

§ § 混合の熱力学

§ 気体の化学ポテンシャル

$$G = H - TS$$

$$\downarrow \leftarrow H = U + PV$$

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\downarrow \leftarrow TdS = dU + PdV$$

$$dG = VdP - SdT$$

$$\downarrow \leftarrow dT = 0$$

$$dG = VdP$$

$$\int_{P_i}^{P_f} dG = \int_{P_i}^{P_f} VdP = \int_{P_i}^{P_f} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP$$

$$G = G(P, T)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT$$

$$\downarrow \leftarrow dT = 0$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP$$

始状態 i → 終状態 f として、積分する.

$$\int_{P_i}^{P_f} dG = \int_{P_i}^{P_f} VdP$$

↓

↓

$$G[P_f] - G[P_i] = \int_{P_i}^{P_f} VdP$$

↓ ← $P_i \equiv P^0$ のとき $G[P_i] \equiv G^0$ とし, $P_f \equiv P$ とする.

$$G[P_f] = G^0 + \int_{P^0}^P VdP$$

↓ ← $PV = NRT$ 理想気体の状態方程式

$$= G^0 + NRT \int_{P^0}^P \frac{dP}{P} \quad \int_{x_0}^x \frac{dx}{x} = [\ln x]_{x_0}^x = \ln x - \ln x_0 = \ln \frac{x}{x_0}$$

$$= G^0 + NRT \ln \frac{P}{P^0}$$

↓ ← 1mol 当たりとすると,

$$\mu[P] = \mu^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad \text{理想気体} \quad \mu^0 \text{ は } P^0 \text{ における化学ポテンシャル}$$

↓

↓

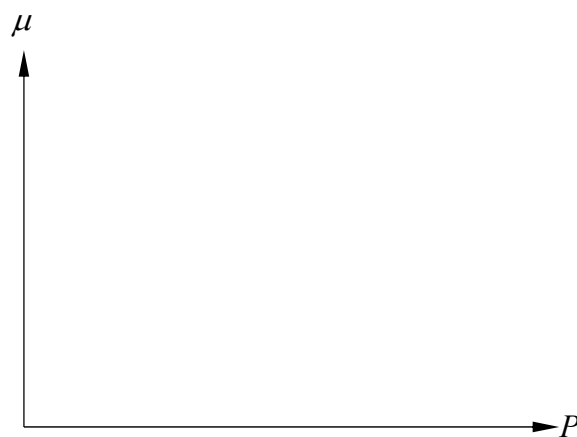
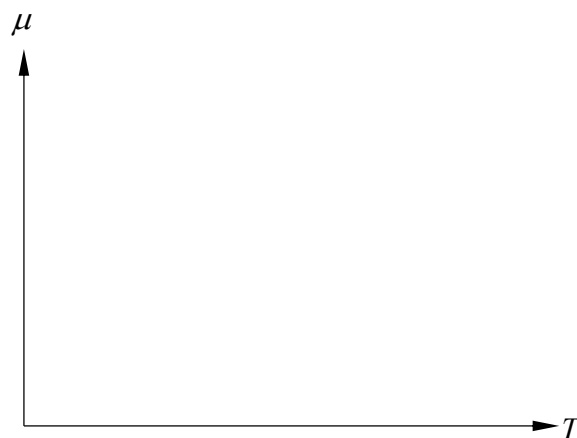
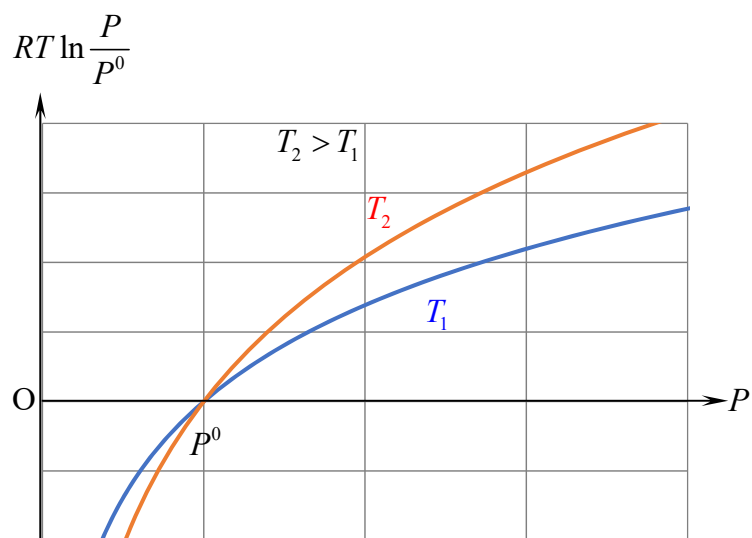
↓ ← 理想気体の圧力 P を実効圧力 f で置き換えて

$$\mu[P] = \mu^0 + RT \ln \frac{f}{P^0} \quad \text{実在気体}$$

この f を fugacity(逸散能)と呼び, 理想気体からのずれを表現する.

