

4章 相平衡
4-4 溶相系の熱力学
4-4-1 部分モル量

(1) 2成分以上を含む溶相系

- 2成分以上を含む溶相系では、一般に、各成分は溶相中で純物質の性質をそのまま保つことができない。したがって、溶相系の任意の示量性熱力学量 Y は、成分 i の物質質量 n_i (容量因子) と、 Y に関連した純成分 i の1モルあたりの量 $Y_{i,m}^0$ (強度因子) との積の和で表すことができない。

・ 例として、系の体積 $V(\text{system}) \neq V_A^0 + V_B^0 = n_A V_{A,m}^0 + n_B V_{B,m}^0$

(a) 水-エタノール系: 純水 10 cm^3 + 純EtOH $5 \text{ cm}^3 \rightarrow$ 溶液 14.6 cm^3

- A-A, B-B, A-B分子間の分子間力の違い: A-B間の分子間力が強いと自由体積が減少 (自由体積: 分子の熱運動と分子間力との競争)

(b) 大きい分子(A)と小さい分子(B)との混合

- 分子サイズの違い: 大きい分子が多い組成では、小さい分子は系の体積に寄与しない。

$$V(\text{system}) \cong V_A^0 = n_A V_{A,m}^0$$

このとき、Aの部分モル体積は $\bar{V}_A(T, P, x_A, x_B) = V_{A,m}^0(T, P)$

Bの部分モル体積は $\bar{V}_B(T, P, x_A, x_B) = 0$

また、部分モル体積は組成に依存する: $\bar{V}_i = \bar{V}_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_c)$

(2) 成分 i の部分モル量の意味するところ

- 成分 i の部分モル量: ある組成の溶相系において、系全体の任意の示量性熱力学量 Y に、成分 i が1モルあたり実際に寄与する量

(3) 成分 i の部分モル量の数学的表現

- 系の状態: 温度 T , 圧力 P , 構成成分 $1, 2, \dots, c$, その物質質量 n_1, n_2, \dots, n_c
- 系の示量性熱力学量: $Y = Y(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c)$ (物質質量と関係)

- 成分 i の部分モル量の定義式 (T, P と組成の関数)

$$\bar{Y}_i = \bar{Y}_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_c) = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

$$\bar{Y}_i = \bar{Y}_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_c)$$

を以後、 $\bar{Y}_i = \bar{Y}_i(T, P)$

と省略して表すことが多いので、注意

(授業のポイント III)

(例) 部分モル体積と化学ポテンシャル

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

4-1-3

(4) 系全体の示量性熱力学量 Y :各成分の物質質量 n_i と成分1モルあたりの量(部分モル量 \bar{Y}_i)で Y を表したい。

$$Y = Y(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c) = n_1 \bar{Y}_1 + n_2 \bar{Y}_2 + \dots = \sum_i n_i \bar{Y}_i$$

• $Y = Y(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c)$ の全微分

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i$$

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \bar{Y}_i dn_i$$

• 全微分の例

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$A = G - PV, \quad \therefore dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \bar{V}_i dn_i$$

$$(T, P \text{ const.}) \quad dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

$$(T, V \text{ const.}) \quad dA = \sum_i \mu_i dn_i$$

$$(T, P \text{ const.}) \quad dV = \sum_i \bar{V}_i dn_i$$

4-1-4

• 温度 T , 圧力 P が一定のとき, 全微分は

$$dY = \bar{Y}_1 dn_1 + \bar{Y}_2 dn_2 + \dots + \bar{Y}_c dn_c$$

• 温度 T , 圧力 P のもとで, 構成成分 $1, 2, \dots, c$ の物質質量が n_1, n_2, \dots, n_c である溶相系を作ったとき, 示量性状態量 Y は

$$Y = \int_0^Y dY = \int_0^{n_1} \bar{Y}_1 dn_1 + \int_0^{n_2} \bar{Y}_2 dn_2 + \dots + \int_0^{n_c} \bar{Y}_c dn_c$$

注意すべきことは \bar{Y}_i が組成に依存することである。そこで, 組成を変えずに各成分の量を増加させる。すなわち, $dn_1 : dn_2 : \dots : dn_c = n_1 : n_2 : \dots : n_c$

$$Y = \int_0^Y dY = \bar{Y}_1 \cdot \int_0^{n_1} dn_1 + \bar{Y}_2 \cdot \int_0^{n_2} dn_2 + \dots + \bar{Y}_c \cdot \int_0^{n_c} dn_c$$

$$\therefore Y = n_1 \bar{Y}_1 + n_2 \bar{Y}_2 + \dots + n_c \bar{Y}_c = \sum_i n_i \bar{Y}_i$$

