

補足：7.4 平衡とエントロピー

Modified on June 14, 2017

参考 4.8[WEB] で、化学ポテンシャル $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i$ の第二項は混合エントロピーの微分 $-T(\partial\Delta S_{\text{mix}}/\partial n_i)$ から来ていることを示した。教科書と別の見方で 7.4 を示そう。

化学反応を以下のような最も単純な場合とする。



A, B の化学ポテンシャルは、この反応が気相反応であれば

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln x_A \quad (1)$$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B \quad (2)$$

である。A および B のモル数は反応進行度 ξ をつかって、

$$n_A = n - \xi \quad (3)$$

$$n_B = \xi \quad (4)$$

としよう。ここで n は総モルで、 $n = n_A + n_B$ である。従って、A, B の分率 x_A, x_B は

$$x_A = \frac{n_A}{n} = 1 - \frac{\xi}{n} \quad (5)$$

$$x_B = \frac{n_B}{n} = \frac{\xi}{n} \quad (6)$$

この反応系のギブズエネルギー G は、

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (7)$$

$$= n(x_A \mu_A + x_B \mu_B) \quad (8)$$

で与えられる。(1),(2),(5),(6) を代入すると、

$$G = n[x_A(\mu_A^\ominus + RT \ln x_A) + x_B(\mu_B^\ominus + RT \ln x_B)] \quad (9)$$

$$= n\left[\left(1 - \frac{\xi}{n}\right) \left\{ \mu_A^\ominus + RT \ln\left(1 - \frac{\xi}{n}\right) \right\} + \frac{\xi}{n} \left(\mu_B^\ominus + RT \ln \frac{\xi}{n} \right)\right] \quad (10)$$

$$= n\left[\mu_A^\ominus - (\mu_A^\ominus - \mu_B^\ominus) \frac{\xi}{n} + \underbrace{RT\left(1 - \frac{\xi}{n}\right) \ln\left(1 - \frac{\xi}{n}\right) + RT \frac{\xi}{n} \ln \frac{\xi}{n}}_{\text{from mixing entropy term}} \right] \quad (11)$$

となる。この式より、 $G(\xi = 0) = n\mu_A^\ominus, G(\xi = n) = n\mu_B^\ominus$ となる。

G の ξ に関する偏微分をとる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} &= n\left[-(\mu_A^\ominus - \mu_B^\ominus) \frac{1}{n} - RT \frac{1}{n} \ln\left(1 - \frac{\xi}{n}\right) + RT\left(1 - \frac{\xi}{n}\right) \frac{1}{1 - \frac{\xi}{n}} \frac{-1}{n} + RT \frac{1}{n} \ln \frac{\xi}{n} + RT \frac{\xi}{n} \frac{1}{\frac{\xi}{n}} \frac{1}{n}\right] \\ &= \underbrace{\mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus}_{\text{slope of the red line in Fig.7.2}} + RT \ln \frac{\xi/n}{1 - \xi/n} \end{aligned} \quad (12)$$

この式の第 2 項は、教科書の (7.25) 式である $(\partial\Delta_{\text{mix}}G/\partial\xi)_{T,P}$ と一致する。

$n = 1 \text{ mol}$ とし、 $\mu_A^\ominus = 0, \mu_B^\ominus = -RT, 0, +RT$ としたときの $G/(RT)$ の ξ 依存性を図に示す。

