

8.3 希薄溶液の自由エネルギー

熱学・統計力学要論 (2016)

田中担当クラス (教科書: 佐々真一「熱力学入門」, 共立出版)

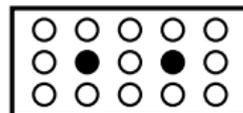
<http://www-het.phys.sci.osaka-u.ac.jp/~tanaka/teaching.html>

第 8 章 多成分流体の熱力学

希薄溶液

2 成分流体で

$$\varepsilon \equiv \frac{M}{N} \ll 1. \quad (1)$$



N : 溶媒 (solvent), M : 溶質 (solute). $\varepsilon = 0$: 純粋溶媒.

ε で展開できる量はなにか?

前提 8.2 仕事の解析性

(N, M) を固定. 等温準静的仕事, 断熱仕事は ε でべき展開できる.

(熱力学関数はべき展開できるとは限らない.)

エントロピー

示量性より,

$$S(T, V, N, M) = Ns(T, v, 1, \varepsilon), \quad (2)$$

$$v = \frac{V}{N} \text{ (比体積)}, \quad s = \frac{S}{N} \text{ (単位量あたりのエントロピー)}. \quad (3)$$

次の過程を考える:

$$(T', V', N, M) \xrightarrow{\text{aqs}} (T, V'', N, M) \xrightarrow{\text{iqs}} (T, V, N, M). \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= S(T, V, N, M) - S(T', V', N, M) \\ &= S(T, V, N, M) - S(T, V'', N, M) \\ &= \frac{1}{T} Q[T, V'' \xrightarrow{\text{iqs}} V, N, M]. \end{aligned} \quad (5)$$

$\Delta S \geq 0$ のとき, $(T', V', N, M) \xrightarrow{\text{a}} (T, V, N, M)$ が可能.

$$\begin{aligned}
& U(T, V, N, M) - U(T', V', N, M) && (6) \\
& = W[(T', V', N, M) \xrightarrow{a} (T, V, N, M)] \\
& = W[(T', V', N, M) \xrightarrow{\text{aqs}} (T, V'', N, M)] \\
& \quad + W[(T, V'', N, M) \xrightarrow{\text{iqs}} (T, V, N, M)] \\
& \quad + Q[(T, V'', N, M) \xrightarrow{\text{iqs}} (T, V, N, M)].
\end{aligned}$$

式 (6) に現われる W はすべて ε で展開可 .

よって , $Q[(T, V'', N, M) \xrightarrow{\text{iqs}} (T, V, N, M)]$ も展開可 .

つまり , 式 (5) は ε で展開可 .

$$\begin{aligned}
S(T, V, N, M) - S(T', V', N, M) &= N\{s(T, v, 1, \varepsilon) - s(T', v', 1, \varepsilon)\} \\
&= N\{s(T, v, 1, 0) - s(T', v', 1, 0)\} + N\varepsilon\Sigma(T, v; T', v') && (7)
\end{aligned}$$

($\Delta S \leq 0$ のときは , $(T, V, N, M) \xrightarrow{a} (T', V', N, M)$ が可能で , 同様に議論できる .)

基準点 (T_*, v_*) を選び ,

$$s_1(T, v) \equiv \Sigma(T, v; T_*, v_*) + s_{1*}, \quad \text{示強変数} \quad (8)$$

と定義する . (s_{1*} は定数 .) $O(\varepsilon)$ までで ,

$$\begin{aligned} S(T, V, N, M) - S(T_*, v_* N, N, M) \\ = N\{s(T, v, 1, 0) - s(T_*, v_*, 1, 0)\} + N\varepsilon\{s_1(T, v) - s_{1*}\}. \end{aligned} \quad (9)$$

よって ,

$$S(T, V, N, M) = S_0(T, V, N) + Ms_1(T, V/N) + S_{\text{mix}}(N, M). \quad (10)$$

ただし , $S_0(T, V, N) \equiv S(T, V, N, 0)$ は純粋溶媒のエントロピー ,
 $Ms_1(T, V/N)$ は (その示量性より) 溶質のエントロピー ,
 $S_{\text{mix}}(N, M) \equiv S(T_*, v_* N, N, M) - Ns(T_*, v_*, 1, 0) - Ms_{1*}$
(T, V によらない) は 混合のエントロピー を表す .

