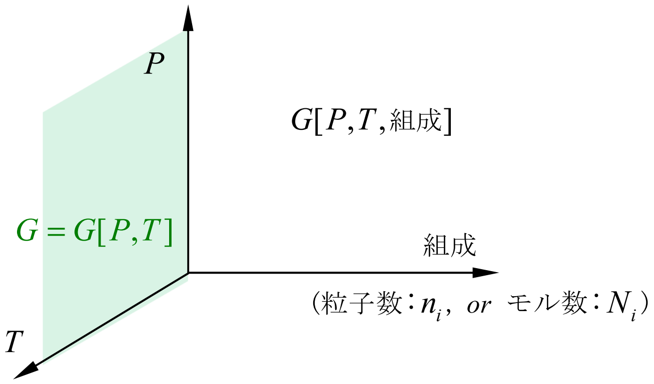
混合系

§§　部分モル量　partial molar quantities



※　組成の変数

$$x_j=\frac{N_j}{\sum_{i=1}^{c}N_i}$$ モル分率(molar fraction)　　無次元　(1)

$$c_j=\frac{N_j}{V}$$ モル濃度（molar concentration）　　mol/L　(2)

§　化学熱力学の基本式　と　Gibbs-Duhem の関係

系の G は P, T のみならず $i=1,2,\cdots,c$ 各成分の物質量の関数となる．つまり

$$G=G[P,T,\ N_1,N_2,\cdots,N_c]$$ N_i は i 成分のモル数　(3)

P, T を一定として，各成分の質量比を一定にしたままで，系を λ 倍すると

$$\lambda G=G[P,T,\lambda N_1,\lambda N_2,\cdots,\lambda N_c]$$

両辺を λ で微分すると

$$G=\left(\frac{\partial G}{\partial(\lambda N_1)}\right)_{P,T}\frac{\partial(\lambda N_1)}{\partial\lambda}+\left(\frac{\partial G}{\partial(\lambda N_2)}\right)_{P,T}\frac{\partial(\lambda N_2)}{\partial\lambda}+\cdots\cdot+\left(\frac{\partial G}{\partial(\lambda N_c)}\right)_{P,T}\frac{\partial(\lambda N_c)}{\partial\lambda}$$

$$=\left(\frac{\partial G}{\partial(\lambda N_1)}\right)_{P,T}N_1+\left(\frac{\partial G}{\partial(\lambda N_2)}\right)_{P,T}N_2+\cdots\cdot+\left(\frac{\partial G}{\partial(\lambda N_c)}\right)_{P,T}N_c$$

ここで $\lambda\equiv1$ と置くと

$$G=\left(\frac{\partial G}{\partial N_1}\right)_{P,T}N_1+\left(\frac{\partial G}{\partial N_2}\right)_{P,T}N_2+\cdots\cdot+\left(\frac{\partial G}{\partial N_c}\right)_{P,T}N_c=\sum_{i=1}^{c}\left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{P,T}N_i$$

$\downarrow\leftarrow\left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{P,T}\equiv\mu_i$ ：成分 i の化学ポテンシャル（部分モル Gibbs 自由エネルギー）　(4)

i.e.,　$G=\sum_{i=1}^{c}N_i\mu_i$　　Euler の関係式　(5)

$$\therefore\ dG=\sum_{i=1}^{c}\left(N_i d\mu_i+\mu_i dN_i\right)=\sum_{i=1}^{c}N_i d\mu_i+\sum_{i=1}^{c}\mu_i dN_i$$ (6)

$$G = H - TS = (U + PV) - TS$$

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

$$\downarrow\leftarrow\ dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{c}\mu_i dN_i \quad \leftarrow \text{第一法則より}$$

$$dG = -SdT \quad + \quad VdP \quad + \sum_{i=1}^{c}\mu_i dN_i$$

$$\parallel \qquad \updownarrow \qquad \updownarrow \qquad \updownarrow$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) dP + \sum_{i=1}^{c}\left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right) dN_i \quad \leftarrow G = G[P, T,\ N_1, N_2, \cdots, N_c] \text{ なので}$$

ここで，$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{c}\mu_i dN_i$　　これは化学熱力学の基本式である　(7)