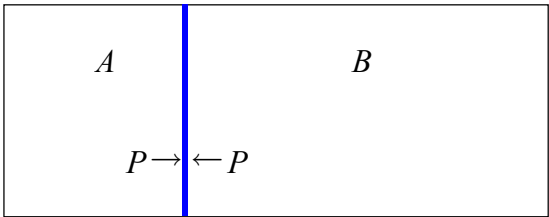
$$\mu(P) = \mu^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad \text{理想気体} \quad \mu^0 \text{ は } P^0 \text{ における化学ポテンシャル}$$

$$G = U + PV - TS$$



§ 気体の混合のギブス自由エネルギー

混合前 (i)



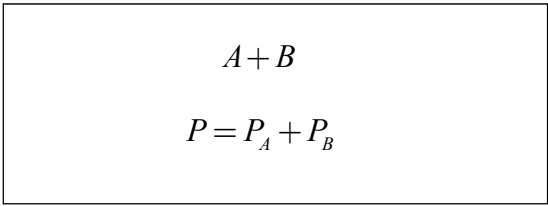
$$G_i = N_A \mu_A + N_B \mu_B$$

$$= N_A \left(\mu_A^0 + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \right) + N_B \left(\mu_B^0 + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \right)$$

$\downarrow \leftarrow \frac{P}{P^0} \equiv P$

$$G_i = N_A (\mu_A^0 + RT \ln P) + N_B (\mu_B^0 + RT \ln P)$$

混合後 (f)



$$G_f = N_A \mu_A + N_B \mu_B$$

$$= N_A \left(\mu_A^0 + RT \ln \left(\frac{P_A}{P^0} \right) \right) + N_B \left(\mu_B^0 + RT \ln \left(\frac{P_B}{P^0} \right) \right)$$

$\downarrow \leftarrow \frac{P_A}{P^0} \equiv P_A, \frac{P_B}{P^0} \equiv P_B$

$$G_f = N_A (\mu_A^0 + RT \ln P_A) + N_B (\mu_B^0 + RT \ln P_B)$$

$$\therefore G_f - G_i \equiv \Delta_{mix} G = N_A RT \ln \frac{P_A}{P} + N_B RT \ln \frac{P_B}{P}$$

$\downarrow \leftarrow N_A = x_A N, N_B = x_B N \quad (x_A + x_B = 1) \quad ; \text{組成 (モル分率)}$

$\downarrow \leftarrow P_A = x_A P, P_B = x_B P \quad (P_A + P_B = P) \quad ; \text{分圧}$

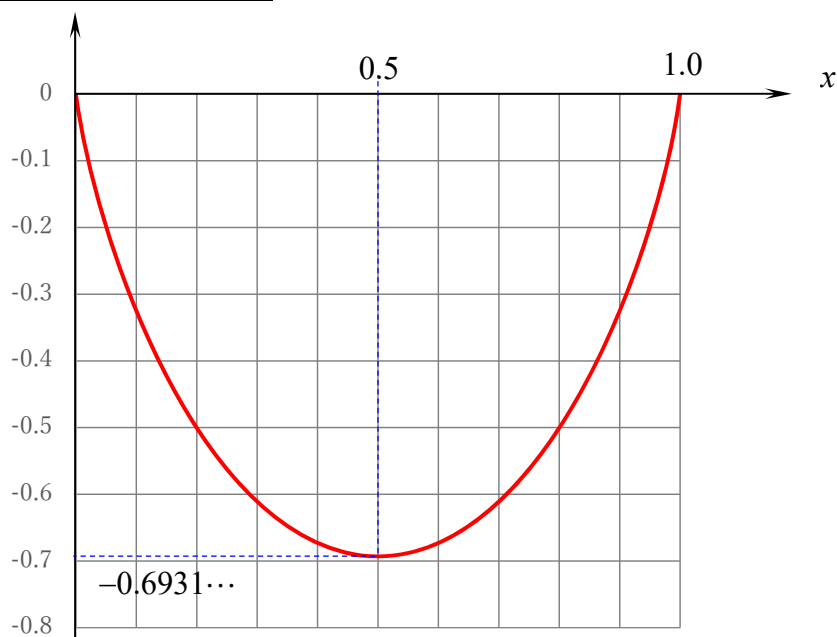
$$\therefore \Delta_{mix} G = NRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1)$$

