8.3 希薄溶液の自由エネルギー

熱学・統計力学要論 (2017)

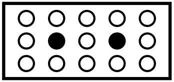
田中担当クラス (教科書: 佐々真一「熱力学入門」，共立出版)
http://www-het.phys.sci.osaka-u.ac.jp/~tanaka/teaching.html

第 8 章 多成分流体の熱力学

希薄溶液

2 成分流体で

$$\varepsilon \equiv \frac{M}{N} \ll 1\,. \tag{1}$$



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，

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

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

次の過程を考える:

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

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

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

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

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．**

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

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

基準点 (T_*, v_*) **を選び，**

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

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

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

よって，

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

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，**
$S_{\mathrm{mix}}(N, M) \equiv S(T_*, v_*N, N, M) - Ns(T_*, v_*, 1, 0) - Ms_{1*}$
$(T, V$ **によらない) は** <u>**混合のエントロピー**</u> **を表す．**

内部エネルギー

エントロピーと同様にできる．

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

として，(式 (6) より展開可能だから，)

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

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

と定義.

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

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

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．⇒ 溶媒も溶質も理想気体で近似できる．
$N/V, M/V \to 0$ で，式 (8.2.2) より，溶質の熱容量の係数を c として，

$$
\begin{aligned}
& S(T, V, N, M) - S_0(T, V, N) \\
& \to MR \log \frac{T^c V}{M} = MR \log \frac{T^c V}{N} + MR \log \frac{N}{M}\,.
\end{aligned}
\tag{16}
$$

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

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

(ε で展開できないことに注意．) 式 (8.2.1) より

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

つまり，

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

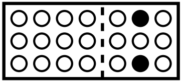
自由エネルギー

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

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．
$\Rightarrow$ 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，**

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

V'  V''

(**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，**

$$\frac{V'}{N_0'} = \frac{V''}{N_0''} = \frac{V}{N} \equiv v_* . \tag{22}$$

$\varepsilon = M/N_0'' \neq 0$ **では，**ε **の** 2 **次以上を無視して，**

$$N' = N_0' + \varepsilon N_1' , \quad N'' = N_0'' + \varepsilon N_1'' , \quad N_1' + N_1'' = 0 . \tag{23}$$

浸透圧 $\tilde{P}$ は，

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

式 (20) **より，**

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

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

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，

$$\tilde{P} = P_0(v'') - \frac{M}{N''}f_1'(v'') - P_0(v')\,. \tag{27}$$

式 (23)**，および**

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

(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，**)

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

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．**

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

式 (20) **と** (8.1.6) **より，**

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

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

μ の示強性より，

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

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

$$\begin{aligned}\mu(V'', N'', M) &= \mu_0(v'') - \varepsilon\{v'' f_1'(v'') + RT\} \\ &= \mu_0(v_*) - v_*\varepsilon\frac{N_1''}{N_0''}\mu_0'(v_*) - \varepsilon\{v_* f_1'(v_*) + RT\} \\ &= \mu_0(v_*) - \varepsilon\left[v_*\mu_0'(v_*)\frac{N_1''}{N_0''} + v_* f_1'(v_*) + RT\right],\end{aligned} \tag{34}$$

$$\mu(V', N', 0) = \mu_0(v') = \mu_0(v_*) - \varepsilon v_*\mu_0'(v_*)\frac{N_1'}{N_0'} . \tag{35}$$

式 (30) に式 (34)，(35) を代入して，($\mu_0' = \mu_0'(v_*)$，$f_1' = f_1'(v_*)$)

$$\mu_0'\left(\frac{N_1'}{N_0'} - \frac{N_1''}{N_0''}\right) = f_1' + \frac{RT}{v_*} . \tag{36}$$

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

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

(8.1.12) より，

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

よって，

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

cf. 理想気体の状態方程式．(f_1 は消える．)