式(6)：$dG = \sum_{i=1}^{c} N_i d\mu_i + \sum_{i=1}^{c}\mu_i dN_i$　　と比較すると

$\boxed{\sum_{i=1}^{c} N_i d\mu_i = -SdT + VdP}$　　これを Gibbs-Duhem の関係という　(8)

$\downarrow\leftarrow$ $\boxed{dT = 0,\ dP = 0}$　等温定圧を仮定すると，

$\boxed{\sum_{i=1}^{c} N_i d\mu_i = 0}$　i.e.,　$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 + \cdots + N_c d\mu_c = 0$　等温定圧下における Gibbs-Duhem の関係　(9)

例　2 成分系　Margules の方程式　　一方の μ_2 が既知の場合，他方の μ_1 を知ることができる．

$N_1 + N_2 = N$ の 2 成分系を考える．式(9)：$\sum_{i=1}^{c} N_i d\mu_i = 0$　より，

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0. \qquad \text{i.e.,}\quad d\mu_1 = -\frac{N_2}{N_1} d\mu_2,\quad \text{or}\quad -\frac{N_1}{N_2} d\mu_1 = d\mu_2$$

$$\downarrow\leftarrow\quad x_i = \frac{N_i}{N} \qquad \leftarrow \quad \text{式(1)のモル分率を導入して}$$

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$$

$$\downarrow\leftarrow\quad x_1 + x_2 = 1$$

$$\therefore\quad d\mu_1 = -\frac{x_2}{1 - x_2} d\mu_2$$

一方の μ_2 が増加すると他方の μ_1 が減少することを示している．

積分して，$\mu_1 = -\int_0^{x_2} \frac{x_2}{1 - x_2}\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} dx_2 + \mu_1^0$　　ここで，$\mu_1^0 = \mu_1(x_2 = 0) = \mu_1(x_1 = 1)$　(10)

※　この話は他の部分モル量についても成立する．部分モル量の一方を測定すると他方がわかる．

Gibbs-Duhem の関係　応用例　　一方の部分モル体積から他方の部分モル体積を求める

298K の K_2SO_4(aq)の部分モル体積：$V_{K_2SO_4}$ [cm^3/ mol] が次式で与えられているとする．

$$V_{K_2SO_4} = 32.280 + 18.216\sqrt{x}$$ ここで，x は K_2SO_4 の**質量モル濃度**の数値である　(1)'

※ **質量モル濃度**の単位は [mol/ kg]　溶媒 1[kg] 中に溶けている溶質のモル数

水の部分モル体積 V_{H_2O} を求めよ．ただし，純水のモル体積：$V^*_{H_2O} = 18.079$[cm^3/ mol] とする．

解　等温等圧下における Gibbs-Duhem の関係は

$$N_{H_2O} dV_{H_2O} + N_{K_2SO_4} dV_{K_2SO_4} = 0$$ これを積分して

$$V_{H_2O} = -\int \frac{N_{K_2SO_4}}{N_{H_2O}} dV_{K_2SO_4} + V^*_{H_2O}$$ ここで $V^*_{H_2O}$ は純水のモル体積[cm^3/ mol] の数値　(2)'

与式(1)'を微分して，$\dfrac{dV_{K_2SO_4}}{dx} = \dfrac{d}{dx}\left(32.280 + 18.216\sqrt{x}\right) = 9.108x^{-\frac{1}{2}}$．これを式(2)'に代入して

$$V_{H_2O} = -9.108\int_0^x \frac{N_{K_2SO_4}}{N_{H_2O}} \frac{dx}{\sqrt{x}} + V^*_{H_2O} \quad (3)'$$

一方，水の**モル質量**は $M_{H_2O} = 18.02\times10^{-3}$ [kg/ mol] なので，　← ※ [mol/ kg] の逆

※ **モル質量**とは 1[mol]の物質質量，即ち，[kg/mol]

$$N_{K_2SO_4}[\mathrm{mol}] : N_{H_2O}[\mathrm{mol}] = \frac{N_{K_2SO_4}[\mathrm{mol}]}{1[\mathrm{kg}]水} : \frac{1}{M_{H_2O}[\mathrm{kg/mol}]}$$ なので，

$$\therefore \frac{N_{K_2SO_4}}{N_{H_2O}} = \frac{\dfrac{N_{K_2SO_4}[\mathrm{mol}]}{1\,[\mathrm{kg}]水}}{\dfrac{1}{M_{H_2O}[\mathrm{kg/mol}]}} = \frac{N_{K_2SO_4}[\mathrm{mol}]}{1\,[\mathrm{kg}]水} M_{H_2O}[\mathrm{kg/mol}] \equiv x M_{H_2O}$$ ←無次元量　(4)'

