

第 1 回

Q1

参考書を教えてください。

A1

物性化学の担当教員の多くが、小川桂一郎先生小島憲道先生が著した「現代物性化学の基礎 第 3 版」(講談社)を参考書に挙げており、私もよく引用しているので、本書籍をおすすめします。

Q2

式(1.20)での μ_i° は、標準状態の圧力ではなく、混合状態の全圧に対する成分 i の化学ポテンシャルでないと思いませんでした。もしくは、式(1.20)は標準状態を 1 気圧にとっているならば

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(p_i/1) \quad (1.20)$$

となるのではないのでしょうか。

A2

とてもよい指摘をありがとうございました、熱力学をよく学んでいて、的を射た考察から導かれた指摘だと思いました。これは私のミスなので、正誤表に反映しておきました。理想気体の混合物の化学ポテンシャルは以下のように求められます。

気体 1 が n_1 モル、気体 2 が n_2 モルあるとして、圧力 P 温度 T の下で、これらを混合したとする。等温過程で二つの気体は混合すること、ならびに、体積は変化させずに 2 つの気体の容器の間の仕切りをはずして混合する自発過程を仮定すると、混合のためのギブス自由エネルギー変化量 ΔG_{mix} は、

$$\Delta G_{mix} = \Delta U_{mix} - T \Delta S_{mix} + P \Delta V_{mix} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

となる ($\Delta U_{mix} = 0, \Delta V_{mix} = 0, \Delta S_{mix}$ (混合のエントロピー変化量) $= -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$)。ただし、 x_1, x_2 はそれぞれ気体 1, 2 のモル分率である。よって、混合後の全体のギブス自由エネルギー G はそれぞれの気体のギブス自由エネルギー G_1, G_2 の和なので、標準状態を 1 気圧にとる場合、式(1.19)より

$$G = G_1 + G_2 + \Delta G_{mix} = n_1 \{ \mu_1^\circ + RT \ln(P/1) \} + n_2 \{ \mu_2^\circ + RT \ln(P/1) \} + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

いま、混合気体中の気体 1 の化学ポテンシャルを求めると、

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} = \mu_1^\circ + RT \ln(P/1) + RT \ln x_1 + RT \left\{ n_1 \left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial n_1} \right)_{n_2} + n_2 \left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial n_1} \right)_{n_2} \right\} = \mu_1^\circ + RT \ln(x_1 P/1)$$

気体 1 の分圧は $p_1 = x_1 P$ であるので、

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln(p_1/1)$$