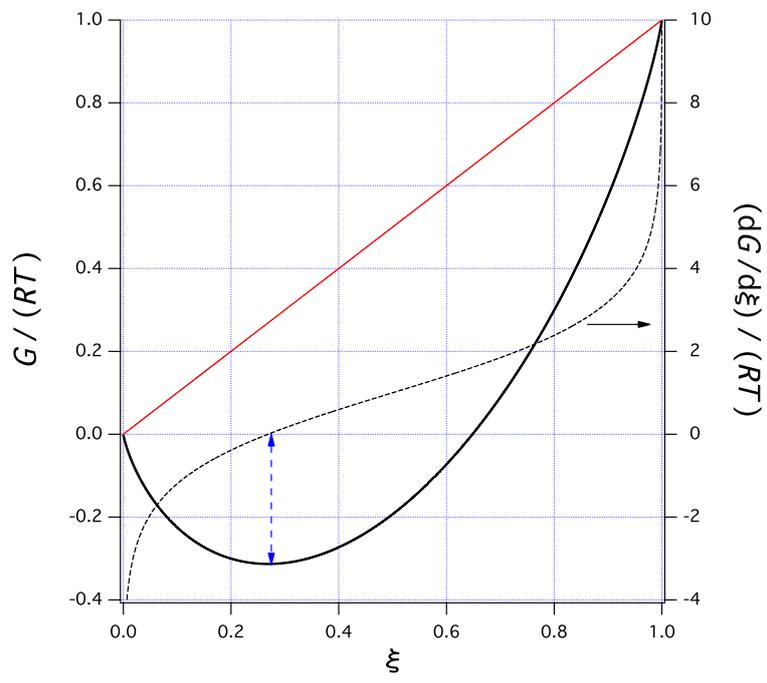
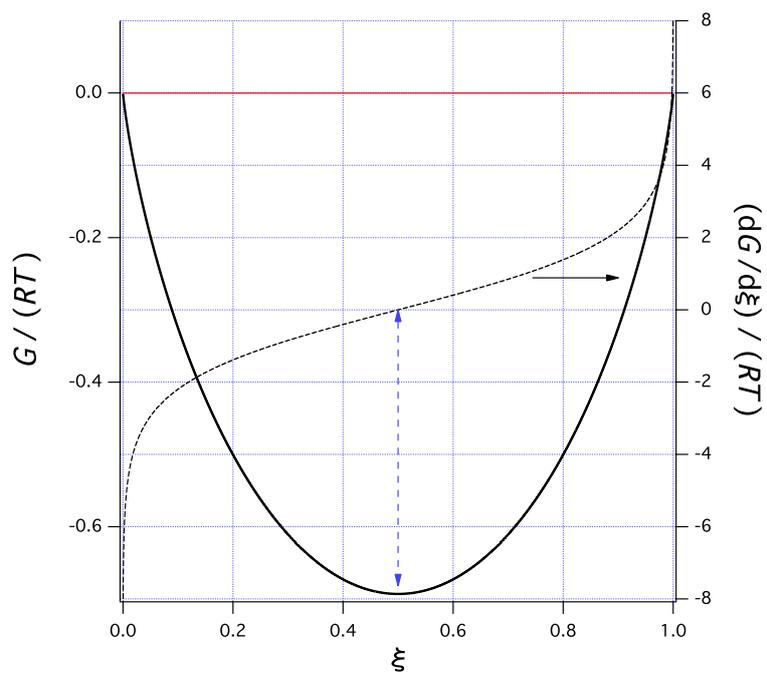
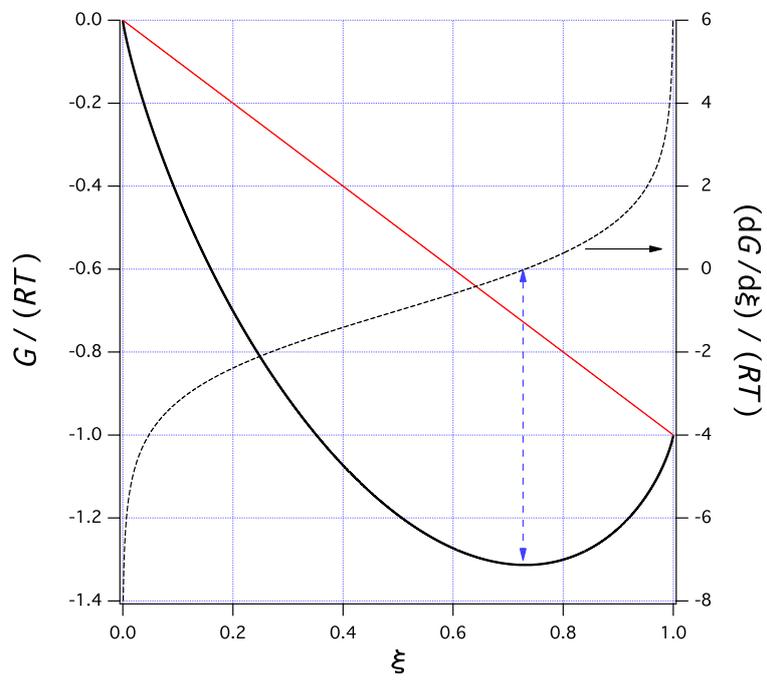


Figure 1:
2