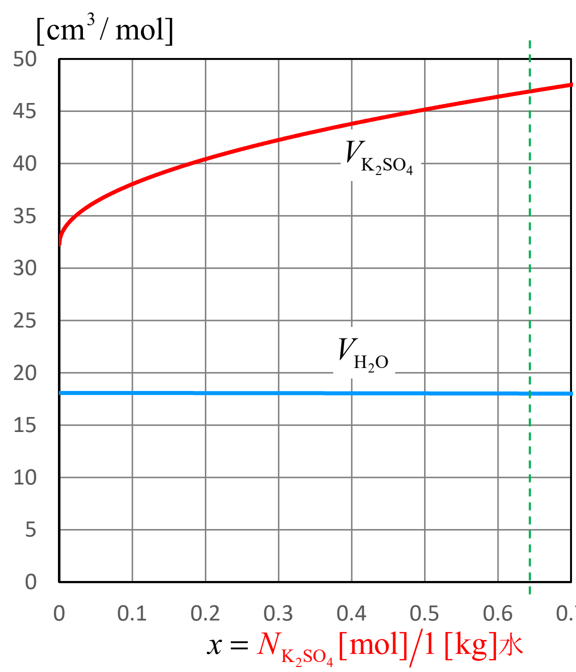
← 式(4)'を式(3)'に代入して

$$V_{H_2O} = -9.108\int_0^x x M_{H_2O} \frac{dx}{\sqrt{x}} + V^*_{H_2O} = -9.108 M_{H_2O}\int_0^x \sqrt{x}dx + V^*_{H_2O} = -9.108\times M_{H_2O}\times\frac{2}{3}x^{\frac{3}{2}} + V^*_{H_2O}$$

$$= -9.108[\mathrm{cm^3 kg^{\frac{1}{2}} mol^{-\frac{3}{2}}}]\times 18.02\times10^{-3}\ [\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}]\times\frac{2}{3}x^{\frac{3}{2}}[\mathrm{mol^{\frac{3}{2}}\,kg^{-\frac{3}{2}}}] + 18.079[\mathrm{cm^3/ mol}]$$

$$\therefore\ V_{H_2O} = 18.079 - 0.1094x^{\frac{3}{2}}\ [\mathrm{cm^3/ mol}] \quad //$$

K_2SO_4　1[mol]= 174.27[g]		
溶解度[mol/L]	溶解度[g/L]	
0.64	111	at 20°C
0.69	120	at 25°C
1.38	240	at 100°C



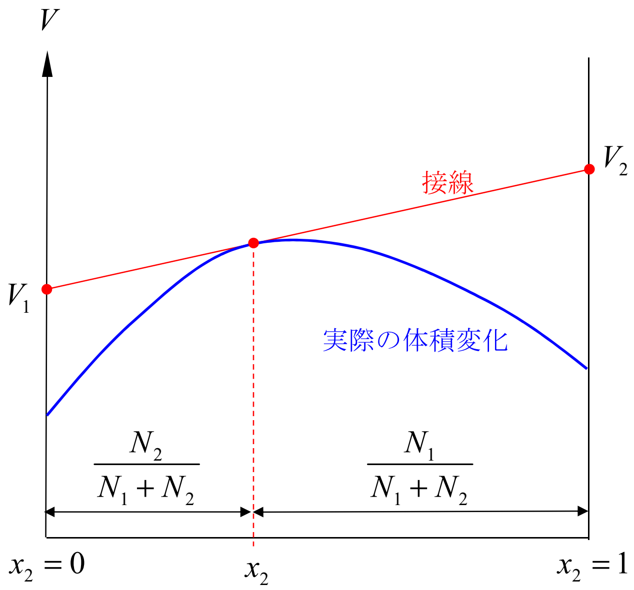
§　部分モル体積

T, P 一定で，系の i 成分に微小量 dN_i [mol] を加える．
この時生じる体積の増加分：dV_i と dN_i との比の $dN_i \to 0$ における極限値を成分 i の**部分モル体積**という．

$$V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i}\right)_{T,\,P,\,N_{j\neq i}} \qquad i\text{ 成分の混合中の 1[mol]当りの体積} \tag{11}$$

