

## 化学の基礎法則（年代順）

### 1. ボイルの法則（1662年 ボイル イギリス）

温度一定のとき，一定質量の気体の圧力とその体積は互いに反比例する。

### 2. 質量保存の法則（1788年 ラボアジェ フランス）

化学変化の前後で物質の全質量は変化しない

補足

#### アインシュタインの関係と質量保存の法則

アインシュタインの関係  $\Delta E = \Delta mc^2$  は，エネルギーと質量が等価であることを意味する。

（ $\Delta E$ ：エネルギー変化[J]， $\Delta m$ ：質量変化[kg]， $c$ ：光速  $3 \times 10^8$  [m/s]）

つまり，「エネルギー変化が起こる $\Leftrightarrow$ 質量変化が起こる」ということ。

$$\left( \begin{array}{l} \text{物質のエネルギーが } \Delta E \text{ 変化すると，物質の質量が } \Delta m = \frac{\Delta E}{c^2} \text{ 変化する。} \\ \text{物質の質量が } \Delta m \text{ 変化すると，物質のエネルギーが } \Delta E = \Delta mc^2 \text{ 変化する。} \end{array} \right)$$

よって，質量も，広い意味で，エネルギーの一つである。

$\Delta E = \Delta mc^2$  が正しいことは，核分裂や核融合など原子核反応の実験により証明されている。

化学反応では，反応前と反応後で，物質の総エネルギー量も変化するので，

質量保存の法則は厳密には成り立たないということになる。

とはいえ，化学反応のレベルでは問題にならない変化である。

たとえば反応熱が 1000kJ のときの質量変化は，

$$\Delta m = \frac{1000 \times 10^3 [\text{J}]}{(3.0 \times 10^8 [\text{m/s}])^2} = \frac{1000 \times 10^3}{9.0 \times 10^{16}} [\text{kg}] \approx 1.1 \times 10^{-11} [\text{kg}] = 1.1 \times 10^{-8} [\text{g}] = 11 [\text{ng}]$$

しかない。

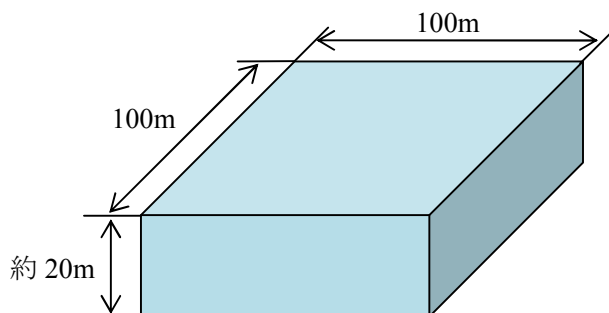
また，質量変化が 1.0g のときのエネルギー変化は，

$$1.0 \times 10^{-3} [\text{kg}] \times (3.0 \times 10^8 [\text{m/s}])^2 = 0.90 \times 10^{14} [\text{J}] \text{ もあり，}$$

質量が 1.0g 減少すると，それだけのエネルギーが放出されることになる。

それがすべて熱エネルギーであると仮定すると，

1 気圧の下，面積 1 ヘクタール，深さ約 20m の 0°C の水を沸騰させられる量である。



### 3. 定比例の法則 (1799年 プルースト フランス)

化合物中の成分元素の質量比は、製法に関係なく、常に一定である。

たとえば、水では、酸素と水素の質量比が 7.9369 : 1 になっている。

#### 補足

この法則に従わない化合物を非化学量論的化合物 (ペルトライド化合物) という。

例えば、磁硫鉄鉱の組成は  $\text{FeS}$  ではなく、 $\text{Fe}_6\text{S}_7$  から  $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$  の間のいろいろな組成をもつ。

これは、結晶内の陰イオンまたは陽イオンがいくらか欠損しているためと考えられている。ペルトライド化合物とも呼ばれるのは、定比例の法則を唱えるプルーストとそれを認めないペルトレとの論争にちなむ。

(磁硫鉄鉱は、半導体や固体触媒などへの応用が考えられ、広く研究されている)

### 4. 分圧の法則 (ドルトンの法則) (1802年 ドルトン イギリス)

混合気体の圧力は、各成分気体の分圧の和に等しい。

#### 分圧

混合気体と同温同体積の条件下で、混合気体の成分気体が示す圧力

分かりやすくいえば、

「容器の体積 = 気体の体積」だから、混合気体の入った容器と温度はそのままにし、気体を成分気体 A だけにしたとき、気体 A が示す圧力を「気体 A の分圧」という。

