

## 第9章 部分モル量と化学ポテンシャル

### § 1. 部分モル量

$$\bar{X}_i \equiv \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j(\neq i)}} \quad (X: \text{示容性の熱力学量}, i \text{は成分を表す}) \quad (1)$$

[問1] 部分モル量とは、あるものの価値が、状況によってどのように変わってしまうかを表す物理量である。そこで、身近なもの(例：1個のクッキー)を使って、価値の変化を説明してみなさい。

[問2] (a) A成分  $n_A$  mol と B成分  $n_B$  mol からできている混合物がある。その混合物全体の熱力学量を  $X$  で表す。熱力学量  $X$  は、示容性(示量性ともいう)のもので、たとえば、体積、エンタルピー、エントロピー、自由エネルギーなどである。その混合物1 mol 当りの熱力学量を  $X^m$  とする。 $X^m$  は1 mol 当りの熱力学量であるので、混合物全体の熱力学量  $X$  を、その混合物中にある物質の総量で割ればよいから、

$$X^m = \frac{X}{n_A + n_B}$$

として表わされる。

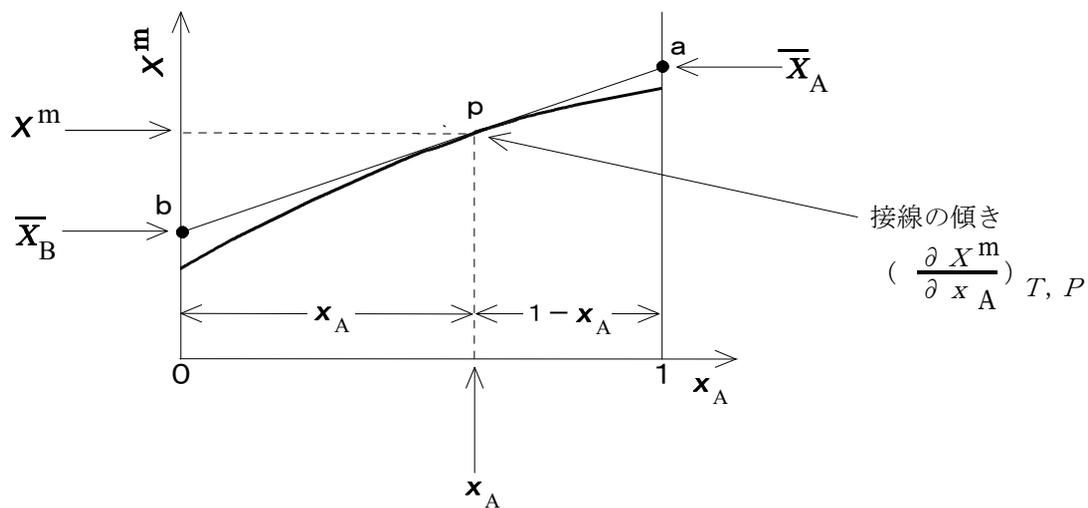
このとき、次式が成立することを示せ。

$$\bar{X}_A = X^m + (1 - x_A) \left( \frac{\partial X^m}{\partial x_A} \right)_{T, P} \quad (A)$$

$$\bar{X}_B = X^m - x_A \left( \frac{\partial X^m}{\partial x_A} \right)_{T, P} \quad (B)$$

[ヒント：  $X^m = \frac{X}{n_A + n_B}$  を、 $x_A$  および  $x_B$  で偏微分する。]

(b) 下図は、A、B両成分からなる混合物1 mol 当りの熱力学量  $X^m$  を、A成分のモル分率  $x_A$  に対してプロットしたものである。式(A)から、 $\bar{X}_A$  は下図の「点p」での接線が  $x_A = 1$  と交差した「点a」であり、式(B)から、 $\bar{X}_B$  は  $x_A = 0$  と交差した「点b」であることを確かめよ。



[問3] 下表に、水(溶媒, 18.015)とショ糖(溶質, 342.30)の0℃での溶液の濃度と密度を示す。このデータから、それぞれの濃度でのショ糖の部分モル体積を求める方法を記述せよ。

ショ糖水溶液		
溶質の濃度 重量%	溶質の濃度 g / cm <sup>-3</sup>	溶液の密度 g / cm <sup>-3</sup>
0	0	0.99987
10	0.104135	1.04135
20	0.217092	1.08546
30	0.339822	1.13274
40	0.473396	1.18349
50	0.618875	1.23775
60	0.777360	1.29560
70	0.950033	1.35719

## § 2. 化学ポテンシャル

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j (j \neq i)} \quad (G: \text{系の自由エネルギー}, i \text{ は成分を表す}) \quad (2)$$