$$\downarrow \leftarrow x_A \equiv x, \text{ then } x_B = 1 - x$$

$$\therefore \Delta_{mix} G = NRT (x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) \quad (2)$$

気体の混合により, Gibbs 自由エネルギーは減少する.

$$x \ln x + (1-x) \ln(1-x)$$



$$x \ln x + (1-x) \ln(1-x) \Big|_{x=0.5} = -0.6931 \dots$$

§ 気体の混合のエントロピー： $\Delta_{mix} S$

$$dG = VdP - SdT$$

↓ ← $G = G[P, T]$ なので,

$$= \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT$$

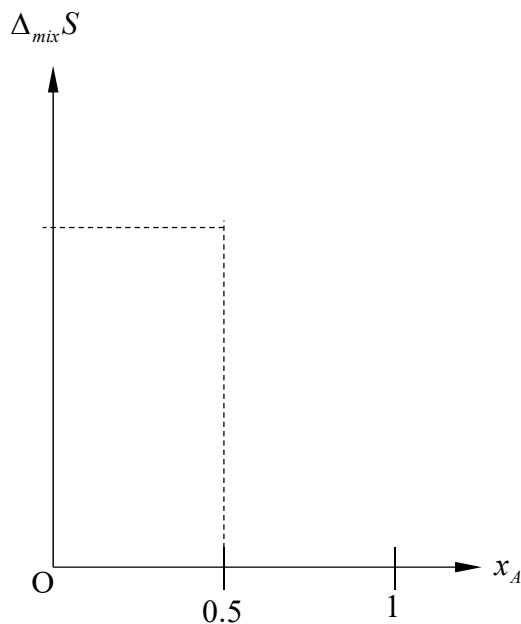
$$\therefore S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_A, N_B}$$

$$\downarrow \leftarrow (1) : \Delta_{mix} G = NRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta_{mix} S = - \left(\frac{\partial \Delta_{mix} G}{\partial T} \right)_{P, N_A, N_B} = -NR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (3)$$

$$\downarrow \leftarrow \ln x_A \leq 0, \ln x_B \leq 0$$

∴ $\Delta_{mix} S \geq 0$ 混合により微視的状态数が増大する

§ 気体の混合のエントルピー： $\Delta_{mix} H$

$dT = 0, dP = 0$ の条件下では

$$dG = dH - TdS$$

↓

$$dH = dG + TdS$$

$$\downarrow \leftarrow \Delta_{mix} H = \Delta_{mix} G + T \Delta_{mix} S$$

$$\downarrow \leftarrow \Delta_{mix} G = NRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad \leftarrow (1)$$

$$\downarrow \leftarrow \Delta_{mix} S = -NR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad \leftarrow (3)$$

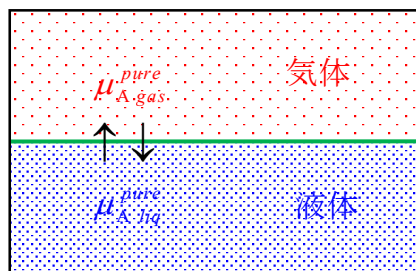
$\Delta_{mix} H = 0$ 理想気体の混合時には熱の出入りは無し

§ § 液体の化学ポテンシャル

§ 理想溶液

理想気体: $\mu(P) = \mu^0 + RT \ln \frac{P}{P^0}$

ここで μ^0 は P^0 における化学ポテンシャル



◆ 純物質 A の液体と A の気体が平衡している場合

$$\mu_{A, liq}^{pure} = \mu_{A, gas}^{pure}$$

↓ ← 気体は理想気体であるとする

$$\mu_{A, liq}^{pure} = \mu_{A, gas}^{0, pure} + RT \ln \frac{P_{A, gas}^{pure}}{P_{A, gas}^{0, pure}} \quad (4)$$

