

11. 多成分系

11-1 成分

定義 混合物に含まれる各物質

各物質とは

- 日常の化学の世界：単体ないし化合物
- 高エネルギーの世界：素粒子

11-2 混合のエントロピー

2成分理想気体 2成分A, Bからなる気体。混合前も後も共に理想気体の法則に従うとする。

- 内部エネルギーは各気体成分の内部エネルギーの和に等しい。
- 気体A, Bのモル数をそれぞれ n_A, n_B 。混合気体の圧力を P とする。このとき気体A, Bの分圧 p_A, p_B はそれぞれ

$$p_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} P, \quad p_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} P$$

エントロピーの計算：半透膜法 図のように組み合わせた2重シリンダーを考える。左シリンダーには気体Bのみ透過できる半透膜，右シリンダーには気体Aのみ透過できる半透膜を取り付けておく。最初2重シリンダーを完全に重ねた空間に混合気体をいれる(体積 V , 温度 T)。

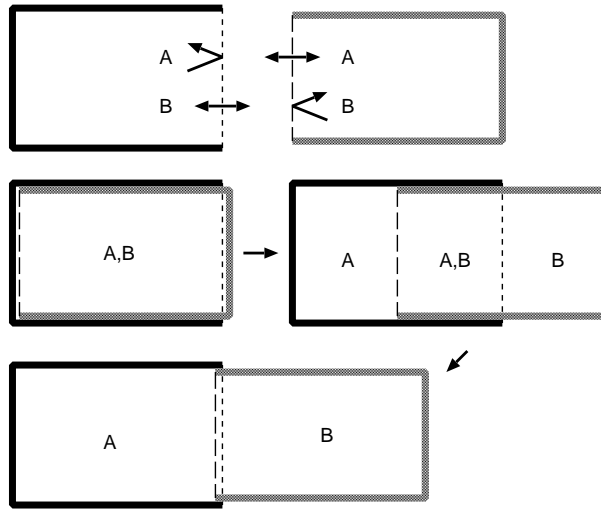
右シリンダーを可逆的にゆっくり引く。このとき右シリンダーには気体Bの分圧しか作用しない。よってこの操作での仕事はゼロ。外からの熱の出入りもなければ内部エネルギー変化はなく，温度も不変。またエントロピーも不変。

単成分 n molの理想気体が体積 V , 温度 T を持つときのエントロピーは

$$S_{\text{単}} = n(C_V \log T + R \log V + a) = n(C_P \log T - R \log P + a')$$

よって混合気体のエントロピーは

$$S = \underbrace{n_A(C_{VA} \log T + R \log V + a_A)}_{\text{気体 A}} + \underbrace{n_B(C_{VB} \log T + R \log V + a_B)}_{\text{気体 B}} \quad (1)$$



または

$$S = n_A(C_{PA} \log T - R \log p_A + a'_A) + n_B(C_{PB} \log T - R \log p_B + a'_B) \quad (2)$$

混合によるエントロピー増加 体積 V を $n_A : n_B$ に仕切り, それぞれに温度 T の気体 A, B を入れる. この時の系全体のエントロピーは

$$S_{\text{混合前}} = n_A \left[C_{VA} \log T + R \log \left(\frac{n_A}{n_A + n_B} V \right) + a_A \right] + n_B \left[C_{VB} \log T + R \log \left(\frac{n_B}{n_A + n_B} V \right) + a_B \right]$$

仕切りを取り除いて十分な時間が経過したのちのエントロピーは (1) 式. 差をとると

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{mix}} &= (n_A + n_B)R \log V - \left[n_A \log \left(\frac{n_A}{n_A + n_B} V \right) + n_B \log \left(\frac{n_B}{n_A + n_B} V \right) \right] \\ &= -n_A R \log \frac{n_A}{n_A + n_B} - n_B R \log \frac{n_B}{n_A + n_B} \\ &= -n_A R \log x_A - n_B R \log x_B \\ &> 0 \end{aligned}$$

ここで $x_{A,B} \equiv n_{A,B}/(n_A + n_B)$. モル分率を表す.

