = 0.7$ bar, $\mu_A^\circ = 0.5$ kJ mol⁻¹, $\mu_B^\circ + \mu_C^\circ = 3$ kJ mol⁻¹, 反応開始時物質量: $n_A = 2$ mol, $n_B = n_C = 0$ mol.

¹ 図5 ~ 7と比較しやすいように、図13 ~ 15は図5 ~ 7と同じ目盛り幅で描いてある。

² 図13 ~ 15であれば、勾配の相殺を理解しやすいのではないだろうか。

る。以上のことから、本書中で頻繁に指摘した「 $\Delta_r G^\circ$ は差ではなく勾配である」という文言の物理的な意味がより明確になった。本付録の内容を反応商を用いて表現してみよう。式(81)

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \quad (556)$$

を書き換えると、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} - \left(\frac{\partial G^\circ}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \left[\frac{\partial(G - G^\circ)}{\partial \xi}\right]_{T,p} = RT \ln Q \quad (557)$$

となり、平衡状態では $\Delta_r G = (\partial G / \partial \xi)_{T,p} = 0$ より、左辺第1項が0になる。したがって、平衡時には次式

$$-\Delta_r G^\circ = \left[\frac{\partial(G - G^\circ)}{\partial \xi}\right]_{T,p} = RT \ln K^\circ \quad (558)$$

が成り立つ。左の等式は本付録で示した内容「 $\Delta_r G^\circ$ と反応進行度 ξ での $G(\xi) - G^\circ(\xi)$ の勾配が逆負号で同じ大きさになるときが平衡状態」に対応している。また、右の等式からは「 $\Delta_r G^\circ$ と $RT \ln Q$ が逆負号で同じ大きさになるときが平衡状態($Q = K^\circ$)」といえる(付録7参照)。

Prigogineは文献10の原著p.104で「All chemical reactions drive the system to a state of equilibrium in which the affinities of the reactions vanish.」と述べている。本付録で示したように、すべての化学反応は、標準状態で決まる勾配 $\Delta_r G^\circ$ が $G(\xi) - G^\circ(\xi)$ の勾配で徐々に打ち消され、反応推進力である $\Delta_r G$ が0になる(vanish)平衡状態まで進むと解釈することができる。

付録2. 非対称規準系と対称規準系

非対称規準系と対称規準系の相違点をまとめておく。両者の違いを示す表現はいくつかあるが、シンプルで明解なものは、溶媒と溶質が理想的な挙動¹を示す領域のとり方による区別である。溶媒を A、溶質を B とするとき、それぞれの規準系は理想挙動領域を

$$\text{非対称規準系} : x_A \rightarrow 1, x_B \rightarrow 0$$

$$\text{対称規準系} : x_A \rightarrow 1, x_B \rightarrow 1$$

にとる。言い換えると、非対称規準系は溶媒を「Raoult 基準」溶質を「Henry 基準」で扱う立場であり、対称規準系は溶媒も溶質も「Raoult 基準」で扱う立場である²。それぞれの規準系での種々の物理量の比較を表8にまとめる。規準系のとり方によって溶質の標準化学ポテ

表8. 非対称規準系と対称規準系の比較

| 物理量 | 非対称規準系 | 対称規準系 |
|--------------------|---|--|
| 理想 x_A, γ_A | $x_A \rightarrow 1, \gamma_A \rightarrow 1$ | $x_A \rightarrow 1, \gamma_A \rightarrow 1$ |
| 理想 x_B, γ_B | $x_B \rightarrow 0, \gamma_B \rightarrow 1$ | $x_B \rightarrow 1, \gamma'_B \rightarrow 1$ ^{※1} |
| μ_A° | μ_A^* | μ_A^* |
| μ_B° | μ_B° ^{※2} | μ_B^* |
| μ_A | $\mu_A^* + RT \ln \gamma_A x_A$ | $\mu_A^* + RT \ln \gamma_A x_A$ |
| μ_B | $\mu_B^\circ + RT \ln \gamma_B x_B$ | $\mu_B^* + RT \ln \gamma'_B x_B$ |
| a_A | $\gamma_A x_A$ | $\gamma_A x_A$ |
| a_B | $\gamma_B x_B$ | $\gamma'_B x_B$ |
| p_A | $p_A^* \gamma_A x_A = p_A^* a_A$ | $p_A^* \gamma_A x_A = p_A^* a_A$ |
| p_B | $k_B \gamma_B x_B = k_B a_B$ | $p_B^* \gamma'_B x_B = p_B^* a'_B$ |

(※1) 両規準系の溶媒の活量係数は等しいので同じ記号 γ_A を用いた。対称規準系の溶質の活量と活量係数にはprime記号(')を付けて区別した。

(※2) この μ_B° は $x_B \approx 0$ 付近の μ_B の値を $x_B = 1$ に補外した値($x_B = 1$ での μ_B の値 μ_B^* ではない)。

¹ 理想的な挙動とは、化学ポテンシャルが $\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln x_i$ の形で表されることであり、すべての成分の化学ポテンシャルがこの形に書ける系を理想系と呼ぶ。非理想的な挙動の場合は、化学ポテンシャルは補正係数としての活量係数が必要になり、 $\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i$ の形になる(活量: $a_i = \gamma_i x_i$)。系内の成分のうち1つでも非理想的な挙動を示す場合、その系は非理想系となる。

² Raoult 基準と Henry 基準については§14を参照。

ンシヤル, 活量, 活量係数が変わる。表から明らかであるが, 溶質について,

$$\text{非対称規準系} : a_B = a_B(\text{R}) = \frac{p_B}{k_B} \quad \text{および} \quad \gamma_B = \gamma_B(\text{R}) = \frac{p_B}{k_B x_B} \quad (559)$$

$$\text{対称規準系} : a'_B = a_B(\text{H}) = \frac{p_B}{p_B^*} \quad \text{および} \quad \gamma'_B = \gamma_B(\text{H}) = \frac{p_B}{p_B^* x_B} \quad (560)$$

となるから, 次式[式(474)]が成り立つ。

$$\frac{a_B}{a'_B} = \frac{\gamma_B}{\gamma'_B} = \frac{k_B}{p_B^*} \quad (561)$$

なお, 凝縮相の平衡定数[式(529) ~ (531)]について, 溶媒の組成や濃度が現れないと述べたが, 規準系のとり方が異なっても溶媒の扱いは同じ(Raoult 基準)であるから, いずれの規準系でも平衡定数に溶媒に関する因子は現れない¹。

標準状態と規準状態(規準系)を混同しないようにする必要がある。標準状態とは活量が1の状態であり, 規準状態は活量の値を決めるための規準(条件)を与える状態である。溶媒と溶質に関する規準状態と標準状態の定義を表9にまとめる。溶媒については, 純溶媒($x_A \rightarrow 1$)が規準状態であり, このとき $p_A \rightarrow p_A^*$ となるから, 式(457)より $a_A \rightarrow 1$, つまり, 標準状態となる。溶質について, 非対称規準系では, 無限希釈状態($x_B \rightarrow 0$)が規準状態であり, このとき $a_B \rightarrow x_B$, つまり, $a_B \rightarrow 0$ となる($a_B \neq 1$)ので規準状態は標準状態ではない。非対称規準系では $x_B \rightarrow 1$ のとき $p_B \rightarrow k_B$ であるから, 式(559)より $a_A \rightarrow 1$ となり標準状態となる。一方, 対称規準系では, 溶質の純粋液体($x_B \rightarrow 1$)が規準状態であり, このとき $p_B \rightarrow p_B^*$ であるから, 式(560)より $a'_B \rightarrow 1$ となり標準状態となる。非対称規準系と対称規準系のいずれを用いても問題ないが, 想定している温度, 圧力で溶質の純粋液体が存在しない場合や希薄溶液

表9. 溶媒と溶質の規準状態と標準状態

| | 状態 | 非対称規準系 | 対称規準系 |
|----|------|--|---|
| 溶媒 | 規準状態 | $x_A \rightarrow 1$ | |
| | 標準状態 | $x_A \rightarrow 1 (p_A \rightarrow p_A^*)$ | |
| 溶質 | 規準状態 | $x_B \rightarrow 0$ | $x_B \rightarrow 1$ |
| | 標準状態 | $x_B \rightarrow 1 (p_B \rightarrow k_B)^{\ast 1}$ | $x_B \rightarrow 1 (p_B \rightarrow p_B^*)$ |

(※1) k_B は混合溶液の希薄領域 ($x_B \approx 0$) の蒸気中の物質Bの圧力 p_B を $x_B = 1$ に補外した値。

¹ 一方, 希薄溶液中の溶質は対称規準系では理想挙動を示さないので, 活量係数が1に近くならず, 平衡定数の中に溶質の活量係数があらわに見える形になる。

を対象とする場合には非対称規準系が便利であり，濃厚溶液の場合は対称規準系が便利である。

付録3. 誤った式変形の例

式を導出するとき、目的の形が得られればどんな経路でも構わないというわけにはいかない。同じ式について、成書によって異なる導出経路が記されているとき、それらの展開に含まれている近似や仮定を確認し、厳密さの度合いを認識しておくことは重要である。シンプルでわかりやすい導出でも、極端に厳密さを欠き、誤解を招きかねない導出は“誤った式変形”と判断する方がよい。

最初に、平衡定数の温度依存性の式(van't Hoff の式)の導出過程について考えよう¹。たとえば、以下のような導出を記している解説を見かけることがある。

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \quad (562)$$

であるから、 $\Delta_r H^\circ$ と $\Delta_r S^\circ$ の温度依存性を無視して、

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (563)$$

式(562)に対する仮定のうち、 $\Delta_r H^\circ$ の温度依存性が比較的小さいことは事実であり、熱力学においてよく適用される近似ではあるが、本来、 $\Delta_r H^\circ$ も $\Delta_r S^\circ$ も温度に依存する物理量であるから、温度依存性を完全に無視するのは強引すぎる仮定である。また、上記の導出では、標準状態が考慮されていない点も大きな問題である。以下では、気相反応について、問題点に配慮しながら、より厳密な式(563)の導出方法を考えてみよう。

$\Delta_r H^\circ$ と $\Delta_r S^\circ$ は式(50)に従って、

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \bar{H}_i^\circ \quad (564)$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i \bar{S}_i^\circ \quad (565)$$

と表されるから²、式(562)を

$$\ln K = -\frac{1}{R} \sum_i \nu_i \left(\frac{\bar{H}_i^\circ}{T} - \bar{S}_i^\circ \right) \quad (566)$$

と書くことができる。式(566)の温度依存性は

¹ 本付録は種々の導出例の紹介・比較を行うので、標準平衡定数でも「°」は付けずに表記する。

² 気体の標準状態は純物質で規定するから、 $\bar{H}_i^\circ = \bar{H}_i^* = H_{i,m}^*$ および $\bar{S}_i^\circ = \bar{S}_i^* = S_{i,m}^*$ であるが、ここでは先頭のプリムソル記号表記を用いる。 \bar{H}_i° は標準状態のとり方には依存しないが、 \bar{S}_i° は標準状態のとり方に依存する。

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = -\frac{1}{R} \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\bar{H}_i^\circ}{T} - \frac{\partial \bar{S}_i^\circ}{\partial T} \right) \quad (567)$$

で与えられるから¹, \bar{H}_i°/T と \bar{S}_i° の T による微分が必要になる。標準状態が単位圧力 p° で規定されている場合 ($K = K_p$), 気体が理想気体であれば, エンタルピーは温度のみの関数であるから,

$$\frac{d}{dT} \frac{\bar{H}_i^\circ(T)}{T} = \frac{[d\bar{H}_i^\circ(T)/dT]T - \bar{H}_i^\circ(T)}{T^2} \quad (568)-1$$

$$= \frac{C_{p,i}^\circ(T)T - \bar{H}_i^\circ(T)}{T^2} \quad (568)-2$$

$$= \frac{C_{p,i}^\circ(T)}{T} - \frac{\bar{H}_i^\circ(T)}{T^2} \quad (568)-3$$

となり, 標準(部分)モルエントロピーについては

$$\frac{d\bar{S}_i^\circ(T, p^\circ)}{dT} = \frac{C_{p,i}^\circ(T)}{T} \quad (569)$$

が得られる。式(568), (569)を式(567)の微分部分に代入すると,

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\bar{H}_i^\circ}{T} - \frac{\partial \bar{S}_i^\circ}{\partial T} = \frac{C_{p,i}^\circ(T)}{T} - \frac{\bar{H}_i^\circ(T)}{T^2} - \frac{C_{p,i}^\circ(T)}{T} = -\frac{\bar{H}_i^\circ(T)}{T^2} \quad (570)$$

となるから, 式(570)を式(567)に代入して,

$$\frac{d \ln K_p(T)}{dT} = -\frac{1}{R} \sum_i \nu_i \left[-\frac{\bar{H}_i^\circ(T)}{T^2} \right] = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (571)$$

となり, $\Delta_r H^\circ$ と $\Delta_r S^\circ$ の温度依存性を無視することなく式(563)が得られる。

次に, 標準状態が純粋状態 ($x_i = 1$) で規定される場合 ($K = K_x$) を考える。 $\bar{H}_i^\circ(T)/T$ については式(568)と同じ結果になる。標準(部分)モルエントロピーは $\bar{S}_i^\circ(T, p)$ の形になるが, これを p を固定して T で微分すると, 式(569)と同じ結果になる。したがって, 標準状態が純粋状態 ($x_i = 1$) で規定される場合も式(571)と同じ結果が得られる²。

次に, 標準状態が単位濃度 c° で規定される場合 ($K = K_c$) を考える。この場合も $\bar{H}_i^\circ(T)/T$ については式(568)と同じ結果になるが, 標準(部分)モルエントロピー $\bar{S}_i^\circ(T, p' = c^\circ RT)$ については注意が必要である。式(329)と同様に,

¹ 変数 x のみの関数を x で微分するときは常微分 d/dx であるが, 必ずしも x のみの関数とはいえない関数を x で微分する際には偏微分 $\partial/\partial x$ で記す。

² ただし, K_x は T と p の関数であるから, T による微分は $[\partial \ln K_x(T, p)/\partial T]_p$ である。

$$\frac{d\bar{S}_i^\circ(T, p' = c^\circ RT)}{dT} = \left[\frac{\partial \bar{S}_i^\circ(T, p')}{\partial T} \right]_{p'} + \left[\frac{\partial \bar{S}_i^\circ(T, p')}{\partial p'} \right]_T \left(\frac{dp'}{dT} \right) \quad (572)-1$$

$$= \frac{C_{p,i}^\circ(T)}{T} - \frac{R}{T} \quad (572)-2$$

であるから,

$$\frac{d \ln K_c(T)}{dT} = -\frac{1}{R} \sum_i \nu_i \left(\frac{C_{p,i}^\circ(T)}{T} - \frac{\bar{H}_i^\circ(T)}{T^2} - \frac{C_{p,i}^\circ(T)}{T} + \frac{R}{T} \right) \quad (573)-1$$

$$= -\frac{1}{R} \sum_i \nu_i \left(-\frac{\bar{H}_i^\circ(T) - RT}{T^2} \right) \quad (573)-2$$

$$= -\frac{1}{R} \sum_i \nu_i \left(-\frac{\bar{U}_i^\circ(T)}{T^2} \right) = \frac{\Delta_r U^\circ}{RT^2} \quad (573)-3$$

となり, 式(389)が得られる。 $\Delta_r S^\circ$ の温度依存性を無視する式(562) ~ (563)型の取扱いでは, 式(573)を導出することはできない。

van't Hoff の式という名称は式(563)を指すことが多いが, 数学的にまったく同じ意味の次式

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \quad (574)$$

も van't Hoff の式と呼ばれる。式(574)は式(562)にもとづく「 $\ln K$ 対 $1/T$ 」のプロット(van't Hoff プロット)の勾配から $\Delta_r H^\circ$ が得られる¹ことに対応しているが, その前提に注意を払う必要がある。多くのテキストが, van't Hoff プロットの説明において, 「 $\Delta_r H^\circ$ が温度に依存しないと仮定している(温度依存性を無視している)」と記している(この仮定は暗に $\Delta_r S^\circ$ も温度に依存しないことも含んでいる)。しかし, 式(570)で見たように, $\Delta_r H^\circ$ が明確に温度に依存するとしても, $\Delta_r S^\circ$ の温度依存性と相殺して, 式(563), つまり, 式(574)が得られるから, van't Hoff プロットの勾配から $\Delta_r H^\circ$ が得られるのは, $\Delta_r H^\circ$ が温度に依存しないからではない。もちろん, 多くのテキストが述べている「実際には $\Delta_r H^\circ$ が温度に依存するので, 厳密には²van't Hoff プロットは曲がる」は正しいが, たとえプロットが曲がっても, 式(574)の関係は成り立つから, 式(574)は厳密には「van't Hoff プロットの温度 T (x 軸の値は $1/T$)での勾配が温度 T での $\Delta_r H^\circ$ を与える」と表現すべきである。また, van't Hoff プロットが, 標準状態に関係なく式(563)あるいは式(574)の形になると考えてしまうと, 気相反応の平衡定数 K_c の van't Hoff プロットの勾配から $\Delta_r U^\circ$ が得られることが説明できない。

次に平衡定数の圧力(全圧)依存性について考えよう。平衡定数の圧力依存性を表す式を以下

¹ プロットの y 切片からは $\Delta_r S^\circ$ が得られる。

² この「厳密には」を「広い温度範囲でプロットすると」と言い換えてもよい。

のように導出している解説を見かけることがある。

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} = -\frac{\Delta_r U^\circ}{RT} - p \frac{\Delta_r V^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \quad (575)$$

であるから、 $\Delta_r U^\circ$, $\Delta_r V^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ の圧力依存性を無視すれば、

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta_r V^\circ}{RT} \quad (576)$$

標準物理量の圧力依存性をすべて無視するのは強引な近似であるから、最終形として正しい形が得られても、上記の導出法は適切ではない。また、上記の導出法によると、標準状態によらず、常に式(576)が成り立つと誤解してしまう可能性がある[その誤解が、式(576)が圧力変化に対するル・シャトリエの法則の根拠である、というさらなる誤解につながる]。そこで、標準物理量の圧力依存性を正しく評価しながら式変形を進めよう。表3からわかるように、平衡定数 $K_p(T)$ と $K_c(T)$ は全圧に依存しないので、平衡定数 $K_x(T, p)$ について考える。

$$p \Delta_r V^\circ = \sum_i \nu_i p \bar{V}_i^\circ = \sum_i \nu_i RT \quad (577)$$

であるから、式(575)は

$$\ln K_x(T, p) = -\frac{1}{R} \sum_i \nu_i \left[\frac{\bar{U}_i^\circ(T)}{T} + R - \bar{S}_i^\circ(T, p) \right] \quad (578)$$

と表すことができる。したがって、式(578)の圧力依存性は

$$\left[\frac{d \ln K_x(T, p)}{dp} \right]_T = -\frac{1}{R} \sum_i \nu_i \left[\frac{1}{T} \frac{\partial \bar{U}_i^\circ(T)}{\partial p} + \frac{\partial R}{\partial p} - \frac{\partial \bar{S}_i^\circ(T, p)}{\partial p} \right]_T \quad (579)$$

となる。理想気体の内部エネルギーは温度だけの関数であるから、式(579)の右辺第1項は0である。また、右辺第2項も(当然)0である。式(579)の右辺第3項は、

$$\left[\frac{\partial \bar{S}_i^\circ(T, p)}{\partial p} \right]_T = -\left[\frac{\partial \bar{V}_i^\circ(T, p)}{\partial T} \right]_p = -\frac{R}{p} = -\frac{\bar{V}_i^\circ}{T} \quad (580)$$

であるから¹、式(579)右辺の微分部分として

$$\left[\frac{1}{T} \frac{\partial \bar{U}_i^\circ(T)}{\partial p} + \frac{\partial R}{\partial p} - \frac{\partial \bar{S}_i^\circ(T, p)}{\partial p} \right]_T = 0 + 0 + \frac{\bar{V}_i^\circ}{T} \quad (581)$$

¹ 熱力学の Maxwell の式を利用した。

が得られる。したがって、

$$\left[\frac{d \ln K_x(T, p)}{dp} \right]_T = -\frac{1}{R} \sum_i \nu_i \frac{\bar{V}_i^\circ}{T} = -\frac{\Delta_r V^\circ}{RT} \quad (582)$$

となり、標準物理量の圧力依存性を無視することなく式(576)が得られる。式(575) ~ (576)の導出では、式(575)の右辺第2項から式(576)の右辺が得られたように見えるが、正しくは、式(575)の右辺第3項から式(576)の右辺が得られることがわかる。[式(578)から、式(575)の右辺第2項は見かけ上 p を含んでいるが、 $\Delta_r V^\circ$ が p に反比例するので、結局、圧力に依存しない。]

なお、 K_p および K_c が圧力に依存しないことは、 K_p および K_c について式(575)から式(578)の形に変形するとよくわかる。 K_p の場合、 $\bar{V}_i^\circ(T, p^\circ) = RT/p^\circ$ より、

$$\ln K_p = -\frac{1}{R} \sum_i \nu_i \left[\frac{\bar{U}_i^\circ(T)}{T} + \frac{p^\circ \bar{V}_i^\circ(T, p^\circ)}{T} - \bar{S}_i^\circ(T, p^\circ) \right] \quad (583)-1$$

$$= -\frac{1}{R} \sum_i \nu_i \left[\frac{\bar{U}_i^\circ(T)}{T} + R - \bar{S}_i^\circ(T, p^\circ) \right] \quad (583)-2$$

となり、右辺に全圧 p に依存する項がない。また、 K_c の場合は、 $\bar{V}_i^\circ(T, p') = RT/p'$ より、

$$\ln K_c = -\frac{1}{R} \sum_i \nu_i \left[\frac{\bar{U}_i^\circ(T)}{T} + \frac{p' \bar{V}_i^\circ(T, p')}{T} - \bar{S}_i^\circ(T, p') \right] \quad (584)-1$$

$$= -\frac{1}{R} \sum_i \nu_i \left[\frac{\bar{U}_i^\circ(T)}{T} + R - \bar{S}_i^\circ(T, c^\circ RT) \right] \quad (584)-2$$

となり、やはり、右辺に全圧 p に依存する項がないので、全圧に依存しない。

以上より、標準物理量の温度依存性や圧力依存性を無視すると、よく知られた形の式を容易に(安易に)導くことはできるが、標準状態のとり方による相違を理解できないままになる(=標準状態の意味や意義ができないままになる)危険性があることがわかる。

付録4. 化学ポテンシャル式 (chemical potential equation)¹

化学ポテンシャルはさまざまな現象を熱力学的に説明する際に必須な物理量である。たとえば、束一的現象として有名な沸点上昇や凝固点降下も化学ポテンシャルにもとづいて定式化できるが、式の導出ルートにいろいろなものがある。たとえば、物理化学のテキストとして有名な文献³は沸点上昇の大きさを以下のように導出している。

溶媒 A に不揮発性の溶質 B を加え、溶液とその蒸気(蒸気は A のみ)が平衡になったとき、蒸気と溶液中の成分 A の化学ポテンシャルが等しいので、

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \quad (585)$$

が成り立ち(x_A は溶液中の成分 A のモル分率)、これを変形すると、

$$\ln x_A = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}G^\circ}{RT} \quad (586)$$

となる[$\Delta_{\text{vap}}G^\circ$ は、純物質 A の標準蒸発 Gibbs エネルギー(単位: J mol^{-1})。温度の関数としての x_A (または x_B)を知るために、定圧条件で式(586)を温度で微分して、Gibbs-Helmholtz の式を適用すると、

$$\frac{d \ln x_A}{dT} = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_{\text{vap}}G^\circ}{T} \right)_p = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{RT^2} \quad (587)$$

が得られる。次に、式(587)を $(T^*, x_A = 1) \rightarrow (T, x_A)$ で積分するが、狭い温度範囲であれば $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ の温度依存性が無視できて、

$$\int_0^{\ln x_A} d \ln x_A = -\int_{T^*}^T \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{RT^2} dT \approx -\frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{R} \int_{T^*}^T \frac{1}{T^2} dT \quad (588)$$

となる。積分を実行して、

$$\ln x_A = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right) \quad (589)$$

を得る。希薄溶液($x_B \ll 1$)であれば、

$$\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B \quad (590)$$

となるから、

$$x_B \approx \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right) \quad (591)$$

が得られる。さらに、

¹ 本付録は文献19の I を参考にして書かれている。

$$\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} = \frac{T - T^*}{TT^*} \approx \frac{\Delta T}{T^{*2}} \quad (592)$$

を式(591)に適用して,

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{RT^{*2}} \Delta T \quad (593)$$

より, 沸点上昇度として次式が得られる。

$$\Delta T = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{vap}}H^\circ} x_B \quad (594)$$

上記の導出に誤りはないが, 展開が複雑に感じられないだろうか。たとえば, 式(586)で $\ln x_A$ を表す式を得たあと, それを温度で微分して式(587)の形にしてから温度で積分[式(588)]している。数学的には微分して積分すれば元に戻るから, 何のための操作かがわかりにくい(微分して積分するのはわかりにくいから, 式(586)をそのまま扱えばよいのではないかと考えてしまう)。しかし, 式(586)の温度依存性は分母の T だけで決まるわけではなく, 分子の $\Delta_{\text{vap}}G^\circ$ も温度に依存するので, x_A (または x_B)の温度依存性がはっきり見えない。そこで, 一旦, 微分して, 比較的溫度依存性が小さい $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ を登場させてから積分して戻すことによって温度依存性を明確にする, という展開で進めている。上記のような展開によらず, 「化学ポテンシャル式」と呼ばれる式を利用して, シンプルに式(594)を導出する方法(展開)があるので紹介する。

相 α と β が平衡にあるとき, 1つの成分の両相での化学ポテンシャルは等しい ($\mu_\alpha = \mu_\beta$)。また, 両相の温度も等しいので次式が成り立つ。

$$\frac{\mu_\alpha}{T} = \frac{\mu_\beta}{T} \quad (595)$$

なお, 化学ポテンシャルは, 温度, 圧力, 組成(活量)の関数であるから¹, たとえば, α 相については $\mu_\alpha(T, p, a_\alpha)$ と書ける (a_α は相 α での注目成分の活量)。したがって, 式(595)を厳密に表現すると,

$$\frac{\mu_\alpha(T, p, a_\alpha)}{T} = \frac{\mu_\beta(T, p, a_\beta)}{T} \quad (596)$$

となる。相 i について全微分を計算すると,

$$d \frac{\mu_i(T, p, a_i)}{T} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \frac{1}{T} \right)_{p, n_j} dT + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \frac{1}{T} \right)_{T, n_j} dp + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial a_i} \frac{1}{T} \right)_{T, p, n_j} da_i \quad (597)$$

¹ 標準状態のとりかたによって変数は変わりうるが, ここでは最も一般的な形を採用している。

という形になる¹。式(597)の右辺第1項の微分は、

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_j} = \frac{(\partial \mu_i / \partial T)_{p,n_j} T - \mu_i}{T^2} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2} \quad (598)$$

であり、式(597)の右辺第2項の微分は、

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_j} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_j} = \frac{\bar{V}_i}{T} \quad (599)$$

である。式(597)の右辺第3項については、非理想系(=実在系)の場合も含めて化学ポテンシャルが、

$$\mu_i(T, p, a_i) = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln a_i \quad (600)$$

と書けることから、

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial a_i}\right)_{T,p,n_j} = R \frac{d \ln a_i}{d a_i} = \frac{R}{a_i} \quad (601)$$

となる。式(598), (599), (601)を式(597)に代入すると、

$$d \frac{\mu_i(T, p, a_i)}{T} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2} dT + \frac{\bar{V}_i}{T} dp + \frac{R}{a_i} da_i \quad (602)$$

となるが、 $da_i/a_i = d \ln a_i$ であるから、

$$d \frac{\mu_i(T, p, a_i)}{T} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2} dT + \frac{\bar{V}_i}{T} dp + R d \ln a_i \quad (603)$$

が得られる。これが、化学ポテンシャル式である。理想系(理想気体, 理想溶液, 理想希薄溶液)であれば、活量 a_i をモル分率 x_i に置き換えればよい。

式(603)を使って沸点上昇の大きさを導出してみよう。沸点上昇は定圧条件で考えるから $dp = 0$ である。また、蒸気(気相)は純物質 A のみ($a_g = x_g = 1$)であるから、気相の(成分 A に関する)化学ポテンシャル式は、

$$d \frac{\mu_g(T, p, x_g)}{T} = -\frac{\bar{H}_g}{T^2} dT \quad (604)$$

となる。一方、溶液(液相)が理想溶液であるとする、溶媒のモル分率は $x_1 = x_A$ であるから²、液相の(成分 A の)化学ポテンシャル式は、

¹ 偏微分の際に一定値に保つ変数として書かれている n_j は、対象としている成分以外の成分の組成を変えないことを意味している。

² 添字の 1 は数字の「イチ」ではなく、液相を意味するアルファベットの「エル」である。

$$d \frac{\mu_1(T, p, x_1)}{T} = -\frac{\bar{H}_1}{T^2} dT + R d \ln x_A \quad (605)$$