左辺の $\mu_{A, liq}^{pure}$ は, 純物質 A の蒸気圧 $P_{A, gas}^{pure}$ での液体の化学ポテンシャル

右辺の $\mu_{A, gas}^{0, pure}$ は, 純物質 A の基準圧力 $P_{A, gas}^{0, pure}$ での気体の化学ポテンシャル

$$\because P_{A, gas}^{pure} = P_{A, gas}^{0, pure} \text{ の時 } \ln \frac{P_{A, gas}^{pure}}{P_{A, gas}^{0, pure}} = 0 \text{ なので, } \mu_{A, liq}^{pure} = \mu_{A, gas}^{0, pure}$$

右辺の $\mu_{A, gas}^{0, pure} + RT \ln \frac{P_{A, gas}^{pure}}{P_{A, gas}^{0, pure}}$ は, 純物質 A の $P_{A, gas}^{pure}$ での気体の化学ポテンシャル

$$\leftarrow \frac{P_{A, gas}^{pure}}{P_{A, gas}^{0, pure}} \equiv P_{A, gas}^{pure} \quad \leftarrow \text{規格化した圧力(無次元)に置き換えて}$$

$$\mu_{A, liq}^{pure} = \mu_{A, gas}^{0, pure} + RT \ln P_{A, gas}^{pure} \quad (5)$$

◆ A 以外の物質 B が混合している場合

$$\mu_{A, liq}^{pure} \Rightarrow \mu_{A, liq}^{mix} \quad \text{と書き換えて}$$

$$\mu_{A, liq}^{mix} = \mu_{A, gas}^{0, mix} + RT \ln P_{A, gas}^{mix} \quad (P_{A, gas}^{mix} \text{ は規格化圧力}) \quad (6)$$

← (5), (6) より $\mu_{A, gas}^{0, pure} = \mu_{A, gas}^{0, mix}$ として消去すると

$$\begin{aligned} \mu_{A, liq}^{mix} - RT \ln P_{A, gas}^{mix} &= \mu_{A, liq}^{pure} - RT \ln P_{A, gas}^{pure} \\ \therefore \mu_{A, liq}^{mix} &= \mu_{A, liq}^{pure} + RT \ln \frac{P_{A, gas}^{mix}}{P_{A, gas}^{pure}} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\leftarrow P_{A, gas}^{mix} = x_A P_{A, gas}^{pure} \quad \text{Raoult's law} \quad (8)$$

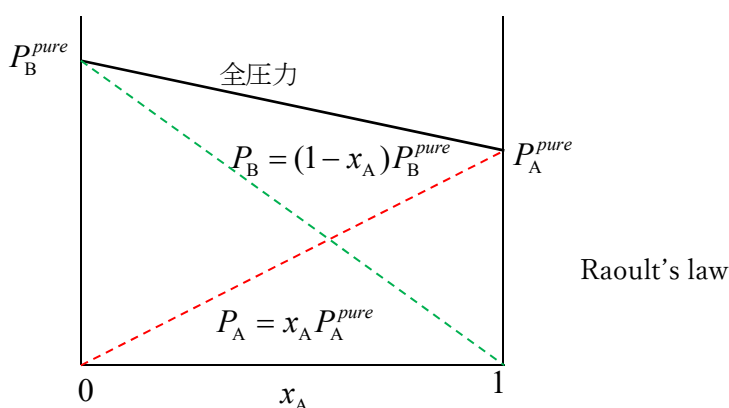
混合液体の蒸気圧 $P_{A, gas}^{mix}$ は, 純水液体の蒸気圧 $P_{A, gas}^{pure}$ の x_A 倍

$$\therefore \mu_{A, liq}^{mix} = \mu_{A, liq}^{pure} + RT \ln x_A \quad (9)$$

理想溶液における各成分の化学ポテンシャル

$$\mu_{A\text{ liq}}^{\text{mix}} = \mu_{A\text{ liq}}^{\text{pure}} + RT \ln x_A$$

$x_A \leq 1$ なので, $\ln x_A \leq 0$, $\therefore \mu_{A\text{ liq}}^{\text{mix}}$ は混合により必ず低下する

