

## 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
- 超高層大気，星間物質：イオン，電子（プラズマ）
- 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重シンリンダーを考える. 左シンリンダーには気体 B のみ透過できる半透膜, 右シンリンダーには気体 A のみ透過できる半透膜を取り付けておく. 最初2重シン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  $T$ ).

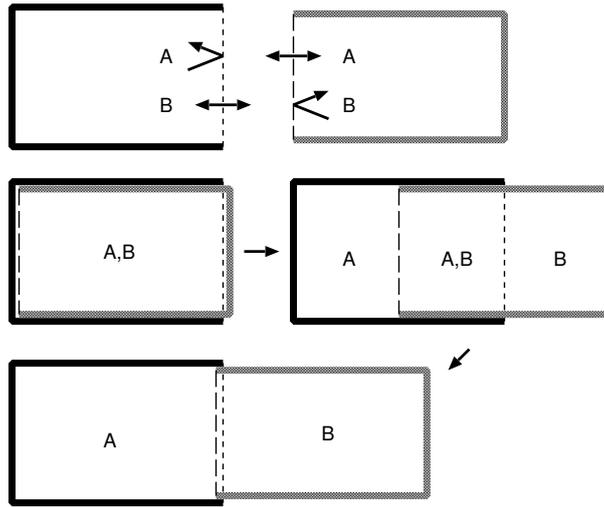
右シンリンダーを可逆的にゆっくり引く. このとき右シンリンダーには気体 B の分圧しか作用しない. よってこの操作での仕事はゼロ. 外からの熱の出入りもなければ内部エネルギー変化はなく, 温度も不変. またエントロピーも不変.

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

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

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

$\Delta S_{\text{mix}}$  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

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

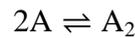
ただし

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

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  $\mu_{A, A_2}$  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  $\xi^1$  を導入 (反応座標). 反応が右にすすみ  $A_2$  が  $\xi$  mol 増加するとき, A のそれは  $2\xi$  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  $\delta G$  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

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

<sup>1</sup>グザイまたはクシーと発音する

ゆえに

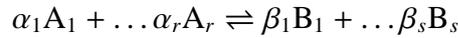
$$\log \frac{p_{A_2}}{p_A^2} = \frac{-\left\{ \left[ h_{A_2} - T(C_{PA_2} \log T + a'_{A_2}) \right] - 2 \left[ h_A - T(C_{PA} \log T + a'_A) \right] \right\}}{RT}$$

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<sup>2</sup>。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。

<sup>2</sup>一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