気体 A の分圧 = 気体 A のモル分率 × 混合気体の圧力 (全圧)

$$\text{気体 A のモル分率} = \frac{\text{気体 A の物質質量}}{\text{混合気体の物質質量}}$$

#### 補足

一方、混合気体の圧力と温度はそのままにし、気体を成分気体 A だけにしたとき、

気体 A が示す体積 = 気体 A のモル分率 × 混合気体の体積 (全体積)

となる。

### 5. 倍数比例の法則 (1803年 ドルトン イギリス)

2 元素 A と B から 2 種以上の化合物が生成する場合、

A の量を一定としたとき、A と化合する B の量は簡単な整数比になる。

例えば、炭素と酸素からつくられる 2 種類の化合物において、

一方は 12g の炭素に 16g の酸素が化合してできるが、

もう一方は 12g の炭素に 32g の酸素が化合してできる。

したがって、一定量の炭素と化合する酸素の量は 16 : 32、すなわち 1 : 2 となる。

(前者の化合物は  $\text{CO}$ 、後者の化合物は  $\text{CO}_2$ )

## 6. ヘンリーの法則 (1803年 ヘンリー イギリス)

液体に溶け込む気体の量はその気体の分圧に正比例する。

## 補足 1

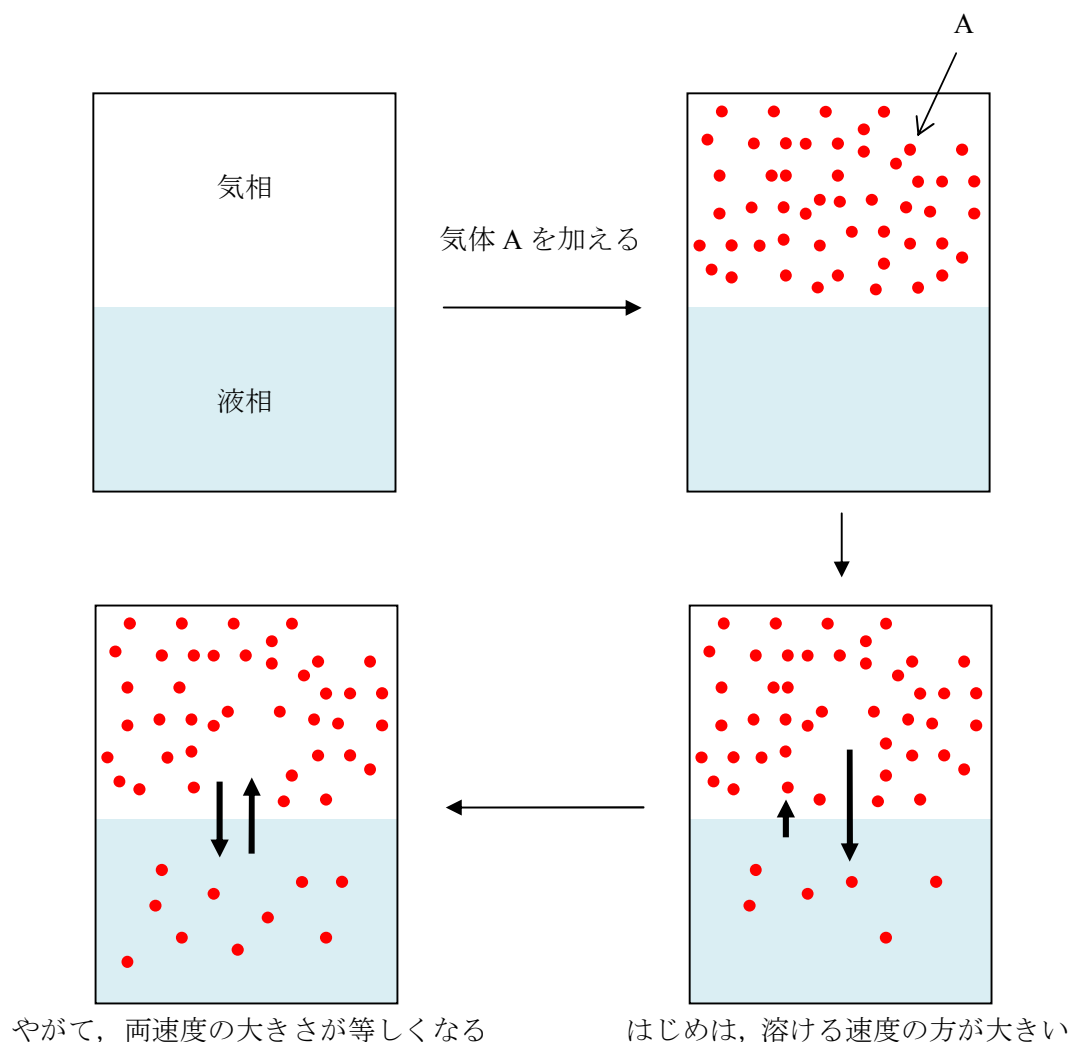
一定温度の下、液体と気体からなる相に気体 A を加えると、気体 A は液体に溶けるが、溶けていくにつれ気体 A の分圧（あるいは気相中の濃度）が小さくなっていく。