となる。式(596)より、平衡状態では式(604)と式(605)が等しいから、

$$-\frac{\bar{H}_g}{T^2} dT = -\frac{\bar{H}_1}{T^2} dT + R d \ln x_A \quad (606)$$

が成り立ち、これを変形して、

$$d \ln x_A = -\frac{\bar{H}_g - \bar{H}_1}{RT^2} dT = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{RT^2} dT \quad (607)$$

を得る。式(607)は式(587)と同じものであるから、積分して変形すれば、沸点上昇の大きさを与える式(594)が得られる。このように、化学ポテンシャル式を用いると、シンプルな式導出が可能になる。ただし、本質的には、文献3の導出と異なるわけではなく、式(603)を導く際に、 μ_i/T を温度で微分しているから[式(598)]、文献3が式(587)で行った微分操作を事前に済ませておいた形になっている¹。

浸透圧(浸透現象)の定式化も、式(603)を用いるとかなりシンプルになる。浸透圧は定温条件で考えるから $dT = 0$ であり、純溶媒にかかる圧力を基準(0)にすると、純溶媒($a_1 = x_1 = 1$)の化学ポテンシャル式は

$$d \frac{\mu_1(T, p, x_1)}{T} = 0 \quad (608)$$

となる(純溶媒に添字1を付け、溶液には添字2を付ける)。一方、溶液には溶媒よりも高い圧力($0 < dp$)がかかり、溶媒の部分モル体積は $\bar{V}_2 = \bar{V}_A$ 、溶媒のモル分率は $x_2 = x_A$ であるから、溶液の化学ポテンシャル式は

$$d \frac{\mu_2(T, p, x_2)}{T} = \frac{\bar{V}_A}{T} dp + R d \ln x_A \quad (609)$$

となる。平衡状態では、式(608)と式(609)が等しいから、

$$-d \ln x_A = \frac{\bar{V}_A}{RT} dp \quad (610)$$

が成り立つ。式(610)を ($p = 0, x_A = 1$) \rightarrow ($p = \Pi, x_A$) で積分するが、通常、溶媒の部分モル体積の圧力依存性は無視できるので、

$$-\int_0^{\ln x_A} d \ln x_A = \int_0^{\Pi} \frac{\bar{V}_A}{RT} dp \approx \frac{\bar{V}_A}{RT} \int_0^{\Pi} dp \quad (611)$$

となる。積分を実行すると、

$$-\ln x_A = \frac{\Pi \bar{V}_A}{RT} \quad (612)$$

¹ それでも、式変形の量が少なく、導出過程がシンプルでわかりやすくなるメリットは大きい。

が得られる¹[式(612)が正確な浸透圧の式である]。希薄溶液であれば、式(612)の左辺を x_B に等しくおけるから[式(590)],

$$x_B = \frac{\Pi \bar{V}_A}{RT} \quad (613)$$

と書けるが,

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} \quad (614)$$

であるから(n_j は物質 j の物質量),

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{\Pi \bar{V}_A}{RT} \quad (615)$$

となる。さらに、希薄条件から、溶媒の部分モル体積 \bar{V}_A がモル体積 $V_{A,m}$ に等しいと近似し、溶液全体の体積を V と記すと、

$$n_A \bar{V}_A \approx n_A V_{A,m} = V \quad (616)$$

となり、式(615)から浸透圧を与える式(van't Hoff の式)

$$\Pi V = n_B RT \quad (617)$$

が導かれる。式(603)を用いると浸透圧の定式化もシンプルに行えるのは²、化学ポテンシャルの圧力依存性が事前に計算されて[式(599)], 式(603)にすでに盛り込まれているからである。なお、式(617)が理想気体の状態方程式と同形であるため³、式の名称にもなっている van't Hoff 自身や他の研究者が浸透圧の原因を溶質分子の衝突として理解しようとした時代もあったが、両者は本質的に異なるものである。したがって、式(617)は浸透圧の正しい理論式ではなく、式(612)の近似式であると理解すべきである。事実、式(612)で計算される値の方が、式(617)による値よりも実測値とよく一致する。式(617)は理想溶液という条件に加えて希薄という条件が必要であるから、実測値が計算値に一致しない場合でも、溶液が非理想溶液であると結論することはできない。また、式(617)によると、浸透圧が溶質の種類にも溶媒の種類・性質にも依存しないことになるが、より厳密な式(612)では、溶質の種類にはよらないが、溶媒の性質[溶媒の(部分)モル体積や圧縮率]には依存することになり、式(612)の方が観測事実をよく再現している。

¹ 同式は1932年に Donnan と Guggenheim によって導出された。

² 式展開の途中で化学ポテンシャルの圧力依存性を検討しなくてもよいのでシンプルになる。

³ 大学入試問題を解く際には、理想気体も浸透圧も同じ式が使えるので、便利がいいと思う高校生は多いであろうが、原理は異なっていることを理解しておく必要がある。

付録5. Helmholtz エネルギーと平衡定数¹

物理化学のテキストの相転移や化学平衡などを扱う章における“主演俳優”は Gibbs エネルギー(化学ポテンシャル)であり、Helmholtz エネルギーは“脇役”どころか“エキストラ”ほどの出番もない²。両者とも、古くは「自由エネルギー」と呼ばれた物理量で³、相の安定性や自発過程(不可逆過程)の進行方向を判定する重要な熱力学関数であるにもかかわらず、なぜ、“出演回数”にここまで大きな差が生じたのだろうか⁴。多くの物理化学のテキストにおける熱力学の典型的な展開は次のようなものである。まず、熱力学第1法則に関連して、内部エネルギー U やエンタルピー H が定義される。次に、熱力学第2法則の“看板役者”であるエントロピー S が登場し、自発過程(不可逆過程)の進行方向や系の熱力学的な安定性の判定に有用な関数として、Helmholtz エネルギー A と Gibbs エネルギー G が導入される。 U, H, A, G の変化(全微分)が自然な変数⁵を用いて表されたのち、Maxwell の式が示されるあたりまでは A と G に大きな差は感じられない。しかし、変数(温度や圧力)の変化に対する熱力学関数の挙動を扱う熱力学的状態方程式や Gibbs-Helmholtz の式の解説あたりから G の登場頻度が増し、 A はあまり扱われなくなる⁶。章が進み、相の安定性や相転移、さらには束一的性質の解説に入ると、 A はほとんど忘れ去られ、 G の“独演会”状態になり、 G は一層強力な化学ポテンシャル μ に姿を変えて A を圧倒してしまう⁷。さらに、化学平衡の章に至ると、平衡定数と標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ の関係($\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$)は必須事項として紹介されるが、平衡定数と標準反応 Helmholtz エネルギー $\Delta_r A^\circ$ を示すテキストは(筆者の知る限り)皆無である。本付録は、現行テキストの大部分が A を“軽視”している(ように見える)原因を明らかにし、 A と G の価値に本当に差があるのかを再検討するために書かれたものである⁸。

多くの場合、Helmholtz エネルギーと Gibbs エネルギーの相違は、それぞれの変数、つまり、適用する条件の相違として紹介される。たとえば、系の Helmholtz エネルギーの変化は

$$dA \leq -SdT - pdV \quad (618)$$

により表され(等号は可逆過程、不等号は不可逆過程に対応)、定温定容条件($dT = 0, dV = 0$)では

¹ 本付録は文献20を参考にして作成した。

² 筆者(山崎)は Helmholtz エネルギーと平衡定数を結びつけているテキストを見たことがない。

³ IUPAC は Green Book (文献2)の初版(1988年)から「自由」を付けないよう勧告している。

⁴ 逆に、統計熱力学の世界ではカノニカル集団(正準集団)の N, T, V 一定という物理的な条件が Helmholtz エネルギーの変数と一致しているために、 N, T, p を変数とする Gibbs エネルギーよりも Helmholtz エネルギーの方が出番はるかに多い。IUPAC は「自由エネルギー」という用語を使用しないよう勧告しているが、統計熱力学の分野で自由エネルギーという Helmholtz エネルギーを指す場合が多い。

⁵ 自然な変数とは、 $dU = TdS - pdV$, $dH = TdS + Vdp$, $dA = -SdT - pdV$, $dG = -SdT + Vdp$ のように、熱力学関数の全微分を2つの変数で表すことができる場合の変数である。言い換えると、変数 X が y, z の関数であるとき、 $\partial^2 X / \partial x \partial y = \partial^2 X / \partial y \partial x$ となる x, y を指す。 X が熱力学関数であれば、 X は状態量である。

⁶ Gibbs-Helmholtz の式と名付けておいて、Helmholtz エネルギーが登場しないので、Helmholtz 氏に対して気の毒な気持ちになる。

⁷ 筆者(山崎)は学生時代に「Helmholtz エネルギーって冷遇されていて、何だかかわいそうだな」と思った。

⁸ 本書本文での化学平衡の扱いも、例にもれず $\Delta_r G^\circ$ に集中しており、「Gibbs 優先, Helmholtz 軽視」の風潮に乗ってしまっていたことへの反省を込めて本付録を記します。

$$dA \leq 0 \quad (619)$$

となるから、定温定容条件下で、系は Helmholtz エネルギーが減少する方向に進み(A が小さい状態が優性)、0 になった時点で平衡になる。一方、Gibbs エネルギーの変化は

$$dG \leq -SdT + Vdp \quad (620)$$

により表され、定温定圧条件($dT = 0, dp = 0$)では

$$dG \leq 0 \quad (621)$$

となるから、定温定圧条件下で、系は Gibbs エネルギーが減少する方向に進み(G が小さい状態が優性)、0 になった時点で平衡になる。このように、 A と G はそれぞれ条件によって使い分けられるものであり、利用価値の面では対等である。

A よりも G を優先的扱う理由として、「多くの測定は一定の大気圧下で行われるから」と記されたり、「変数 p, V, T のうち独立な2つとして、変化させやすい p と T が選ばれる」と書かれていたりする。Moore は文献5(p.289)で「定容条件が実験室で実際に採用される場合はほとんどない」と記しているが、一定体積の容器で化学反応を観測することが非常に難しかったり珍しかったりするわけではないので、定圧条件を極端に重視する理由はよくわからない。また、Atkins は文献3b の Gibbs エネルギー導入部(p.149)で、「圧力と温度こそわれわれが任意に設定できる変数である」と述べている。世界的に広く普及しているテキストとはいえ、定圧条件偏重の根拠は明確ではない。

式(618)と式(620)からわかるように、 A と G の変数のうち T は共通であるから、両者の相違は変数 V と p である。では、 V と p の変数としての相違は何であろうか。それは、 V が示量性変数であり、 p が示強性変数であるという点である。変数を具体的に書いて定式化してみよう。 A も G も示量性関数であるから、いずれも物質質量 n の関数であり、変数を明記すると、 $A(n, T, V)$ および $G(n, T, p)$ となる。示量性の物理量は同一系2つを合体させると、物理量自身が2倍になる¹。2つの同一系の合体とは、物質質量 n と体積 V それぞれを2倍にすることであるから(したがって、 n と V の比は一定)、それぞれ G と A について次式が得られる。

$$A(2n, T, 2V) = 2A(n, T, V) \quad (622)$$

$$G(2n, T, p) = 2A(n, T, p) \quad (623)$$

この関係を物質質量 n の系²と 1 mol の系に適用すると、次の関係が成り立つ。

$$A(n, T, V) = nA(1, T, V/n) \quad (624)$$

$$G(n, T, p) = nG(1, T, p) \quad (625)$$

$A(1, T, V/n)$ および $G(1, T, p)$ は、それぞれ 1 mol あたりの Helmholtz エネルギー(モル Helmholtz エネルギー)と 1 mol あたりの Gibbs エネルギー(モル Gibbs エネルギー)である。

¹ たとえば、体積 V 、圧力 p の同じ箱2つを合体させると、体積(示量性変数)は $2V$ になるが、圧力(示強性変数)は p のままである。

² n mol の系と書きたいところだが、 n mol と記述すると n が物理量ではなく単なる数字(無次元)になってしまうので、物理量として n と記す。ここでの n は単位として mol を使用する物質質量である。

純物質では、モル量と部分モル量は等しいので、物理量 X のモル量を \bar{X} で記せば、式(624)と式(625)を

$$A(n, T, V) = n\bar{A}(T, V/n) \quad (626)$$

$$G(n, T, p) = n\bar{G}(T, p) \quad (627)$$

と表すことができる。これら2つの式が A と G の使いやすさの相違を表している。 A も G も物質質量 n での大きさが1 mol あたりの大きさの n 倍であることは同じであるが、 G は物質質量が n のときも1 mol のときも変数が T と p であるのに対して、 A は物質質量が n のときと1 mol のときとで変数が異なっている $(T, V) \rightarrow (T, V/n)$ 。これは、圧力 p が示強性変数であるのに対して、体積 V が示量性変数であるために生じた差異である。測定条件として、温度 T と圧力(全圧) p はそれぞれ温度計と圧力計を用いれば容易に設定できるが、1 mol あたりの体積 (V/n) を設定するのは確かに不便である。

実験や測定の都合を考えると、 G が多少有利であることは理解できたが、それを理由に定温定容条件での実験や理論的な取り扱いを避けるのは賢明ではない。そこで、まず、 dA と dG の変数の特性の差異を解消する方法を考えよう。 A と G の変化を与える式の変数を明示すると、物質質量 n の純物質について

$$dA(n, T, V) = -S(n, T, V)dT - p(n, T, V)dV \quad (628)$$

$$dG(n, T, p) = -S(n, T, p)dT + V(n, T, p)dp \quad (629)$$

と書ける(純物質のみを扱う範囲では、表記が煩雑になるのを防ぐため、純物質を意味する記号「*」は略す)。式(628)と式(629)の両辺を物理量 n で割り、1 mol あたりの量にすると

$$d\bar{A}(T, V/n) = -\bar{S}(T, V/n)dT - p(T, V/n)d(V/n) \quad (630)$$

$$d\bar{G}(T, p) = -\bar{S}(T, p)dT + [V(T, p)/n]dp \quad (631)$$

となる¹。記号の上に記号「 $\bar{\quad}$ 」が付いている関数(変数)、たとえば、 \bar{S} は物理量 S の「部分モル量」であることを意味する。ただし、本付録で対象とする理想気体の場合、体積以外の物理量は、温度 T 、体積 V の混合物の中で物質質量 n_i の成分 i が混合物中でもつ1 mol あたりの物理量 X の大きさ²(\bar{X}_i)と、成分 i が混合物中にあるときと同じ物質質量 n_i の純粋な状態で温度 T 、体積 V におかれたときもつ1 mol あたりの物理量 X の大きさ³(X_m)が同じ⁴であるから、 \bar{X} あるいは \bar{X}_i と記す。体積については、温度 T 、体積 V 、全圧 p の理想気体混合物の成分 i の部分モル体積 \bar{V}_i は(i に依存せず) RT/p であるが、成分 i が混合物中にあるときと同じ物質質量 n_i の純粋な状態で温度 T 、体積 V におかれたときもつ1 mol あたりのモル体積は $V/n_i = RT/p_i$ であり、部分モル体積に一致しないから、部分モル量の記号「 $\bar{\quad}$ 」は用いず、

¹ この段階では、確かに、Gibbs エネルギーの方がスッキリ使いやすく見えるが、それは優劣にかかわる要素ではない。

² これは部分モル量である(例：部分モルエントロピー)。

³ これはモル量である(例：モルエントロピー)。

⁴ 同じになるのは理想気体の場合のみである。

v で表す¹。

式(630)と(631)に現れたモル体積 V/n を v で表すと、2式は

$$d\bar{A}(T, v) = -\bar{S}(T, v)dT - p(T, v)dv \quad (632)$$

$$d\bar{G}(T, p) = -\bar{S}(T, p)dT + v(T, p)dp \quad (633)$$

となる。モル体積は示強性変数(関数)であるから²、 A の変数に示量性の体積 V が含まれる問題は解消し、 \bar{A} も \bar{G} も示強性変数の関数として³、同じ形で表すことができた(純物質のモル Gibbs エネルギーは化学ポテンシャルに等しいから $\bar{G} = \mu$ である)。理想気体の場合、 v と p は

$$v = \frac{RT}{p} \quad (634)$$

で結ばれている。したがって、式(632)は

$$d\bar{A}(T, RT/p) = -\bar{S}(T, RT/p)dT - p(T, RT/p)dv \quad (635)$$

と表すことができるから⁴、 T と p を用いて(モル)Helmholtz エネルギーを表すことが可能である。

次の目標は、式(632)と式(633)にもとづいて、標準状態を単位圧力 p° で規定した場合の平衡定数 K_p° および標準状態を単位モル濃度⁵ c° で規定した場合の平衡定数 K_c° を表現し、さらに、それぞれの平衡定数の温度依存性を調べることである⁶。なお、ここ以降、 \bar{G} の代わりに μ を用いて表記する。

化学ポテンシャル[式(633)]にもとづく定式化は本文で行ったので、該当する式をリストアップしておく。標準状態を単位圧力 p° で規定する場合の化学ポテンシャルは式(172)

$$\mu(T, p) = \mu^\circ(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (636)$$

であり、温度 T 、全圧 p の混合気体中の成分 i (分圧 : p_i)は式(175)

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (\text{標準状態 : } p^\circ) \quad (637)$$

である。また、標準状態を単位モル濃度 c° で規定する場合の成分 i (モル濃度 : c_i)の化学ポテンシャルは式(205)

¹ 体積の特殊性については表5を参照。

² 示量性変数の比は示強性変数である。

³ 変数がすべて示強性であれば関数が示強性になるわけではない。Gibbs エネルギー $G(T, p)$ の変数はいずれも示強性変数であるが、 G 自身は示量性関数である。

⁴ 右辺第2項の $p(T, RT/p)$ は単に p と書いてもよい。

⁵ このモル濃度は物質質量モル濃度である。

⁶ 通常のテキストでは、このプロセスは Gibbs エネルギー(化学ポテンシャル)を用いる展開しか記していない。

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, c^\circ RT) + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \quad (\text{標準状態 : } c^\circ) \quad (638)$$

である。

次に、モル Helmholtz エネルギーに関する式を準備しよう。まず、化学ポテンシャルの場合の式(636)にあたる式を導く必要がある。式(632)は定温条件で

$$d\bar{A}(T, v) = -pdv \quad (639)$$

となるから、式(634)から得られる $p = RT/v$ を式(639)に適用して得られる

$$d\bar{A}(T, v) = -\frac{RT}{v}dv = -RTd \ln v \quad (640)$$

を v° から v まで積分すると (v° は単位モル体積),

$$\bar{A}(T, v) = \bar{A}^\circ(T, v^\circ) - RT \ln \frac{v}{v^\circ} \quad (641)$$

が得られる。これが、化学ポテンシャルの式(636)に対応するモル Helmholtz エネルギーの基本式である[が、式(641)を記しているテキストは少ない¹]。これより、温度 T 、全モル体積 v の混合気体中の成分 i (モル体積 v_i) のモル Helmholtz エネルギーは、

$$\bar{A}_i(T, v) = \bar{A}_i^*(T, v^\circ) - RT \ln \frac{v_i}{v^\circ} \quad (642)$$

で表される。次に、標準状態を単位圧力 p° で規定する場合の表記を得るために、 $v_i = RT/p_i$ にもとづいて式(642)を変形すると、

$$\bar{A}_i(T, v) = \bar{A}_i^*(T, v^\circ) - RT \ln \frac{(RT/p_i)}{v^\circ} \quad (643)-1$$

$$= \bar{A}_i^*(T, v^\circ) - RT \ln \frac{(RT/p^\circ)}{v^\circ} + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (643)-2$$

となり、

$$\bar{A}_i^*(T, RT/p^\circ) = \bar{A}_i^*(T, v^\circ) - RT \ln \frac{(RT/p^\circ)}{v^\circ} \quad (644)$$

と書けるから、

¹ Gibbs エネルギー(化学ポテンシャル)偏重の結果ともいえるが、文献4, p.120には同式が式(10.12)として記されている。サスガ、Prigogine !

$$\bar{A}_i(T, v) = \bar{A}_i^*(T, RT/p^\circ) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (\text{標準状態: } p^\circ) \quad (645)$$

が得られる。さらに、標準状態を単位モル濃度 c° で規定する場合の表記を得るには、式(642)を $v_i = 1/c_i$ にもとづいて変形して、

$$\bar{A}_i(T, v) = \bar{A}_i^*(T, 1/c^\circ) + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \quad (\text{標準状態: } c^\circ) \quad (646)$$

を得る。

式(642)から式(645)への変形は、標準状態が単位モル体積 v° で規定された $\bar{A}_i(T, v)$ に変数変換 ($v_i = RT/p_i$) を行い、標準状態が単位圧力 p° で規定された表現にすると、元の標準物理量 $\bar{A}_i^*(T, v^\circ)$ と変換後の標準物理量 $\bar{A}_i^*(T, RT/p^\circ)$ の関係式(644)が得られることを示している。これを一般的に表現すると、『標準状態が単位物理量 y° で規定された物理量 $f(T, y)$ を $y = g(z)$ により変数変換すると、元の標準物理量 $f(T, y^\circ)$ と変換後の標準物理量 $f(T, g(z^\circ))$ の関係が得られる』となる (T は熱力学物理量の変数としてまずはずせない温度 T である)。その際、式(644)にあたる関係式を定義式のように解釈する場合があるが、記号表記上の約束(定義)ではなく、導出される式として認識した方がよい。たとえば、式(644)は、純物質について、式(640)を $v = v^\circ$ から RT/p° まで積分すれば得られる。また、式(645)の $\bar{A}_i^*(T, RT/p^\circ)$ と式(646)の $\bar{A}_i^*(T, 1/c^\circ)$ の間の関係式も、式(640)を $v = RT/p^\circ$ から $1/c^\circ$ まで積分すれば、

$$\bar{A}_i^*(T, 1/c^\circ) = \bar{A}_i^*(T, RT/p^\circ) - RT \ln \frac{(1/c^\circ)}{(RT/p^\circ)} \quad (647)$$

と得られる¹。

次に(いよいよ)、定温定容条件での化学平衡について、Helmholtz エネルギーによる定式化を進めよう。具体的な化学反応を想定する方がわかりやすいので、次の気相化学反応にもとづいて考える。



a と b は物質 A と B に関する量論係数である。標準平衡定数 K_p° の Helmholtz エネルギーによる表現を得るために、定温定容条件で進行する化学反応に関与する物質の標準状態を単位圧力 p° で規定して定式化を行う。反応の初期条件を次のように設定する。

¹ 異なる標準状態で規定される標準物理量間の関係については付録6にも記述がある。

$$\text{初期条件}(\xi = 0 \text{ mol}) \left\{ \begin{array}{l} \text{温度: } T \text{ (固定)} \\ \text{体積: } V_0 \text{ (固定)} \\ \text{全圧(Aのみ存在): } p^\circ \\ \text{Aの物質質量: } n_{A0} = a \\ \text{Bの物質質量: } n_{B0} = 0 \end{array} \right. \quad (649)$$

反応進行度 $\xi = 0 \text{ mol}$ が始原系のみ, $\xi = 1 \text{ mol}$ が生成系のみに対応するように初期物質質量を設定した。理想気体であるから,

$$p^\circ = \frac{aRT}{V_0} \quad (650)$$

が成り立つ。任意の反応進行度 ξ での各成分の物質質量は, A : $a(1 - \xi)$, B : $b\xi$ であり, 体積一定で反応が進行するので, 成分 A の分圧は

$$p_A = \frac{a(1 - \xi)RT}{V_0} = (1 - \xi)p^\circ \quad (651)$$

であり, 成分 B の分圧は

$$p_B = \frac{b\xi RT}{V_0} = \frac{b\xi}{a} p^\circ \quad (652)$$

となる。したがって, 任意の反応進行度 ξ での系の状態をまとめると,

$$\text{(定温定容) 反応進行度 } \xi \left\{ \begin{array}{l} \text{温度: } T \text{ (固定)} \\ \text{体積: } V_0 \text{ (固定)} \\ \text{Aの物質質量: } n_A = a(1 - \xi) \\ \text{Aの分圧: } p_A = (1 - \xi)p^\circ \\ \text{Bの物質質量: } n_B = b\xi \\ \text{Bの分圧: } p_B = \frac{b\xi}{a} p^\circ \end{array} \right. \quad (653)$$

となる。標準状態を単位圧力 p° で規定する場合のモル Helmholtz エネルギーの式(645)にもとづいて, 反応進行度 ξ での成分 A と成分 B のモル Helmholtz エネルギーを表す式を

$$\bar{A}_A(T, v) = \bar{A}_A^*(T, RT/p^\circ) + RT \ln(1 - \xi) \quad (654)$$

$$\bar{A}_B(T, v) = \bar{A}_B^*(T, RT/p^\circ) + RT \ln\left(\frac{b\xi}{a}\right) \quad (655)$$

と書くことができる(左辺の v は混合物全体のモル体積であり, $v = RT/p$ で表される。 p は全圧 $p = p_A + p_B$ である)。理想気体混合物の場合, 系全体の Helmholtz エネルギー $A(\xi)$ は成分それぞれのモル Helmholtz エネルギーに各成分の物質質量をかけて和をとったものであるか

ら,

$$A(\xi) = \sum_i n_i \bar{A}_i(T, v) \quad (656)-1$$

$$= a(1-\xi)[\bar{A}_A^*(T, RT/p^\circ) + RT \ln(1-\xi)] + b\xi \left[\bar{A}_B^*(T, RT/p^\circ) + RT \ln\left(\frac{b\xi}{a}\right) \right] \quad (656)-2$$

$$= a\bar{A}_A^*(T, RT/p^\circ) + [b\bar{A}_B^*(T, RT/p^\circ) - a\bar{A}_A^*(T, RT/p^\circ)]\xi + RT \left[a(1-\xi)\ln(1-\xi) + b\xi \ln\left(\frac{b\xi}{a}\right) \right] \quad (656)-3$$

が得られる。式(656)-3の第1項は $\xi = 0$ での系全体の Helmholtz エネルギーであるから $A(\xi = 0)$ と書ける。また、第2項の[]内は、

$$\sum_i \nu_i \bar{A}_i^* \equiv \sum_i \nu_i \bar{A}_i^\circ \quad (657)$$

の形をしており、これは Gibbs エネルギーの場合の式(95)に相当するから、標準反応 Helmholtz エネルギー $\Delta_r A^\circ$ と記す¹。ここでは、標準状態を単位圧力で規定したことがわかるように添字 p を付けて $\Delta_r A_p^\circ$ と記す。したがって、式(656)は

$$A(\xi) = A(\xi = 0) + (\Delta_r A_p^\circ)\xi + RT \left[a(1-\xi)\ln(1-\xi) + b\xi \ln\left(\frac{b\xi}{a}\right) \right] \quad (658)$$

と表すことができる。定温定圧条件での平衡の条件 $\Delta_r G = [\partial G(\xi)/\partial \xi]_{T,p} = 0$ に対応して、定温定容での平衡の条件は

$$\Delta_r A = \left[\frac{\partial A(\xi)}{\partial \xi} \right]_{T,V} = 0 \quad (659)$$

であるから、まず、式(658)を ξ で微分すると、

$$\left(\frac{\partial A(\xi)}{\partial \xi} \right)_{T,V} = \Delta_r A_p^\circ + RT \left[-a \ln(1-\xi) - a(1-\xi) \frac{1}{(1-\xi)} + b \ln\left(\frac{b\xi}{a}\right) + b\xi \frac{1}{\xi} \right] \quad (660)-1$$

$$= \Delta_r A_p^\circ + RT \left[-a \ln(1-\xi) - a + b \ln\left(\frac{b\xi}{a}\right) + b \right] \quad (660)-2$$

$$= \Delta_r A_p^\circ + \underline{(b-a)RT} + RT \ln \left[\frac{(b\xi/a)^b}{(1-\xi)^a} \right] \quad (660)-3$$

¹ $\Delta_r A^\circ = (\partial A^\circ/\partial \xi)_{T,V}$ である。

$$= \Delta_r A_p^\circ + (\Delta \nu)RT + RT \ln \left[\frac{(b\xi/a)^b}{(1-\xi)^a} \right] \quad (660)-4$$

が得られる¹($\Delta \nu$ は化学反応式の量論数の総和)。式(660)-4の第3項の真数部は、式(653)より、

$$\frac{(b\xi/a)^b}{(1-\xi)^a} = \frac{(p_B/p^\circ)^b}{(p_A/p^\circ)^a} \quad (661)$$

と表すことができるから、式(660)は

$$\left(\frac{\partial A(\xi)}{\partial \xi} \right)_{T,V} = \Delta_r A_p^\circ + (\Delta \nu)RT + RT \ln \left[\frac{(p_B/p^\circ)^b}{(p_A/p^\circ)^a} \right] \quad (662)$$