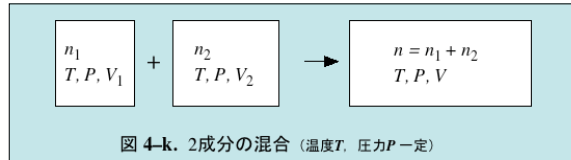
• 温度 T , 圧力 P のもとでの示量性状態量 Y [(物質質量 \times 部分モル量)の和]

$$V = \sum n_i \bar{V}_i, \quad U = \sum n_i \bar{U}_i, \quad H = \sum n_i \bar{H}_i, \quad S = \sum n_i \bar{S}_i, \quad A = \sum n_i \bar{A}_i, \quad G = \sum n_i \mu_i$$

4-1-5

4-4-2 理想溶相系での部分モル量

・理想溶液と理想気体混合物の違い—分子間力と分子サイズの有無



(1) 理想溶相系の熱力学量—理想混合

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}V &= V - (n_1V_{1,m}^0 + n_2V_{2,m}^0) = 0, \quad \therefore V = n_1V_{1,m}^0 + n_2V_{2,m}^0, \quad V = \sum n_iV_{i,m}^0 \\ \Delta_{\text{mix}}U &= U - (n_1U_{1,m}^0 + n_2U_{2,m}^0) = 0, \quad \therefore U = n_1U_{1,m}^0 + n_2U_{2,m}^0, \quad U = \sum n_iU_{i,m}^0 \\ \Delta_{\text{mix}}H &= H - (n_1H_{1,m}^0 + n_2H_{2,m}^0) = 0, \quad \therefore H = n_1H_{1,m}^0 + n_2H_{2,m}^0, \quad H = \sum n_iH_{i,m}^0 \\ T, P \text{ constant: } \Delta_{\text{mix}}H &= \Delta_{\text{mix}}U + P\Delta_{\text{mix}}V = 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}S &= S - (n_1S_{1,m}^0 + n_2S_{2,m}^0) = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (\text{理想混合}) \\ \therefore S &= n_1S_{1,m}^0 + n_2S_{2,m}^0 + \Delta_{\text{mix}}S = n_1S_{1,m}^0 + n_2S_{2,m}^0 - R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \\ &= n_1(S_{1,m}^0 - R \ln x_1) + n_2(S_{2,m}^0 - R \ln x_2) \\ S &= \sum n_i(S_{i,m}^0 - R \ln x_i)\end{aligned}$$

4-1-6

$$\begin{aligned}A &= U - TS = n_1(U_{1,m}^0 - TS_{1,m}^0) + n_2(U_{2,m}^0 - TS_{2,m}^0) + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \\ &= n_1A_{1,m}^0 + n_2A_{2,m}^0 + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \\ &= n_1(A_{1,m}^0 + RT \ln x_1) + n_2(A_{2,m}^0 + RT \ln x_2)\end{aligned}$$

$$A = \sum n_i(A_{i,m}^0 + RT \ln x_i)$$

$$\begin{aligned}G &= H - TS = n_1(H_{1,m}^0 - TS_{1,m}^0) + n_2(H_{2,m}^0 - TS_{2,m}^0) + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \\ &= n_1G_{1,m}^0 + n_2G_{2,m}^0 + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \\ &= n_1(G_{1,m}^0 + RT \ln x_1) + n_2(G_{2,m}^0 + RT \ln x_2)\end{aligned}$$

$$G = \sum n_i(G_{i,m}^0 + RT \ln x_i)$$

(2) 理想溶相系における、温度 T ・圧力 P での各成分の部分モル量

$$V = \sum n_i\bar{V}_i, \quad U = \sum n_i\bar{U}_i, \quad H = \sum n_i\bar{H}_i, \quad S = \sum n_i\bar{S}_i, \quad A = \sum n_i\bar{A}_i, \quad G = \sum n_i\bar{\mu}_i$$

$$\bar{V}_i(T, P, x_1, \dots) = V_{i,m}^0(T, P), \quad \bar{U}_i(T, P, x_1, \dots) = U_{i,m}^0(T, P), \quad \bar{H}_i(T, P, x_1, \dots) = H_{i,m}^0(T, P)$$

$$\bar{S}_i(T, P, x_1, \dots) = S_{i,m}^0(T, P) - R \ln x_i, \quad \bar{A}_i(T, P, x_1, \dots) = A_{i,m}^0(T, P) + RT \ln x_i$$

$$\bar{\mu}_i(T, P, x_1, \dots) = G_{i,m}^0(T, P) + RT \ln x_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i$$

$$\text{ただし, } \mu_i^0(T, P) = \mu_i^0(T, P = 1\text{atm}) + \int_1^P V_{i,m}^0(T, P) dP \quad (d\mu_i^0 = V_{i,m}^0 dP)$$