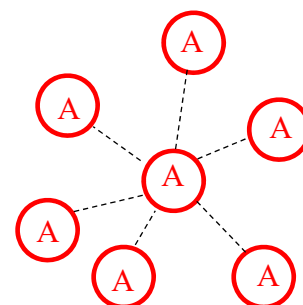
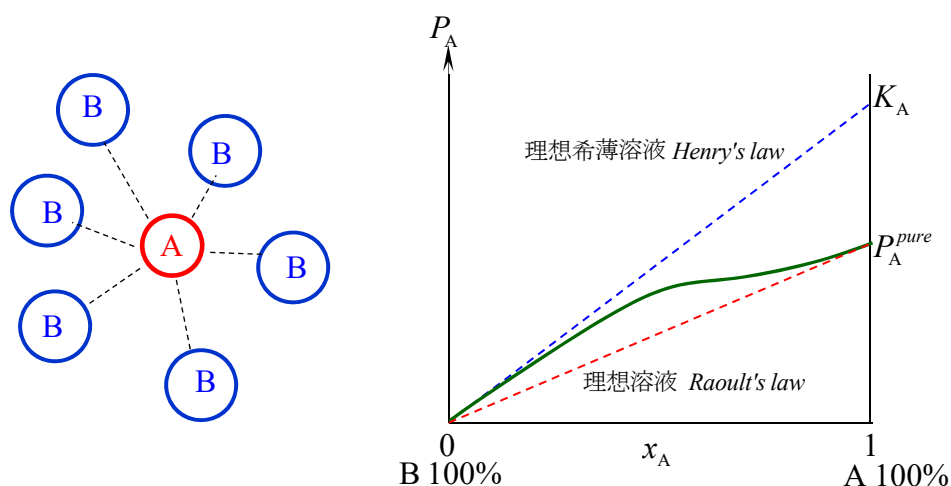


§ 理想希薄溶液

理想溶液では溶質 A も溶媒 B もラウールの法則に従う

ところが, 低濃度 $x_A \ll 1$ の実在溶液では,

$$P_A = x_A K_A \quad \text{ここで } K_A \neq P_A^{\text{pure}} \quad \text{Henry's law} \quad (10)$$



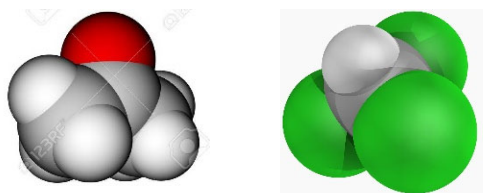
溶質 A が溶媒 B に溶けてゆくとき,

溶質濃度が希薄なうちは, 溶質 A 分子の周囲はほとんど溶媒 B 分子である.