と書ける。平衡条件[式(659)]を適用すると、各分圧 p_i は平衡分圧 p_i^e になるから、

$$\Delta_r A_p^\circ + (\Delta \nu)RT = -RT \ln \frac{(p_B^e/p^\circ)^b}{(p_A^e/p^\circ)^a} \quad (663)$$

が成り立ち、式(663)右辺の真数部が標準平衡定数(標準状態： p°) K_p° であるから、

$$\Delta_r A_p^\circ + (\Delta \nu)RT = -RT \ln K_p^\circ \quad (664)$$

が得られる²。ついに、定温定容条件での平衡定数 K_p° を Helmholtz エネルギーで表すことができた！式(664)は定温定圧条件での平衡定数の式(85)に対応する式であり、両式より、 $\Delta_r G_p^\circ = \Delta_r A_p^\circ + (\Delta \nu)RT$ が成り立つことがわかる。

式(664)の変数をあらわに記して書き換えると、

$$\ln K_p^\circ = -\frac{1}{RT} [\Delta_r A_p^\circ + (\Delta \nu)RT] = -\frac{1}{R} \sum_i \nu_i \frac{[\bar{A}_i^*(T, RT/p^\circ) + RT]}{T} \quad (665)$$

となる³。本式の重要な特徴は、Helmholtz エネルギーと聞いてイメージする変数である体積が変数に含まれておらず、 $\bar{A}_i^*(T, RT/p^\circ)$ が温度のみの関数であるから⁴、 $\Delta_r A_p^\circ$ も K_p° も温度のみの関数という点である[したがって、式(665)の温度による微分は常微分になる]。しかし、標準化学ポテンシャル $\mu_i^*(T, p^\circ)$ の場合とは違い、次の点に注意する必要がある。標準化学ポテンシャル $\mu_i^*(T, p^\circ)$ は (p° が定数であるから) 明らかに T のみの関数であるから、その微分は単純な常微分である。しかし、 $\bar{A}_i^*(T, RT/p^\circ)$ は、変数として T だけでなく、 p° に対応するモ

¹ 2重アンダーライン部については後述する。

² $G = A + pV = A + nRT$ から(なんとなく)予想できる式ではあるが、筆者(山崎)は本式を明記しているテキストを見たことがない。

³ かなり手間をかけて導出したが、実は、本式をほぼ一瞬で導出する方法がある(付録6参照)。

⁴ 変数が2つあるが、いずれも温度の関数であるから、 $\bar{A}_i^*(T, RT/p^\circ)$ 自身は温度のみの関数である。

ル体積である RT/p° の表現の中にも温度が含まれているので、変数として T と RT/p° をもっている。したがって、いわゆる合成関数の微分を行う必要がある。 $\bar{A}_i^*(T, v' \equiv RT/p^\circ)$ の温度による微分を行うと、

$$\frac{d\bar{A}_i^*(T, v' \equiv RT/p^\circ)}{dT} = \left[\frac{d\bar{A}_i^*(T, v')}{dT} \right]_{v'} + \left[\frac{d\bar{A}_i^*(T, v')}{dv'} \right]_T \left(\frac{dv'}{dT} \right) \quad (666)-1$$

$$= -\bar{S}_i^*(T, RT/p^\circ) - p^\circ \frac{R}{p^\circ} \quad (666)-2$$

$$= -\bar{S}_i^*(T, RT/p^\circ) - R \quad (666)-3$$

となるから、式(665)の右辺にある $\bar{A}_i^*(T, RT/p^\circ)/T$ の温度による微分は、

$$\frac{d}{dT} \frac{\bar{A}_i^*(T, RT/p^\circ)}{T} = \frac{[d\bar{A}_i^*(T, RT/p^\circ)/dT]T - \bar{A}_i^*(T, RT/p^\circ)}{T^2} \quad (667)-1$$

$$= \frac{-T\bar{S}_i^*(T, RT/p^\circ) - RT - [\bar{U}_i^*(T, RT/p^\circ) - T\bar{S}_i^*(T, RT/p^\circ)]}{T^2} \quad (667)-2$$

$$= -\frac{\bar{U}_i^*(T, RT/p^\circ) + RT}{T^2} \quad (667)-3$$

$$= -\frac{\bar{H}_i^*(T, RT/p^\circ)}{T^2} \quad (667)-4$$

より、

$$\frac{d \ln K_p^\circ}{dT} = \frac{1}{RT^2} \sum_i \nu_i \bar{H}_i^*(T, RT/p^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (668)$$

となり、式(350)および式(387)とまったく同じ関係が得られる。

引きつづき、定温定容条件で進行する化学反応について、標準状態を単位モル濃度 c° で規定した場合の平衡定数 K_c° と Helmholtz エネルギーの関係を調べてみよう。今回も、化学反応式としては式(648)を対象とし、反応の初期条件を次のように設定する。

$$\text{初期条件}(\xi = 0 \text{ mol}) \left\{ \begin{array}{l} \text{温度: } T \text{ (固定)} \\ \text{体積: } V_0 \text{ (固定)} \\ \text{全モル濃度(Aのみ存在): } c^\circ \\ \text{Aの物質質量: } n_{A0} = a \\ \text{Bの物質質量: } n_{B0} = 0 \end{array} \right. \quad (669)$$

V_0 と c° の間には

$$c^\circ = \frac{a}{V_0} \quad (670)$$

の関係があるから、任意の反応進行度 ξ での各成分の物質量は、A : $a(1-\xi)$, B : $b\xi$ である。したがって、成分 A のモル濃度は

$$c_A = \frac{a(1-\xi)}{V_0} = (1-\xi)c^\circ \quad (671)$$

であり、成分 B のモル濃度は

$$c_B = \frac{b\xi}{V_0} = \frac{b\xi}{a}c^\circ \quad (672)$$

となる。反応進行度 ξ での系の状態をまとめると、

$$(\text{定温定容}) \text{ 反応進行度 } \xi \left\{ \begin{array}{l} \text{温度: } T \text{ (固定)} \\ \text{体積: } V_0 \text{ (固定)} \\ \text{Aの物質量: } n_A = a(1-\xi) \\ \text{Aのモル濃度: } c_A = (1-\xi)c^\circ \\ \text{Bの物質量: } n_B = b\xi \\ \text{Bのモル濃度: } c_B = \frac{b\xi}{a}c^\circ \end{array} \right. \quad (673)$$

となる。標準状態を単位モル濃度 c° で規定する場合のモル Helmholtz エネルギーの式(646)にもとづいて、反応進行度 ξ での成分 A と成分 B のモル Helmholtz エネルギーはそれぞれ

$$\bar{A}_A(T, v) = \bar{A}_A^*(T, 1/c^\circ) + RT \ln(1-\xi) \quad (674)$$

$$\bar{A}_B(T, v) = \bar{A}_B^*(T, 1/c^\circ) + RT \ln\left(\frac{b\xi}{a}\right) \quad (675)$$

により表される(左辺の v は混合物全体のモル体積であり、 $v = 1/c$ である。 c は全モル濃度 $c = c_A + c_B$ である)。理想気体混合物の場合、系全体の Helmholtz エネルギー $A(\xi)$ は成分それぞれのモル Helmholtz エネルギーに成分の物質量をかけて和をとったものであるから、

$$A(\xi) = \sum_i n_i \bar{A}_i(T, v) \quad (676)-1$$

$$= a(1-\xi)[\bar{A}_A^*(T, 1/c^\circ) + RT \ln(1-\xi)] + b\xi \left[\bar{A}_B^*(T, 1/c^\circ) + RT \ln\left(\frac{b\xi}{a}\right) \right] \quad (676)-2$$

$$= a\bar{A}_A^*(T, 1/c^\circ) + [b\bar{A}_B^*(T, 1/c^\circ) - a\bar{A}_A^*(T, 1/c^\circ)]\xi + RT \left[a(1-\xi)\ln(1-\xi) + b\xi \ln\left(\frac{b\xi}{a}\right) \right] \quad (676)-3$$

が得られる。式(676)-3の第1項は $\xi = 0$ での系全体の Helmholtz エネルギーであるから $A(\xi = 0)$ と書ける。また、第2項の[]を、標準状態をモル濃度で規定したことがわかるように $\Delta_r A_c^\circ$ で表すと、式(676)は

$$A(\xi) = A(\xi = 0) + (\Delta_r A_c^\circ)\xi + RT \left[a(1 - \xi)\ln(1 - \xi) + b\xi \ln\left(\frac{b\xi}{a}\right) \right] \quad (677)$$

という形になる。ナント！式(677)は、標準状態を単位圧力 p° で規定した場合の式(658)と完全に同形である¹(標準反応 Helmholtz エネルギー $\Delta_r A^\circ$ にあたる項は異なるが、これは、標準状態の規定の仕方が違うので当然である)。式(660)から式(662)までの計算を参考にすると、式(677)の微分の結果が

$$\left(\frac{\partial A(\xi)}{\partial \xi} \right)_{T,V} = \Delta_r A_c^\circ + (\Delta \nu)RT + RT \ln \left[\frac{(c_B/c^\circ)^b}{(c_A/c^\circ)^a} \right] \quad (678)$$

となるから、平衡到達時には

$$\Delta_r A_c^\circ + (\Delta \nu)RT = -RT \ln \left[\frac{(c_B^e/c^\circ)^b}{(c_A^e/c^\circ)^a} \right] \quad (679)$$

が成り立つ。式(679)の右辺の真数部は標準平衡定数(標準状態： c°) K_c° であるから、

$$\boxed{\Delta_r A_c^\circ + (\Delta \nu)RT = -RT \ln K_c^\circ} \quad (680)$$

が得られる。式(680)は定温定圧条件での平衡定数 K_c° の式(212)に対応する式であり、両式より、 $\Delta_r G_c^\circ = \Delta_r A_c^\circ + (\Delta \nu)RT$ が成り立つことがわかる。式(680)の変数をあらわに記して書き換えると、

$$\ln K_c^\circ = -\frac{1}{RT} [\Delta_r A_c^\circ + (\Delta \nu)RT] = -\frac{1}{R} \sum_i \nu_i \frac{[\bar{A}_i^*(T, 1/c^\circ) + RT]}{T} \quad (681)$$

となる。 $\bar{A}_i^*(T, 1/c^\circ)$ が温度のみの関数であるから、 $\Delta_r A_c^\circ$ も K_c° も温度のみの関数である。 $\bar{A}_i^*(T, 1/c^\circ)$ は $\bar{A}_i^*(T, RT/p^\circ)$ とは違い、変数は T 1つのみであるから、単純に常微分すればよい。したがって、式(681)の温度による微分は

$$\frac{d}{dT} \frac{\bar{A}_i^*(T, 1/c^\circ)}{T} = \frac{(d\bar{A}_i^*(T, 1/c^\circ)/dT)T - \bar{A}_i^*(T, 1/c^\circ)}{T^2} \quad (682)-1$$

$$= \frac{-T\bar{S}_i^*(T, 1/c^\circ) - [\bar{U}_i^*(T, 1/c^\circ) - T\bar{S}_i^*(T, 1/c^\circ)]}{T^2} \quad (682)-2$$

¹ なので、微分計算の手間が省けてラッキーである。

$$= -\frac{\bar{U}_i^*(T, 1/c^\circ)}{T^2} \quad (682)-3$$

となり、式(357)および式(389)とまったく同じ

$$\frac{d \ln K_c^\circ}{dT} = \frac{1}{RT^2} \sum_i \nu_i \bar{U}_i^*(T, 1/c^\circ) = \frac{\Delta_r U^\circ}{RT^2} \quad (683)$$

が得られる。

以上、定温定容条件で進行する化学反応の平衡定数 K_p° と K_c° の(標準モル)Helmholtz エネルギーによる表現を導出した結果、標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ と標準反応 Helmholtz エネルギー $\Delta_r A^\circ$ および平衡定数 (K_p° および K_c°) の間には、常に、

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r A^\circ + (\Delta \nu)RT = -RT \ln K^\circ \quad (684)$$

の関係が成り立つことが判明した。言い換えると、温度 T での平衡定数 (K_p° および K_c°) は、定容条件でも定圧条件でも、

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (685)$$

により表すことができるのである！これが、あらゆるテキストにおいて、式(685)のみが記されている理由であり、Gibbs エネルギーが Helmholtz エネルギーよりも優先して扱われているように見える理由である。[式(684)の意味で、 G と A に優劣はないが、シンプルに表現できる式(685)の方が基本式として好まれることは理解できる¹。]

上記の結論、つまり、定容条件であっても定圧条件であっても、ある温度 T での化学反応系の平衡状態を式(685)のみで表せることは、定温定容条件と定温定圧条件の K_p° 同士および K_c° 同士が同じ値であることを意味している。この事実は、(これまでも頻繁に述べてきたように)理想気体の場合、平衡定数 K_p° と K_c° は温度のみの関数であることに合致している。平衡定数の値が同じであれば、平衡状態での各成分の分圧やモル濃度が同じになり、定温定容条件でも定温定圧条件でも、平衡状態は同じ状態になる、と考えてしまいがちであるが、それは正しくない。なぜ、正しくないのか以下で考えてみよう。

まず、定温定容条件で進行させた化学反応を同じ初期条件から定温定圧で進行させた場合の平衡定数 K_p° について考える。定温定圧条件については、本文で繰り返し扱ったが、定温定容条件との比較という観点で眺めなかったのが、以下で相違点を検討する。初期条件は式(649)と同じであるが、固定する変数が温度と圧力(全圧)になる。

¹ これでようやく、なぜ、平衡定数を Helmholtz エネルギーで表したテキストが見あたらないのか納得できた。

$$\text{初期条件}(\xi = 0 \text{ mol}) \left\{ \begin{array}{l} \text{温度: } T \text{ (固定)} \\ \text{体積: } V_0 \\ \text{全圧(Aのみ存在): } p^\circ \text{ (固定)} \\ \text{Aの物質質量: } n_{A0} = a \\ \text{Bの物質質量: } n_{B0} = 0 \end{array} \right. \quad (686)$$

定温定圧条件で化学反応が進行し、反応進行度 ξ での全物質量は $a + (b-a)\xi = a + (\Delta\nu)\xi$ であるから、成分 A と B それぞれの分圧は、

$$p_A = \frac{a(1-\xi)}{a + (\Delta\nu)\xi} p^\circ \quad (687)$$

および

$$p_B = \frac{b\xi}{a + (\Delta\nu)\xi} p^\circ \quad (688)$$

となる。したがって、反応進行度 ξ での系の状態は

$$\text{(定温定圧) 反応進行度 } \xi \left\{ \begin{array}{l} \text{温度: } T \text{ (固定)} \\ \text{全圧: } p^\circ \text{ (固定)} \\ \text{Aの物質質量: } n_A = a(1-\xi) \\ \text{Aの分圧: } p_A = \frac{a(1-\xi)}{a + (\Delta\nu)\xi} p^\circ \\ \text{Bの物質質量: } n_B = b\xi \\ \text{Bの分圧: } p_B = \frac{b\xi}{a + (\Delta\nu)\xi} p^\circ \end{array} \right. \quad (689)$$

である。標準状態を単位圧力 p° で規定する場合の化学ポテンシャルの式(637)にもとづいて¹、反応進行度 ξ での成分 A と B の化学ポテンシャルは、それぞれ次式

$$\mu_A(T, p) = \mu_A^*(T, p^\circ) + RT \ln \left[\frac{a(1-\xi)}{a + (\Delta\nu)\xi} \right] \quad (690)$$

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^*(T, p^\circ) + RT \ln \left[\frac{b\xi}{a + (\Delta\nu)\xi} \right] \quad (691)$$

で表される。これより反応進行度 ξ での系全体の Gibbs エネルギー $G(\xi)$ は

$$G(\xi) = a(1-\xi) \left\{ \mu_A^*(T, p^\circ) + RT \ln \left[\frac{a(1-\xi)}{a + (\Delta\nu)\xi} \right] \right\} + b\xi \left\{ \mu_B^*(T, p^\circ) + RT \ln \left[\frac{b\xi}{a + (\Delta\nu)\xi} \right] \right\} \quad (692)-1$$

¹ 本文のその他の場所にも、繰り返し現れた式である。

$$\begin{aligned}
&= a\mu_A^*(T, p^\circ) + [b\mu_B^*(T, p^\circ) - a\mu_A^*(T, p^\circ)]\xi \\
&\quad + RT \left\{ a(1-\xi) \ln \left[\frac{a(1-\xi)}{a + (\Delta\nu)\xi} \right] + b\xi \ln \left[\frac{b\xi}{a + (\Delta\nu)\xi} \right] \right\} \quad (692)-2
\end{aligned}$$

と書ける。式(692)-2の第1項は $G(\xi = 0)$ 、第2項の[]内は $\Delta_r G_p^\circ$ と表せるから、

$$G(\xi) = G(\xi = 0) + (\Delta_r G_p^\circ)\xi + RT \left\{ a(1-\xi) \ln \left[\frac{a(1-\xi)}{a + (\Delta\nu)\xi} \right] + b\xi \ln \left[\frac{b\xi}{a + (\Delta\nu)\xi} \right] \right\} \quad (693)$$

となる。平衡条件を課すために、式(693)を ξ で微分すると、

$$\left(\frac{\partial G(\xi)}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta_r G_p^\circ + RT \{ -a(1-\xi) \ln[a(1-\xi)] - \underline{a} \quad (694)-1a$$

$$+ a \ln[a + (\Delta\nu)\xi] - a(1-\xi) \left[\frac{\Delta\nu}{a + (\Delta\nu)\xi} \right] \quad (694)-1b$$

$$+ b \ln(b\xi) + \underline{b} \quad (694)-1c$$

$$- b \ln[a + (\Delta\nu)\xi] - b\xi \left[\frac{\Delta\nu}{a + (\Delta\nu)\xi} \right] \quad (694)-1d$$

$$= \Delta_r G_p^\circ + RT \left\{ -a \ln \left[\frac{a(1-\xi)}{a + (\Delta\nu)\xi} \right] + b \ln \left[\frac{b\xi}{a + (\Delta\nu)\xi} \right] \right\} \quad (694)-2$$

$$= \Delta_r G_p^\circ + RT \ln \left(\frac{\{b\xi/[a + (\Delta\nu)\xi]\}^b}{\{a(1-\xi)/[a + (\Delta\nu)\xi]\}^a} \right) \quad (694)-3$$

が得られる。式(687)と式(688)より、式(694)を

$$\left(\frac{\partial G(\xi)}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta_r G_p^\circ + RT \ln \frac{(p_B/p^\circ)^b}{(p_A/p^\circ)^a} \quad (695)$$

と書くことができ、平衡時に各成分の分圧が $p_i = p_i^e$ となるから、超おなじみの

$$\Delta_r G_p^\circ = -RT \ln \frac{(p_B/p^\circ)^b}{(p_A/p^\circ)^a} = -RT \ln K_p^\circ \quad (696)$$

が得られる。

同じ平衡定数 K_p° を与える式でも、定温定容条件の式(664)に $(\Delta\nu)RT$ という項があるが、定温定圧条件の式(696)に該当する項はない。この相違の式的な根拠を明らかにしておこう。定温定容条件の式(664)にある $(\Delta\nu)RT$ は式(660)-3の2重アンダーライン部 $(b-a)$ に由来している。一方、定温定圧条件の式(694)-1aと1cの2重アンダーライン部も $(b-a)$ を与える。しかし、式(694)-1b

と1dのアンダーライン部が

$$-a(1-\xi)\left[\frac{\Delta\nu}{a+(\Delta\nu)\xi}\right]-b\xi\left[\frac{\Delta\nu}{a+(\Delta\nu)\xi}\right]=-[a(1-\xi)+b\xi]\left[\frac{\Delta\nu}{a+(\Delta\nu)\xi}\right] \quad (697)-1$$

$$=-[a+(\Delta\nu)\xi]\left[\frac{\Delta\nu}{a+(\Delta\nu)\xi}\right] \quad (697)-2$$

$$=-\Delta\nu=-(b-a) \quad (697)-3$$

となり、2重アンダーライン部と相殺し、定温定圧条件では $(b-a)RT = (\Delta\nu)RT$ が残らない。

式(695)や式(696)の形で表すと、定温定容条件で化学反応が進行した場合の式(663)や式(664)との相違を見出せないで、それぞれの平衡定数の中身が見えるように表す必要がある。定温定容条件での平衡定数は、式(661)にもとづいて

$$K_p^\circ = \frac{(b\xi_e/a)^b}{(1-\xi_e)^a} \quad (\xi_e \equiv (\xi_e)_{T,V}) \quad (698)$$

と書くことができ、定温定圧条件での平衡定数は式(694)-3より、

$$K_p^\circ = \frac{\{b\xi_e/[a+(\Delta\nu)\xi_e]\}^b}{\{a(1-\xi_e)/[a+(\Delta\nu)\xi_e]\}^a} \quad (\xi_e \equiv (\xi_e)_{T,p}) \quad (699)$$

と表される。両方の K_p° とも同じ値であるが、定温定容条件と定温定圧条件とで、平衡状態での反応進行度 ξ_e の関数としての形が異なるから、それぞれの条件での ξ_e の値は同じではない(これが最重要注意点である)。これは、考えてみれば当然であり、定温定容条件と定温定圧条件で、平衡状態は同じ状態ではない(全体積も全圧も異なる)から、各成分の物質質量、分圧、モル濃度が同じではないので、反応進行度 ξ_e も異なる。言い換えると、 $A(\xi)$ 対 ξ のプロットと $G(\xi)$ 対 ξ のプロットそれぞれの極小値の位置が異なるのである。直観的にも、たとえば、反応の進行により分子数が増加する反応の場合($\Delta\nu > 0$)、定容条件の方が全圧が上昇しやすいので、始原系物質だけから反応を開始した場合、定容条件の $(\xi_e)_{T,V}$ の方が定圧条件の $(\xi_e)_{T,p}$ よりも小さくなると予想できるであろう。

以下で、化学反応



について具体的な数値を検討してみよう。この反応は、温度2000 Kにおいて、

- $\Delta_r G_{2000}^\circ = 10.162 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $\Delta_r A_{2000}^\circ = \Delta_r G_{2000}^\circ - (\Delta\nu)RT = 10.162 - (+1)(8.314 \times 10^{-3})(2000) = -6.466 \text{ kJ mol}^{-1}$

である。式(649)を初期条件として反応を開始し、定温定容条件での平衡状態と定温定圧条件での平衡状態での数値をまとめたものが表10である。両条件で平衡定数 K_p° と K_c° はほぼ一致している。平衡時の反応進行度は $(\xi_e)_{T,V} = 0.306$ および $(\xi_e)_{T,p} = 0.346$ であり、この ξ_e の

相違を反映して、平衡時の物質量、分圧、モル濃度はいずれも異なる値になっている。また、定温定容条件での平衡状態での全圧は初期圧力の1.31倍であるが、定温定圧条件での平衡状態での体積は初期状態の約1.35倍である。図16は定温定容条件での $A(\xi) - A(\xi = 0)$ と定温定圧条件での $G(\xi) - G(\xi = 0)$ を ξ に対してプロットした図であり、 $(\xi_e)_{T,V} \neq (\xi_e)_{T,p}$ となる様子がよくわかる。

以上、定温定容条件の $(\xi_e)_{T,V}$ と定温定圧条件の $(\xi_e)_{T,p}$ の相違に注目して説明したが、式(698)と式(699)からわかるように、化学反応の進行にともなって分子数が変化しない場合 ($\Delta\nu = 0$) は、定温定容条件と定温定圧条件の間の差はなくなり、 $(\xi_e)_{T,V} = (\xi_e)_{T,p}$ となる。つまり、始原系と生成系の分子数が同じ化学反応は、定温であれば、定容条件でも定圧条件でも同じ平衡状態に到達する。さらに言い換えると、 $\Delta_r A_p^\circ = \Delta_r G_p^\circ$ が成り立つ。

表10. 化学反応 $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}(\text{g})$ の定温定容条件と定温定圧条件の平衡状態の比較
(温度：2000 K)

| | 初期条件 | 定温定容条件 | 定温定圧条件 |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 全圧 p/bar | 1.00 | 1.31 | 1.00 |
| 体積 V/dm^3 | 166 | 166 | 223 |
| ξ_e/mol | – | 0.306 | 0.346 |
| n_A/mol | 1.00 | 0.694 | 0.654 |
| n_B/mol | 0 | 0.612 | 0.692 |
| p_A/bar | 1.00 | 0.694 | 0.486 |
| p_B/bar | 0 | 0.612 | 0.514 |
| $c_A/\text{mol dm}^{-3}$ | 6.01×10^{-3} | 4.18×10^{-3} | 2.92×10^{-3} |
| $c_B/\text{mol dm}^{-3}$ | 0 | 3.69×10^{-3} | 3.09×10^{-3} |
| K_p°/bar | – | 0.540 | 0.544 |
| $K_c^\circ/\text{mol dm}^{-3}$ | – | 3.26×10^{-3} | 3.26×10^{-3} |

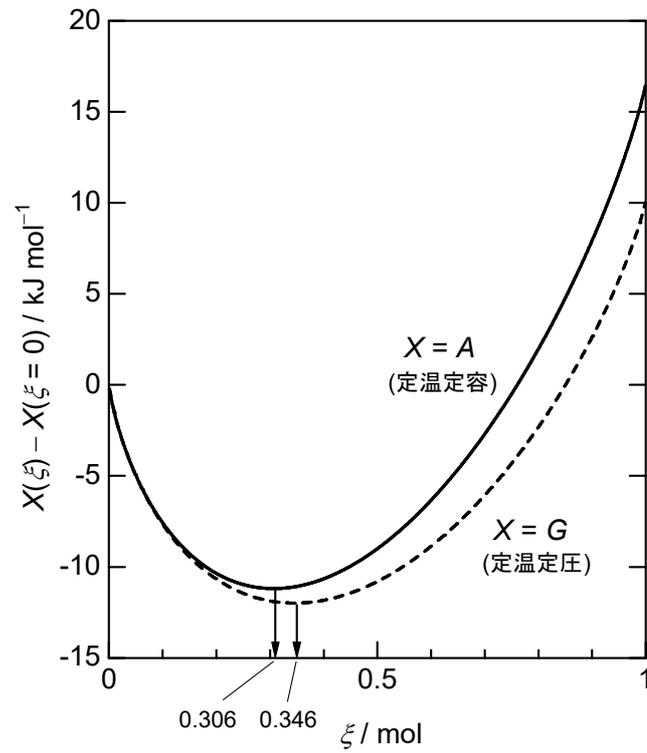


図 16. 化学反応 $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}(\text{g})$ の定温定容条件での $A(\xi) - A(\xi = 0)$ と定温定圧条件での $G(\xi) - G(\xi = 0)$.

