

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合)

(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

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

第5回-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

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

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

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

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

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

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

第5回-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, $dn_1 : dn_2 : \dots : dn_c = n_1 : n_2 : \dots : n_c$

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

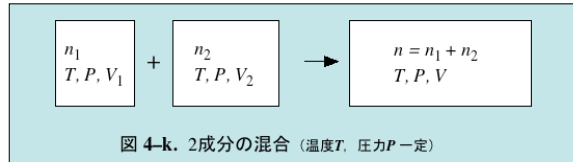
$$\therefore Y = n_1 \bar{Y}_1 + n_2 \bar{Y}_2 + \dots + n_c \bar{Y}_c = \sum_i n_i \bar{Y}_i$$

• 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]

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

4-4-2 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

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

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

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

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

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

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

(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

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

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

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

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

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

第5回-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>