2 成分系（成分 1 と成分 2）---

V_1：成分 2 のモル分率＝x_2 における成分 1 の部分モル体積
V_2：成分 2 のモル分率＝x_2 における成分 2 の部分モル体積



成分 1 を dN_1 追加し，成分 2 を dN_2 追加した時の混合物の全体積変化は

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial N_1}\right)_{P,T,N_2} dN_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial N_2}\right)_{P,T,N_1} dN_2 = V_1 dN_1 + V_2 dN_2 \tag{12}$$

2 成分混合系 $(N_1 + N_2)$ [mol] の全体積は

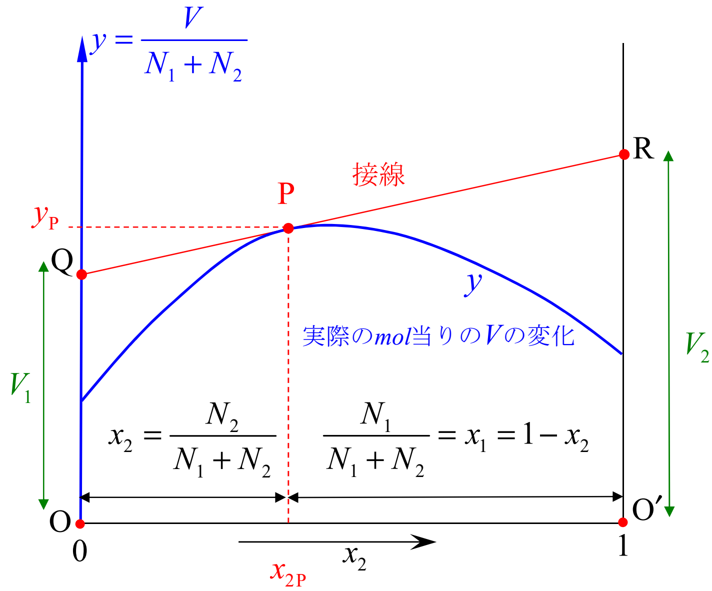
$$V = V_1 N_1 + V_2 N_2 \tag{13}$$

問　成分 1，N_1[mol] と成分 2，N_2[mol] の混合溶液を考える．

ある容量性の量（例えば体積）を V とする．$\dfrac{V}{N_1+N_2}\equiv y$ は，モル分率 $x_2=\dfrac{N_2}{N_1+N_2}$ とともに変化する．

$$V_1=\left(\frac{\partial V}{\partial N_1}\right)_{P,T,N_2}=\mathrm{OQ}$$

$$V_2=\left(\frac{\partial V}{\partial N_2}\right)_{P,T,N_1}=\mathrm{O'R}$$ を証明せよ．



解　● 先ず，接線の傾きを求める．

$V[N_1,N_2]$は示量性なので，$V[\lambda N_1,\lambda N_2]=\lambda V[N_1,N_2]$　(14)

両辺を λ で微分して

左辺微分⇒ $\dfrac{dV}{d\lambda}=\dfrac{\partial V}{\partial(\lambda N_1)}\dfrac{\partial(\lambda N_1)}{\partial\lambda}+\dfrac{\partial V}{\partial(\lambda N_2)}\dfrac{\partial(\lambda N_2)}{\partial\lambda}=V$　⇐右辺微分

$\therefore\ V=\dfrac{\partial V}{\partial(\lambda N_1)}N_1+\dfrac{\partial V}{\partial(\lambda N_2)}N_2$　　ここで $\lambda\equiv1$ とすると，

$$V=\frac{\partial V}{\partial N_1}N_1+\frac{\partial V}{\partial N_2}N_2$$

$\downarrow\leftarrow\ \dfrac{\partial V}{\partial N_1}=V_1$，$\dfrac{\partial V}{\partial N_2}=V_2$　部分モル体積を導入すれば　(15)

$\therefore\ \boxed{V=V_1N_1+V_2N_2}$　(16)