[J. C. Íñiguez, *ResearchGate*, (2015) (unpublished paper) DOI: 10.13140/RG.2.1.1320.0083, Figure 2, より許諾を得て改変。]

付録6. エントロピーの体積依存性と圧力依存性および標準物理量間の関係¹

理想気体の純物質(物質質量 n)の内部エネルギーとエンタルピーの変化(全微分)は

$$dU = nC_V dT = TdS - pdV \quad (701)$$

$$dH = nC_p dT = TdS + Vdp \quad (702)$$

により表される(C_V は定容モル熱容量, C_p は定圧モル熱容量)。両式を n で割り, 示量性変数を 1 mol あたりの量(示強性変数)に変換すると,

$$C_V dT = Td\bar{S} - pdv \quad (703)$$

$$C_p dT = Td\bar{S} + vdp \quad (704)$$

となる²。それぞれにより, $d\bar{S}$ は

$$d\bar{S}(T, v) = \frac{C_V}{T} dT + \frac{p}{T} dv \quad (705)$$

$$d\bar{S}(T, p) = \frac{C_p}{T} dT - \frac{v}{T} dp \quad (706)$$

と表される。変数からわかるように, 式(705)は T と v の関数としてのモルエントロピー変化を, 式(706)は T と p の関数としてのモルエントロピー変化を表している。理想気体では,

$$pv = RT \quad (707)$$

が成り立つから, 式(705)と式(706)はそれぞれ,

$$d\bar{S}(T, v) = C_V d\ln T + R d\ln v \quad (708)$$

$$d\bar{S}(T, p) = C_p d\ln T - R d\ln p \quad (709)$$

と書ける。

式(708)を $(T_0, v_0) \rightarrow (T, v)$ で積分すると,

$$\bar{S}(T, v) = \bar{S}(T_0, v_0) + C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0} \quad (710)-1$$

$$= \left[\bar{S}(T_0, v_0) + C_V \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{v_0}{v^\circ} \right] + R \ln \frac{v}{v^\circ} \quad (710)-2$$

となる。式(710)-2の[]の中は, 温度 T , 単位モル体積 $v = v^\circ = 1$ でのモルエントロピーであるから³, $\bar{S}^\circ(T, v^\circ)$ と書くことができ⁴, 式(710)は

¹ 本付録は文献4の第10章を参考にして書かれている。

² v はモル体積 V/n である。その他の記号については付録5参照。

³ v_0 と v° を混同しないように注意。 v_0 は初期体積であり, v° は標準状態を規定する体積である。

⁴ 標準状態をモル体積で規定する場合, 単位モル体積 $v^\circ = 1$ の単位に特に規程はない(Green Book に記載されて

$$\bar{S}(T, v) = \bar{S}^\circ(T, v^\circ) + R \ln \frac{v}{v^\circ} \quad (711)$$

と表せる[式(711)は文献4の式(10.9)にあたる]。

モル体積 v の逆数であるモル濃度 c を変数として表すこともできる。理想気体では、

$$p = cRT \quad (712)$$

が成り立ち、 $v = 1/c$ より、

$$dv = -\frac{1}{c^2} dc \quad (713)$$

となる。式(712)と式(713)を式(703)に代入すると、

$$C_V dT = T d\bar{S} + \frac{RT}{c} dc \quad (714)$$

が得られるから、モルエントロピー変化を T と c の関数として次式の形に表すことができる。

$$d\bar{S}(T, c) = C_V d \ln T - R d \ln c \quad (715)$$

式(715)を $(T_0, c_0) \rightarrow (T, c)$ で積分すると、

$$\bar{S}(T, c) = \left[\bar{S}(T_0, c_0) + C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{c_0}{c^\circ} \right] - R \ln \frac{c}{c^\circ} \quad (716)$$

となる。ただし、 $p_0 = c_0 RT_0$ であるから、 $\bar{S}(T_0, c_0) = \bar{S}(T_0, v_0)$ である。式(716)の[]の中は、温度 T 、単位モル濃度 $c = c^\circ = 1$ でのモルエントロピーであるから¹、 $\bar{S}^\circ(T, c^\circ)$ と書くことができ、式(716)は

$$\bar{S}(T, c) = \bar{S}^\circ(T, c^\circ) - R \ln \frac{c}{c^\circ} \quad (717)$$

と表せる。

式(709)を $(T_0, p_0) \rightarrow (T, p)$ で積分すると、

$$\bar{S}(T, p) = \bar{S}(T_0, p_0) + C_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} \quad (718)-1$$

$$= \left[\bar{S}(T_0, p_0) + C_p \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{p_0}{p^\circ} \right] - R \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (718)-2$$

となる。ただし、 $p_0 v_0 = RT_0$ であるから、 $\bar{S}(T_0, p_0) = \bar{S}(T_0, c_0) = \bar{S}(T_0, v_0)$ である。式(718)-2

いない)が、単位モル濃度 $c^\circ = 1/v^\circ$ の単位は、通常、 mol dm^{-3} であるから、 $v^\circ = 1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ とするのが適切である。

¹ c_0 と c° を混同しないように注意。 c_0 は初期モル濃度であり、 c° は標準状態を規定するモル濃度である。通常、単位モル濃度 $c^\circ = 1$ の単位は、通常、 mol dm^{-3} である。

の[] 中は、温度 T , 単位圧力 $p = p^\circ = 1$ でのモルエントロピーであるから $\bar{S}^\circ(T, p^\circ)$ と書くことができ¹, 式(718)は

$$\bar{S}(T, p) = \bar{S}^\circ(T, p^\circ) - R \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (719)$$

と表せる[式(719)は文献4の式(10.10)にあたる]。また、式(719)は式(275)と同じものである。式(711)と式(719)は同じ状態のモルエントロピーであるから、

$$\bar{S}^\circ(T, p^\circ) - R \ln \frac{p}{p^\circ} = \bar{S}^\circ(T, v^\circ) + R \ln \frac{v}{v^\circ} \quad (720)$$

より

$$\bar{S}^\circ(T, p^\circ) = \bar{S}^\circ(T, v^\circ) + R \ln \frac{pv}{p^\circ v^\circ} \quad (721)$$

が得られ、 $pv = RT$ より

$$\bar{S}^\circ(T, p^\circ) = \bar{S}^\circ(T, v^\circ) + R \ln \frac{RT}{p^\circ v^\circ} \quad (722)$$

が成り立つ[式(722)は文献4の式(10.10')にあたる]。

式(711)のモルエントロピーを用いてモル Helmholtz エネルギーを表すと、

$$\bar{A}(T, v) = \bar{U}(T) - T\bar{S}(T, v) \quad (723)-1$$

$$= \bar{U}(T) - T \left[\bar{S}^\circ(T, v^\circ) + R \ln \frac{v}{v^\circ} \right] \quad (723)-2$$

$$= \bar{U}(T) - T\bar{S}^\circ(T, v^\circ) - RT \ln \frac{v}{v^\circ} \quad (723)-3$$

$$= \bar{A}^\circ(T, v^\circ) - RT \ln \frac{v}{v^\circ} \quad (723)-4$$

となり、付録5で Helmholtz エネルギーの基本式と述べた式(641)が得られる[式(723)は文献4の式(10.12)にあたる]。なお、式(723)-3から式(723)-4への変形において、 $\bar{U}(T) = \bar{U}^\circ(T)$ [式(321)と同じ]を利用した。

また、式(719)のモルエントロピーを用いて化学ポテンシャル(モル Gibbs エネルギー)を表すと、

¹ p_0 と p° を混同しないように注意。単位圧力 $p^\circ = 1$ の単位は、通常、bar である。

$$\mu(T, p) = \bar{H}(T) - T\bar{S}(T, p) \quad (724)-1$$

$$= \bar{H}(T) - T \left[\bar{S}^\circ(T, p^\circ) - R \ln \frac{p}{p^\circ} \right] \quad (724)-2$$

$$= \bar{H}(T) - T\bar{S}^\circ(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (724)-3$$

$$= \mu^\circ(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (724)-4$$

となり、これまで頻繁に登場した式が得られる。なお、式(724)-3から式(724)-4への変形において、 $\bar{H}(T) = \bar{H}^\circ(T)$ [式(312)と同じ]を利用した。

$\mu(T, p)$ と $\bar{A}(T, v)$ の間の関係は

$$\mu(T, p) = \bar{A}(T, v) + pv = \bar{A}(T, v) + RT \quad (725)$$

であるから、式(725)に式(723)と式(724)を代入して、

$$\mu^\circ(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} = \bar{A}^\circ(T, v^\circ) + RT - RT \ln \frac{v}{v^\circ} \quad (726)$$

より、

$$\mu^\circ(T, p^\circ) = \bar{A}^\circ(T, v^\circ) + RT - RT \ln \frac{RT}{p^\circ v^\circ} \quad (727)$$

が得られる¹。なお、式(722)や式(727)を記載したテキストは少ないが、両式は異なる標準状態での標準物理量間の関係を与える驚異的な式である。“驚異的”と表現した理由は以下の例でわかるであろう。なお、式(727)は文献4に式(10.12")として記されており²、文献4では、右辺最終項の符号が正号(+)で書かれているが、正しくは式(727)に示すように負号(-)である。

定温定圧条件での平衡定数 K_p° は式(80)および式(85)より、

$$\ln K_p^\circ = -\frac{1}{RT} \Delta_r G_p^\circ = -\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \mu_i^*(T, p^\circ) \quad (728)$$

と表すことができる。式(727)中の v° を $v^\circ \rightarrow RT/p^\circ$ と置き換えると、

$$\mu_i^*(T, p^\circ) = \bar{A}_i^*(T, RT/p^\circ) + RT - RT \ln \left(\frac{RT}{p^\circ} \frac{p^\circ}{RT} \right) \quad (729)-1$$

¹ 本式は気体の純物質に関する式であるから、成分 i の標準状態であれば $\mu^\circ(T, p^\circ)$ は $\mu_i^*(T, p^\circ)$ と、 $\bar{A}^\circ(T, v^\circ)$ は $\bar{A}_i^*(T, v^\circ)$ と同じ意味である。

² 有益な式を丁寧に記してくれた Prigogine 氏に深く感謝します。

$$= \bar{A}_i^*(T, RT/p^\circ) + RT \quad (729)-1$$

となる。式(729)を式(728)に代入すると、定温定容条件での平衡定数 K_p° の式(665)と同じ式

$$\ln K_p^\circ = -\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i [\bar{A}_i^*(T, RT/p^\circ) + RT] = -\frac{1}{RT} [\Delta_r A_p^\circ + (\Delta \nu)RT] \quad (730)$$

を“一瞬”にして得ることができる¹。

定温定圧条件の平衡定数 K_c° は式(208)および(212)より、

$$\ln K_c^\circ = -\frac{1}{RT} \Delta_r G_c^\circ = -\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \mu_i^*(T, c^\circ RT) \quad (731)$$

と表せる。式(727)に $p^\circ \rightarrow c^\circ RT$, $v^\circ \rightarrow 1/c^\circ$ の置き換えを行うと、

$$\mu_i^*(T, c^\circ RT) = \bar{A}_i^*(T, 1/c^\circ) + RT - RT \ln \frac{c^\circ RT}{c^\circ RT} \quad (732)-1$$

$$= \bar{A}_i^*(T, 1/c^\circ) + RT \quad (732)-2$$

が得られ、式(732)を式(731)に代入すると、定温定容条件での平衡定数 K_c° の式(681)と同じ式

$$\ln K_c^\circ = -\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i [\bar{A}_i^*(T, 1/c^\circ) + RT] = -\frac{1}{RT} [\Delta_r A_c^\circ + (\Delta \nu)RT] \quad (733)$$

を、これまた“一瞬”で得ることができる。

¹ あっけないほど簡単である。

付録7. 反応エントロピーと反応商

化学反応が開始して平衡に至るまでの過程は「化学反応の進行にともなって反応に関与する化学種の物質と化学ポテンシャルが変化し、全系の Gibbs エネルギー G が減少する方向に反応が進行する。単位反応進行度あたりの G の変化、つまり、反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G$ の大きさが徐々に減少し、 $\Delta_r G = 0$ となった時点で平衡に到達する」と表現することができる(図3)。これは Gibbs エネルギーを通して化学反応を見た記述であるが、本付録では Gibbs エネルギーの変化をもたらしている実体について考える。なお、本付録では、気体、溶液ともに理想系(理想気体、理想希薄溶液)とする。

全系の Gibbs エネルギーの変化をもたらす化学ポテンシャルの中身を調べてみよう。気体の場合、通常、分圧で化学種の状態を記述するから、式(175)の形を採用すると、化学種 i の化学ポテンシャルは

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^*(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (734)$$

により表される。希薄溶液中の溶質の場合は、モル濃度が最もよく用いられ[式(481)], 化学ポテンシャルは

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^c(T, p) + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \quad (735)$$

の形で表される。凝縮系では、極端に高压な条件でない限り $\mu_i^c(T, p) \approx \mu_i^c(T, p^\circ)$ としてよい。気体と溶液を統一的に扱うために、気体成分 i の分圧 p_i および溶質 i のモル濃度 c_i を z_i で表し、標準化学ポテンシャルを $\mu_i^\circ(T, p^\circ)$ と書くと、式(734)と式(735)は

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T, p^\circ) + RT \ln \frac{z_i}{z^\circ} \quad (736)$$

と表すことができる(z° は p° または c°)¹。

理想系の場合、混合気体中で分圧 p_i の化学種 i の化学ポテンシャルは、圧力 p_i の純粋な化学種の化学ポテンシャルと同じである。また、混合溶液中でモル濃度 c_i の溶質 i の化学ポテンシャルは、溶質 i だけが同じ溶媒中にある場合の化学ポテンシャルと同じであるから²、気体でも溶液でも化学種 i の化学ポテンシャル μ_i はモル Gibbs エネルギー $G_{i,m}$ に等しい。したがって、定温条件であれば、成分 i の化学ポテンシャルは

$$\mu_i(T, p) = G_{i,m}(T, p) = H_{i,m}(T) - TS_{i,m}(T, p) \quad (737)$$

と表せる。ここで、 $H_{i,m}$ は化学種 i のモルエンタルピー、 $S_{i,m}$ はモルエントロピーである。純物質であればモル物理量 $X_{i,m}$ は部分モル物理量 \bar{X}_i に等しい。添字「 $_{i,m}$ 」の煩雑さを解消するために、表記 $X_{i,m}$ の代わりに \bar{X}_i を用いると、式(737)は

¹ 溶質の濃度を質量モル濃度 m_i で表記してもよい。このとき、標準状態は質量モル濃度 m° で定義されるから $z^\circ = m^\circ$ となる。

² 溶質 i の Henry 定数 k_i が他の溶質の存在に依存せず、溶媒 S のモル濃度に比べて溶質 i のモル濃度が十分低い ($c_i \ll c_s$) 状況を考える。

$$\mu_i(T, p) = \bar{G}_i(T, p) = \bar{H}_i(T) - T\bar{S}_i(T, p) \quad (738)$$

と書ける。また、気体でも溶液でも、成分 i の標準化学ポテンシャルを $\mu_i^\circ(T, p^\circ)$ で表すと、

$$\mu_i^\circ(T, p^\circ) = \bar{G}_i^\circ(T, p^\circ) = \bar{H}_i^\circ(T) - T\bar{S}_i^\circ(T, p^\circ) \quad (739)$$

であるから、式(738)と式(739)を式(736)に代入して、

$$\bar{H}_i(T) - T\bar{S}_i(T, p) = \bar{H}_i^\circ(T) - T\bar{S}_i^\circ(T, p^\circ) + RT \ln \frac{z_i}{z^\circ} \quad (740)$$

を得る。理想系のモルエンタルピーは圧力や組成に依存せず(温度にのみ依存する)[気体の場合、式(312)], $\bar{H}_i(T) = \bar{H}_i^\circ(T)$ であるから、式(740)は

$$-T\bar{S}_i(T, p) = -T\bar{S}_i^\circ(T, p^\circ) + RT \ln \frac{z_i}{z^\circ} \quad (741)$$

となり、両辺を $-T$ で割ると、

$$\bar{S}_i(T, p) = \bar{S}_i^\circ(T, p^\circ) - R \ln \frac{z_i}{z^\circ} \quad (742)$$

が得られる。式(742)は、混合気体(全圧 p)中の気体成分 i のモルエントロピーの圧力依存性および希薄溶液中の溶質 i のモルエントロピーの濃度依存性を表しており[気体については、付録6の式(719)で導出]、気体成分は分圧が高いほど、溶質成分は濃度が高いほどモルエントロピーが小さいことがわかる。

気体の圧力上昇や溶質の濃度増大にともなってモルエントロピーが減少する要因を統計熱力学的に考えて、単位体積あたりの分子の個数(数密度)が増加すると、1分子あたりの体積が減少し、(分子)分配関数が減少するからエントロピーが減少する、と説明している成書を見かけるが、定容条件の場合、この理由付けは正しくない。たとえば、理想気体分子の(並進)分子分配関数 q に含まれている体積は分子が運動しうる空間の体積(=容器の体積)であるが、定容条件の場合、気体の圧力あるいは数密度が増加しても分子が運動しうる体積は変化しないので¹、(分子)分配関数は圧力にも数密度にも依存しない²。 N 分子系の理想気体のエントロピーを考えるためにはカノニカル(正準集団)分配関数 Q にもとづいて考える必要がある。 $N(=nN_A)$ 分子系(n は mol 単位の物質質量、 N_A は Avogadro 定数)のエントロピーは次式で表される。

$$S = \frac{U}{T} + k \ln Q \quad (743)$$

ここで、 U は(N 分子系の)内部エネルギー、 k は Boltzmann 定数である。理想気体は独立非局在系であるから、 Q は q を用いて、

¹ 理想気体分子は質点(体積がゼロ)であるから、数密度が増加しても、分子自身が運動できる空間の体積は変化しない。

² $q(N, V, T)$ ではなく $q(V, T)$ であるから($N = 1$ である)、分子分配関数は注目している系の分子数 N には依存しない。

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (744)$$

と表される。式(744)を式(743)に代入すると¹,

$$S = \frac{U}{T} + Nk \ln \left(\frac{eq}{N} \right) \quad (745)$$

が得られる。 $N = nN_A$ を代入して両辺を n で割るとモルエントロピー

$$\bar{S} = \frac{\bar{U}}{T} + N_A k \ln \left(\frac{eq}{nN_A} \right) = \frac{\bar{U}}{T} + R \ln \left(\frac{eq}{nN_A} \right) \quad (746)$$

となる。定温であれば \bar{U} は一定であり、かつ定容条件では q も一定であるから、定温定容条件で n が増加するとモルエントロピー \bar{S} は減少する。また、定温条件で物質量 n が一定のとき、体積が減少すると q が減少するので², やはりモルエントロピーは減少する。したがって、数密度(濃度)の増加とともにモルエントロピーが減少することが式(742)の根拠である。

式(745)の分子分配関数に $q = q_t q_r q_v$ (q_t は並進, q_r は回転, q_v は振動分子分配関数)を代入すると

$$S = \frac{U}{T} + Nk \ln \left(\frac{eq_t q_r q_v}{N} \right) \quad (747)$$

となる。内部エネルギーには並進, 回転, 振動運動それぞれの寄与 U_t, U_r, U_v があり, 右辺の対数真数部の e/N は並進運動の非局在性に由来しているから(回転・振動運動は局在性), 式(747)は

$$S = \frac{U_t + U_r + U_v}{T} + Nk \ln \left[\left(\frac{eq_t}{N} \right) q_r q_v \right] \quad (748)$$

と書くことができ, 運動自由度ごとに分けると,

$$\text{(並進)} \quad S_t = \frac{U_t}{T} + Nk \ln \left(\frac{eq_t}{N} \right) \quad (749)$$

$$\text{(回転)} \quad S_r = \frac{U_r}{T} + Nk \ln q_r \quad (750)$$

$$\text{(振動)} \quad S_v = \frac{U_v}{T} + Nk \ln q_v \quad (751)$$

となる。単原子気体の場合, 運動自由度は並進運動のみであるから, $U = U_t$ および $q_r = q_v = 1$ (つまり, $S = S_t$)であり³, 室温条件(~300 K)では, 並進運動について高温近似が適用できるから $U_t = 3NkT/2$ である。また, 並進分配関数は

$$q_t = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \quad (752)$$

で表され(m は分子1個の質量, V は気体の体積, h はPlanck定数), U_t と q_t を式(749)に代入すると,

¹ Stirling の公式[$N! \approx (N/e)^N$]を用いる。

² 並進分子分配関数が減少する。

³ 運動を考えない自由度については運動を“凍結”することあたるから, 分子分配関数は1となる。

$$S_t = \frac{3}{2}Nk + Nk \ln \left[\frac{e}{N} \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right] \quad (753)$$

より,

$$S_t = Nk \ln \left[\frac{e^{5/2}}{N} \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right] \quad (754)$$

が得られる。式(754)は単原子気体のエントロピー¹を与える **Sackur-Tetrode** の式²として知られている。**Sackur-Tetrode** の式はさまざまな形で表記され、次式のようにいくつかの項に分けて書かれることも多い。

$$S_t = Nk \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (755)$$

単原子気体に限らない一般形である式(747)に式(752)を代入して得られる

$$S = \frac{U}{T} + Nk \ln \left[\frac{e}{N} \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \right] + Nk \ln(q_r q_v) \quad (756)-1$$

$$= -Nk \ln \frac{N}{V} + \frac{U}{T} + Nk \ln \left[e \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] + Nk \ln(q_r q_v) \quad (756)-2$$

に $N = nN_A$ および理想気体条件($pV = NkT$)を適用すると³,

$$S = -nN_A k \ln \frac{p}{kT} + \frac{U}{T} + nN_A k \ln \left[e \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] + nN_A k \ln(q_r q_v) \quad (757)-1$$

$$= -nR \ln \frac{p}{p^\circ} + nR \ln \frac{kT}{p^\circ} + \frac{U}{T} + nR \ln \left[e \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \right] + nR \ln(q_r q_v) \quad (757)-2$$

$$= -nR \ln \frac{p}{p^\circ} + \frac{U}{T} + nR \ln \left[e \frac{(2\pi mkT)^{3/2} kT}{p^\circ h^3} \right] + nR \ln(q_r q_v) \quad (757)-3$$

$$= -nR \ln \frac{p}{p^\circ} + \frac{U}{T} + nR \ln \left[e \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{p^\circ h^3} \right] + nR \ln(q_r q_v) \quad (757)-4$$

となり、これを n で割ると、モルエントロピーを表す式

$$\bar{S} = \left\{ \frac{\bar{U}}{T} + R \ln \left[e \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{p^\circ h^3} \right] + R \ln(q_r q_v) \right\} - R \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (758)$$

が得られる($\bar{U} = U/n$ はモル内部エネルギー)。式(758)は式(719)と同じものであるから、式(758)右辺の{ }の中が $p^\circ = 1 \text{ bar}$ を標準状態とする標準モルエントロピー

¹ (単原子分子に限らず)並進運動由来のエントロピーと言い換えることもできる。

² 1912年にドイツの **Sackur** とオランダの **Tetrode** が独立に導いた式である。**Sackur** はサッカー、ザッカー、サックール、ザックール、サッキュア、**Tetrode** はテトロード、テトロージェなどさまざまな日本語表記がある。

³ q_r と q_v は N にも V にも依存しない。

$$\bar{S}^\circ = \frac{\bar{U}}{T} + R \ln \left[e \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{p^\circ h^3} \right] + R \ln(q_r q_v) \quad (759)$$

である。以上の結果から気体のモルエントロピーについて次の2つの重要な結論が得られる。

- ・式(758)の右辺最終項は並進分子分配関数 q_t に由来しているから、モルエントロピーの圧力(あるいは数密度)依存性は並進運動に由来する。
- ・振動および回転運動は圧力(数密度)には依存せず、モルエントロピーは標準モルエントロピーに等しい($\bar{S}_r = \bar{S}_r^\circ$ および $\bar{S}_v = \bar{S}_v^\circ$)。

式(759)に単原子気体の条件($\bar{U} = \bar{U}_t = 3N_A kT/2 = 3RT/2$, $q_r = q_v = 1$)を適用すると、

$$\bar{S}_t^\circ = \frac{3}{2}R + R \ln \left[e \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{p^\circ h^3} \right] \quad (760)$$

より、単原子気体(並進運動)の $p^\circ = 1 \text{ bar}$ を標準状態とする標準モルエントロピーとして

$$\bar{S}_t^\circ = R \ln \left[\frac{(2\pi m)^{3/2} (ekT)^{5/2}}{p^\circ h^3} \right] \quad (761)$$

が得られる[式(761)は、式(754)に物質量1 mol ($N = N_A$)と標準状態条件 $p^\circ V = NkT$ を適用すれば得られるが、式(719)が式(758)の形で表されることを示すために上記の変形を行った]。式(761)から、ある温度での並進運動由来の標準モルエントロピーは分子の質量のみで決まることがわかる。式(761)を用いて、温度298 Kでの He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn の標準モルエントロピーを計算すると、126.1, 146.3, 154.8, 164.1, 169.7, 176.2 J K⁻¹ mol⁻¹が得られる。実測値は126.15, 146.33, 154.84, 164.08, 169.68, 176.23 J K⁻¹ mol⁻¹であるから、驚異的といえるほどよく一致している。単原子分子でない場合は回転・振動運動による寄与があるので式(759)を用いる。H₂の場合¹、並進運動由来の標準モルエントロピー \bar{S}_t° の計算値は117.6 J K⁻¹ mol⁻¹である。温度298 Kでは回転運動にも高温極限が適用できて、 $\bar{U}_r = RT$ および $q_r = 1.70$ であるから、式(750)より、

$$\bar{S}_r = \bar{S}_r^\circ = \frac{\bar{U}_r}{T} + R \ln q_r = 8.314 + 4.41 = 12.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (762)$$

振動運動については、 $\bar{U}_v \approx 0$, $q_v \approx 1$ であるから²、式(751)より $\bar{S}_v = \bar{S}_v^\circ \approx 0$ となる。したがって、標準モルエントロピーの計算値は

$$\bar{S}^\circ = \bar{S}_t^\circ + \bar{S}_r^\circ + \bar{S}_v^\circ = 117.6 + 12.7 + 0 = 130.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (763)$$

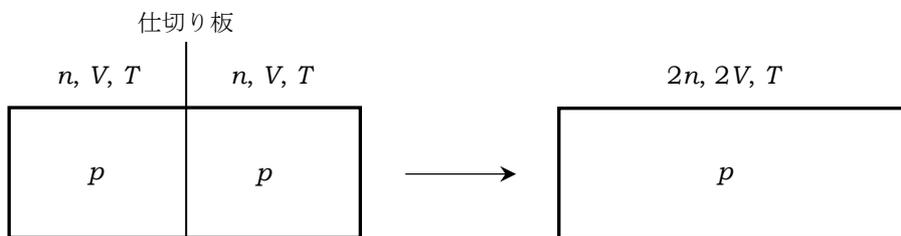


図17. 同じ状態にある同種気体の混合

¹ H₂ の回転特性温度は87.6 K, 振動特性温度は6332 K である。

² 298 K は H₂ の振動運動にとっては完全に低温である。

となり、実測値 $130.68 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とよく一致する。以上より、 H_2 の 298 K での標準モルエントロピーのうちおよそ 90% が並進運動由来であり、残り 10% が回転運動由来であることがわかる。

式(742)の中身が明確になったので、混合エントロピーについて考えてみよう¹。同種気体の混合(図17)の際のエントロピー変化を考える。図17左は初期状態であり、仕切り板で区切られた体積が同じ2つの部屋に、物質も圧力も同じ同種の気体が入っている。図17右は定温条件で仕切り板を取りはずしたあとの最終状態である。この操作前後の全気体のエントロピー変化 ΔS についてはいろいろな説明の仕方がある。最もシンプルなものは、「2つの部屋の気体が同種であるから、仕切り板をはずしても、気体全体に何も変化はないから $\Delta S = 0$ 」である。この説明は誤りではないが、熱力学的に厳密とはいえない。成書によっては、「同種分子同士は区別がつかないが、初期状態では左の部屋の気体と右の部屋の気体は部屋の違いによって区別することができる。それぞれの部屋の気体は仕切り板がはずれると(定温条件で)体積が2倍になるので、各気体のエントロピー変化は $nR \ln 2$ であり、全体で $\Delta S = 2nR \ln 2$ となる(これは異種分子の混合と同じ結果)。しかし、仕切り板をはずしたあと、部屋による区別がなくなること[不可弁別性(indistinguishability²)]により全体で $2nR \ln 2$ のエントロピーが減少するから、最終的には $\Delta S = 0$ 」と記しているものもある。歴史的には、この同種気体の混合の問題は「Gibbs のパラドクス」と呼ばれ、同温同圧の異種気体(A と B)の混合エントロピーを表す式

$$\Delta S = -2nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (764)$$

を同種気体に適用すると、 $x_A = 1$ 、 $x_B = 1$ に限らず常に0になることが多くの研究者を悩ませた。この問題に対して、独立非局在系である気体分子(正確には並進運動)の場合、カノニカル分配関数を式(744)のように $N!$ で割る必要がある、という解決策を示したのが Gibbs である。この解決策が施された式(744)にもとづいて導出された式(758)に等しい式(742)は同種気体の混合にも適用できるはずであるから、図17の混合を式(742)にもとづいて考えると、系のエントロピーは混合前も混合後も

$$S = 2n \left[\bar{S}^\circ(T, p^\circ) - R \ln \frac{p}{p^\circ} \right] \quad (765)$$

であることより、(いろいろ理屈を述べなくても) $\Delta S = 0$ が難なく得られる。もちろん、図17の気体が異種気体(A \neq B)の場合でも、混合前は

$$S = n \left[\bar{S}_A^\circ(T, p^\circ) - R \ln \frac{p}{p^\circ} \right] + n \left[\bar{S}_B^\circ(T, p^\circ) - R \ln \frac{p}{p^\circ} \right] \quad (766)-1$$

$$= n[\bar{S}_A^\circ(T, p^\circ) + \bar{S}_B^\circ(T, p^\circ)] - 2nR \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (766)-2$$

であり、混合後は

$$S' = n \left[\bar{S}_A^\circ(T, p^\circ) - R \ln \left(\frac{p}{2p^\circ} \right) \right] + n \left[\bar{S}_B^\circ(T, p^\circ) - R \ln \left(\frac{p}{2p^\circ} \right) \right] \quad (767)-1$$

$$= n[\bar{S}_A^\circ(T, p^\circ) + \bar{S}_B^\circ(T, p^\circ)] - 2nR \ln \left(\frac{p}{2p^\circ} \right) \quad (767)-2$$

となるから、異種気体の混合エントロピー

¹ 文献25を参照。

² assimilation と呼ばれる。

$$\Delta S = S' - S = -2nR \ln \left(\frac{p}{2p^\circ} \right) + 2nR \ln \frac{p}{p^\circ} = 2nR \ln 2 \quad (768)$$

が得られる[式(764)に $x_A = x_B = 1/2$ を代入した結果に等しい]。したがって、式(742)は、扱う分子の同種、異種にかかわらず、気体のモルエントロピーを表す式として優れた式であることがわかる[が、式(742)を記しているテキストは案外少ない]。