4-1-7

4-4-3 温度 T , 全圧 P での理想気体混合物中の成分 i の化学ポテンシャル(1) 温度 T , 全圧 P での化学ポテンシャルのモル分率 x_i 表示

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i \quad (1)$$

(2) 温度 T , 全圧 P での純物質の化学ポテンシャル

$$dG_i^0 = V_{i,m}^0(T, P)dP \rightarrow d\mu_i^0 = V_{i,m}^0(T, P)dP$$

$$\therefore \mu_i^0(T, P) - \mu_i^0(T, P = 1\text{atm}) = \int_1^P V_{i,m}^0(T, P)dP$$

理想気体では

$$\therefore \mu_i^0(T, P) = \mu_i^0(T, P = 1\text{atm}) + \int_1^P V_{i,m}^0(T, P)dP = \mu_i^\ominus(T, P = 1\text{atm}) + \int_1^P \frac{RT}{P} dP \quad (2)$$

$$= \mu_i^\ominus(T, P = 1\text{atm}) + RT \ln(P / 1)$$

(3) 温度 T , 全圧 P での成分 i の化学ポテンシャル(3種類)(1), (2)式と $Px_i = p_i = n_iRT / V = c_iRT$ より

$$(a) \text{モル分率: } \mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i \quad [= (\mu_i^\ominus(T) + RT \ln P) + RT \ln x_i]$$

$$(b) \text{分圧: } \mu_i(T, p_i) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln p_i \quad [= \mu_i^\ominus(T) + RT \ln c_i RT]$$

$$(c) \text{モル濃度: } \mu_i(T, c_i) = (\mu_i^\ominus(T) + RT \ln RT) + RT \ln c_i = \mu_i^{\ominus'}(T) + RT \ln c_i$$

<標準状態の温度・圧力依存性を意識せよ-化学平衡>

4章 相平衡

4-4 溶相系の熱力学

4-4-4 溶液とその蒸気の平衡

(1) 溶液とその蒸気の平衡の条件

・純物質(液体)とその蒸気の平衡(2相閉鎖系)

系全体: $G = n^l G_m^{0l} + n^g G_m^{0g} = n^l \mu^{0l} + n^g \mu^{0g}$

dn mol, ($l \rightarrow g$)に变化:

$$dG = (\mu^{0g} - \mu^{0l})dn = (\Delta_f^\circ \mu^0)dn$$

(T, P)一定での平衡の条件: $dG = 0, \therefore \mu^{0l} = \mu^{0g}$

・溶液(成分1, 2)とその蒸気の平衡(2相閉鎖系)

系全体: $G = (n_1^l \mu_1^l + n_2^l \mu_2^l) + (n_1^g \mu_1^g + n_2^g \mu_2^g)$

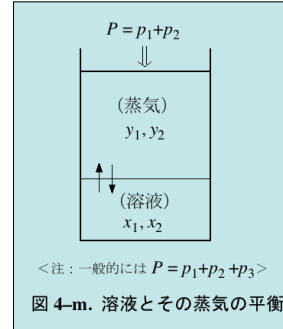
dn_1, dn_2 mol, ($l \rightarrow g$)に变化:

$$dG = (\mu_1^g - \mu_1^l)dn_1 + (\mu_2^g - \mu_2^l)dn_2 = (\Delta_f^\circ \mu_1)dn_1 + (\Delta_f^\circ \mu_2)dn_2$$

(T, P)一定での平衡の条件: $dG = 0$

$$\therefore \mu_1^l(T, P, x_1) = \mu_1^g(T, p_1), \quad \mu_2^l(T, P, x_2) = \mu_2^g(T, p_2)$$

この式が溶液中の成分*i*の化学ポテンシャル μ_i を導く基礎となる。



<参考>平衡蒸気圧の全圧依存性

温度が一定であれば, 平衡蒸気圧(p_i)は全圧(P)が変化しても大きく変化しない。

・溶液中の成分*i*の化学ポテンシャル

$$\mu_i^l(T, P, x_1, \dots) = \mu_i^g(T, p_i) = \mu_i^{\ominus g}(T) + RT \ln p_i$$