よって，P 点での傾きは式(16)を用いて

$$\frac{d}{dx_2}\left(\frac{V}{N_1+N_2}\right)=\frac{d}{dx_2}\left(\frac{N_1}{N_1+N_2}V_1+\frac{N_2}{N_1+N_2}V_2\right)$$

$\downarrow\leftarrow\ \dfrac{N_1}{N_1+N_2}=x_1$，$\dfrac{N_2}{N_1+N_2}=x_2$，$x_1+x_2=1$　←モル分率

$$=\frac{d}{dx_2}((1-x_2)V_1+x_2V_2)$$

$$=-V_1+(1-x_2)\frac{\partial V_1}{\partial x_2}+V_2+x_2\frac{\partial V_2}{\partial x_2}$$

$\downarrow\leftarrow\ (1-x_2)\dfrac{\partial V_1}{\partial x_2}+x_2\dfrac{\partial V_2}{\partial x_2}=0$　←　※ 次頁で証明　(17)

$\boxed{\dfrac{d}{dx_2}\left(\dfrac{V}{N_1+N_2}\right)=V_2-V_1}$　（P 点での傾きが求まった！）●　(18)

↓

※ 注 証明

(14)より $V=V[N_1, N_2]$ なので，　$dV=\dfrac{\partial V}{\partial N_1}dN_1+\dfrac{\partial V}{\partial N_2}dN_2=V_1dN_1+V_1dN_2$　(i)

一方(16) $V=N_1V_1+N_2V_2$ より，　$dV=V_1dN_1+V_2dN_2+N_1dV_1+N_2dV_2$　(ii)

(i)と(ii)を比較して，　$N_1dV_1+N_2dV_2=0$

両辺を N_1+N_2 で除して，　$x_1dV_1+x_2dV_2=0$　これは Gibbs-Duhem の関係式そのもの

↓← 両辺を dx_2 で除して

$$\therefore\quad (1-x_2)\frac{dV_1}{dx_2}+x_2\frac{dV_2}{dx_2}=0$$　Q.E.D.

↓

● 続いて，接線の方程式を求める．

図より，接線QPR の方程式は， P点の組成座標 $\equiv x_{2\mathrm{P}}$，縦座標成分: y_P として

$$y-y_\mathrm{P}=\left.\frac{dy}{dx_2}\right|_{x_2=x_{2\mathrm{P}}}\left(x_2-x_{2\mathrm{P}}\right)$$

$$y_\mathrm{P}=\left.\frac{V}{N_1+N_2}\right|_{x_2=x_{2\mathrm{P}}}$$

↓← $V=N_1V_1+N_2V_2$　← (16)

$$=\left.\frac{N_1}{N_1+N_2}\right|_{x_2=x_{2\mathrm{P}}}V_1+\left.\frac{N_2}{N_1+N_2}\right|_{x_2=x_{2\mathrm{P}}}V_2=x_1\big|_{x_2=x_{2\mathrm{P}}}V_1+x_2\big|_{x_2=x_{2\mathrm{P}}}V_2=(1-x_2)\big|_{x_2=x_{2\mathrm{P}}}V_1+x_2\big|_{x_2=x_{2\mathrm{P}}}V_2$$

← $y_\mathrm{P}=(1-x_{2\mathrm{P}})V_1+x_{2\mathrm{P}}V_2$

← (18)より $\dfrac{d}{dx_2}\left(\dfrac{V}{N_1+N_2}\right)=V_2-V_1$　即ち，$\left.\dfrac{dy}{dx_2}\right|_{x_2=x_{2P}}=V_2-V_1$

$$\therefore\quad y-\left((1-x_{2\mathrm{P}})V_1+x_{2\mathrm{P}}V_2\right)=\left(V_2-V_1\right)\left(x_2-x_{2\mathrm{P}}\right)$$