式(742)は、§5で結論した「混合エントロピーの本質的要因は混合ではなく体積増加」を理解するためにも有効である。図4の IIb の操作前後の系を図18に示す。系 **m**(mixed)の気体 A と B のエントロピーを気体版(z_i が気体 i の分圧 p_i)の式(742)を用いて表すと、

$$S_A^m = n_A \left[\bar{S}_A^\circ(T, p^\circ) - R \ln \frac{p_A}{p^\circ} \right] \quad (769)$$

$$S_B^m = n_B \left[\bar{S}_B^\circ(T, p^\circ) - R \ln \frac{p_B}{p^\circ} \right] \quad (770)$$

となるから、系 **m** の全エントロピーは

$$S^m = S_A^m + S_B^m = n_A \bar{S}_A^\circ(T, p^\circ) + n_B \bar{S}_B^\circ(T, p^\circ) - R \left(n_A \ln \frac{p_A}{p^\circ} + n_B \ln \frac{p_B}{p^\circ} \right) \quad (771)$$

である。一方、系 **u**(unmixed)の気体 A のエントロピーは式(769)と同じであり、気体 B のエントロピーは式(770)と同じである。したがって、系 **m** と系 **u** のエントロピーは同じである ($S^m = S^u$)。系 **m** の全エントロピーの式(771)を系 **m** の全圧 p と分圧 p_i の関係 $p_i = px_i^m$ (x_i^m は系 **m** での気体 i のモル分率)を用いて変形すると、

$$S^m = n_A \bar{S}_A^\circ(T, p^\circ) + n_B \bar{S}_B^\circ(T, p^\circ) - R \left[n_A \ln \left(\frac{px_A^m}{p^\circ} \right) + n_B \ln \left(\frac{px_B^m}{p^\circ} \right) \right] \quad (772)-1$$

$$= n_A \bar{S}_A^\circ(T, p^\circ) + n_B \bar{S}_B^\circ(T, p^\circ) - R \left(n_A \ln \frac{p}{p^\circ} + n_B \ln \frac{p}{p^\circ} \right) - \underline{R(n_A \ln x_A^m + n_B \ln x_B^m)} \quad (772)-2$$

が得られる。式(772)-2のアンダーライン部は気体 A と気体 B の混合エントロピーを表しているが、式(772)は系 **u** の全エントロピーにも等しいから、気体が分離されている系 **u** でも、気体 A と気体 B が1つの容器で混合した場合に生じる混合エントロピーと同じ大きさのエントロピーは生じている。つまり、混合状態と分離状態で個々の気体成分の状態(圧力、体積、温度)が同じであ

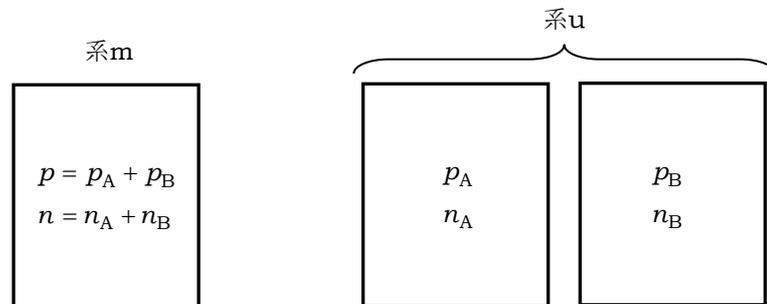


図18. 理想気体の混合系(mixed)と分離系(unmixed)
(3つの容器はすべて同じ体積)

れば、混合エントロピーに相当するエントロピーは混合していなくても生じているのである。

ここで、「系 u では、それぞれの気体のモル分率が1だから、式(772)-2のアンダーライン部が消えるのではないか？」という疑問が生じるかもしれない。そこで、気体のモルエントロピーを圧力ではなくモル分率で表記してみよう。気体版の式(742)に気体の分圧とモル分率の関係 $p_i = px_i$ (p は全圧)を代入すると

$$\bar{S}_i(T, p) = \bar{S}_i^\circ(T, p^\circ) - R \ln \frac{p}{p^\circ} - R \ln x_i \quad (773)$$

となるが、アンダーライン部を新しい標準モルエントロピー

$$\bar{S}_i^\circ(T, p) \equiv \bar{S}_i^\circ(T, p^\circ) - R \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (774)$$

として定義すると、式(773)は

$$\bar{S}_i(T, p) = \bar{S}_i^\circ(T, p) - R \ln x_i \quad (775)$$

の形になる。なお、新しい標準モルエントロピー $\bar{S}_i^\circ(T, p)$ は、純気体 i ($x_i = 1$) が温度 T で圧力 p の状態のときのモルエントロピーである[純気体 i が温度 T で圧力 $p^\circ = 1 \text{ bar}$ のときのモルエントロピー $\bar{S}_i^\circ(T, p^\circ)$ との相違に注意]。式(775)を用いて系 m の気体 A と B のエントロピーを表すと、系 m は全圧 p であり、気体 A と B のモル分率が x_A^m と x_B^m であるから、

$$S_A^m = n_A [\bar{S}_A^\circ(T, p) - R \ln x_A^m] \quad (776)$$

$$S_B^m = n_B [\bar{S}_B^\circ(T, p) - R \ln x_B^m] \quad (777)$$

となる。したがって、系 m の全エントロピーとして

$$S^m = S_A^m + S_B^m = n_A \bar{S}_A^\circ(T, p) + n_B \bar{S}_B^\circ(T, p) - R(n_A \ln x_A^m + n_B \ln x_B^m) \quad (778)$$

が得られる。アンダーライン部が混合エントロピーに相当している。一方、系 u の気体 A と B のエントロピーを式(775)を用いて表すと、気体 A は $p = p_A$ 、 $x_A^u = 1$ 、気体 B は $p = p_B$ 、 $x_B^u = 1$ であるから¹、

$$S_A^u = n_A \bar{S}_A^\circ(T, p_A) \quad (779)$$

$$S_B^u = n_B \bar{S}_B^\circ(T, p_B) \quad (780)$$

となり、系 u の全エントロピーとして

$$S^u = n_A \bar{S}_A^\circ(T, p_A) + n_B \bar{S}_B^\circ(T, p_B) \quad (781)$$

が得られる。一見、 S^m [式(778)]と S^u [式(781)]が異なる[式(778)のアンダーライン部の混合エントロピー分だけ S^m の方が大きい]ように見える。しかし、式(781)の中のモルエントロピー $\bar{S}_i^\circ(T, p_i)$ は、式(774)より、

$$\bar{S}_i^\circ(T, p_i) = \bar{S}_i^\circ(T, p^\circ) - R \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (782)-1$$

$$= \bar{S}_i^\circ(T, p^\circ) - R \ln \frac{p}{p^\circ} - R \ln x_i^m \quad (782)-2$$

¹ 系 u では、気体 A と B は純気体であるから、全圧 p は自分自身の圧力 p_i に等しい。

$$= \bar{S}_i^\circ(T, p) - R \ln x_i^m \quad (782)-3$$

と表されるから、式(782)-3を式(781)に代入すれば、式(778)と同じ式が得られる。したがって、式(781)のエントロピーの中には式(778)のアンダーライン部で表される混合エントロピーと同じ寄与が含まれており、やはり、 $S^m = S^u$ となる¹。

以上、(理想)気体について、混合エントロピーは混合することが本質的要因ではないことを示したが、溶液についてはどのようになるであろうか。図19左の系 **m(mixed)**は溶液中の溶質 A と B のモル濃度が c_A と c_B であり、それぞれの物質量が n_A と n_B であることを示している。また、右の系 **u(unmixed)**は、系 **m** と同じ体積の容器2つのうちの一方に溶質 A が、他方に溶質 B が、それぞれ系 **m** と同じモル濃度および物質量で溶解している状況を表している。3つの容器中の溶媒はすべて同じである。

溶質のモルエントロピーは溶質版(z_i が溶質 i のモル濃度 c_i)の式(742)により表されるから、系 **m** の溶質 A と B それぞれのエントロピーは

$$S_A^m = n_A \left[\bar{S}_A^\circ(T, p^\circ) - R \ln \frac{c_A}{c^\circ} \right] \quad (783)$$

$$S_B^m = n_B \left[\bar{S}_B^\circ(T, p^\circ) - R \ln \frac{c_B}{c^\circ} \right] \quad (784)$$

となり、系 **m** の全エントロピーは

$$S^m = S_A^m + S_B^m = n_A \bar{S}_A^\circ(T, p^\circ) + n_B \bar{S}_B^\circ(T, p^\circ) - R \left(n_A \ln \frac{c_A}{c^\circ} + n_B \ln \frac{c_B}{c^\circ} \right) \quad (785)$$

と書ける。系 **u(unmixed)**の溶質 A のエントロピーは式(783)と同じであり、溶質 B のエントロピーは式(784)と同じであるから、系 **m** と系 **u** のエントロピーは同じである($S^m = S^u$)。溶質版の式(742)には、希薄溶液という条件が含まれているから[式(478)]²、系 **m** での溶質のモル分率は

$$x_i^m = \frac{c_i}{c_s + \sum_i c_i} \approx \frac{c_i}{c_s} \quad (786)$$

と表すことができる(c_s は溶媒のモル濃度)。式(786)から得られる $c_i \approx c_s x_i^m$ を式(785)に代入すると、

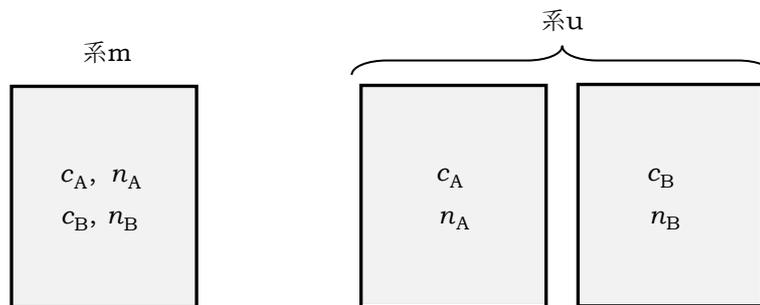


図19. 理想希薄溶液の混合系(mixed)と分離系(unmixed)
(3つの容器はすべて同じ体積であり溶媒も同じ)

¹ 化学ポテンシャルの表記によって、系の全エントロピーが異なってはならないので、当然の結果である。

² 本付録では溶媒を S, 溶質を A および B で表しているが、§14では溶媒を A, 溶質を B で表していることに注意。

$$S^m = S^u = n_A \bar{S}_A^\circ(T, p^\circ) + n_B \bar{S}_B^\circ(T, p^\circ) - R \left[n_A \ln \left(\frac{c_s x_A^m}{c^\circ} \right) + n_B \ln \left(\frac{c_s x_B^m}{c^\circ} \right) \right] \quad (787)-1$$

$$= n_A \bar{S}_A^\circ(T, p^\circ) + n_B \bar{S}_B^\circ(T, p^\circ) - R(n_A + n_B) \ln \frac{c_s}{c^\circ} - R(n_A \ln x_A^m + n_B \ln x_B^m) \quad (787)-2$$

が得られる。式(787)-2のアンダーライン部は溶質 A と溶質 B の混合エントロピーを表しているが、式(787)は系 u の全エントロピーに等しいから、分離した溶液系 u でも、溶質 A と溶質 B が1つの容器で混合した系 m の混合エントロピーと同じ大きさのエントロピーが生じている。つまり、混合状態と分離状態で個々の溶質成分の状態(濃度, 温度)が同じであれば、混合エントロピーに相当するエントロピーは混合していなくても生じているのである。

気体の場合と同様に溶質のモルエントロピーをモル濃度ではなくモル分率で表記してみよう。溶質版の式(742)を変形すると、

$$S_i = \bar{S}_i^\circ(T, p^\circ) - R \ln \frac{c_i}{c^\circ} \quad (788)-1$$

$$= \bar{S}_i^\circ(T, p^\circ) - R \ln \frac{c_s}{c^\circ} - R \ln \frac{c_i}{c_s} \quad (788)-2$$

$$= \bar{S}_i^\circ(T, p^\circ) - R \ln \frac{c_s}{c^\circ} - R \ln x_i \quad (788)-3$$

が得られる[式(788)-2から(788)-2の変形に希薄溶液の条件($x_i = c_i/c_s$)を適用した]。アンダーライン部を新しい標準モルエントロピー

$$\bar{S}_i^\circ(T, p^\circ) \equiv \bar{S}_i^\circ(T, p^\circ) - R \ln \frac{c_s}{c^\circ} \quad (789)$$

として定義すると、式(788)を

$$S_i = \bar{S}_i^\circ(T, p^\circ) - R \ln x_i \quad (790)$$

と表すことができる。なお、新しい標準モルエントロピー $\bar{S}_i^\circ(T, p^\circ)$ は、溶質 i が温度 T , 圧力 p° で純粋な状態($x_i = 1$)にあるときのモルエントロピーである[溶質 i が温度 T で圧力 p° のもとで、モル濃度 $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ のときのモルエントロピーである $\bar{S}_i^\circ(T, p^\circ)$ との相違に注意]。式(790)を用いて系 m の溶質 A と B(それぞれのモル分率は x_A^m と x_B^m)のエントロピーを表すと、

$$S_A^m = n_A [\bar{S}_A^\circ(T, p) - R \ln x_A^m] \quad (791)$$

$$S_B^m = n_B [\bar{S}_B^\circ(T, p) - R \ln x_B^m] \quad (792)$$

となるから、系 m の全エントロピーとして

$$S^m = S_A^m + S_B^m = n_A \bar{S}_A^\circ(T, p) + n_B \bar{S}_B^\circ(T, p) - R(n_A \ln x_A^m + n_B \ln x_B^m) \quad (793)$$

が得られ、アンダーライン部が混合エントロピーに相当している。系 u の溶質 A と B(それぞれの容器内でのモル分率は x_A^u と x_B^u)のエントロピーを式(790)を用いて表すと、

$$S^u = n_A [\bar{S}_A^\circ(T, p) - R \ln x_A^u] + n_B [\bar{S}_B^\circ(T, p) - R \ln x_B^u] \quad (794)-1$$

$$= n_A \bar{S}_A^\circ(T, p) + n_B \bar{S}_B^\circ(T, p) - R(n_A \ln x_A^u + n_B \ln x_B^u) \quad (794)-2$$

となる。式(794)-2のアンダーライン部は混合エントロピーの形をしているから、溶液が分離した状況であっても、溶質の混合エントロピーにあたるものが生じていることがわかる。ただし、式(778)と式(794)-2のアンダーライン部は厳密には同じ値ではない。系 m では溶媒を含めて3種の物質があるから、たとえば、溶質 A のモル分率は

$$x_A^m = \frac{c_A}{c_s + c_A + c_B} \quad (795)$$

であるが、系 u の溶質 A のモル分率は

$$x_A^u = \frac{c_A}{c_s + c_A} \quad (796)$$

である。しかし、希薄条件($c_A + c_B \ll c_s$)より、

$$x_A^m \approx x_A^u = \frac{c_A}{c_s} \quad (797)$$

が成り立つので、式(778)と式(794)-2のアンダーライン部は等しく扱える。したがって、モル分率表記のモルエントロピーを用いても $S^m = S^u$ となる。以上より、混合状態でも分離状態でも各溶質の濃度(モル濃度やモル分率)が同じであれば、系全体のエントロピーは同じになることがわかる¹。

式(742)の化学反応への適用を考えよう。反応エントロピー $\Delta_r S$ は

$$\Delta_r S \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \bar{S}_i \quad (798)$$

で与えられるから(S は始原系と生成系を合わせた全エントロピー)、式(798)に式(742)を代入すると、

$$\Delta_r S = \sum_i \nu_i \left[\bar{S}_i(T, p^\circ) - R \ln \frac{z_i}{z^\circ} \right] \quad (799)-1$$

$$= \sum_i \nu_i \bar{S}_i^\circ(T, p^\circ) - R \sum_i \ln \left(\frac{z_i}{z^\circ} \right)^{\nu_i} \quad (799)-2$$

$$= \Delta_r S^\circ - R \ln \left[\prod_i \left(\frac{z_i}{z^\circ} \right)^{\nu_i} \right] \quad (799)-3$$

となる($\Delta_r S^\circ$ は標準反応エントロピー)。式(799)-3の第2項の真数部は反応商 Q であるから[式(89)],

$$\Delta_r S = \Delta_r S^\circ - R \ln Q \quad (800)$$

¹ この結論は付録8, 具体例2で活かされる。

を得る¹。当然ながら、反応に関与する化学種すべてが標準状態にあるとき $Q = 1$ である。式(800)は式(81)に似た形をしており、平衡到達時に反応商 Q は平衡定数 K° になるが[式(91)], 平衡到達時に $\Delta_r S = 0$ となるわけではない点に注意する必要がある(平衡は $\Delta_r G = 0$ に対応)。定温条件で式(81)を変形すると、

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \quad (801)-1$$

$$= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ + RT \ln Q \quad (801)-2$$

$$= \Delta_r H^\circ - T(\Delta_r S^\circ - R \ln Q) \quad (801)-3$$

となる(理想系では $\Delta_r H = \Delta_r H^\circ$)。式(801)-3の第2項の()の中は $\Delta_r S$ であるから[式(800)], 反応の進行とともに反応 Gibbs エネルギーを変化させるのは $\Delta_r S$ であることがわかる。したがって、化学反応が平衡に至るのはエントロピー²の効果であるといえる。反応開始時に始原系物質しかない場合、反応開始時の反応商は0であるから、 $\Delta_r S = (\partial S / \partial \xi)_{T,p} = +\infty$ より $\Delta_r G = -\infty < 0$ となるから、いかなる反応でも($\Delta_r G^\circ$ が大きい正值でも)正方向(反応式の右方向)に進行して平衡に至る³。逆に、反応開始時に生成物しかない場合、反応開始時の反応商が $+\infty$ であるから、 $\Delta_r S = -\infty$ より $0 < \Delta_r G = +\infty$ となり、いかなる反応でも逆方向(反応式の左方向)に進行して平衡に至る。 $\Delta_r G^\circ (= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ)$ と $RT \ln Q$ が逆負号で同じ大きさになるときが平衡状態($\Delta_r G = 0$)である(付録1参照)。

上述したように、平衡時($Q = K^\circ$)でも $\Delta_r S = 0$ とは限らないから、 $\Delta_r S$ の値で平衡到達点を見出すことはできない(たとえば、 $\Delta_r H^\circ < 0$ であれば、平衡時に $\Delta_r S = \Delta_r H^\circ / T < 0$ であるから、 $\Delta_r S < 0$ となる)。しかし、 $\Delta_r H^\circ = 0$ であれば、平衡時に $\Delta_r S = 0$ となるから、反応エントロピーにより平衡到達点を見出すことができる。その好例は濃淡電池である。濃淡電池には電極濃淡電池と電解質濃淡電池があるが、いずれも、両極を構成する化学種が同じであり、濃度(あるいは気体の圧力)だけが異なる。濃淡電池の化学反応は



であり、両極の化学種が同一なので、 $\Delta_r H^\circ = \Delta_r S^\circ = 0$ (つまり、 $\Delta_r G^\circ = 0$)となる。したがって、式(801)-1は

$$\Delta_r G = RT \ln Q \quad (803)$$

となり、電池電位⁴ E はNernst(ネルンスト)の式より、

$$E = -\frac{\Delta_r G}{nF} = -\frac{RT}{nF} \ln Q \quad (804)$$

で表される[n はイオンが授受する電子の数、 F はFaraday(ファラデー)定数]。 $\Delta_r S^\circ = 0$ であ

¹ カノニカル(正準集団)分配関数と反応商を同じ文字 Q で表しているのが混乱しないように注意してください。

² これを混合エントロピーと言い換える必要はない。

³ もちろん、 $\Delta_r G^\circ$ が大きな正值の化学反応は生成物が少し生成した時点で平衡に至るであろう。

⁴ 電池電位は、かつて起電力(electromotive force)と呼ばれていたが、Green Book(文献2, p.85)は「電位差は力ではないので、起電力という用語を使うことは推奨できない」と記している。

るから、式(800)より、

$$\Delta_r S = -R \ln Q \quad (805)$$

が成り立つので、式(804)は

$$E = \frac{T}{nF} \Delta_r S \quad (806)$$

と書ける。したがって、濃淡電池の電位は反応エントロピー $\Delta_r S$ を直接反映している。

M (濃)のモル濃度を c_c , M (淡)のモル濃度を c_d で表すと¹, 反応商 Q は

$$Q = \frac{c_d/c^\circ}{c_c/c^\circ} = \frac{c_d}{c_c} \quad (807)$$

となるから、電池電位は

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_d}{c_c} \right) \quad (808)$$

で与えられる。常に $c_d < c_c$ なので、 $Q < 1$ および $0 < E$ となり、高濃度側が+極になる。 $Q < 1$ は $0 < \Delta_r S$ を意味するから[式(805)], 濃淡電池の“駆動力”はエントロピーであるといえる。反応が進行して両極の濃度が等しくなると、 $Q = 1$ となり、電池電位が0になる²。温度298 K, 授受電子数を $n = 1$ として、濃・淡セルの濃度比 c_d/c_c ごとに、反応エントロピー $\Delta_r S$ [式(805)] および電池電位 E [式(806)]の値を計算した結果を表11に示す。表から、濃度比が10倍変わる

表11. 濃淡電池の反応エントロピーと電池電圧($n = 1, T = 298 \text{ K}$)

| c_d/c_c | $\Delta_r S/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ | E/mV |
|-----------|---|---------------|
| 0.01 | 38.3 | 118 |
| 0.05 | 24.9 | 77 |
| 0.1 | 19.1 | 59 |
| 0.2 | 13.4 | 41 |
| 0.4 | 7.6 | 24 |
| 0.6 | 4.2 | 13 |
| 0.8 | 1.9 | 6 |
| 1.0 | 0.0 | 0 |

¹ c は concentrated, d は dilute の意。

² つまり、電池が電池として機能するのは非平衡状態であり、平衡状態に至った電池は“電池がなくなった”状態である。通常、化学反応の熱力学は平衡定数が主役であるが、電池では反応商が主役である。

と電池電位が約60 mV 変化することがわかる。

次に、濃度比 $c_d/c_c = 0.01$ から開始して平衡に至るまでの全系のエントロピー S を計算してみよう¹。各セルのモルエントロピーが式(742)で与えられるから ($z_i = c_j$)、各セル内の溶質 i の物質量を n_i とすると、各セルのエントロピー S_i は

$$S_i = n_i \bar{S}_i(T, p) = n_i \bar{S}_i^\circ(T, p^\circ) - n_i R \ln \frac{c_i}{c^\circ} \quad (809)$$

により表される。計算には物質量が必要なので、初期物質量を $n_{c,0} = 1 \text{ mol}$, $n_{d,0} = 0.01 \text{ mol}$ とし、それぞれの溶液の体積を 1 dm^3 とする ($V_c = V_d = 1 \text{ dm}^3$)。物質を特定せず、濃度変化にともなう各セルのエントロピー変化のみに注目するから、 $\bar{S}_i^\circ = 0$ と仮定し²、式(809)右辺第2項の混合関数の値をまとめたものが表12である。「濃」セル(c)では、濃度が低下してモルエントロピーが増大する効果の方が物質量が低下してエントロピーが減少する効果よりも大きく、反応進行とともにエントロピーが増大している(第4カラム)。一方、「淡」セル(d)では、初めのうち、濃度増加によるモルエントロピー減少よりも物質量増加によるエントロピー増大の効果が大きい、やがて、両効果が拮抗し、濃度比約0.6から³エントロピーが減少に転じている(第5カラム)。電池全体のエントロピー(sum)は単調に増加し、濃度比1.0で最大値に到達して平衡に至っている。表12から、濃度比 c_d/c_c が0.01から1.0に至るまでのエントロピー変化が $\Delta S = S(1.0) - S(0.01) = 5.74 - 0.38 = 5.36 \text{ J K}^{-1}$ とわかる。なお、標準モルエ

表12. 濃淡電池の各セル(体積: 1 dm^3)の物質量, エントロピー混合関数および混合関数の和

| c_d/c_c | n_c/mol | n_d/mol | $-n_c R \ln \frac{c_c}{c^\circ} / \text{J K}^{-1}$ | $-n_d R \ln \frac{c_d}{c^\circ} / \text{J K}^{-1}$ | sum ^{※1} / J K^{-1} |
|-----------|------------------|------------------|--|--|---------------------------------------|
| 0.01 | 1.000 | 0.010 | 0.00 | 0.38 | 0.38 |
| 0.05 | 0.962 | 0.048 | 0.31 | 1.21 | 1.52 |
| 0.1 | 0.918 | 0.092 | 0.65 | 1.82 | 2.47 |
| 0.2 | 0.842 | 0.168 | 1.21 | 2.49 | 3.70 |
| 0.4 | 0.721 | 0.289 | 1.96 | 2.98 | 4.94 |
| 0.6 | 0.631 | 0.379 | 2.41 | 3.06 | 5.47 |
| 0.8 | 0.561 | 0.449 | 2.70 | 2.99 | 5.69 |
| 1.0 | 0.505 | 0.505 | 2.87 | 2.87 | 5.74 |

※1 $\text{sum} = -n_c R \ln(c_c/c^\circ) - n_d R \ln(c_d/c^\circ)$

¹ この計算により、反応エントロピー $\Delta_r S$ とエントロピー変化 ΔS の相違が明確になるであろう。

² 標準モルエントロピーは物理化学のテキストなどの巻末に記載されている。多くの場合、標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ や標準生成 Gibbs エネルギー $\Delta_f G^\circ$ とともに記載されているが、標準モルエントロピーは標準生成エントロピー $\Delta_f S^\circ$ とは異なるものであるから混同してはならない。

³ 正確には、濃度比 $c_d/c_c = 0.57$, 反応進行度 $\xi = 0.36$ 。

ントロピー \bar{S}_i° は濃度(比)に依存しないから、ここで計算したエントロピー変化 ΔS は \bar{S}_i° に依存しない。

最後に、反応エントロピー $\Delta_r S$ とエントロピー変化 ΔS の関係を確認しておこう。式(798), (805), (807)より

$$\Delta S = S_1 - S_0 = \int_{\xi_0}^{\xi_1} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right) d\xi = \int_{\xi_0}^{\xi_1} \Delta_r S d\xi \quad (810)-1$$

$$= -R \int_{\xi_0}^{\xi_1} \ln Q d\xi = -R \int_{\xi_0}^{\xi_1} \ln \left(\frac{c_d}{c_c} \right) d\xi \quad (810)-2$$

となるが、反応式が式(802)であるから、物質と反応進行度の関係 $n_c = n_{c,0} - \xi$, $n_d = n_{d,0} + \xi$ より、

$$\Delta S = -R \int_{\xi_0}^{\xi_1} \ln \left[\frac{(n_{d,0} + \xi)/V_d}{(n_{c,0} - \xi)/V_c} \right] d\xi \quad (811)$$

を得る。積分公式

$$\int \ln(ax + b) dx = \frac{1}{a}(ax + b)[\ln(ax + b) - 1] \quad (812)$$

を利用し、 $n_{c,0} = 1.0 \text{ mol}$, $n_{d,0} = 0.01 \text{ mol}$, $\xi_0 = 0$, $\xi_1 = 0.495$, $V_c = V_d = 1 \text{ dm}^3$ を代入すると、式(811)の値として、当然ながら、表12の結果と同じ $\Delta S = 5.36 \text{ J K}^{-1}$ が得られる。各セルのエントロピー(の混合関数)とそれらの和の反応進行度依存性、および $\xi = 0$ での反応エ

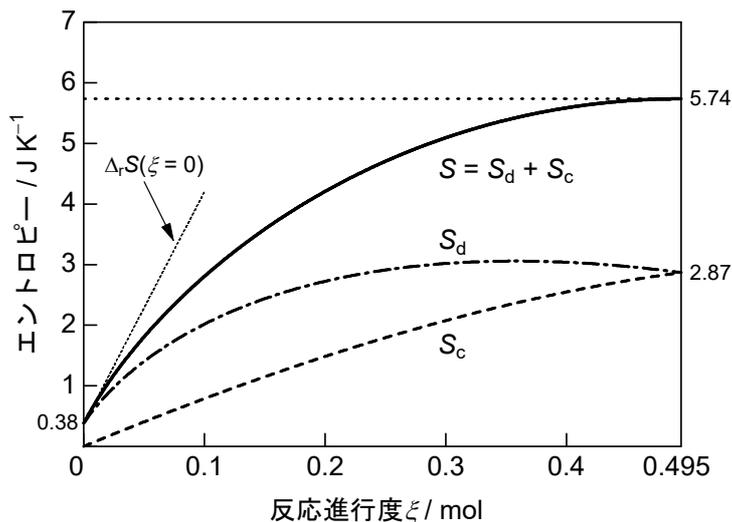


図20. 濃淡電池の各セルのエントロピーおよび全エントロピーの反応進行度依存性. 添字c: 濃, 添字d: 淡. $\bar{S}_c^\circ = \bar{S}_d^\circ = 0$ を仮定. 初期条件: $c_c = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_d = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$. $\Delta_r S(\xi = 0)$ は全エントロピー S の $\xi = 0$ での勾配($38.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