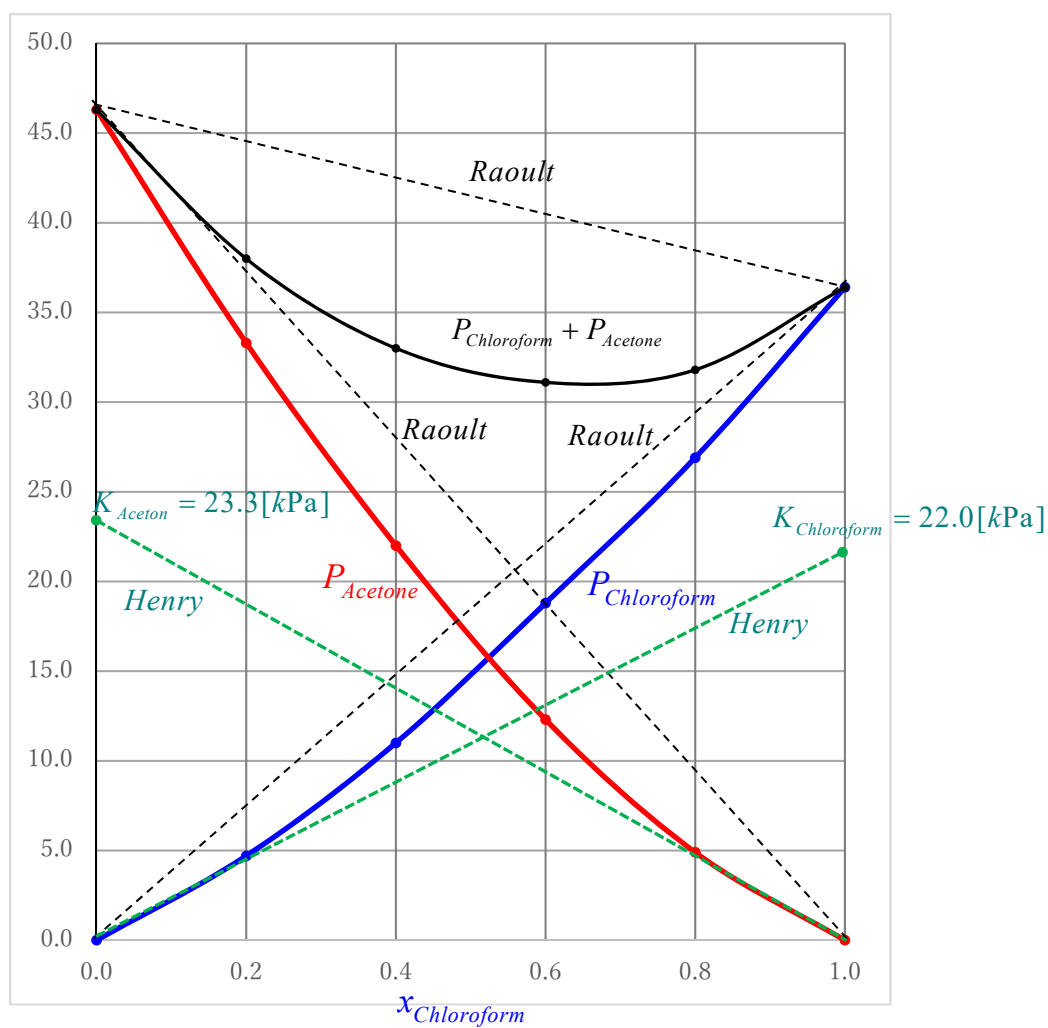
一方, 溶質 A 濃度が高くなると溶質 A 分子の周囲は溶質 A 分子が多数となる.

このように溶質 A 分子の周辺環境は濃度とともに変化する.

溶質 A 濃度が高ければ純溶質 A の蒸気圧 (P_A^{pure}) となり,
A が希薄であれば異なる分圧 K_A となる.

Aceton($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) と Chloroform(CHCl_3)の混合溶液の蒸気圧