整理して

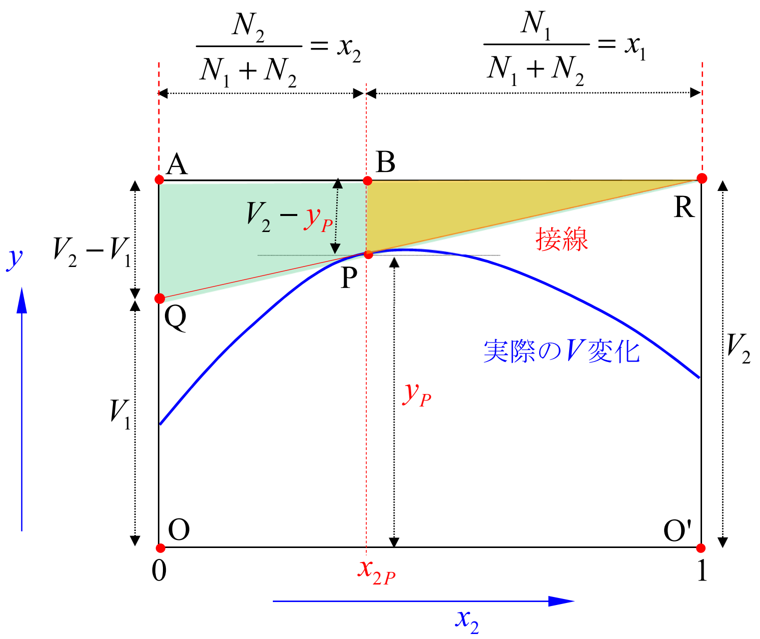
$$\begin{aligned}y&=\left(V_2-V_1\right)\left(x_2-x_{2\mathrm{P}}\right)+\left((1-x_{2\mathrm{P}})V_1+x_{2\mathrm{P}}V_2\right)\\&=V_2x_2-V_2x_{2\mathrm{P}}-V_1x_2+V_1x_{2\mathrm{P}}+V_1-V_1x_{2\mathrm{P}}+V_2x_{2\mathrm{P}}\\&=\left(V_2-V_1\right)x_2+V_1\\&=\left(1-x_2\right)V_1+x_2V_2\end{aligned}$$

$\therefore\quad y=x_1V_1+x_2V_2$　$\left(x_{2P},\ y_P\right)$を通る接線の方程式　(19)

この式で，点Qは $x_2=0$ として $y=V_1$，点Rは $x_2=1$ として $y=V_2$ となる．

すなわち，$\mathrm{OQ}=V_1=\left(\dfrac{\partial V}{\partial N_1}\right)_{T,P,N_2}$，　$\mathrm{O'R}=V_2=\left(\dfrac{\partial V}{\partial N_2}\right)_{T,P,N_1}$　//　Q.E.D.

別解



ΔARQ と ΔBRP の相似より，

$$1:\frac{N_1}{N_1+N_2}=(V_2-V_1):(V_2-y_P)$$

$$\therefore\quad (V_2-y_P)=\frac{N_1}{N_1+N_2}(V_2-V_1)$$

整理して，

$$\begin{aligned} y_P &= V_2-\frac{N_1}{N_1+N_2}(V_2-V_1) \\ &= V_2\left(1-\frac{N_1}{N_1+N_2}\right)+V_1\frac{N_1}{N_1+N_2} \\ &= V_2\frac{N_2}{N_1+N_2}+V_1\frac{N_1}{N_1+N_2} \end{aligned}$$

$$\therefore\quad \boxed{y_P=(1-x_{2P})V_1+x_{2P}V_2}$$ Q.E.D.