ントロピー $\Delta_r S$ に対応する勾配(表11, $38.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)を図20に示す。本付録では、反応進行にともなうエントロピーの変化に注目するために $\Delta_r H^\circ = 0$, $\Delta_r S^\circ = 0$ である濃淡電池を扱ったが、一般の電池は $\Delta_r H^\circ \neq 0$, $\Delta_r S^\circ \neq 0$ (したがって, $\Delta_r G^\circ \neq 0$)であることを忘れてはならない¹。

¹ 一般の電池については付録8-9参照。また、電池から取り出せる有効仕事の最大値および電池の発熱量の最小値に関しては、拙書「熱力学第2法則と状態関数」を参照。URLは下記。

https://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref09_thermo.pdf

付録8. 溶媒の化学ポテンシャルを表す濃度変数がモル分率のみである理由

IUPAC は溶媒の標準状態を純粋な溶媒の液体と定義している。したがって、溶媒の化学ポテンシャルを表す濃度変数として使えるのはモル分率 x_i のみであり[式(463)], モル濃度 c_i や質量モル濃度 m_i は使用できない。一方、溶質の化学ポテンシャルは、モル分率、モル濃度、質量モル濃度で表すことが許されている[式(463), (481), (489)]。なぜ、溶媒の化学ポテンシャルをモル濃度や質量モル濃度で表してはならないのか、その理由は Green Book にも物理化学のテキストにも記されていない¹。本付録では、溶媒の化学ポテンシャルをモル濃度および質量モル濃度で表した場合の問題点を明らかにし、溶媒の適切な濃度変数がモル分率だけであることを示す。

一般的な化学反応を次式で表す。

$$\nu_s A_s + \sum_j \nu_j A_j = 0 \quad (813)$$

A_s は溶媒分子、 A_j は溶質分子を表し², ν_s は溶媒分子の量論数³, ν_j は溶質分子 A_j の量論数であり(以下では、分子 A_i を化学種 i と呼ぶ)、溶液は理想溶液であるとする⁴。なお、溶媒分子が化学反応に関与する反応性溶媒の場合は $\nu_s \neq 0$ であり、溶媒が化学反応に関与しない場合(非反応性溶媒)は $\nu_s = 0$ である。

付録8-1. 反応性溶媒

■ モル分率表記

溶液中の物質 i の化学ポテンシャルをモル分率で表す場合について考えよう。化学種 i の初期濃度を n_{i0} とすると、反応進行度 ξ での化学種 i の物質量は

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi \quad (814)$$

であるから、反応進行度 ξ での系全体の総物質量は

$$\sum_{i=\text{all}} n_i = \sum_{i=\text{all}} n_{i0} + \xi \sum_{i=\text{all}} \nu_i \quad (815)$$

となり($i = \text{all}$ は溶媒を含む全化学種について合計することを意味する)、これを

$$n = n_0 + (\Delta \nu) \xi \quad (816)$$

と書くと⁵, 反応進行度 ξ での化学種 i のモル分率は

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i0} + \nu_i \xi}{n_0 + (\Delta \nu) \xi} \quad (817)$$

¹ 筆者の知る限り、この理由を記した論文もない。

² 溶質はすべて化学反応に関与すると仮定する。

³ 溶媒分子が反応物(始原系物質)であれば $\nu_s < 0$ であり、生成物であれば $\nu_s > 0$ である。

⁴ 厳密に表現すると、溶液中の化学種の濃度変数としてモル分率を用いる場合は理想溶液を仮定し、濃度変数としてモル濃度あるいは質量モル濃度を用いる場合は理想希薄溶液であると仮定する。

⁵ $\Delta \nu$ は化学反応の進行にともなう分子数の変化であるが、より厳密に表現すると、化学反応による単位反応進行度あたりの物質量的変化である($\Delta \nu$ は無次元数)。

により表される。したがって、反応進行度 ξ での化学種 i の化学ポテンシャル(モル分率表記)は

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (818)-1$$

$$= \mu_i^* + RT \ln \left[\frac{n_{i0} + v_i \xi}{n_0 + (\Delta v) \xi} \right] \quad (818)-2$$

である(μ_i^* は純物質 i の化学ポテンシャル)。化学種 i の Gibbs エネルギーは

$$G_i = n_i \mu_i = (n_{i0} + v_i \xi) \left\{ \mu_i^* + RT \ln \left[\frac{n_{i0} + v_i \xi}{n_0 + (\Delta v) \xi} \right] \right\} \quad (819)$$

となり、式(819)の ξ による微分

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial \xi} \right)_{T,p} = v_i \left\{ \mu_i^* + RT \ln \left[\frac{n_{i0} + v_i \xi}{n_0 + (\Delta v) \xi} \right] \right\} + \left[v_i - \frac{n_{i0} + v_i \xi}{n_0 + (\Delta v) \xi} \Delta v \right] RT \quad (820)-1$$

$$= v_i (\mu_i^* + RT \ln x_i) + (v_i - x_i \Delta v) RT \quad (820)-2$$

より、

[モル分率表記(溶媒・溶質)]

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial \xi} \right)_{T,p} = v_i (\mu_i^* + RT \ln x_i) + (v_i - x_i \Delta v) RT \quad (821)$$

が得られる。なお、濃度変数としてモル分率を用いる標準化学ポテンシャル μ_i^* は純物質で定義されるから、 μ_i^* は組成に依存せず、

$$\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial \xi} \right)_{T,p} = 0 \quad (822)$$

なので、式(821)に μ_i^* の微分は残らない。溶媒も溶質も式(822)を満たすので、溶媒および溶質についてモル分率表記は適切である。

■ モル濃度表記

次に、モル濃度で表す化学ポテンシャルについて調べてみよう。溶液の体積を V とすると、反応進行度 ξ での化学種 i のモル濃度 c_i は

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_{i0} + v_i \xi}{V} \quad (823)$$

であるから、反応進行度 ξ での化学種 i の化学ポテンシャル(モル濃度表記)は

$$\mu_i = \mu_i^c + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \quad (824)-1$$

$$= \mu_i^c + RT \ln \left(\frac{n_{i0} + \nu_i \xi}{V c^\circ} \right) \quad (824)-2$$

となる(μ_i^c は濃度変数としてモル濃度を用いた場合の化学種 i の標準化学ポテンシャル¹)。化学種 i の Gibbs エネルギーは

$$G_i = n_i \mu_i = (n_{i0} + \nu_i \xi) \left[\mu_i^c + RT \ln \left(\frac{n_{i0} + \nu_i \xi}{V c^\circ} \right) \right] \quad (825)$$

であり、式(825)の ξ による微分は

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \nu_i \left[\mu_i^c + RT \ln \left(\frac{n_{i0} + \nu_i \xi}{V c^\circ} \right) \right] + \underbrace{n_i \left(\frac{\partial \mu_i^c}{\partial \xi} \right)_{T,p}}_{\text{アンダーライン部}} + \nu_i RT \quad (826)$$

となる。式(826)のアンダーライン部に含まれている標準化学ポテンシャル μ_i^c の ξ による微分が必ずしも0ではない点に注意する必要がある²。式(818)と式(824)はいずれも化学種 i の化学ポテンシャルであるから、両式より、

$$\mu_i^c = \mu_i^* + RT \ln \left[\frac{V c^\circ}{n_0 + (\Delta \nu) \xi} \right] \quad (827)$$

が得られる。式(827)を定温定圧条件下で ξ により微分すると、

$$\left(\frac{\partial \mu_i^c}{\partial \xi} \right)_{T,p} = - \frac{\Delta \nu}{n_0 + (\Delta \nu) \xi} RT \quad (828)$$

となる。 μ_i^* は純物質の物理量であるから ξ に依存しないので、 $(\partial \mu_i^* / \partial \xi)_{T,p} = 0$ であり [式(822)]。式(828)の右辺には化学種特有の物理量が含まれていないので、標準化学ポテンシャル μ_i^c の反応進行度依存性は化学種によらず同じ大きさである。なお、反応進行にともなう溶液の体積変化は無視する。

厳密には、溶液の体積 V は

$$V = n_s \bar{V}_s + \sum_j n_j \bar{V}_j \quad (829)$$

で表され(\bar{V}_i は物質 i の部分モル体積)、各物質の部分モル体積が系の組成に依存するので、 V は反応進行度 ξ の関数であるが、希薄溶液であれば、各物質の部分モル体積の組成依存性(つまり、 \bar{V}_i の反応進行にともなう変化)は小さく、溶液の体積を一定と近似してよい。

¹ 物質 i の標準状態をモル濃度 1 mol dm^{-3} の状態として定義することに対応する。

² 標準化学ポテンシャルは定義された特定の状態(標準状態)での化学ポテンシャルであり、組成に依存すべきではないが、不適切な状態で標準状態を定義すると組成に依存してしまう。

式(828)の具体的な値を, H₂O の電離[式(450)]について計算すると, $n_0 \approx n_{s0} = 55.3 \text{ mol}$, $\Delta\nu = 1$, $\xi \approx 10^{-7} \text{ mol}$ より, 298 K では $0.045 \text{ kJ mol}^{-2}$ となる。この数値は単位反応進行度あたりの標準化学ポテンシャルの変化であるが¹, そのままでは系全体の Gibbs エネルギーへの寄与がわかりにくいので, 化学種 i の標準 Gibbs エネルギーの変化に換算するために化学種 i の物質量 $n_i = n_{i0} + \nu_i \xi$ をかけると,

$$n_i \left(\frac{\partial \mu_i^c}{\partial \xi} \right)_{T,p} = (n_{i0} + \nu_i \xi) \left(\frac{\partial \mu_i^c}{\partial \xi} \right)_{T,p} = - \frac{n_{i0} + \nu_i \xi}{n_0 + (\Delta\nu)\xi} (\Delta\nu)RT = -x_i (\Delta\nu)RT \quad (830)$$

が得られる[標準化学ポテンシャルの反応進行度依存性(式(828))は化学種に依存しないが, 標準 Gibbs エネルギーの変化(式(830))に換算すると, 化学種 i のモル分率 x_i に依存(比例)する大きさになる]。式(830)は式(826)のアンダーライン部にあたるので, 式(830)を式(826)に代入して,

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \nu_i \left(\mu_i^c + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \right) - \underline{x_i (\Delta\nu)RT} + \nu_i RT \quad (831)$$

を得る。しかし, 標準化学ポテンシャルは組成に依存すべきではないから², アンダーライン部は0でなければならない。

● 溶媒 : モル濃度 (\times)³

反応性溶媒($i = s$, $\nu_s \neq 0$)については, 希薄条件 $x_s \approx 1$ より, 式(830)は

$$n_s \left(\frac{\partial \mu_s^c}{\partial \xi} \right)_{T,p} \approx -(\Delta\nu)RT \quad (\text{溶媒}) \quad (832)$$

となり, たとえば, H₂O の電離の場合($\Delta\nu = 1$), $-RT = -2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (298 K)程度の大きさである。つまり, 反応の進行にともない, 溶媒の標準化学ポテンシャルの変化に由来する溶媒の(単位反応進行度あたりの)標準 Gibbs エネルギーの変化(減少)が 2.5 kJ mol^{-1} となる。この変化は, 反応系全体の Gibbs エネルギーの変化に対して無視できるほど小さくない。本来, 標準化学ポテンシャルは指定された標準状態で値が決まり, 組成や反応進行度に依存しない物理量であるから, 組成に依存する μ_s^c は標準物理量として不適切である。分子数に増減がない化学反応($\Delta\nu = 0$)では式(832)は0になるが, すべての化学反応が $\Delta\nu = 0$ とは限らないから, 溶媒の化学ポテンシャル μ_s をモル濃度で表現すべきではない。

化学種 i の標準 Gibbs エネルギー⁴と表現した物理量は§6で式(75)に関連して定義した

¹ Gibbs エネルギーに換算して表現すると, 化学種 i の単位物質量あたり単位反応進行度あたりの標準 Gibbs エネルギーの変化, となる。

² 標準化学ポテンシャルが組成に依存すると, 平衡定数が組成に依存してしまう。

³ \times は「不適切」を意味する。

⁴ 標準生成 Gibbs エネルギーや標準化学ポテンシャルではない。

$$G_i^\circ = n_i \mu_i^\circ = (n_{i0} + \nu_i \xi) \mu_i^\circ \quad (833)$$

であるから、 G_i° が反応の進行にともなって変化するのは不自然なことではない。なぜならば、式(833)を反応進行度 ξ で微分すると、

$$\left(\frac{\partial G_i^\circ}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \nu_i \mu_i^\circ + (n_{i0} + \nu_i \xi) \left(\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (834)$$

となり、標準化学ポテンシャル μ_i° が ξ に依存しなくても[つまり、 $(\partial \mu_i^\circ / \partial \xi)_{T,p} = 0$ であっても]、式(834)の右辺第1項により G_i° が反応進行にともなって変化するからである。本節で問題にしているのは式(834)の右辺第1項ではなく、第2項に対応する式(830)である。本来、 μ_i° は反応進行度に依存せず、 $(\partial \mu_i^\circ / \partial \xi)_{T,p} = 0$ であるから、式(834)の右辺第2項は0であるべきだが、標準状態のとり方が不適切であると、式(832)のように0にならず標準状態量が組成に依存するという不都合が生じる。

● 溶質：モル濃度 (○)¹

溶質($i = j$)については、希薄条件 $x_j \approx 0$ により、式(830)が

$$n_j \left(\frac{\partial \mu_j^c}{\partial \xi} \right)_{T,p} = -x_j (\Delta \nu) RT \approx 0 \quad (\text{溶質}) \quad (835)$$

となるので、標準化学ポテンシャルの変化にともなう標準 Gibbs エネルギーの変化は無視できる²。つまり、溶質の標準化学ポテンシャル μ_j^c は標準物理量にふさわしい挙動をするので、化学ポテンシャル μ_j を(希薄溶液であれば)モル濃度で表記してもよい[式(481)]。したがって、溶質 j の Gibbs エネルギー G_j の ξ による微分は、式(831)に式(835)を適用して

[モル濃度表記(溶質)]

$$\left(\frac{\partial G_j}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \nu_j \left(\mu_j^c + RT \ln \frac{c_j}{c^\circ} \right) + \nu_j RT \quad (836)$$

となる。

■ 質量モル濃度表記

次に、質量モル濃度で表す化学ポテンシャルについて調べてみよう。溶媒分子のモル質量を M_s とすると、溶媒の質量は $n_s M_s = (n_{s0} + \nu_s \xi) M_s$ であるから、反応進行度 ξ での化学種 i の質量モル濃度は

$$m_i = \frac{n_i}{n_s M_s} = \frac{n_{i0} + \nu_i \xi}{(n_{s0} + \nu_s \xi) M_s} \quad (837)$$

¹ ○は「適切」を意味する。

² 要するに、希薄溶液の溶質は物質量が小さいので標準化学ポテンシャルの反応進行度依存性が無視できるのである。

である。これより、反応進行度 ξ での化学種 i の化学ポテンシャルを質量モル濃度を用いて表すと

$$\mu_i = \mu_i^m + RT \ln \frac{m_i}{m^\circ} \quad (838)-1$$

$$= \mu_i^m + RT \ln \left[\frac{n_{i0} + v_i \xi}{(n_{s0} + v_s \xi) M_s m^\circ} \right] \quad (838)-2$$

となる (μ_i^m は濃度変数として質量モル濃度を用いた場合の標準化学ポテンシャル¹⁾)。化学種 i の Gibbs エネルギーは

$$G_i = n_i \mu_i = (n_{i0} + v_i \xi) \left\{ \mu_i^m + RT \ln \left[\frac{n_{i0} + v_i \xi}{(n_{s0} + v_s \xi) M_s m^\circ} \right] \right\} \quad (839)$$

であり、式(839)の ξ による微分は

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial \xi} \right)_{T,p} = v_i \left\{ \mu_i^m + RT \ln \left[\frac{n_{i0} + v_i \xi}{(n_{s0} + v_s \xi) M_s m^\circ} \right] \right\} + n_i \left(\frac{\partial \mu_i^m}{\partial \xi} \right)_{T,p} + \left[v_i - \frac{n_{i0} + v_i \xi}{n_{s0} + v_s \xi} v_s \right] RT \quad (840)$$

となる。モル濃度表記の場合と同様に、式(840)のアンダーライン部に含まれている標準化学ポテンシャル μ_i^m の ξ による微分が必ずしも0ではない点に注意する必要がある。式(818)と式(838)は同じ化学ポテンシャルを表しているから、両式より、

$$\mu_i^m = \mu_i^* + RT \ln \left[\frac{(n_{s0} + v_s \xi) M_s m^\circ}{n_0 + (\Delta v) \xi} \right] \quad (841)$$

が得られる。式(841)を定温定圧条件下で ξ により微分すると、

$$\left(\frac{\partial \mu_i^m}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \left[\frac{v_s}{n_{s0} + v_s \xi} - \frac{\Delta v}{n_0 + (\Delta v) \xi} \right] RT \quad (842)$$

となる[式(828)と同様に、式(842)も化学種に依存しない]。式(842)に化学種 i の物質質量をかけると

$$n_i \left(\frac{\partial \mu_i^m}{\partial \xi} \right)_{T,p} = (n_{i0} + v_i \xi) \left(\frac{\partial \mu_i^m}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (843)-1$$

$$= \left[\frac{n_{i0} + v_i \xi}{n_{s0} + v_s \xi} v_s - \frac{n_{i0} + v_i \xi}{n_0 + (\Delta v) \xi} \Delta v \right] RT \quad (843)-2$$

$$= \left(\frac{n_i}{n_s} v_s - x_i \Delta v \right) RT \quad (843)-3$$

¹ 化学種 i の標準状態を質量モル濃度 1 mol kg^{-1} の状態として定義することに対応する。

が得られる。式(843)は式(840)のアンダーライン部にあたるので、式(843)を式(840)に代入して、

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial \xi}\right)_{T,p} = v_i \left(\mu_i^m + RT \ln \frac{m_i}{m^\circ} \right) + \left(\frac{n_i}{n_s} v_s - x_i \Delta v \right) RT + \left(v_i - \frac{n_i}{n_s} v_s \right) RT \quad (844)$$

を得る。標準化学ポテンシャルは組成に依存すべきではないから、アンダーライン部は0でなければならない。

● 溶媒(反応性)：質量モル濃度 (×)

反応性溶媒($i = s, v_s \neq 0$)の場合、式(843)は

$$n_s \left(\frac{\partial \mu_s^m}{\partial \xi} \right)_{T,p} = (v_s - x_s \Delta v) RT \approx (v_s - \Delta v) RT \quad (\text{溶媒}) \quad (845)$$

となり(希薄条件 $x_s \approx 1$ を適用), たとえば, H_2O の電離の場合, $v_s = -1, \Delta v = 1$ であるから, 溶媒の標準化学ポテンシャルの変化に由来する溶媒の標準 Gibbs エネルギー変化が単位反応進行度あたり $-2RT = -5.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (298 K) となり, これも無視できない大きさであるから, 溶媒の化学ポテンシャル μ_s を質量モル濃度で表すべきではない。

● 溶質：質量モル濃度 (○)

溶質については、希薄条件 $n_j/n_s \approx x_j \approx 0$ により、式(843)が

$$n_j \left(\frac{\partial \mu_j^m}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \left(\frac{n_j}{n_s} v_s - x_j \Delta v \right) RT \approx 0 \quad (\text{溶質}) \quad (846)$$

となり、溶質の標準化学ポテンシャルの変化にともなう溶質の標準 Gibbs エネルギー変化は無視できる。つまり、 μ_j^m が標準物理量にふさわしい挙動をするので、溶質の化学ポテンシャル μ_j を(希薄条件であれば)質量モル濃度で表記してもよい[式(489)]。したがって、溶質 j の Gibbs エネルギー G_j の ξ による微分は、式(844)に式(846)を適用して

[質量モル濃度表記(溶質)]

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial \xi}\right)_{T,p} = v_i \left(\mu_i^m + RT \ln \frac{m_i}{m^\circ} \right) + \left(v_i - \frac{n_i}{n_s} v_s \right) RT \quad (847)$$

となる。

ここまでの議論をまとめると以下ようになる。化学種 i の Gibbs エネルギーは物質量 n_i と化学ポテンシャル μ_i により、 $G_i = n_i \mu_i$ と書けるから、定温定圧条件で反応進行度により微分すると、

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial n_i}{\partial \xi}\right)_{T,p} \mu_i + n_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \xi}\right)_{T,p} \quad (848)-1$$

$$= \nu_i \mu_i + n_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \xi}\right)_{T,p} \quad (848)-2$$

となる。 G_i の i は溶媒を含む系内のすべての化学種に対応するが、式(848)-2の第1項の量論数 ν_i は反応式に現れる化学種のみが対象であるから、非反応性溶媒($\nu_s = 0$)の場合は溶媒の化学ポテンシャルは式(848)-2の第1項には含まれない(が、第2項には含まれる)。モル濃度あるいは質量モル濃度で表した化学種 i の化学ポテンシャルは次の形をしている[式(824)および式(838)]。

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln[f_i(\xi)] \quad (849)$$

式(849)を式(848)に代入すると、

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \nu_i \{ \mu_i^\circ + RT \ln[f_i(\xi)] \} + \left[n_i \left(\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial \xi}\right)_{T,p} + n_i \left(\frac{f_i'(\xi)}{f_i(\xi)}\right)_{T,p} RT \right] \quad (850)$$

が得られる。標準化学ポテンシャル μ_i° が(標準物理量本来の性質どおりに)反応進行度に依存しなければ、式(850)のアンダーラインは0である。希薄溶液の溶質の場合は式(835)と式(846)より、アンダーラインが0という要件が満たされるが、モル濃度あるいは質量モル濃度で溶媒の化学ポテンシャルを表すと、式(850)のアンダーライン部が式(832)や式(845)のように無視できない大きさになることから、不適切な表記になる。以上より、化学ポテンシャルを表す濃度変数についてまとめると、次のようになる。

溶媒：モル分率

溶質：モル分率，モル濃度(希薄条件)，質量モル濃度(希薄条件)

次に、具体的に、溶媒と溶質の $(\partial G_i / \partial \xi)_{T,p}$ にもとづいて $\Delta_r G^\circ$ を計算し、平衡定数を表してみる。最初に、不適切な濃度変数を用いるとどのような結果になるか見ておこう¹。

▶ 溶媒(反応性)：モル濃度 (×)，溶質：モル濃度 (○)

式(836)は溶質について適切な式であり溶媒には適用できないが、あえて溶媒についても式(836)を適用すると、全化学種について式(836)の和をとるから、

$$\Delta_r G \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_{i=\text{all}} \left(\frac{\partial G_i}{\partial \xi}\right)_{T,p} \quad (851)-1$$

¹ あえて不適切なケースを取り扱えば、なぜ不適切かがよく理解できる(であろう)。

$$= \sum_{i=\text{all}} \left[v_i \left(\mu_i^c + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \right) + v_i RT \right] \quad (851)-2$$

$$= \sum_{i=\text{all}} v_i \mu_i^c + RT \sum_{i=\text{all}} \ln \left(\frac{c_i}{c^\circ} \right)^{v_i} + \sum_{i=\text{all}} v_i RT \quad (851)-3$$

$$= \sum_{i=\text{all}} v_i \mu_i^c + RT \sum_{i=\text{all}} \ln \left(\frac{c_i}{c^\circ} \right)^{v_i} + (\Delta \nu) RT \quad (851)-4$$

$$= \sum_{i=\text{all}} v_i \mu_i^c + RT \ln \prod_{i=\text{all}} \left(\frac{c_i}{c^\circ} \right)^{v_i} + RT \ln(e^{\Delta \nu}) \quad (851)-5$$

$$= \Delta_r G^\circ + RT \ln \left[e^{\Delta \nu} \prod_{i=\text{all}} \left(\frac{c_i}{c^\circ} \right)^{v_i} \right] \quad (851)-6$$

となり、平衡定数が

$$K_c^\circ = e^{\Delta \nu} \prod_{i=\text{all}} \left(\frac{c_i^e}{c^\circ} \right)^{v_i} \quad (852)$$

という形になるが、式(852)は正しい標準平衡定数である式(530)に一致せず、 $e^{\Delta \nu}$ という不可解な因子が生じている。また、溶媒のモル濃度が式の中に含まれている。これらは、溶媒の化学ポテンシャルをモル濃度により表したために生じた不具合である。

▶ 溶媒(反応性)：モル分率 (○)，溶質：モル濃度 (○)

次に、溶媒について適切な表記であるモル分率を用いる式(821)を適用し(添字 i を s に置き換えればよい)、溶質には前例と同じく式(836)を適用してみよう。全化学種について和をとると、

$$\Delta_r G \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{i=\text{all}} \left(\frac{\partial G_i}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial G_s}{\partial \xi} \right)_{T,p} + \sum_{j=\text{solute}} \left(\frac{\partial G_j}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (853)-1$$

$$= v_s (\mu_s^* + RT \ln x_s) + (v_s - x_s \Delta \nu) RT + \sum_{j=\text{solute}} \left[v_j \left(\mu_j^c + RT \frac{c_j}{c^\circ} \right) + v_j RT \right] \quad (853)-2$$

$$= v_s \mu_s^* + RT \ln(x_s)^{v_s} + \sum_{j=\text{solute}} v_j \mu_j^c + RT \sum_{j=\text{solute}} \ln \left(\frac{c_j}{c^\circ} \right)^{v_j} \quad (853)-3a$$

$$+ \left(v_s - x_s \Delta v + \sum_{j=\text{solute}} v_j \right) RT \quad (853)\text{-3b}$$

$$= v_s \mu_s^* + RT \ln(x_s)^{v_s} + \sum_{j=\text{solute}} v_j \mu_j^c + RT \sum_{j=\text{solute}} \ln\left(\frac{c_j}{c^\circ}\right)^{v_j} \quad (853)\text{-4a}$$

$$+ \left[\underbrace{\left(v_s + \sum_{j=\text{solute}} v_j \right)}_{\Delta v} - x_s \Delta v \right] RT \quad (853)\text{-4b}$$

となるが、希薄条件 $x_s \approx 1$ を適用すると、

$$\Delta_r G \approx v_s \mu_s^* + \sum_{j=\text{solute}} v_j \mu_j^c + RT \sum_{j=\text{solute}} \ln\left(\frac{c_j}{c^\circ}\right)^{v_j} + \underbrace{\left[\left(v_s + \sum_{j=\text{solute}} v_j \right) - \Delta v \right]}_0 RT \quad (854)\text{-1}$$

$$= \underbrace{v_s \mu_s^* + \sum_{j=\text{solute}} v_j \mu_j^c}_{\Delta_r G^\circ} + RT \ln \left[\prod_{j=\text{solute}} \left(\frac{c_j}{c^\circ} \right)^{v_j} \right] \quad (854)\text{-2}$$

となるので、平衡定数として

$$K_c^\circ = \prod_{j=\text{solute}} \left(\frac{c_j^e}{c^\circ} \right)^{v_j} \quad (855)$$

を得る。式(855)は正しい標準平衡定数である式(530)に一致している。

▶ 溶媒(反応性)：モル分率 (○)， 溶質：モル分率 (○)

次に、溶質の化学ポテンシャルもモル分率で表す場合を考えよう¹。モル分率で表した化学種 i の Gibbs エネルギーの ξ による微分は式(821)であるから、溶媒については i を s で、溶質については i を j で置き換えて全化学種について和をとればよい。

$$\Delta_r G \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{i=\text{all}} \left(\frac{\partial G_i}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial G_s}{\partial \xi} \right)_{T,p} + \sum_{j=\text{solute}} \left(\frac{\partial G_j}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (856)\text{-1}$$

¹ 溶媒についても溶質についても濃度変数は適切である。

$$= \nu_s(\mu_s^* + RT \ln x_s) + \sum_{j=\text{solute}} \nu_j(\mu_j^* + RT \ln x_j) \quad (856)\text{-2a}$$

$$+ (\nu_s - x_s \Delta \nu) RT + \sum_{j=\text{solute}} (\nu_j - x_j \Delta \nu) RT \quad (856)\text{-2b}$$

$$= \nu_s \mu_s^* + RT \ln(x_s)^{\nu_s} + \sum_{j=\text{solute}} \nu_j \mu_j^* + RT \sum_{j=\text{solute}} \ln(x_j)^{\nu_j} \quad (856)\text{-3a}$$

$$+ \left[\underbrace{\left(\nu_s + \sum_{j=\text{solute}} \nu_j \right)}_{\Delta \nu} - \underbrace{\left(x_s + \sum_{j=\text{solute}} x_j \right)}_{\Delta \nu} \right] RT \quad (856)\text{-3b}$$

$$= \nu_s \mu_s^* + \sum_{j=\text{solute}} \nu_j \mu_j^* + RT \ln(x_s)^{\nu_s} + RT \sum_{j=\text{solute}} \ln(x_j)^{\nu_j} \quad (856)\text{-4}$$

$$= \underbrace{\nu_s \mu_s^* + \sum_{j=\text{solute}} \nu_j \mu_j^*}_{\Delta_r G^\circ} + RT \ln \left[(x_s)^{\nu_s} \prod_{j=\text{solute}} (x_j)^{\nu_j} \right] \quad (856)\text{-5}$$