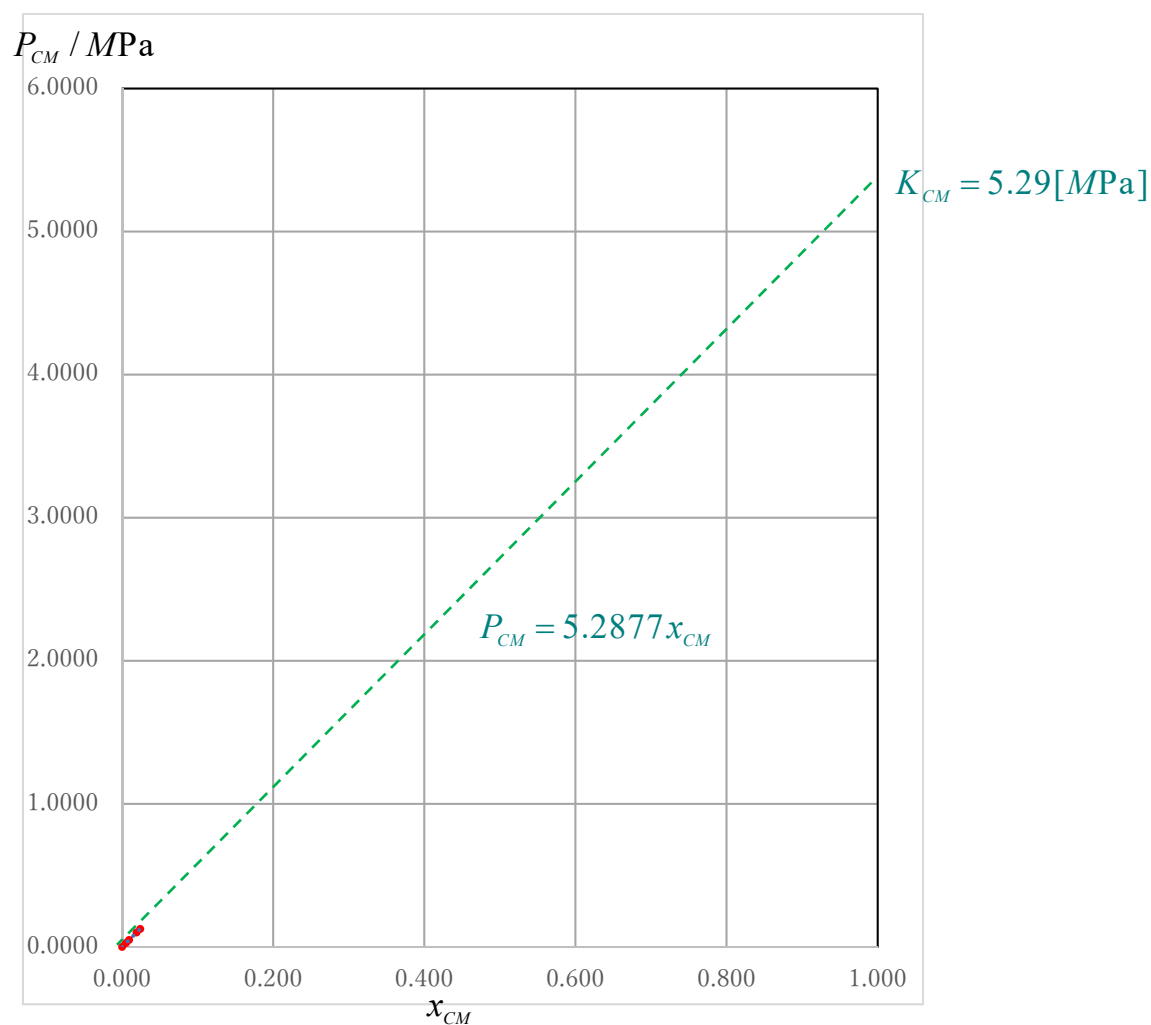
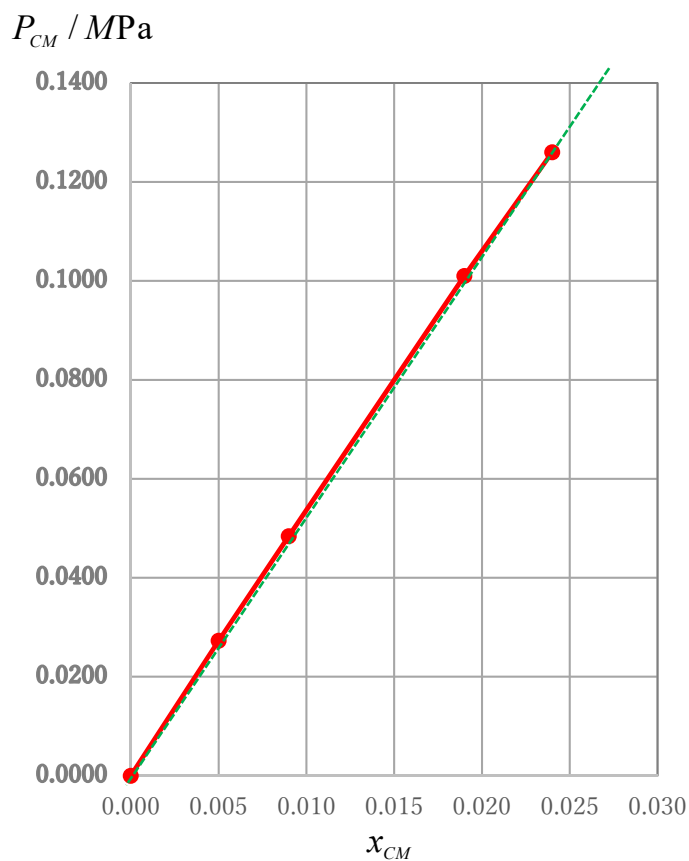
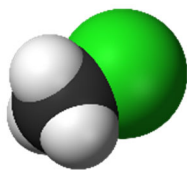
x_C	P_C/kPa	P_A/kPa	P_C+P_A/kPa
0.0	0.0	46.3	46.3
0.2	4.7	33.3	38.0
0.4	11.0	22.0	33.0
0.6	18.8	12.3	31.1
0.8	26.9	4.9	31.8
1.0	36.4	0.0	36.4