・温度一定で, 上式を圧力で偏微分

$$\left(\frac{\partial \mu_i^l(T, P, x_1, \dots)}{\partial P} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial P} \right)_T$$

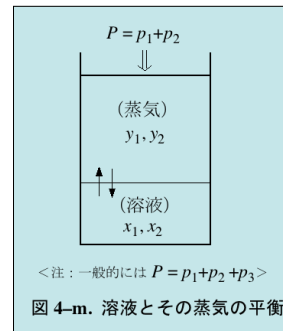
$$\left(\frac{\partial \mu_i^l(T, P, x_1, \dots)}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_i^l(T, P, x_1, \dots), \quad \therefore \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial P} \right)_T = \frac{\bar{V}_i^l(T, P, x_1, \dots)}{RT}$$

・温度一定での $\ln p_i$ の全微分

$$d(\ln p_i) = \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial P} \right)_T dP = \left(\frac{\bar{V}_i^l(T, P, x_1, \dots)}{RT} \right) dP$$

・上式を全圧 P^0 から P まで積分(右辺第2項の値は小さい)

$$\ln p_i(P) = \ln p_i(P^0) + \left(\frac{\bar{V}_i^l(T, P, x_1, \dots)}{RT} \right) (P - P^0)$$



(2) 成分*i* の化学ポテンシャル $\mu_i^l(T,P)$ の一般的な表現(a) 温度*T*, 圧力*P*における溶媒(成分1)の化学ポテンシャル

・溶媒(成分1)の化学ポテンシャル→(平衡にある気相中のものと等しい)

$$\mu_1^l(T,P,x_1,\dots) = \mu_1^g(T,p_1) = \mu_1^{\ominus g}(T) + RT \ln p_1$$

・溶媒の標準状態(*T*, *P*)の化学ポテンシャル

$$\mu_1^{ol}(T,P) = \mu_1^g(T,p_1^0) = \mu_1^{\ominus g}(T) + RT \ln p_1^0$$

・2つの式より, 気体の標準状態 $\mu_1^{\ominus g}(T)$ を消去すると

$$\mu_1^l(T,P,x_1,\dots) = \mu_1^{ol}(T,P) + RT \ln(p_1 / p_1^0)$$

○実在溶液(一般)

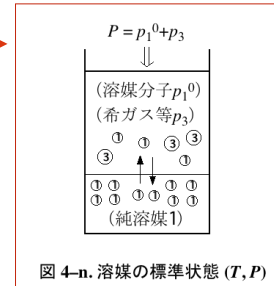
$$p_1 / p_1^0 = a_1 = \gamma_1 x_1 \quad (a_1: \text{活量}, \gamma_1: \text{活量係数})$$

$$\therefore \mu_1^l(T,P,x_1,\dots) = \mu_1^{ol}(T,P) + RT \ln a_1 = \mu_1^{ol}(T,P) + RT \ln \gamma_1 x_1$$

○希薄溶液(平衡蒸気圧がラウールの法則に従う)

$$p_1 / p_1^0 = x_1 \quad (\gamma_1 = 1) \quad (\text{溶媒は純溶媒の性質を維持している})$$

$$\therefore \mu_1^l(T,P,x_1) = \mu_1^{ol}(T,P) + RT \ln x_1 \quad [\text{標準状態: } T, P \text{ における純溶媒}]$$

(b) 温度*T*, 圧力*P*における溶質(成分2)の化学ポテンシャル

・溶質(成分2)の化学ポテンシャル→(平衡にある気相中のものと等しい)

$$\mu_2^l(T,P,x_1,\dots) = \mu_2^g(T,p_2) = \mu_2^{\ominus g}(T) + RT \ln p_2$$

・溶質の標準状態(*T*, *P*)の化学ポテンシャル

$$\mu_2^*(T,P) = \mu_2^g(T,k_2) = \mu_2^{\ominus g}(T) + RT \ln k_2$$

・2つの式より, 気体の標準状態 $\mu_2^{\ominus g}(T)$ を消去すると

$$\mu_2^l(T,P,x_1,\dots) = \mu_2^*(T,P) + RT \ln(p_2 / k_2)$$

○実在溶液(一般)

$$p_2 / k_2 = a_2 = \gamma_2 x_2 \quad (a_2: \text{活量}, \gamma_2: \text{活量係数})$$

$$\therefore \mu_2^l(T,P,x_1,\dots) = \mu_2^*(T,P) + RT \ln a_2 = \mu_2^*(T,P) + RT \ln \gamma_2 x_2$$