が得られ、平衡定数が

$$K_x^\circ = (x_s)^{\nu_s} \prod_{j=\text{solute}} (x_j)^{\nu_j} \quad (857)$$

で与えられるが、希薄条件($x_s \approx 1$)を適用して、平衡時の化学種 j のモル分率を x_j^e で表すと、平衡定数

$$K_x^\circ = \prod_{j=\text{solute}} (x_j^e)^{\nu_j} \quad (858)$$

が得られ、正しい標準平衡定数である式(529)に一致する。

ここで、式(854)に立ち返ってみよう。式(854)-2は

$$\text{(溶媒)} \quad \mu_s = \mu_s^* \quad (859)$$

$$\text{(溶質)} \quad \mu_j = \mu_j^c + RT \ln \frac{c_j}{c^\circ} \quad (860)$$

を

$$\Delta_r G = \sum_{i=\text{all}} \nu_i \mu_i \quad (861)$$

に代入した結果と同じである。では、 $\Delta_r G = (\partial G / \partial \xi)_{T,p} = \sum_i (\partial G_i / \partial \xi)_{T,p}$ に

$$\text{(溶媒)} \quad G_s = n_s \mu_s^* \quad (862)$$

$$\text{(溶質)} \quad G_j = n_j \left(\mu_j^c + RT \ln \frac{c_j}{c^\circ} \right) \quad (863)$$

を代入しても式(854)-2と同じ結果が得られるであろうか。実際に計算してみよう。式(862)と式(863)から得られる

$$\left(\frac{\partial G_s}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \nu_s \mu_s^* \quad (864)$$

$$\left(\frac{\partial G_j}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \nu_j \left(\mu_j^c + RT \ln \frac{c_j}{c^\circ} \right) + \nu_j RT \quad (865)$$

を全化学種について和をとると[式(865)は式(836)と同じ],

$$\Delta_r G \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial G_s}{\partial \xi} \right)_{T,p} + \sum_{j=\text{solute}} \left(\frac{\partial G_j}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (866)-1$$

$$= \nu_s \mu_s^* + \sum_{j=\text{solute}} \left[\nu_j \left(\mu_j^c + RT \ln \frac{c_j}{c^\circ} \right) + \nu_j RT \right] \quad (866)-2$$

$$= \nu_s \mu_s^* + \sum_{j=\text{solute}} \nu_j \mu_j^c + RT \sum_{j=\text{solute}} \ln \left(\frac{c_j}{c^\circ} \right)^{\nu_j} + \sum_{j=\text{solute}} \nu_j RT \quad (866)-3$$

となる。式(866)-3の右辺第4項は

$$\sum_{j=\text{solute}} \nu_j RT = \left(\sum_{i=\text{all}} \nu_i RT \right) - \nu_s RT = (\Delta \nu - \nu_s) RT = RT \ln [e^{(\Delta \nu - \nu_s)}] \quad (867)$$

と変形できるから、式(866)は

$$\Delta_r G = \nu_s \mu_s^* + \sum_{j=\text{solute}} \nu_j \mu_j^c + RT \ln \prod_{j=\text{solute}} \left(\frac{c_j}{c^\circ} \right)^{\nu_j} + RT \ln [e^{(\Delta \nu - \nu_s)}] \quad (868)-1$$

$$= \underbrace{\nu_s \mu_s^* + \sum_{j=\text{solute}} \nu_j \mu_j^c}_{\Delta_r G^\circ} + RT \ln \left[e^{(\Delta \nu - \nu_s)} \prod_{j=\text{solute}} \left(\frac{c_j}{c^\circ} \right)^{\nu_j} \right] \quad (868)-2$$

となり、平衡定数として得られる

$$K_c^\circ = e^{(\Delta\nu - \nu_s)} \prod_{j=\text{solute}} \left(\frac{c_j}{c^\circ} \right)^{\nu_j} \quad (869)$$

は正しい式(855)に一致しない。したがって、化学ポテンシャル[式(859)と式(860)]を

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (870)$$

に代入して得られる $\Delta_r G$ [式(854)-2]と、式(862)と式(863)を

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \left(\frac{\partial G_i}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \left[\frac{\partial (n_i \mu_i)}{\partial \xi} \right]_{T,p} \quad (871)$$

に代入して得られる $\Delta_r G$ [式(868)-2]が異なるという問題が生じる。この問題の原因を具体的な例にもとづいて考えてみよう。

▷ 具体例1：水の電離（溶媒：モル分率表記，溶質：モル濃度表記）

具体的な例(反応)として、水の電離[式(450)]を考える。初期物質量は H_2O が $n_{s0} = 55.3 \text{ mol}$ で H^+ と OH^- は 0 mol であり、溶液の体積を $V = 1 \text{ dm}^3$ とする。 H_2O のGibbsエネルギーは式(819)で表され、 H^+ 、 OH^- のモル濃度表記のGibbsエネルギーは式(825)で表される。 $\Delta\nu = 1$ であり、 $s = \text{H}_2\text{O}$ 、 $j = \text{H}^+$ 、 OH^- として記述すると、各物質量は $n_s = n_{s0} - \xi$ 、 $n_j = \xi$ 、 $n = n_s + 2n_j = n_{s0} + \xi$ であるから、

$$G_s = n_s (\mu_s^* + RT \ln x_s) = (n_{s0} - \xi) \left[\mu_s^* + RT \ln \left(\frac{n_{s0} - \xi}{n_{s0} + \xi} \right) \right] \quad (872)-1$$

$$= (n_{s0} - \xi) \mu_s^* + \underline{(n_{s0} - \xi) RT \ln \left(\frac{n_{s0} - \xi}{n_{s0} + \xi} \right)} \quad (872)-2$$

$$G_j = n_j \left(\mu_j^c + RT \ln \frac{c_j}{c^\circ} \right) = \xi \left[\mu_j^c + RT \ln \left(\frac{\xi}{V c^\circ} \right) \right] \quad (873)-1$$

$$= \xi \mu_j^c + \underline{\xi RT \ln \left(\frac{\xi}{V c^\circ} \right)} \quad (873)-2$$

と書ける。具体的な数値として温度 298 K での平衡状態を考えると、 $\xi/V = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ であるから、2つのアンダーライン部の対数真数部は、それぞれ、

$$\frac{n_{s0} - \xi}{n_{s0} + \xi} = 0.99999999638 \quad (874)$$

$$\frac{\xi}{V c^\circ} = 1 \times 10^{-7} \quad (875)$$

であり、それぞれの対数部は

$$RT \ln \left(\frac{n_{s0} - \xi}{n_{s0} + \xi} \right) = -3.62 \times 10^{-9} RT \quad (876)$$

$$RT \ln \left(\frac{\xi}{Vc^\circ} \right) = -16.1 RT \quad (877)$$

となる。標準化学ポテンシャルの値として標準生成 Gibbs エネルギー $\Delta_f G^\circ$ の値を用いると、溶質については、 $\Delta_f G_{\text{H}^+}^\circ + \Delta_f G_{\text{OH}^-}^\circ = 0 - 157.24 \text{ kJ mol}^{-1} = -63.4 RT$ であるから、対数部[式(877)]は標準化学ポテンシャルの和に比べて無視できるほど小さくはない。一方、溶媒の μ_s^* の値として用いる $\Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = -237.13 \text{ kJ mol}^{-1} = -95.7 RT$ は対数部[式(876)]よりも(絶対値が)圧倒的に大きいので、式(872)-2の中の対数を含む項が無視できるように見える。しかし、 G_s を ξ で微分した結果が重要であるから、 G_s の中で値が小さいというだけで無視するのは危険である。また、溶媒と溶質の全 Gibbs エネルギーへの寄与[式(872)と式(873)のアンダーライン部]は

$$(n_{s0} - \xi) RT \ln \left(\frac{n_{s0} - \xi}{n_{s0} + \xi} \right) = -2.00 \times 10^{-7} RT \quad (878)$$

$$\xi RT \ln \left(\frac{\xi}{Vc^\circ} \right) = -1.61 \times 10^{-6} RT \quad (879)$$

であるから、溶媒の寄与が溶質の寄与に比べて無視できるほど小さいわけではない。その理由は、溶媒の対数部[式(876)]は溶質の対数部[式(877)]に比べて圧倒的に小さいが、溶媒の物質質量($n_{s0} - \xi$)は溶質の物質質量(ξ)よりも圧倒的に大きく(約 5.5×10^8 倍)、両者の全 Gibbs エネルギーへの寄与が同程度のオーダーになるからである。

Gibbs エネルギーの ξ による微分は、溶媒には式(821)が、溶質には式(836)が対応しており、それぞれ

$$\left(\frac{\partial G_s}{\partial \xi} \right)_{T,p} = - \left[\mu_s^* + RT \ln \left(\frac{n_{s0} - \xi}{n_{s0} + \xi} \right) \right] + \left(-1 - \frac{n_{s0} - \xi}{n_{s0} + \xi} \right) RT \quad (880)$$

$$\left(\frac{\partial G_j}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \left[\mu_j^c + RT \ln \left(\frac{\xi}{Vc^\circ} \right) \right] + RT \quad (881)$$

となる。式(880)の中で、溶媒の式(872)-2のアンダーライン部の微分に由来する項は

$$\left[-\ln \left(\frac{n_{s0} - \xi}{n_{s0} + \xi} \right) + \left(-1 - \frac{n_{s0} - \xi}{n_{s0} + \xi} \right) \right] RT = (3.62 \times 10^{-9} - 1.99999999638) RT \quad (882)$$

であり、溶質の式(873)-2のアンダーライン部の微分から生じる $2RT[\text{H}^+$ と OH^- それぞれから $RT)$ と大きさがほぼ同じであることから、式(872)の中の対数部[式(876)]を無視してはなら

ないことがわかる。s = H₂O, j = B = H⁺, j = C = OH⁻の Gibbs エネルギーの微分の和は

$$\Delta_r G \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial G_s}{\partial \xi} \right)_{T,p} + \left(\frac{\partial G_B}{\partial \xi} \right)_{T,p} + \left(\frac{\partial G_C}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (883)-1$$

$$= \underbrace{-\mu_s^* + \mu_B^c + \mu_C^c}_{\Delta_r G^\circ} + 2RT \ln \left(\frac{\xi}{Vc^\circ} \right) + \left[\underbrace{-\ln \left(\frac{n_{s0} - \xi}{n_{s0} + \xi} \right) + \left(-1 - \frac{n_{s0} - \xi}{n_{s0} + \xi} \right)}_{\text{溶媒由来}} + \underbrace{2}_{\text{溶質由来}} \right] RT \quad (883)-2$$

$$= \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{\xi}{Vc^\circ} \right)^2 + \left[-\ln \left(\frac{n_{s0} - \xi}{n_{s0} + \xi} \right) + \left(-1 - \frac{n_{s0} - \xi}{n_{s0} + \xi} \right) + 2 \right] RT \quad (883)-3$$

となる。式(883)-3の3つの項の値は

$$\text{第1項} : \Delta_r G^\circ = 79.89 \text{ kJ mol}^{-1} = 32.2RT \quad (884)$$

$$\text{第2項} : RT \ln \left(\frac{\xi}{Vc^\circ} \right)^2 = -32.2RT \quad (885)$$

$$\text{第3項} : \left[-\ln \left(\frac{n_{s0} - \xi}{n_{s0} + \xi} \right) + \left(-1 - \frac{n_{s0} - \xi}{n_{s0} + \xi} \right) + 2 \right] RT \quad (886)-1$$

$$= (3.62 \times 10^{-9} - 1.99999999638 + 2)RT = 7.24 \times 10^{-9} RT \quad (886)-2$$

であるから、式(883)-3の第3項(アンダーライン部)は無視できて、

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{\xi}{Vc^\circ} \right)^2 \approx 0 \quad (887)$$

が得られる(平衡状態での濃度で計算しているから、 $\Delta_r G \approx 0$ は妥当な結果である)。

では、G の ξ による微分で $\Delta_r G$ を得るのではなく、 $\sum v_i \mu_i$ に(いきなり) $v_i \mu_i$ を代入して $\Delta_r G$ を得るとどうなるであろうか。 $v_s = -1$, $v_j = 1$ であるから、

$$v_s \mu_s = -(\mu_s^* + RT \ln x_s) = -\mu_s^* - RT \ln \left(\frac{n_{s0} - \xi}{n_{s0} + \xi} \right) \quad (888)$$

$$v_j \mu_j = \mu_j^c + RT \ln \left(\frac{c_j}{Vc^\circ} \right) = \mu_j^c + RT \ln \left(\frac{\xi}{Vc^\circ} \right) \quad (889)$$

であり、s = H₂O, j = B = H⁺, j = C = OH⁻とすると、

$$\Delta_r G = \sum_i v_i \mu_i = \underbrace{-\mu_s^* + \mu_B^c + \mu_C^c}_{\Delta_r G^\circ} + 2RT \ln \left(\frac{\xi}{Vc^\circ} \right) - RT \ln \left(\frac{n_{s0} - \xi}{n_{s0} + \xi} \right) \quad (890)-1$$

$$= \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{\xi}{Vc^\circ} \right)^2 - RT \ln \left(\frac{n_{s0} - \xi}{n_{s0} + \xi} \right) \quad (890)-2$$

と書ける。式(890)-2の各項は、 $\Delta_r G^\circ = 32.2RT$ および $RT \ln \{[\xi/(Vc^\circ)]^2\} = -32.2RT$ であり、第3項は式(876)より $-3.62 \times 10^{-9} RT$ であるから無視できるので、式(887)と同じ式

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{\xi}{Vc^\circ} \right)^2 \approx 0 \quad (891)$$

が得られる。式(890)-2の第3項は式(888)の右辺第2項と同じであるから、式(890)-2の第3項を無視することは、式(888)の右辺第2項を無視して溶媒の化学ポテンシャル μ_s を標準化学ポテンシャル μ_s^* に等しいとおくことに相当する。これが、希薄条件($x_s \approx 1$)で $\sum \nu_i \mu_i$ により $\Delta_r G$ を得る際、 $\mu_s \approx \mu_s^*$ として構わない理由である[式(861)に式(859)を代入した]。混乱しやすいのは、式(872)-1の中では、 μ_s^* より10桁近く小さい $RT \ln x_s$ にあたる

$$RT \ln \left(\frac{n_{s0} - \xi}{n_{s0} + \xi} \right) \quad (892)$$

を無視してはならないのに、式(888)では無視してよい点である。式(872)は ξ で微分する前であるから項の大小関係から無視できるかどうかを判断できないが、式(888)では(すでに微分した物理量を扱っている)項の大小関係から判断できるという相違が重要である。なお、式(888)の右辺第2項[= 式(892)]を無視することは、式(872)を微分した式(880)の右辺第1項の[]中にある式(892)を無視することに対応する¹。以上の説明を式の対応で見ると、式(862)を用いると正しい結果に至らないのは、式(862)が式(872)-2の[]内の第1項のみに対応し、第2項を含んでいないこと、言い換えると、式(821)の右辺の $\nu_s(\mu_s^* + RT \ln x_s) \approx \nu_s \mu_s^*$ のみを表し、(本来、溶質から出てくる項と相殺すべき) $(\nu_s - x_s \Delta \nu)RT \approx (\nu_s - \Delta \nu)RT$ を含んでいないことが不具合の原因であり、結果として、式(869)の中に不可解な $e^{(\Delta \nu - \nu_s)}$ が残ってしまったのである。

次式

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (893)$$

の右辺 $\sum \nu_i \mu_i$ に代入する際に無視できる項を、中辺の $(\partial G / \partial \xi)_{T,p}$ に代入する際には無視できない理由を別の視点から考えてみよう。系の全Gibbsエネルギー $G = \sum n_i \mu_i$ の全微分は

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (894)$$

である。式(894)を定温定圧条件下で $d\xi$ で割ると、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial \xi} \right)_{T,p} \mu_i + \sum_i n_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (895)-1$$

¹ G を ξ で微分した結果の中の十分小さい項は無視できる。

$$= \sum_i v_i \mu_i + \sum_i n_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (895)-2$$

が得られる。実は、式(894)の右辺第2項は Gibbs–Duhem の式より定温定圧条件下で0である。式(895)は式(894)を微分したのではなく、(dξによる)割り算をした結果であるから¹、式(895)-2の第2項も0である。式(895)の和は系内のすべての化学種について和をとることを意味するが、溶媒の式(872)-1に含まれている式(892)を小さいという理由で無視してしまうと、式(895)-2の第2項への溶媒からの寄与がなくなるために第2項が0でなくなり、Gibbs–Duhem の式が成り立たなくなる²。上述の式展開にあてはめると、式(895)-2の第2項にあたる式(883)-3の中から溶媒に由来する項が消え、溶質由来の2RTが残ってしまうことに対応する[式(883)-3のアンダーライン部の値[式(886)-2]がピッタリ0になっていないのは、溶質の化学ポテンシャルをモル濃度により表したので、希薄という条件(近似)下で扱っているからである]。したがって、(∂G/∂ξ)_{T,p}によってΔ_rGを計算する場合、ξによる微分を行う前に、式(872)-2から式(892)を含む第2項を無視(削除)してはならない。一方、∑v_iμ_iによりΔ_rGを計算する場合は、式(895)-2の第2項が(なかば強制的に)Gibbs–Duhem の式により必ず0になる前提で計算し、微分も行わないので、項の大小関係から小さい項を無視しても問題が生じないのである。

▶ 気相反応

ここまで、溶液反応を対象としてきたが、気相反応を扱っておこう。化学種(気体)iの化学ポテンシャルをモル分率により表すと、その Gibbs エネルギーG_iは式(819)と同じであるから、全化学種について式(821)の和をとると、

$$\Delta_r G \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{i=\text{all}} \{v_i(\mu_i^* + RT \ln x_i) + (v_i - x_i \Delta v)RT\} \quad (896)-1$$

$$= \sum_{i=\text{all}} v_i \mu_i^* + RT \sum_{i=\text{all}} \ln(x_i)^{v_i} + \sum_{i=\text{all}} (v_i - x_i \Delta v)RT \quad (896)-2$$

$$= \sum_{i=\text{all}} v_i \mu_i^* + RT \sum_{i=\text{all}} \ln(x_i)^{v_i} + \underbrace{(\Delta v - (1)\Delta v)}_0 RT \quad (896)-3$$

$$= \Delta_r G^\circ + RT \ln \prod_i (x_i)^{v_i} \quad (896)-4$$

が得られ、平衡状態ではΔ_rG = 0およびx_i = x_i^eとなるから、平衡定数が

$$K_x^\circ = \prod_{i=\text{all}} (x_i^e)^{v_i} \quad (897)$$

により与えられる[式(197)に一致]。

理想気体の場合、モル分率x_iと分圧p_iの関係p_i = px_iより、

¹ dξで割ることはξで微分することではないから、値が0であるものを微分したから0になるという意味ではない(値が0であっても微分が0であるとは限らないのは、たとえば、y = xはx = 0のとき0であるが、dy/dxはx = 0で1となる)。一方、値が0であるものは何で割っても0であり、たとえば、dy = 0であれば、dy/dx = 0である。ここでは、dy = 0にあたる∑n_idμ_iをdξで割っているから∑n_i(∂μ_i/∂ξ) = 0である。

² Gibbs–Duhem の式が成り立たないということは熱力学的に正しく記述できていないことを意味する。

$$\frac{p_i}{p^\circ} = \frac{p}{p^\circ} x_i \quad (898)$$

であるから、式(819)のモル分率部分(対数真数部)に p/p° をかけて同様の計算を行えば、化学ポテンシャルを分圧表記した場合の結果を得ることができる。 p/p° は反応進行度 ξ に依存しないので、 G_i の化学ポテンシャル部の ξ による微分の総和は式(896)-3同様に0になり、標準平衡定数 K_p° が得られる。また、Gibbs エネルギーをモル濃度で表現する場合、モル濃度 c_i とモル分率 x_i の関係 $c_i = px_i/(RT)$ より、

$$\frac{c_i}{c^\circ} = \frac{p}{c^\circ RT} x_i \quad (899)$$

であるから、式(819)のモル分率部分(対数真数部)に $p/(c^\circ RT)$ をかけて同様に計算すればよい。 $p/(c^\circ RT)$ は反応進行度 ξ に依存しないので、 G_i の化学ポテンシャル部の ξ による微分の総和が0になり、標準平衡定数 K_c° が得られる。したがって、気相反応の場合は、Gibbs エネルギー(あるいは化学ポテンシャル)を表記するのに、モル分率、分圧、モル濃度のいずれを用いても、特に、「希薄」というような条件を課さなくても¹、 $(\partial G/\partial \xi)_{T,p}$ により $\Delta_r G$ を得ることができる。

付録8-2. 非反応性溶媒

付録8-1では反応性溶媒を扱ったが、溶媒が化学反応に関与しない場合(非反応性溶媒)について考えてみよう。「非反応性溶媒」と聞くと、系の Gibbs エネルギーへは(反応に関与する)溶質だけが寄与していると考えたくなる²。そこで、溶質の Gibbs エネルギーにもとづいて $\Delta_r G$ を計算してみよう。

▶ 溶媒(非反応性)：無視 (×)，溶質：モル濃度 (○)

非反応性溶媒の量論数 ν_s は $\Delta \nu$ に寄与しないから、

$$\Delta \nu' = \sum_{j=\text{solute}} \nu_j \quad (900)$$

を定義すると、反応進行度 ξ での溶液の(溶媒を含む)全物質量は $n = n_0 + (\Delta \nu')\xi$ となる。溶質の Gibbs エネルギー変化 ξ に関する微分としてモル濃度表記の式(836)を適用すると、

$$\Delta_r G \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{j=\text{solute}} \left(\frac{\partial G_j}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (901)-1$$

$$= \sum_{j=\text{solute}} \left[\nu_j \left(\mu_j^c + RT \ln \frac{c_j}{c^\circ} \right) + \nu_j RT \right] \quad (901)-2$$

¹ 理想気体として扱える圧力である必要はあるが、ここで記した「希薄」は溶液について用いる希薄の意味である。

² そう考えたくなかったのは筆者です。

$$= \sum_{j=\text{solute}} \nu_j \mu_j^c + RT \sum_{j=\text{solute}} \ln \left(\frac{c_j}{c^\circ} \right)^{\nu_j} + \sum_{j=\text{solute}} \nu_j RT \quad (901-3)$$

$$= \sum_{j=\text{solute}} \nu_j \mu_j^c + RT \sum_{j=\text{solute}} \ln \left(\frac{c_j}{c^\circ} \right)^{\nu_j} + \Delta \nu' RT \quad (901-4)$$

$$= \sum_{j=\text{solute}} \nu_j \mu_j^c + RT \sum_{j=\text{solute}} \ln \left(\frac{c_j}{c^\circ} \right)^{\nu_j} + RT \ln(e^{\Delta \nu'}) \quad (901-5)$$

$$= \Delta_r G^\circ + RT \ln \prod_{j=\text{solute}} \left[e^{\Delta \nu'} \left(\frac{c_j}{c^\circ} \right)^{\nu_j} \right] \quad (901-6)$$

となり，平衡定数にあたる

$$K_c^\circ = e^{\Delta \nu'} \prod_{j=\text{solute}} \left(\frac{c_j^e}{c^\circ} \right)^{\nu_j} \quad (902)$$

が得られるが，式(902)は正しい標準平衡定数である式(530)に一致していない。溶質については，問題が生じない式(836)を用いているから，上記の不具合の原因は溶媒の扱いにある可能性が高い。化学反応に溶媒が直接関与しなくても，化学反応によって分子の数が増減すれば($\Delta \nu \neq 0$)，溶媒のモル分率も変化するので，反応の進行にともなって溶媒の Gibbs エネルギーが変化する効果を考慮して式展開してみよう¹。

▶ 溶媒(非反応性)：モル分率 (○)，溶質：モル濃度 (○)

溶媒の物質量は初期値 n_{s0} のまま変化しないから，モル分率は $x_s = n_{s0}/[n_0 + (\Delta \nu')\xi]$ である。したがって，溶媒の化学ポテンシャルは

$$\mu_s = \mu_s^* + RT \ln \left[\frac{n_{s0}}{n_0 + (\Delta \nu')\xi} \right] \quad (903)$$

であり，溶媒の Gibbs エネルギー $G_s = n_{s0}\mu_s$ の ξ による微分は，

$$\left(\frac{\partial G_s}{\partial \xi} \right)_{T,p} = -\frac{n_{s0}}{n_0 + (\Delta \nu')\xi} (\Delta \nu') RT = -x_s (\Delta \nu') RT \quad (904)$$

となる[当然ながら，式(821)で $\nu_i = \nu_s = 0$ ， $x_i = x_s$ としたものに等しい]。溶媒に式(904)，溶質に式(836)を適用すると，全 Gibbs エネルギーの ξ に関する微分は式(901)に $(\partial G_s / \partial \xi)_{T,p}$ をたせばよいので，

¹ 平衡定数 K_c° に $e^{\Delta \nu'}$ という量が残っていることから，原因が溶媒の扱いにあると気付いた読者は多いと思います。

$$\Delta_r G \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial G_s}{\partial \xi} \right)_{T,p} + \sum_{j=\text{solute}} \left(\frac{\partial G_j}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (905)-1$$

$$= \sum_{j=\text{solute}} \nu_j \mu_j^c + RT \sum_{j=\text{solute}} \ln \left(\frac{c_j}{c^\circ} \right)^{\nu_j} + (\Delta \nu' - x_s \Delta \nu') RT \quad (905)-2$$

となるが、希薄条件 $x_s \approx 1$ を適用すると、

$$\Delta_r G \approx \sum_{j=\text{solute}} \nu_j \mu_j^c + RT \sum_{j=\text{solute}} \ln \left(\frac{c_j}{c^\circ} \right)^{\nu_j} + \underbrace{(\Delta \nu' - \Delta \nu')}_0 RT \quad (906)-1$$

$$= \Delta_r G^\circ + RT \ln \prod_{j=\text{solute}} \left(\frac{c_j}{c^\circ} \right)^{\nu_j} \quad (906)-2$$

より、平衡定数として

$$K_c^\circ = \prod_{j=\text{solute}} \left(\frac{c_j^e}{c^\circ} \right)^{\nu_j} \quad (907)$$

が得られ、正しい標準平衡定数である式(530)に一致している。式(907)は反応性溶媒の場合の平衡定数[式(855)]と同じ形であるが、反応性溶媒の場合は標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ の中に溶媒の標準化学ポテンシャル μ_s^* が含まれるが[式(854)-2]、非反応性溶媒の場合、 $\Delta_r G^\circ$ の中に μ_s^* は含まれない¹。非反応性溶媒であるから溶媒の Gibbs エネルギーを考慮する必要がないと考えてしまうと、溶媒由来の(905)-2のアンダーライン部がなくなり、 $\Delta_r G$ [式(906)]の中に $(\Delta \nu') RT$ が残るため、正しい平衡定数が得られない。非反応性溶媒の場合、 $\Delta_r G$ には溶媒の熱力学量が現れないが、全系の G には溶媒の Gibbs エネルギーを含めなければならない点(超)重要ポイントである(ただし、 $\Delta \nu' = 0$ の場合は式(904)が0となるから、溶媒の Gibbs エネルギーを考慮する必要がない)。

実は、非反応性溶媒の場合、新たに化学ポテンシャルや Gibbs エネルギーや ξ による微分を計算する必要はなく、「溶媒(反応性)：モル分率 (○)，溶質：モル濃度 (○)」について計算した式(854)に非反応性溶媒の条件 $\nu_s = 0$ を適用し、 $\Delta \nu$ を $\Delta \nu'$ に置き換えれば式(906)および式(907)が容易に得られる。しかし、そのように計算すると、溶媒を考慮しない計算の問題点を見出すことができないので、あえて、溶媒を完全に無視した計算を先に行った。

▶ 溶媒(非反応性)：モル分率 (○)，溶質：モル分率 (○)

最後に、非反応性溶媒の場合について、溶質の化学ポテンシャルをモル分率で表す場合を

¹ 反応にかかわる化学種すべての標準化学ポテンシャルが標準反応 Gibbs エネルギーに寄与するのは当然であるが、反応性溶媒の濃度は平衡定数に現れないので、溶媒が反応性でも非反応性でも平衡定数が同じ形に見える点に注意する必要がある。