内部エネルギー

エントロピーと同様にできる .

$$U(T, V, N, M) = Nu(T, v, 1, \varepsilon), \quad (11)$$

として , (式 (6) より展開可能だから ,)

$$\begin{aligned} U(T, V, N, M) - U(T', V', N, M) &= N\{u(T, v, 1, \varepsilon) - u(T', v', 1, \varepsilon)\} \\ &= N\{u(T, v, 1, 0) - u(T', v', 1, 0)\} + N\varepsilon\Upsilon(T, v; T', v'). \end{aligned} \quad (12)$$

$$u_1(T, v) \equiv \Upsilon(T, v; T_*, v_*) + u_{1*}, \quad (13)$$

と定義.

$$\begin{aligned} U(T, V, N, M) - U(T_*, v_* N, N, M) \\ = N\{u(T, v, 1, 0) - u(T_*, v_*, 1, 0)\} + N\varepsilon\{u_1(T, v) - u_{1*}\}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$U(T, V, N, M) = U_0(T, V, N) + Mu_1(T, V/N) + U_{\text{mix}}(N, M). \quad (15)$$

理想気体極限

$S_{\text{mix}}, U_{\text{mix}}$ は T, V に依らないから, (N, M) を固定し, V を大きくして, 評価してもよい. \Rightarrow 溶媒も溶質も理想気体で近似できる.
 $N/V, M/V \rightarrow 0$ で, 式 (8.2.2) より, 溶質の熱容量の係数を c として,

$$S(T, V, N, M) - S_0(T, V, N) \quad (16)$$

$$\rightarrow MR \log \frac{T^c V}{M} = MR \log \frac{T^c V}{N} + MR \log \frac{N}{M}.$$

式 (10) と比較して, (右辺第 1 項が $Ms_1(T, V/N)$ に対応し,)

$$S_{\text{mix}}(N, M) = -MR \log \frac{M}{N}. \quad (17)$$

(ε で展開できないことに注意.) 式 (8.2.1) より

$$U(T, V, N, M) - U_0(T, V, N) \rightarrow cMRT \quad (Mu_1(T, V/N) \text{ に対応}). \quad (18)$$

つまり,

$$U_{\text{mix}}(N, M) = 0. \quad (19)$$

自由エネルギー

$$\begin{aligned} F(T, V, N, M) &= U(T, V, N, M) - TS(T, V, N, M) & (20) \\ &= U_0(T, V, N) + Mu_1(T, V/N) \\ &\quad - T\{S_0(T, V, N) + Ms_1(T, V/N) + S_{\text{mix}}(N, M)\} \\ &= F_0(T, V, N) + Mf_1(T, V/N) + MRT \log \frac{M}{N} \end{aligned}$$

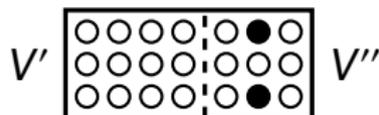
浸透圧 (Osmotic pressure)

純粋溶媒と希薄溶液を溶媒のみが透過できる半透膜で仕切る .

⇒ 希薄溶液の圧力の方が大きくなる . 圧力差=浸透圧 .

$V' + V'' = V$, $N' + N'' = N$ として , 状態は ,

$$\{(T, V', N', 0), (T, V'', N'', M)\} . \quad (21)$$



(以下 , T は略 .) $M = 0$ のとき , 純粋溶媒 (左) に N'_0 , 希薄溶液 (右) に N''_0 とすると ,

$$\frac{V'}{N'_0} = \frac{V''}{N''_0} = \frac{V}{N} \equiv v_* . \quad (22)$$

$\varepsilon = M/N''_0 \neq 0$ では , ε の 2 次以上を無視して ,

$$N' = N'_0 + \varepsilon N'_1 , \quad N'' = N''_0 + \varepsilon N''_1 , \quad N'_1 + N''_1 = 0 . \quad (23)$$