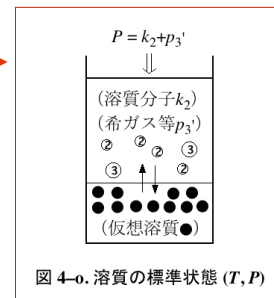
○希薄溶液(平衡蒸気圧がヘンリーの法則に従う)

$$p_2 / k_2 = x_2 \quad (\gamma_2 = 1) \quad (\text{溶質分子は溶媒分子とのみ相互作用している})$$

(溶質分子間に相互作用は働いていない)

$$\therefore \mu_2^l(T,P,x_2) = \mu_2^*(T,P) + RT \ln x_2$$

$$[\mu_2^*(T,P) = \bar{H}_2^*(T,P) - T \bar{S}_2^*(T,P)]$$



(b) 溶質(2) の分圧(平衡蒸気圧)

Henry の法則

$$p_2 = k_2 x_2 \quad (k_2 \neq p_2^0 \cdots \text{important})$$

$$p_2 = k_2 x_2 = k_2 \cdot \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong k_2 \cdot \frac{n_2}{n_1}$$

$$= k_2 M_1 \cdot \frac{n_2}{n_1 M_1} = k_2' m_2 \quad (k_2' = M_1 k_2)$$

p_2 : 理想希薄溶液での溶質2の分圧

k_2 : 溶媒-溶質分子間の相互作用の強さを反映
(k_2 が低い→溶媒-溶質間の相互作用が強い)

- 希薄溶液では、溶質2はほとんど溶媒と相互作用し、純物質の性質を失っている。
- 溶質2の標準状態: 無限希釈状態の性質をもつ溶質分子の仮想的な集合体(溶質分子間の相互作用はない)-この標準状態での溶質2の(仮想的な)蒸気圧が k_2 !

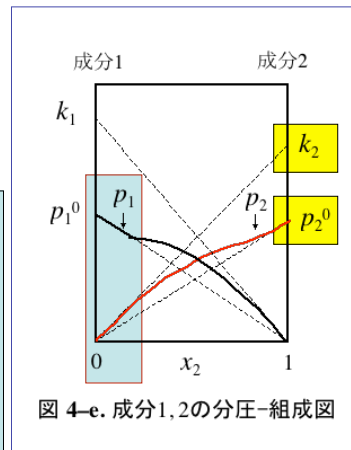


図 4-e. 成分1, 2の分圧-組成図

【まとめ】

- 理想溶液: すべての成分がラウールの法則に従う。

$$p_i / p_i^0 = x_i \quad (\gamma_i = 1). \quad \therefore \mu_i^l(T, P, x_i) = \mu_i^{0l}(T, P) + RT \ln x_i$$

- 理想希薄溶液: 溶媒はラウールの法則に、溶質はヘンリーの法則に従う。

$$\text{solvent: } \mu_1^l(T, P, x_1) = \mu_1^{0l}(T, P) + RT \ln x_1 \quad [p_1 / p_1^0 = x_1 \quad (\gamma_1 = 1)]$$

$$\text{solute: } \mu_i^l(T, P, x_i) = \mu_i^{*l}(T, P) + RT \ln x_i \quad [p_i / k_i = x_i \quad (\gamma_i = 1)]$$

溶質*i* の化学ポテンシャルの他の表現(希薄溶液)

$$x_i = M_1 m_i, \quad x_i = V_{1,m}^0 c_i, \quad [m_i = (V_{1,m}^0 / M_1) c_i = c_i / d_1^0] \quad (\text{p. 27})$$

$$\mu_i^l(T, P, x_i) = \mu_i^{*l}(T, P) + RT \ln x_i$$

$$\mu_i^l(T, P, m_i) = [\mu_i^{*l}(T, P) + RT \ln M_1] + RT \ln m_i = \mu_i^{*l}(T, P) + RT \ln m_i$$

$$\mu_i^l(T, P, c_i) = [\mu_i^{*l}(T, P) + RT \ln V_{1,m}^0] + RT \ln c_i = \mu_i^{*l}(T, P) + RT \ln c_i$$