または

$$\mu_i \equiv \Delta \bar{G}_i \quad (i \text{ は成分を表す}) \quad (3)$$

[理想混合物]

$$\mu_i = \Delta G_{f, T}^*(i) + RT \ln x_i \quad (i \text{ は成分を表す}) \quad (4)$$

( $\Delta G_{f, T}^*(i)$ : 温度  $T$ , 圧力  $P$  での  $i$  成分(純粋な物質)の生成自由エネルギー)

[問4] 化学ポテンシャルは、混合物の自由エネルギー  $\Delta G_{\text{mixture}}$  を、それぞれの成分について物質の量で偏微分することによって得られる。理想混合物についての自由エネルギーの式、

$$\Delta G_{\text{mixture}} = n_A \Delta G_{f, T}^*(A) + n_B \Delta G_{f, T}^*(B) + RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (A)$$

について、

$$\mu_A = \left( \frac{\partial \Delta G_{\text{mixture}}}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_B} \quad (B)$$

を ( $\Delta G_{\text{mixture}}$  を成分 A の量  $n_A$  で偏微分することで) 求めると、

$$\mu_A = \Delta G_{f, T}^*(A) + RT \ln x_A \quad (C)$$

になることを示せ。

[理想気体の混合物]

$$\mu_i = \Delta G_{f, T}^0(i) + RT \ln p_i \quad (i \text{ は成分}, p_i \text{ は気体の分圧}) \quad (5)$$

( $\Delta G_{f, T}^0(i)$ : 温度  $T$  での気体 " $i$ " の標準(1 atm での)生成自由エネルギー)

[問5] 理想気体である成分 A の化学ポテンシャルが、

$$\mu_A = \Delta G_{f, T}^0(A) + RT \ln p_A$$

となることを示せ。

[問6] メタン(理想気体)とエタン(理想気体)の理想気体混合物がある。つぎの状態でのメタンの化学ポテンシャルを求めよ。

(a) 25°C, 1 atm のメタン 2 mol とエタン 3 mol の混合物

(b) 25°C, 1 atm のメタン 2 mol とエタン 8 mol の混合物

(c) 25°C, 1.0 atm のメタン 2 mol とエタン 3 mol の混合物

$$\Delta G_{f, 298}^0(\text{メタン, g}) = -50.794 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\langle -53.07 \text{ kJ mol}^{-1}, -54.78 \text{ kJ mol}^{-1}, -47.36 \text{ kJ mol}^{-1} \rangle$$

表1. 化学ポテンシャル  $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i$  ( $i$  は成分を表す)

相	$\mu_i^*$	$a_i$		
		理想状態	非理想状態	単位
気体	$\Delta G_{f,T}^0$	$p_i$ (分圧)	$f_i$ (フガシテイ)	[atm]
液体 (非電解質)	$\Delta G_{f,T}^*$	$x_i$ (モル分率)	$a_i$ (アクティビテイ)	[-]
液体 (水溶液)		$m_i$ (重量モル濃度)	$a_i$ (アクティビテイ)	[mol / k g]
固体 (共晶)		1	1	[-]
固体 (固溶体)		$x_i$ (モル分率)	$a_i$ (アクティビテイ)	[-]

[問7] トルエン(液体) 1 mol とエチルベンゼン(液体) 3 mol の混合物は、理想液体混合物である。この混合物中のトルエンの化学ポテンシャルを求めよ。

- (a) 25°Cでの混合物
- (b) 80°Cでの混合物

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{トルエン, 液体}) = 12.00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{トルエン, 液体}) = 114.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$c_p(\text{トルエン, 液体}) = 166.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

《110.66 kJ mol<sup>-1</sup>, 128.75 kJ mol<sup>-1</sup>》

[問8] 100 atm での金(原子量: 196.97) 6.0 g と白金(原子量: 195.08) 2.0 g の均一な固体混合物(理想混合物)がある。この混合物中の金の化学ポテンシャルを求めよ。

ただし、金の定圧比熱容量は 0.127 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>、密度は 19.3 g cm<sup>-3</sup>である。

- (a) 25°Cでの固体混合物
- (b) 300°Cでの固体混合物

《-0.62 kJ mol<sup>-1</sup>, -3.77 kJ mol<sup>-1</sup>》

[問9] 3000 atm で、ダイヤモンド(D)と黒鉛(G)とが、それぞれが、微細な結晶として混在している。この状態でのダイヤモンドの化学ポテンシャルを求めよ。(原子量 炭素: 12.01)

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{ダイヤモンド}) = 1.896 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{ダイヤモンド}) = 2.866 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$c_p(\text{ダイヤモンド}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 9.046 + 12.80 \times 10^{-3} T - 545.2 \times 10^{-3} / T^2$$

$$\rho(\text{ダイヤモンド}) = 3.513 \text{ g cm}^{-3}$$

- (a) 25°Cの状態
- (b) 1000 Kの状態

《1.04 kJ mol<sup>-1</sup>, 0.03 kJ mol<sup>-1</sup>》