ΔS_{mix} を混合のエントロピーとよぶ. 混合過程 (不可逆過程) による増分を表す.

c 成分の場合のエントロピー 式 (1) は各成分がそのみで体積 V を占めていた場合のエントロピーの和になっている. よって c 成分の場合にはこれを拡張して

$$S = \sum_{i=1}^c n_i (C_{Vi} \log T + R \log V + a_i) = \sum_{i=1}^c n_i (C_{Ri} \log T - R \log p_i + a'_i).$$

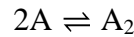
ただし

$$p_i = \frac{n_i}{c} P = x_i P$$
$$\sum_{j=1}^c n_j$$

ここで x_i は成分 i のモル分率 .

11-3 質量作用の法則

2成分系 単原子分子 A とそれが結合した 2 原子分子 A_2 を成分に持つ系を考える .



系に含まれる A, A_2 の mol 数をそれぞれ n_A, n_{A_2} とすると系のギブス自由エネルギー G は

$$\begin{aligned} G &= U + PV - TS \\ &= H - TS \\ &= n_A \left[h_A - T(C_{PA} \log T - R \log p_A + a'_A) \right] + \\ &\quad n_{A_2} \left[h_{A_2} - T(C_{PA_2} \log T - R \log p_{A_2} + a'_{A_2}) \right] \\ &= n_A \mu_A + n_{A_2} \mu_{A_2} \end{aligned}$$

ここで μ_{A, A_2} は A と A_2 の化学ポテンシャル .

反応の進行を表す数として ξ^1 を導入 (反応座標) . 反応が右にすすみ A_2 が ξ mol 増加するとき , A のそれは 2ξ mol 減少するものとして定義 .

反応の平衡状態 (化学平衡) を考える . T, P が与えられている時には平衡状態では G は最小値を取る . 反応が微小量 $\delta\xi$ すすむ時の G の変化 δG は

$$\begin{aligned} \delta G &= \frac{\partial G}{\partial n_A} \frac{dn_A}{d\xi} \delta\xi + \frac{\partial G}{\partial n_{A_2}} \frac{dn_{A_2}}{d\xi} \delta\xi \\ &= (-2\mu_A + \mu_{A_2}) \delta\xi = 0 \end{aligned}$$

よって化学平衡の条件は

$$-2\mu_A + \mu_{A_2} = 0$$

となる .

分圧に対してなりたつ式

$$-2 \underbrace{\left[h_A - T(C_{PA} \log T - R \log p_A + a'_A) \right]}_{\mu_A} + \underbrace{\left[h_{A_2} - T(C_{PA_2} \log T - R \log p_{A_2} + a'_{A_2}) \right]}_{\mu_{A_2}} = 0$$

¹グザイまたはクシーと発音する

ゆえに

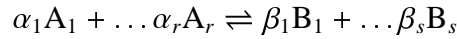
$$\log \frac{p_{A_2}}{p_A^2} = \frac{-\left\{ \left[h_{A_2} - T(C_{pA_2} \log T + a'_{A_2}) \right] - 2 \left[h_A - T(C_{pA} \log T + a'_A) \right] \right\}}{RT}$$

したがって $K(T) = e^{\text{上式右辺}}$ とすれば

$$\frac{p_{A_2}}{p_A^2} = K(T)$$

と書ける。 K は温度にしか依存しない点が重要²。これを平衡定数とよぶ。これは質量作用の法則の一例。

一般化 $r + s$ 成分 ($A_1, \dots, A_r, B_1, \dots, B_s$) の混合理想気体において反応式が



と書かれている。この反応の質量作用の法則は

$$\frac{\prod_{i=1}^s p_{B_i}^{\beta_i}}{\prod_{j=1}^r p_{A_j}^{\alpha_j}} = K(T),$$

ここで

$$K(T) = \exp \left[-\frac{1}{RT} \left\{ \sum_{i=1}^s \beta_i \left[h_{B_i} - T(C_{pB_i} \log T + a'_{B_i}) \right] - \sum_{j=1}^r \alpha_j \left[h_{A_j} - T(C_{pA_j} \log T + a'_{A_j}) \right] \right\} \right]. \quad (3)$$

これがこの反応の平衡定数である。

右辺の $-1/RT\{\dots\}$ の $\{\}$ 内は、各成分の単位圧力下での化学ポテンシャルに、反応の化学量論係数(反応式左辺にある係数にはマイナスを付ける)を乗じて全体の和をとったものであり、これを反応の標準自由エネルギー変化と呼ぶ。

問 (3) 式を導きなさい。

²—見エンタルピーが圧力を含みそうだが、状態方程式を使うと圧力と体積の積は温度で書けることに注意