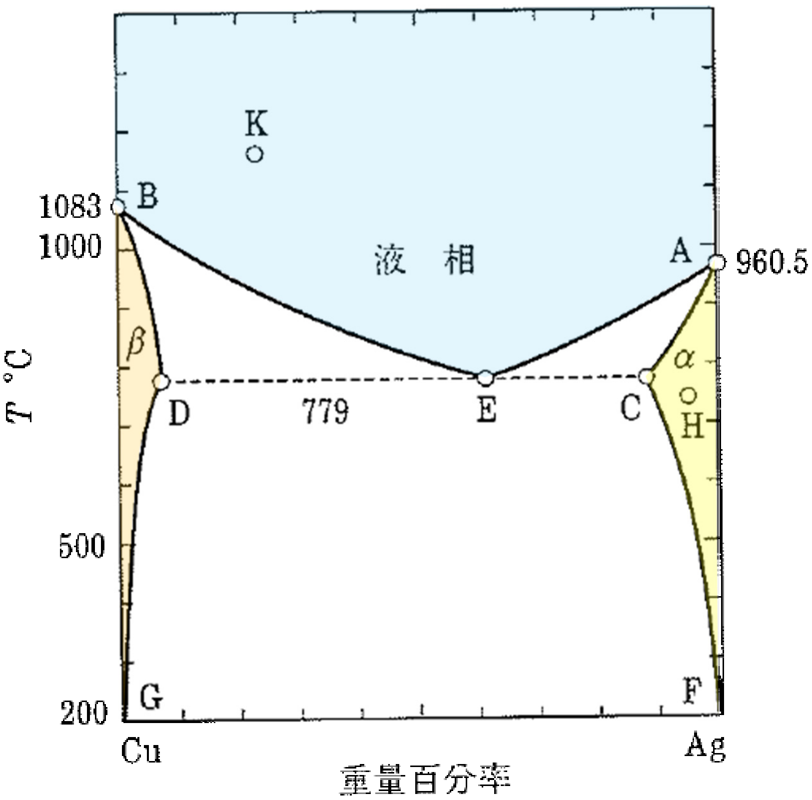

K
1083
B
1000
液　相
A
960.5
β
α
T °C
D
779
E
C
H
500
200
G
F
Cu
Ag
重量百分率

図　1

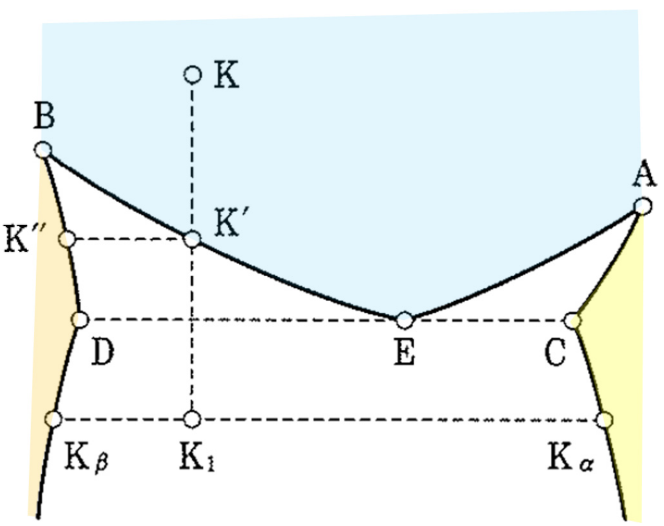

K
B
A
K″
K′
D
E
C
Kβ
K₁
Kα

図　2

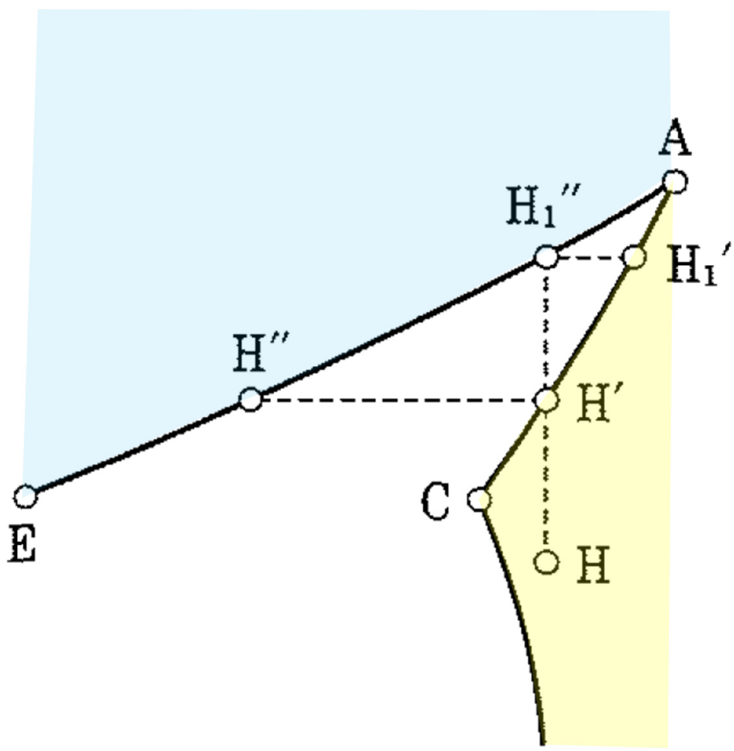

A
H₁″
H₁′
H″
H′
C
E
H

図　3