

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 (温度 T , 全圧 P)

・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, ($l \rightarrow g$) に変化:

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

(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, ($l \rightarrow g$) に変化:

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

(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。

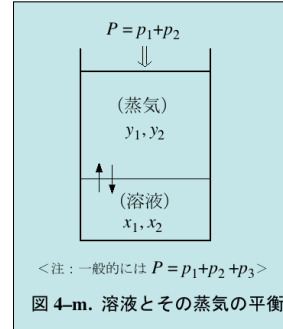


図 4-m. 溶液とその蒸気の平衡

<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)

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

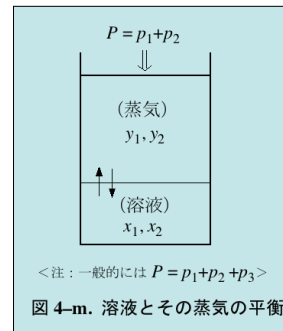


図 4-m. 溶液とその蒸気の平衡

(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)

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

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

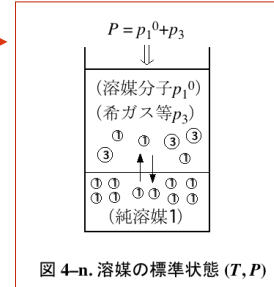


図 4-n. 溶媒の標準状態 (*T*, *P*)

(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)

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

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

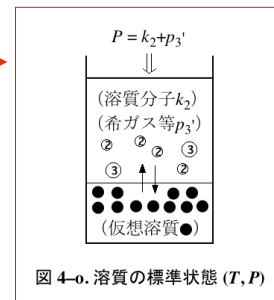


図 4-o. 溶質の標準状態 (*T*, *P*)

(b) 溶質(2) の分圧(平衡蒸気圧)
Henry の法則

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

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

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

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 !

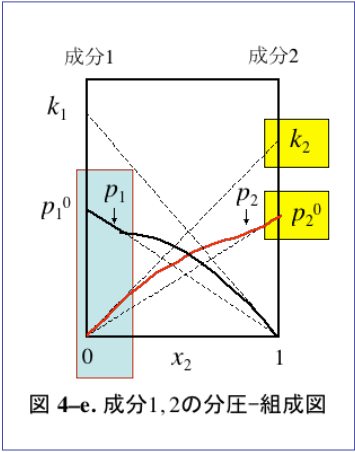


図 4-e. 成分1, 2の分圧-組成図

【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)

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

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

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

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

○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(第10回)

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

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

(Gは状態量)

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

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)

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

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

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

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

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

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

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

[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]

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