- 実在溶液: 活量および活量係数を用いて表す。

$$\text{solvent: } \mu_1^l(T, P, x_1, \dots) = \mu_1^{0l}(T, P) + RT \ln a_1 = \mu_1^{*l}(T, P) + RT \ln \gamma_1 x_1$$

$$\text{solute: } \mu_i^l(T, P, x_1, \dots) = \mu_i^{*l}(T, P) + RT \ln a_i = \mu_i^{*l}(T, P) + RT \ln \gamma_i x_i$$

○実在溶液における、(活量および)活量係数の意味
 <理想性からのずれを示す>

溶媒1に関して:溶質-溶媒間(異種分子間)相互作用を反映

$$\gamma_1 = a_1 / x_1$$

溶質*i*に関して:溶質-溶質間(同種分子間)相互作用を反映

$$\gamma_i = a_i / x_i$$

$\gamma < 1$: 引力項の寄与が大, $\gamma > 1$: 反発(斥力)項の寄与が大

4-4-5 部分モル量間の関係式など(抜粋) ⇒5章 化学平衡と関係(次回使用)

$$(1) \bar{H}_i = \bar{U}_i + P\bar{V}_i, \quad \bar{A}_i = \bar{U}_i - T\bar{S}_i, \quad \mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$$

$$(2) dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad \therefore \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_j} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = -\bar{S}_i, \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \bar{V}_i$$

(Gは状態量)

$$(3) \bar{H}_i = \mu_i + T\bar{S}_i = \mu_i - T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_j} = -T^2 \left(\frac{\partial (\mu_i / T)}{\partial T} \right)_{P, n_j}, \quad \therefore \left(\frac{\partial (\mu_i / T)}{\partial T} \right)_{P, n_j} = - \frac{\bar{H}_i}{T^2} \quad (\text{Gibbs-Helmholtz})$$

4-4-6 理想希薄溶液の熱力学(抜粋) ⇒5章 化学平衡と関係

理想希薄溶液は、無限希釈状態の性質を有する溶質分子と純溶媒分子とが理想混合している溶液である。(電解質溶液でも同様)

$$\text{solute: } \mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$$

$$\bar{V}_i(T, P, x_i) = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial (\mu_i^* + RT \ln x_i)}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_i^*(T, P)$$

$$\bar{S}_i(T, P, x_i) = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_j} = - \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial T} \right)_P - R \ln x_i = \bar{S}_i^*(T, P) - R \ln x_i$$

$$\bar{H}_i(T, P, x_i) = \mu_i + T\bar{S}_i = \left(\mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i \right) + T \left(\bar{S}_i^*(T, P) - R \ln x_i \right) = \mu_i^* + T\bar{S}_i^* = \bar{H}_i^*(T, P)$$

$$\bar{U}_i(T, P, x_i) = \bar{H}_i - P\bar{V}_i = \bar{H}_i^* - P\bar{V}_i^* = \bar{U}_i^*(T, P)$$

$$\bar{A}_i(T, P, x_i) = \bar{U}_i - T\bar{S}_i = \bar{U}_i^* - T \left(\bar{S}_i^* - R \ln x_i \right) = \left(\bar{U}_i^* - T\bar{S}_i^* \right) + RT \ln x_i = \bar{A}_i^*(T, P) + RT \ln x_i$$

$$\bar{V}_i(T, P, x_i) = \bar{V}_i^*(T, P), \quad \bar{U}_i(T, P, x_i) = \bar{U}_i^*(T, P), \quad \bar{H}_i(T, P, x_i) = \bar{H}_i^*(T, P)$$

[濃度(組成)に依存しない=溶質分子間に相互作用が働いていない]

$$\text{solvent (溶媒1) の場合は? : } \mu_1(T, P, x_1) = \mu_1^0(T, P) + RT \ln x_1$$

4-5 束一的性質 <省略>

- (1) 溶媒1の平衡蒸気圧降下
- (2) 沸点上昇 [圧力(外圧) P 一定]
- (3) 凝固点降下 [圧力(外圧) P 一定]
- (4) 浸透圧(π) (温度 T 一定)

4-6 分配平衡 <次回>

- ・不均一系
- ・各相の溶液は、理想希薄溶液と仮定

4-7 ギブズの相律 <省略>

- ・系の自由度

レポート課題-Duetに掲載(pdfファイル)

- ・「部分モル量について」
- ・締切日:上野担当授業終了後, 2週間以内
- ・提出場所:SC-211にある紙ボックス, 名簿に提出日を記入のこと