

11. 多成分系(続)

11-4 ル=シャトリエの原理

表現 熱力学的な系の外部条件が変化すると、系の平衡は外部条件の変化を打ち消す方向に動く。

全圧変化 $p_z = x_z P$ を平衡式に代入

$$\frac{\prod_{i=1}^p p_{B_i}^{\beta_i}}{\prod_{j=1}^r p_{A_j}^{\alpha_j}} = \frac{\prod_{i=1}^p x_{B_i}^{\beta_i}}{\prod_{j=1}^r x_{A_j}^{\alpha_j}} P^{\sum_j \beta_j - \sum_i \alpha_i} = K(T)$$

P が変化しても平衡定数は一定。 P を増加させた場合 $\sum_j \beta_j - \sum_i \alpha_i < 0$ のときは

$$\frac{\prod_{i=1}^p x_{B_i}^{\beta_i}}{\prod_{j=1}^r x_{A_j}^{\alpha_j}}$$

が増すように平衡が移動。反応は右に進む。これは分子数が減少する方向であり、確かに圧力増加を打ち消す変化。

問 $\sum_j \beta_j - \sum_i \alpha_i \geq 0$ の場合はどうなるか。

温度変化 $\Delta G^\circ > 0$ とする。この場合温度を上昇させると平衡定数は大きくなる。よって反応は右に進行する。

$\Delta G^\circ > 0$ は、順反応の生成物(反応式右辺の物質)が材料(左辺の物質)に比べて単位圧力下でより高いエネルギーを持つことを意味する。つまりこの場合、順反応は吸熱反応。したがって反応が右に進むことは、温度上昇を打ち消す変化になっている。

問 $\Delta G^\circ \leq 0$ の場合はどうなるか。

問 温度圧力を固定し、ある1成分を系に追加した場合平衡はどう移動するか。

12. 相律

12-1 系の自由度

定義 系の示強性の状態量(温度, 圧力, 各成分の各相におけるモル分率)を定める必要最小限の示強変数の個数を系の自由度という.

簡単な場合 いくつか簡単な系で考察.

- 単成分 1 相系: 自由度は 2. 必要な変数は温度と圧力.
- 2 成分 1 相系: もしも成分間の反応がなければ¹.

12-2 一般の場合

問題定式化 系が f 個の相と c 個の成分からなるとする. x_i^ϕ を相 ϕ における成分 i のモル数とする. このとき

$$T, P, x_1^1, \dots, x_c^f$$

の合計 $2 + cf$ 個の示強変数が決まれば系の状態は完全に決まる. このうち独立な変数の個数, すなわち系の自由度はいくつか.

変数間の関係式 $2 + cf$ から変数間に成り立つ独立な関係式の本数を引いたものが独立な変数の個数.

- 各相のモル分率の総和の式 (f 本)

$$x_1^\phi + \dots + x_n^\phi = 1$$

- 各成分の相平衡の式 ($c(f - 1)$ 本)

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^f$$

- 各相での化学平衡の式 (r 本 = 独立な化学反応式の数)

相律 独立な変数の個数 w は

$$w = 2 + cf - (f + c(f - 1) + r) = 2 + (c - r) - f.$$

これをギブスの相律とよぶ.

独立成分 c 個の成分のうち反応式の本数を差し引いた $c - r$ 個の成分. 独立成分数を n とおくと相律は

$$w = 2 + n - f$$

と書ける.

¹一方のモル分率を与えればもう一方の値は自動的に決ってしまうことに注意

12-3 適用例

1 成分系 の場合

- 1 相： $w = 2$ $T - P$ 図の面内
- 2 相： $w = 1$ $T - P$ 図の線上
- 3 相： $w = 0$ $T - P$ 図の一点 (3 重点)

これは異なる 4 相以上が共存することはあり得ないことも示している²。

2 成分系 (反応なし) の場合

- 1 相： $w = 3$
- 2 相： $w = 2$ 例えば氷と食塩水 (成分 = $\text{H}_2\text{O}, \text{NaCl}$) の場合，温度と圧力を指定すると，共存する食塩水濃度は決まってしまう。
- 3 相： $w = 1$ 氷，食塩，食塩水．温度か圧力を定めると他の示強変数 (食塩水濃度など) は全て決まる。
- 4 相： $w = 0$ 氷，食塩，食塩水，水蒸気．同時に存在できる温度圧力は一点しかない。

²純物質がとり得る相の種類そのものは 3 つ以上のことが多い．これは固体が異なる結晶構造をとる (これを多形という) ためである