そのため、気体 A が液体に溶ける速度が小さくなっていく。

逆に、液体に溶けた気体 A の液相中の濃度は大きくなっていくが、それに従い、気体 A が液体中から気体中へ出て行く速度も大きくなっていく。

やがて、気体 A が液体に溶ける速さと液体中から出て行く速さが釣り合い、

つまり、平衡状態となり、気体 A の液相中の濃度と気相中の濃度の比が一定になる。



## 補足 2

### 分配

2 種類の相が共存しているところに、任意の物質 A を加えると、物質 A は両方の相それぞれに対する親和性の違いにより、どちらか一方の相に主に溶解あるいは吸収され、残りが他の相に移る。このようなとき、「物質 A は・・・と～の両相に分配された」という。（「有機溶媒と水の両相に分配された」「イオン交換樹脂と水の両相に分配された」など）一定温度の条件下では、物質 A の両相における濃度の比は一定であり、この比の値を「分配比」あるいは「分配定数」という。

## 7. 気体反応の法則（ゲイ・リュサックの第二法則）（1805 年 ゲイ・リュサック フランス）

いくつかの気体が同温同圧条件の下で反応するとき、反応物および生成物の体積は簡単な整数比になる。たとえば、水素と酸素が反応し、水蒸気ができる反応では、反応する水素と酸素、生成する水蒸気の体積の比は、同温同圧の条件下では、2 : 1 : 2 という簡単な整数比になる。「アボガドロの法則」は「気体反応の法則」をもとにして導かれたともいえる。

### 補足

#### ゲイ・リュサックの第一法則（シャルルの法則）

定圧条件下で、0°C および  $t$ °C のときの気体の体積をそれぞれ  $V_0$ ,  $V_t$  とすると、

$$V_t = V_0 \left( 1 + \frac{t}{273} \right)$$

簡単にいえば、

「定圧条件下では、気体の体積の変化は温度変化に比例する」ということ。

この法則は 1787 年にシャルルによって発見され、1802 年にゲイ・リュサックによって精密に確立された。

## 8. アボガドロの法則（1811 年 アボガドロ イタリア）

同温同圧同体積の気体は同数の分子を含む。

**9. 総熱量保存の法則（ヘスの法則）（1840年 ヘス ロシア）**

反応物が一連の化学反応によって生成物へ変化する際の各段階の反応熱の合計は、  
反応物から生成物が直接得られた場合の反応熱と等しい。

この法則を使えば、ある反応熱を直接測定することができなくても、  
その反応の各段階の反応熱を測定することができれば、間接的に求めることができる。

**補足**

「ヘスの法則」は「エネルギー保存則」の一つの形に過ぎないが、

「ヘスの法則」と「エネルギー保存則」を区別して呼ぶのは、

「ヘスの法則」が「エネルギー保存則」より先に発見された法則だからである。

**10. 質量作用の法則（1863年 グルベル&ウォーゲ ノルウェイ）**

均一系の可逆反応について見出された関係で、

可逆反応： $aA + bB + \dots \rightleftharpoons a'A' + b'B' + \dots$  が平衡状態にあるとすれば、

一定温度条件の下、

$$\frac{[A']^{a'} [B']^{b'} \dots}{[A]^a [B]^b \dots} = K_c \quad \left[ [ ] \text{はモル濃度を表す記号} \right]$$

$K_c$  は濃度平衡定数とよばれ、温度のみによって決まる定数である。

という関係が成立する。

また、

反応系が気体のときは、左辺のモル濃度の代わりに気体の分圧を用いることができ、  
このときの平衡定数  $K_p$  は、圧平衡定数とよばれる。

$$\frac{p_{A'}^{a'} \cdot p_{B'}^{b'} \dots}{p_A^a \cdot p_B^b \dots} = K_p$$