25℃のある混合溶液中でクロロメタン(CCH_3Cl)の蒸気圧が表のように求められた。

ヘンリー法則定数 K_{CM} を求めよ。

x_C	P_{CM}/MPa	P_{CM}/kPa
0.000	0.0000	0.0
0.005	0.0273	27.3
0.009	0.0484	48.4
0.019	0.1010	101.0
0.024	0.1260	126.0



§ § 溶液の性質

§ 混合液体

溶液は気体に比べて高密度→粒子間の相互作用が大きい

$$\text{混合前 } G_i = N_A \mu_A^{\text{pure}} + N_B \mu_B^{\text{pure}}$$

$$\text{混合後 } G_f = N_A \mu_A + N_B \mu_B$$

↓ ← Raoul's law 理想溶液

$$= N_A (\mu_A^{\text{pure}} + RT \ln x_A) + N_B (\mu_B^{\text{pure}} + RT \ln x_B)$$

混合のギブス自由エネルギーは

$$\Delta_{\text{mix}} G = G_f - G_i = N_A RT \ln x_A + N_B RT \ln x_B$$

↓

$$\downarrow \leftarrow x_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \equiv \frac{N_A}{N}, \quad x_B = \frac{N_B}{N} \quad \text{ここで } N = N_A + N_B$$

↓

$$\Delta_{\text{mix}} G = NRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (11)$$

$$\therefore \Delta_{\text{mix}} S = - \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial T} \right) = -NR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (12) \quad \leftarrow \text{理想溶液}$$

$$\text{そして } \Delta_{\text{mix}} H = \Delta_{\text{mix}} G + T \Delta_{\text{mix}} S = 0 \quad (13)$$

Excess function (過剰関数)

$$S^E = \Delta_{\text{mix}} S - \Delta_{\text{mix}} S^{\text{ideal}} \quad (14)$$

実在 理想

正則溶液 (Regular solution) 一つのモデルとして

$$H^E \neq 0, \quad \text{and} \quad S^E = 0 \quad (15)$$

理想溶液のように混合し分布しているが、互いに相互作用を行う溶液

$$\text{注 } U = \sum_i \frac{m_i \dot{r}_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi(r_i - r_j)$$

Chemical potential まとめ

$$dG = V dP - S dT$$

$$\downarrow \leftarrow dT = 0$$

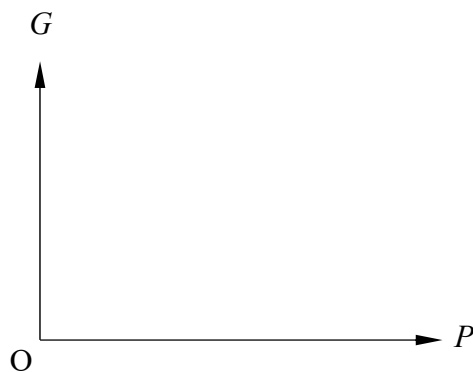
$$dG = V dP$$

$$G(P) = G^0 + \int_{P^0}^P V dP \quad \text{ここで、} G^0 \equiv G[P^0]$$

$$\downarrow \leftarrow VP = NRT$$

$$= G^0 + NRT \int_{P^0}^P \frac{dP}{P}$$

$$= G^0 + NRT \ln \frac{P}{P^0}$$



気体

理想気体 $\mu[P] = \mu^0 + NRT \ln \frac{P}{P^0}$

実在気体 $\mu[P] = \mu^0 + NRT \ln \frac{f}{P^0}$

理想気体の混合

$$A:B = N_A:N_B, \quad x_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \equiv x$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = NRT (x \ln x + (1-x) \ln(1-x))$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = - \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial T} \right) = -NR (x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) \geq 0$$

$$\Delta_{\text{mix}} H = \Delta_{\text{mix}} G + T \Delta_{\text{mix}} S = 0$$

液体

$\mu_{\text{liq}}^{\text{pure}}$

$= \mu^0 + NRT \ln \frac{P}{P^0}$

液体

気体

理想溶液

$$\mu_{A \text{ liq}} = \mu_A^{\text{pure}} + RT \ln x_A, \quad P_A = x_A P_A^{\text{pure}}$$

Raoult

低濃度実在溶液 $\mu_{A \text{ liq}} = \mu_A^{\text{pure}} + RT \ln \frac{x_A K_A}{P_A^{\text{pure}}}, \quad P_A = x_A K_A, \quad x_A \ll 1$ Henry