考えよう¹。上述したように、非反応性溶媒の計算は反応性溶媒の式(856)に $\nu_s = 0$ を適用し、 $\Delta\nu$ を $\Delta\nu'$ に置き換えればよい。したがって、

$$\Delta_r G \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial G_s}{\partial \xi} \right)_{T,p} + \sum_{j=\text{solute}} \left(\frac{\partial G_j}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (908)-1$$

$$= \sum_{j=\text{solute}} \nu_j \mu_j^* + RT \sum_{j=\text{solute}} \ln(x_j)^{\nu_j} \quad (908)-2$$

$$= \Delta_r G^\circ + RT \ln \prod_{j=\text{solute}} (x_j)^{\nu_j} \quad (908)-3$$

が得られ、標準平衡定数が

$$K_x^\circ = \prod_{j=\text{solute}} (x_j^e)^{\nu_j} \quad (909)$$

により与えられる。式(909)は反応性溶媒の場合の平衡定数[式(858)]と同じ形である。溶媒が反応に関与しないから標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ に溶媒の標準化学ポテンシャル μ_s^* は含まれていないが、系の全 Gibbs エネルギー G には含まれている。モル分率表記の場合も、溶媒の Gibbs エネルギーを考慮しないと、 $\Delta_r G$ [式(908)]に余分な項 $(\Delta\nu')RT$ が残り、正しい平衡定数が得られない。非反応性溶媒でも G に溶媒の Gibbs エネルギーを含めなければならないのは、溶質の化学ポテンシャルをモル濃度で表す場合と同様である。

表13に系の全 Gibbs エネルギー G と標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ への溶媒の寄与をまとめる。特に、非反応性溶媒中で分子数が変化する反応($\Delta\nu \neq 0$)が進行する場合、全 Gibbs エネルギー G に溶媒の Gibbs エネルギー G_s の寄与はあるが、標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$

表13. 物理量への溶媒の寄与(○: 寄与あり, ×: 寄与なし)

| 溶媒 | 物理量 | $\Delta\nu = 0$ | $\Delta\nu \neq 0$ |
|-------|--------------------|-----------------|--------------------|
| 非反応性 | G | × | ○ |
| | $\Delta_r G^\circ$ | × | × |
| ----- | | | |
| 反応性 | G | ○ | ○ |
| | $\Delta_r G^\circ$ | ○ | ○ |

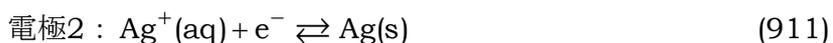
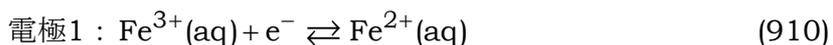
- ・ G については溶媒の Gibbs エネルギーの寄与
- ・ $\Delta_r G^\circ$ については溶媒の標準化学ポテンシャルの寄与
- ・ 本表の $\Delta\nu$ は非反応性でも反応性でも量論数の和である

¹ 溶媒の Gibbs エネルギー変化を含めれば問題が生じないことは予想できる。

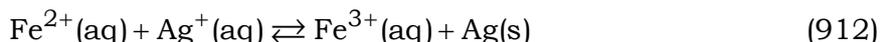
には溶媒の標準化学ポテンシャルの寄与 μ_s^* はない(非反応性溶媒であるから, 平衡定数に溶媒のモル分率も現れない)ので注意が必要である。

▷ 具体例2：電池反応 (溶媒：モル分率, 溶質：モル濃度)

非反応性溶媒の具体例として電池反応を扱おう。電池を構成する電極には膨大な数の組み合わせがあるが, ここでは, 図21に示す電池をとりあげる。電極1および2での還元反応式は



である。濃度条件によって電極1と2の電位の高低が変わり, 電流が流れる方向が電極1 → 電極2の場合も電極2 → 電極1の場合もあるから, 可逆反応として記した。熱力学データ(298 K)は¹, $\Delta_f G_{\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = -78.90$, $\Delta_f G_{\text{Fe}^{3+}}^{\circ} = -4.7$, $\Delta_f G_{\text{Ag}^{+}}^{\circ} = 77.107$, $\Delta_f G_{\text{Ag}}^{\circ} = 0$ (単位はすべて kJ mol^{-1})であるから, 反応式(910)は $\Delta_r G_1^{\circ} = -74.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, 反応(911)は $\Delta_r G_2^{\circ} = -77.107 \text{ kJ mol}^{-1}$ となり, $\Delta_r G^{\circ}$ から計算される標準電極電位は反応(910)が $E_1^{\circ} = 0.769 \text{ V}$ (実測値: 0.771 V), 反応(911)が $E_2^{\circ} = 0.7992 \text{ V}$ (実測値: 0.7991 V)となる。式(910)と式(911)を1本の反応式で書くと,



であり, この反応式の標準反応 Gibbs エネルギーは $\Delta_r G^{\circ} = \Delta_r G_2^{\circ} - \Delta_r G_1^{\circ} = -2.9 \text{ kJ mol}^{-1}$

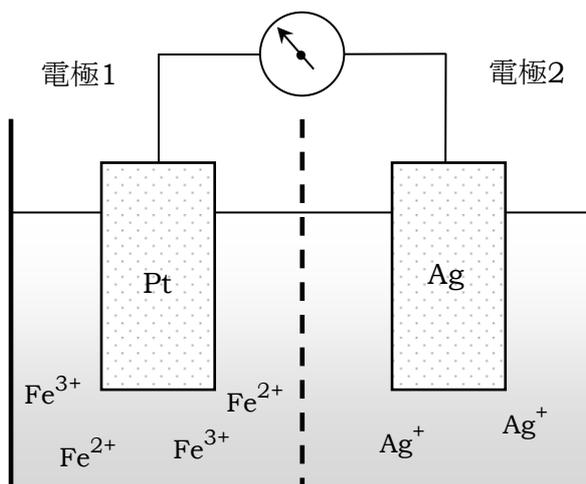


図21. 鉄イオンと銀イオンで駆動する電池

¹ 文献9は溶質(イオン)の標準状態を単位質量モル濃度 $m^{\circ} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ で定義しているが, 希薄水溶液の場合は, 単位モル濃度 $c^{\circ} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ で定義した標準状態とほぼ同じ状態であるから, ここでは単位モル濃度で標準状態を定義しているものとして扱う。

となるから、平衡定数は $K_c^\circ = 3.2$ で、対応する標準電池電位は $E_{\text{cell}}^\circ = 0.030 \text{ V}$ である¹。この反応の反応進行度 ξ に対する全 Gibbs エネルギー G の挙動を考えるために、それぞれの容器内での変化を確認しておこう。反応式(912)が正方向に進行する場合を考える。

電極1：溶媒(H_2O)は非反応性であり、反応進行(逆方向)にともなって溶質(陽イオン)の数は変化しない($\Delta\nu = 0$)。しかし、溶液は電氣的に中性であるから、陽イオンの電荷の変化 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ とともに陰イオン²の数が増加する(電極2側から陰イオンが流入する³)から、溶媒のモル分率も変化する。

電極2：溶媒(H_2O)は非反応性であり、反応進行(正方向)にともなって溶質(陽イオン)の数が減少する($\Delta\nu = -1$)。さらに、陽イオンの電荷の変化 $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$ の変化とともに陰イオンの数が減少する(電極1側に陰イオンが流出する)から、溶媒のモル分率も変化する。

したがって、電極1も2も付録8-2の場合に該当するが、複雑なのは、陰イオンも溶質であるから、陰イオンの Gibbs エネルギーも全 Gibbs エネルギーの構成員として考慮に入れなければならない点である。しかし、通常、電池反応を式(912)のように表すとき、陰イオンの種類や濃度に言及することはなく、式(912)の形の式のみで(標準)電池電位の議論ができる。それはなぜであろうか。ここで、付録7の議論を思い出そう。図19の混合系 m と分離系 u の溶質のエントロピーが、(希薄溶液であれば)等しいことを示した。理想系であれば、混合エンタルピーは0であるから、混合系 m と分離系 u のエンタルピーも等しい。つまり、現実には図21のように分離した容器中で進行している2つの反応[式(910)と(911)]を、1つの容器内で進行している反応[式(912)]と考えると、エンタルピーとエントロピー、つまり、Gibbs エネルギーの変化の様子を追跡できることになる⁴。1つの容器内での反応とみなせば、電極2側から電極1側への陰イオンの移動を考慮する必要がなくなり、反応式(912)の左右の総電荷は等しいから、陰イオンは溶液を電氣的に中性に維持できる数があればよく、種類は関係がない。

具体的に濃度設定をして、系の Gibbs エネルギーの反応進行度依存性を見てみよう。陰イオンの Gibbs エネルギーは考慮する必要はなくなったが、反応式(912)は反応進行とともに溶質(イオン)数が1減少する($\Delta\nu = -1$)から、溶媒のモル分率の変化は考慮しなければならない。(仮想的に1つとみなした容器内の)溶液の体積を $V = 1 \text{ dm}^3$ とし⁵、初期物質量は Fe^{2+} と Ag^+ が 1 mol 、 $\text{Fe}^{3+} : 0 \text{ mol}$ 、陰イオン： 3 mol とすると、反応進行度 ξ での各物質質量(単位： mol)は Fe^{2+} と Ag^+ が $1 - \xi$ 、 Fe^{3+} が ξ であるから、陰イオン 3 mol と溶媒(H_2O , $n_s = 55.3 \text{ mol}$)を含めた全物質質量は $55.3 + 2(1 - \xi) + \xi + 3 = 60.3 - \xi$ である。溶媒は反応に直接関与しないから溶媒のモル分率は $x_s = 55.3 / (60.3 - \xi)$ である⁶。したがって、反応進行度 ξ での系の全

¹ $\Delta_r G_{\text{Fe}^{3+}}^\circ$ の有効桁が 0.1 kJ mol^{-1} であるために、(残念ながら) K_c° と E_{cell}° の有効数字が2桁になる。

² たとえば、硝酸イオン (NO_3^-)。

³ 塩橋を用いている場合は塩橋内の陰イオンが電極1側に流入する。

⁴ 実際に2つの容器内の溶液を混合してしまうと電池としてはたつたかなくなるが、あくまで仮想的に1つの容器で反応が進行していると考え。

⁵ 厳密には、溶液の組成が変化すると、各成分の部分モル体積が組成の変化とともに変化するから、溶液の全体積も変化するが、ここでは、溶液の体積変化は無視する。

⁶ $\xi = 0 \sim 1$ に対応して溶媒のモル濃度が $x_s = 0.917 \sim 0.933$ であるから、十分希薄とはいえないが、現実の電池

Gibbs エネルギー G は

$$G = 55.3 \left[\mu_{\text{H}_2\text{O}}^* + RT \ln \left(\frac{55.3}{60.3 - \xi} \right) \right] + (1 - \xi) \left[\mu_{\text{Fe}^{2+}}^\circ + RT \ln \left(\frac{1 - \xi}{Vc^\circ} \right) \right] \quad (913)\text{-a}$$

$$+ (1 - \xi) \left[\mu_{\text{Ag}^+}^\circ + RT \ln \left(\frac{1 - \xi}{Vc^\circ} \right) \right] + \xi \left[\mu_{\text{Fe}^{3+}}^\circ + RT \ln \left(\frac{\xi}{Vc^\circ} \right) \right] \quad (913)\text{-b}$$

により表される。標準化学ポテンシャルの値には標準生成 Gibbs エネルギーの値を用い、式(913)の G を ξ に対してプロットしたものが図22の実線である。実線の極小値を与える反応進行度は $\xi = 0.589$ であり、反応 Gibbs エネルギー

$$\Delta_r G = \underbrace{-\mu_{\text{Fe}^{2+}}^\circ - \mu_{\text{Ag}^+}^\circ + \mu_{\text{Fe}^{3+}}^\circ}_{\Delta_r G^\circ} + RT \ln \left[\frac{\xi}{(1 - \xi)^2} Vc^\circ \right] \quad (914)\text{-1}$$

$$= \Delta_r G^\circ + RT \ln K_c^\circ \quad (914)\text{-2}$$

が0になる条件、つまり、標準平衡定数 $K_c^\circ = 3.2$ を与える $\xi_e = 0.58$ とよく一致している。非反応性溶媒ということで、うっかり、溶媒の Gibbs エネルギー[式(913)-a の右辺第1項]を全 Gibbs エネルギーに含めないで G を ξ に対してプロットしてしまうと図22の破線のようになり、極小値を与える $\xi = 0.715$ により計算した反応商は平衡定数に一致しない。この結果からも、式(913)-a 右辺第1項(溶媒の Gibbs エネルギー)の中の $RT \ln[55.3/(60.3 - \xi)] = -190 \text{ J mol}^{-1}$ ($\xi = 0.589$) が、 $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^*$ の値として用いた $\Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = -237.13 \text{ kJ mol}^{-1} = -2.37 \times 10^5 \text{ J}$

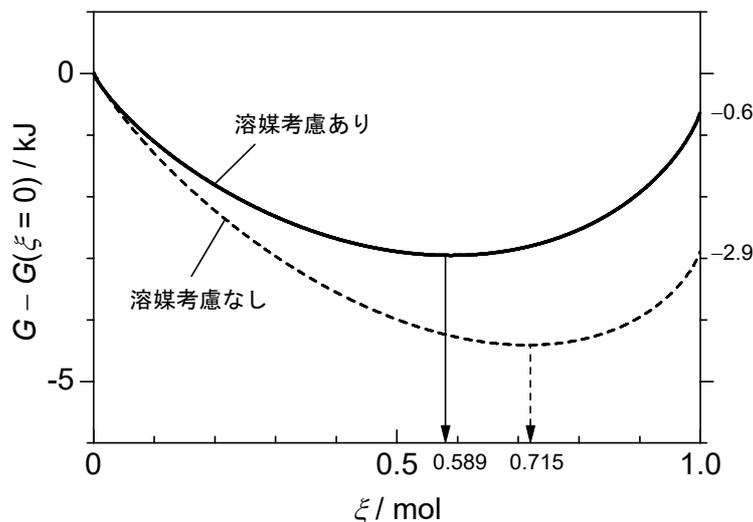


図22. 電池反応 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}$ の全Gibbsエネルギーの反応進行度依存性。

に近い値を設定した。

mol^{-1} の1/1000より小さくても、無視してはならないことが理解できる。ここで扱った反応は、反応進行とともに分子数が減少する反応($\Delta\nu = -1$)であるから、溶媒のモル分率が反応進行とともに増加し、溶媒の全 Gibbs エネルギーへの寄与が ξ にもなって増加するので、反応開始時($\xi = 0$)から見た全 Gibbs エネルギーの値は溶媒を考慮した結果(実線)の方が溶媒を考慮しない場合(破線)よりも大きくなっている($\xi = 0.589$ で1.3 kJ, $\xi = 1$ で2.3 kJ)。図22の実線の極小値に対応する ξ と式(914)を0にする ξ_e のごくわずか(≈ 0.01)の相違は、式(913)を定温定圧条件で ξ で微分して得られる

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \left(\frac{55.3}{60.3 - \xi}\right)RT - \left[\mu_{\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + RT \ln\left(\frac{1-\xi}{Vc^{\circ}}\right)\right] - RT \quad (915)\text{-1a}$$

$$- \left[\mu_{\text{Ag}^{+}}^{\circ} + RT \ln\left(\frac{1-\xi}{Vc^{\circ}}\right)\right] - RT + \left[\mu_{\text{Fe}^{3+}}^{\circ} + RT \ln\left(\frac{\xi}{Vc^{\circ}}\right)\right] + RT \quad (915)\text{-1b}$$

$$= \left[\left(\frac{55.3}{60.3 - \xi}\right) - 1\right]RT - \underbrace{\mu_{\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - \mu_{\text{Ag}^{+}}^{\circ} + \mu_{\text{Fe}^{3+}}^{\circ}}_{\Delta_r G^{\circ}} + RT \ln\left[\frac{\xi}{(1-\xi)^2} Vc^{\circ}\right] \quad (915)\text{-2}$$

の右辺第1項が $\xi = 0.589$ のとき $(0.926 - 1)RT = -0.074RT = -0.18 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、 $\Delta_r G^{\circ} = -2.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ との和が -3.1 kJ mol^{-1} になることが原因である(が、有効数字2桁での議論であるから有意な差ではなく、よく一致しているというべきである)。

文献

1. I. Mills, T. Cvitaš, K. Homann, N. Kallay, and K. Kuchitsu, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, IUPAC Green Book, 2nd ed., Blackwell Science, Oxford, 1993.
2. 産業技術総合研究所計量標準総合センター 訳「物理化学で用いられる量・単位・記号」第3版, 講談社サイエンティフィック, 2009年. (原著: E. R. Cohen, T. Cvitaš, J. G. Frey, B. Holmström, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. L. Strauss, M. Takami, and A. J. Thor, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, IUPAC Green Book, 3rd Edition, 2nd Printing, IUPAC & RSC Publishing, Cambridge, 2007.) 同書は下記 URL <http://media.iupac.org/publications/books/gbook/IUPAC-GB3-2ndPrinting-Online-22apr2011.pdf> からダウンロード可能。
日本語訳は講談社サイエンティフィックの厚意により http://www.nmij.jp/public/report/translation/IUPAC/iupac/iupac_green_book_jp.pdf からダウンロード可能。また, 正誤表は <http://www.nmij.jp/public/report/translation/IUPAC/iupac/GB-errata-20101201.pdf> からダウンロード可能。
- 3a. 千原秀昭, 中村亘男 訳「アトキンス 物理化学」第8版, 東京化学同人, 2009年. (原著: P. Atkins and J. de Paul, *Physical Chemistry*, 8th ed., Oxford University Press, Oxford, 2006.)
- 3b. 中野元裕, 上田貴洋, 奥村光隆, 北河康隆 訳「アトキンス 物理化学」第10版, 東京化学同人, 2017年. (原著: P. Atkins and J. de Paul, *Physical Chemistry*, 10th ed., Oxford University Press, Oxford, 2014.)
4. 妹尾 学 訳「化学熱力学 I・II」みすず書房, 2002年(第9刷)¹. (原著: I. Prigogine and R. Defay, *Thermodynamique Chimique*, Éditions Desoer, Liège, 1950.)
5. 藤代亮一 訳「ムーア 物理化学(上)」第4版, 東京化学同人, 1976年(第3刷)². (原著: W. J. Moore, *Physical Chemistry*, 4th ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1972.)
6. 妹尾 学「化学熱力学 I・II」朝倉書店, I(1982年(初版第8刷)³), II(1977年(第3版)⁴).
7. 荻野一善「化学熱力学講義」東京化学同人, 1984年(初版).
8. 大門 寛, 堂免一成 訳「バーロー 物理化学(上)」第6版, 東京化学同人, 1999年. (原著: .G. M. Barrow, *Physical Chemistry*, 6th ed., McGraw-Hill, Boston, 1996.)
9. 日本化学会編「化学便覧 基礎編 II (改訂4版)」丸善, 1993年.
10. 妹尾 学, 岩元和敏 訳「現代熱力学—熱機関から散逸構造へ」朝倉書店, 2001年. (原著:

¹ 第1刷は1966年。

² 第1刷は1974年。

³ 初版は1971年。

⁴ 初版は1974年。

- D. Kondepudi and I. Prigogine, *Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures*, John Wiley & Sons, Chichester, 1998.)
11. J. Horiuti, S. Toraishi, and I. Outi, Determination of the Change and the Magnitude of Colloidal Particle by Means of a Flexible Float, *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.*, **1**, 1–7 (1948). URL は <http://hdl.handle.net/2115/24600>
 12. J. Horiuti, Stoichiometric Number and Universal Kinetic Law in the Neighbourhood of Equilibrium. I, *Proceedings of the Japan Academy*, **29**, 160–163 (1953). URL は <http://hdl.handle.net/2115/24625>
 13. J. Horiuti and S. Enomoto, Stoichiometric Number and Universal Kinetic Law in the Neighbourhood of Equilibrium. II, *Proceedings of the Japan Academy*, **29**, 164–168 (1953). URL は <http://hdl.handle.net/2115/24626>
 14. S. Enomoto and J. Horiuti, Determination of Stoichiometric Number of Ammonia Synthesis Reaction, *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.*, **2**, 87–104 (1953). URL は <http://hdl.handle.net/2115/24611>
 15. 榎本三郎, 「アムモニア合成反応の化学量数決定」触媒, **14**, 87–114 (1957). URL は <http://hdl.handle.net/2115/22518>
 16. 久保田 宏, 進藤益男「鉄触媒によるアンモニア合成反応の速度式」化学工学, 第23巻, 第4号, 1959年. URL は https://www.jstage.jst.go.jp/article/kakoronbunshu1953/23/4/23_4_242/_pdf
 17. T. P. Silberstein and S. T. Heller, pKa Value in the Undergraduate Curriculum : What Is the Real pKa of Water? *J. Chem. Educ.*, **94**, 690–695 (2017). DOI: 10.1021/acs.jchemed.6b00623
 18. 渡辺 正 訳「アトキンス 一般化学(下)」第1版第1刷, 東京化学同人, 2015年. (原著 : P. Atkins, L. Jones, and L. Laverman, *Chemical Principles*, 6th ed., W. H. Freeman and Company, New York, 2013.)
 19. 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」(巨視的な系 : 熱力学) 第2刷, 丸善, 2003年 (第1刷は2000年). (原著 : G. K. Vemulapalli, *Physical Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (NJ), 1993.)
日本語版3分冊の他2冊
 - ・上野 実, 大島広行, 石井忠浩, 古川猛夫, 桃沢信幸, 矢島博文 監訳「ベムラパリ 物理化学 II」(微視的な系 : 量子化学) 第1刷, 丸善, 2000年.
 - ・上野 実, 大島広行, 阿部正彦, 金元哲夫, 築山光一, 湯浅 真 監訳「ベムラパリ 物理化学 III」(化学反応速度論と統計熱力学) 第1刷, 丸善, 2000年.
 20. J. C. Íñiguez, Helmholtz Energy Minimization for a Chemical Reaction, *ResearchGate* (2015) (unpublished paper). DOI: 10.13140/RG.2.1.1320.0083
 21. 千原秀昭, 稲葉 章 訳「熱力学要論 分子論的アプローチ」第1版第1刷, 東京化学同人,

2009年. (原著 : R. M. Hanson and S. Green, *Introduction to Molecular Thermodynamics*, University Science Books, Melville, New York, 2008.)

22. 齋藤 烈, 藤嶋 昭, 井本英夫, 尾中 篤, 寺嶋正秀, 平野雅文, 松村道雄, 臼井豊和, 内田吉彦, 梶山正明, 兼田照久, 鎌田政人, 島田 学, 高橋義人, 田中芳和, 堀川理介, 望月和幸, 矢作哲朗, 若松仁志「化学 改訂版」(2017年2月27日検定済), 新興出版社啓林館, 2019年.
23. 山崎勝義「統計熱力学における古典統計と量子統計の関係」(漁火書店). URL は下記
http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref18_stat_thermo.pdf
24. 山崎勝義「熱力学第2法則と状態間数」(漁火書店). URL は下記
http://home.hiroshima-u.ac.jp/kyam/pages/results/monograph/Ref09_thermo.pdf
25. K. Yamasaki and M. Kaneko, The Entropy of Mixing Is Not Due to Mixing Itself. *Chem. Educator*, **28**, 149–152 (2023).

あとがき

平衡定数を理解するには熱力学の知識を総動員する必要があり、反応進行度、部分モル量、化学ポテンシャル、混合エントロピー(混合 Gibbs エネルギー)、反応 Gibbs エネルギー、標準反応 Gibbs エネルギーなどのキーワードについて正しい理解が必須です。これらのキーワードの中で特に重要なものが化学ポテンシャルです。成書によっては、化学ポテンシャルを「物質1 mol あたりの Gibbs エネルギー」と(サラリと)記してありますが、この表現では、モル Gibbs エネルギーと部分モル Gibbs エネルギーの区別がつかないままになり、 $G = \sum n_i \mu_i$ という式に遭遇した際、「1 mol あたりの Gibbs エネルギーに物質量をかけてたし合わせると G に戻るなんて当然ではないか。そもそも、なぜ、1 mol あたりの Gibbs エネルギーだけ特別扱いして、別の名称(化学ポテンシャル)まで付けるのだろう」という戸惑いを生む可能性があります¹。このような混乱を防止し解決するためには、混合系において部分モル量を定義する意義を理解した上で化学ポテンシャルを理解し、反応進行度との関係を通じて反応 Gibbs エネルギーを理解すべきと考えて本 monograph を著しました。また、化学ポテンシャルを理解する際に忘れてはならない重要なキーワードは標準状態です。標準状態について、「以前は1 atm とされていたが、最近、1 bar に変更された」というような定義の文言や数値を覚えることは(それほど)重要ではなく、異なる標準状態ごとに標準化学ポテンシャルが定義され、その定義にもとづいて標準反応 Gibbs エネルギー、つまり、平衡定数が決まる、という論理的なつながりを理解することが、平衡定数の圧力や温度に対する依存性を正しく理解するための鍵となります。そこで、本書では、「標準状態の明示なくして化学ポテンシャルは意味をもたない」ということを常に意識しながら解説を記しました。また、van't Hoff の式 $\text{dln}K^\circ/\text{dT} = \Delta_r H^\circ/RT^2$ はあまりにも有名ですが、相や標準状態によっては $\text{dln}K^\circ/\text{dT} = \Delta_r U^\circ/RT^2$ となることを解説したテキストはほとんど見あたりません。van't Hoff の式に $\Delta_r H^\circ$ ではなく $\Delta_r U^\circ$ が現れる条件と根拠について、かなりこだわった解説を記しました。なお、第22版の大改訂で、標準平衡定数(熱力学平衡定数) K° を圧平衡定数 K_p 、濃度平衡定数 K_c 、質量モル濃度 K_m とは異なる物理量として区別しました。 K° は標準反応 Gibbs エネルギー $-\Delta_r G^\circ$ により $K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT)$ で定義されるものであり、常に無次元ですが、 K_p 、 K_c 、 K_m は化学種 i についての測定値 p_i 、 c_i 、 m_i から Πp_i 、 Πc_i 、 Πm_i により得られる値であり、量論係数の和 $\Delta \nu$ が0でない場合は次元(単位)を有する、という IUPAC(Green Book)の定義に一層厳密に沿う記述に書き換えました。

物理化学のテキストは気体を対象として化学平衡を解説することが多く、気液平衡(相平衡)の解説はあっても(溶液中の)化学反応を対象とする解説が少ないという印象を受けます。気相混合物とは違い、溶液中には溶媒と溶質が存在しますが、両者の標準状態の定義が曖昧なために、溶媒の扱いを誤っているテキストがたくさんあります。それらの誤りの根拠を明確にし、正しい理解に到達するための解説を記しました。さらに、理想気体や理想溶液にとどまらず、理想的に挙動しない実在気体や実在溶液も取り扱い、“理想(気体)病”の感染防止策も講じました。本書により、平衡定数を中心とする平衡論の理解が深まるようであれば、望外の喜びです。なお、本書の各節の記述は、§0 ~ §3 : 山崎 ; §4 ~ §13 : 小口, 山崎 ; §14 ~ §15 :

¹ 筆者(山崎)は学生時代にこの戸惑いに陥りました。

梶本，山崎；§16：山崎；付録：山崎が主に執筆しました。

謝辞

本書に関して貴重な御意見をいただいた金児 求 氏に感謝いたします。

化学ポテンシャルと平衡定数

| | | | |
|-------|-----|-----|----------|
| 1983年 | 3月 | 4日 | 初版第1刷 |
| 2005年 | 7月 | 5日 | 第2版第1刷 |
| 2006年 | 7月 | 23日 | 第3版第5刷 |
| 2007年 | 1月 | 28日 | 第4版第10刷 |
| 2009年 | 8月 | 23日 | 第5版第3刷 |
| 2012年 | 2月 | 12日 | 第6版第2刷 |
| 2012年 | 8月 | 7日 | 第7版第11刷 |
| 2014年 | 2月 | 11日 | 第8版第17刷 |
| 2014年 | 9月 | 23日 | 第9版第1刷 |
| 2016年 | 7月 | 31日 | 第10版第2刷 |
| 2018年 | 12月 | 2日 | 第11版第13刷 |
| 2020年 | 5月 | 24日 | 第12版第17刷 |
| 2020年 | 6月 | 28日 | 第13版第5刷 |
| 2020年 | 7月 | 5日 | 第14版第4刷 |
| 2020年 | 7月 | 12日 | 第15版第1刷 |
| 2020年 | 8月 | 16日 | 第16版第11刷 |
| 2021年 | 2月 | 21日 | 第17版第15刷 |
| 2021年 | 5月 | 30日 | 第18版第5刷 |
| 2021年 | 7月 | 4日 | 第19版第8刷 |
| 2022年 | 5月 | 29日 | 第20版第5刷 |
| 2022年 | 9月 | 4日 | 第21版第2刷 |
| 2023年 | 11月 | 05日 | 第22版第3刷 |
| 2023年 | 12月 | 24日 | 第23版第2刷 |

著者 おぐち たつお
小口 達夫
かじもと おきつぐ
梶本 興亜
やまさき かつよし
山崎 勝義
(五十音順)

検印

小口

梶本

山崎

発行 漁火書店

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス
