

ギブズの相律

相平衡を律している条件を相律と呼ぶ。相律は米国イェール大学のギブズによって導かれたが、1875年から78年にかけてコネチカット科学アカデミー紀要という地方の学会誌に発表されたので、20年近く世に知られなかった。ドイツの物理化学者オストワルド (F. W. Ostwald) がその論文をドイツ語に翻訳して紹介した後、ギブズの業績が一般に認められるようになった。

相平衡の条件には、次の三つがある。

第一に、異なる相の間に熱的な平衡が成立すること。

第二に、異なる相の圧力は等しいこと。

第三に、異なる相の各成分の物質移動が釣り合っていること。

いま、 P 個の相が平衡にあり、各相は C 成分から成るとする。すると、上記の条件を表す式は各々次のようになる。

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(P)} \quad (1)$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(P)} \quad (2)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(P)} \quad i=1,2,\dots,C \quad (3)$$

ここで、上つきの添字は相を示し、下つき添字は成分を表す。物質は、その化学ポテンシャルの高い相から低い相へ移動する。化学ポテンシャルという名前は、このことに基づいてギブズによって命名された。(3)式は、平衡にある相の間で実質的な物質の移動が起こらないことを表す条件式である。

各相の組成は $(C-1)$ 個の独立な組成変数（モル分率など）によって指定される。これに温度と圧力を加えて、各相は $(C+1)$ 個の示強性状態変数でその状態が指定できる。 P 個の相の全体の状態を指定するための示強性状態変数の総数は $P(C+1)$ 個である。一方、式(1~3)で示される条件式は、 $T, p, \mu_i (i=1,2,\dots,C)$ について $(P-1)$ 個ある。つまり、独立な条件式の総数は、 $(P-1)(C+2)$ 個である。状態変数の総数が条件式の総数よりも多ければ、その状態変数を自由に選ぶことができる。示強性状態変数の総数より条件式の総数を引いたものを系の自由度または可変度という。自由度または可変

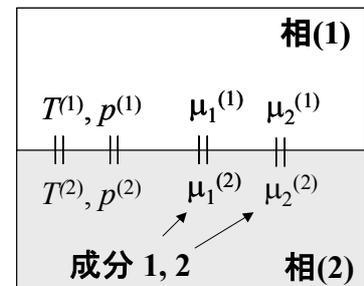


図 6-2 相平衡の条件

度を F とすれば

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

となる。自由度が 0,1,2,3 の系を不変系, 一変系, 二変系, 三変系という。