浸透圧 \tilde{P} は ,

$$\tilde{P} = P(V'', N'', M) - P(V', N', 0). \quad (24)$$

式 (20) より ,

$$P(V'', N'', M) = - \left(\frac{\partial F_0}{\partial V} \right)_{N''} \Big|_{V=V''} - M \frac{\partial f_1}{\partial V} \Big|_{V=V'', N=N''}, \quad (25)$$

$$P(V', N', 0) = - \left(\frac{\partial F_0}{\partial V} \right)_{N'} \Big|_{V=V'}. \quad (26)$$

純粋溶媒の圧力

$$P_0(v) \equiv - \left(\frac{\partial F_0}{\partial V} \right)_N, \quad v = \frac{V}{N},$$

は , 示強性から v の関数 . $f'_1(v) = -\partial f_1 / \partial v$ と書くと ,

$$\tilde{P} = P_0(v'') - \frac{M}{N''} f'_1(v'') - P_0(v'). \quad (27)$$

式 (23) , および

$$v' = \frac{V'}{N'} = \frac{V'}{N'_0 + \varepsilon N'_1} = \frac{V'}{N'_0} \frac{1}{1 + \varepsilon N'_1/N'_0} = v_* \left(1 - \varepsilon \frac{N'_1}{N'_0} \right), \quad (28)$$

(v'' も同様) を用いて , ($P'_0 = \partial P_0 / \partial v|_{v=v_*}$, $f'_1 = f'_1(v_*)$ と書いて ,)

$$\tilde{P} = -v_* \varepsilon \frac{N''_1}{N''_0} P'_0 + v_* \varepsilon \frac{N'_1}{N'_0} P'_0 - \varepsilon f'_1 = \varepsilon \left[P'_0 v_* \left(\frac{N'_1}{N'_0} - \frac{N''_1}{N''_0} \right) - f'_1 \right]. \quad (29)$$

溶媒の分配 N'_1 (と N''_1) は , 溶媒の化学ポテンシャル (のつりあい) によって決まる .

$$\mu(V', N', 0) = \mu(V'', N'', M). \quad (30)$$

式 (20) と (8.1.6) より ,

$$\mu(V', N', 0) = \left(\frac{\partial F_0}{\partial N'} \right)_{V'} , \quad (31)$$

$$\mu(V'', N'', M) = \left(\frac{\partial F_0}{\partial N''} \right)_{V''} - \frac{M}{N''} v'' f'_1(v'') - RT \frac{M}{N''} . \quad (32)$$

μ の示強性より ,

$$\mu_0(v) = \mu(V, N, 0) = \left(\frac{\partial F_0}{\partial N} \right)_V . \quad (33)$$

$\mu'_0 = \partial\mu_0/\partial v$ と書いて ,

$$\mu(V'', N'', M) = \mu_0(v'') - \varepsilon\{v'' f'_1(v'') + RT\} \quad (34)$$

$$= \mu_0(v_*) - v_* \varepsilon \frac{N''_1}{N''_0} \mu'_0(v_*) - \varepsilon\{v_* f'_1(v_*) + RT\}$$

$$= \mu_0(v_*) - \varepsilon \left[v_* \mu'_0(v_*) \frac{N''_1}{N''_0} + v_* f'_1(v_*) + RT \right] ,$$

$$\mu(V', N', 0) = \mu_0(v') = \mu_0(v_*) - \varepsilon v_* \mu'_0(v_*) \frac{N'_1}{N'_0} . \quad (35)$$

式 (30) に式 (34) , (35) を代入して , ($\mu'_0 = \mu'_0(v_*)$, $f'_1 = f'_1(v_*)$)

$$\mu'_0 \left(\frac{N'_1}{N'_0} - \frac{N''_1}{N''_0} \right) = f'_1 + \frac{RT}{v_*} . \quad (36)$$

($N_1' + N_1'' = 0$ と合わせて, N_1' が決まった.) これと式 (29) より,

$$\tilde{P} = \varepsilon \left[\frac{P_0' v_*}{\mu_0'} \left(f_1' + \frac{RT}{v_*} \right) - f_1' \right]. \quad (37)$$

(8.1.12) より,

$$P_0'(v) = \frac{1}{v} \mu_0'(v). \quad (38)$$

よって,

$$\tilde{P} = \varepsilon \frac{RT}{v_*} = \frac{M}{N_0''} \frac{N_0''}{V''} RT = \frac{MRT}{V''}. \quad (39)$$

cf. 理想気体の状態方程式. (f_1 は消える.)