

X 部分モル量と化学ポテンシャル

【部分モル量】

$$\bar{X}_i \equiv \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j(\neq i)}} \quad (i, j \text{ は成分を表す}) \quad (10 \cdot 1)$$

(X : 示容性の熱力学量)

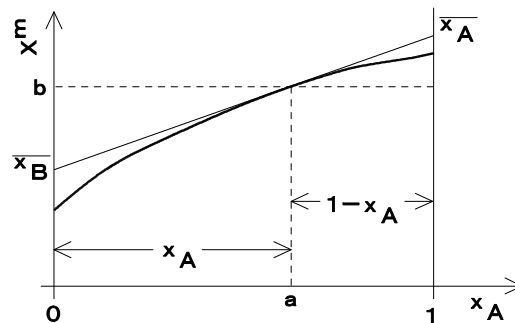
[問 10・1] 部分モル量とは、あるものの価値が状況によってどのように変わってしまうかを表す物理量である。そこで、身近なもの（例：1個のクッキー）を使って、価値の変化を説明してみなさい。

[問 10・2] A成分 n_A mol と B成分 n_B mol からできている混合物（その熱力学量を X で表す。熱力学量 X は、**示量性**のもので、たとえば、自由エネルギー）があるとき、その混合物 1 mol 当りの熱力学量を X^m とする。このとき、次式が成立することを示せ。

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

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

[ヒント： $X^m = \frac{X}{n_A + n_B}$ を x_A 及び x_B でそれぞれに偏微分する。]



【化学ポテンシャル】

$$\mu_i \equiv \Delta \bar{G}_i \quad (i \text{ は成分を表す}) \quad (10 \cdot 2)$$

[理想混合物]

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (i \text{ は成分を表す}) \quad (10 \cdot 3)$$

$$\text{ただし} \quad \mu_i^* \equiv \Delta G_{f, T}^*(i) \quad (10 \cdot 4)$$

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

[問 10・3] 化学ポテンシャルは、混合物の自由エネルギー $\Delta G_{\text{mixture}}$ を与える式 (9・8) 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を偏微分することによって、化学ポテンシャルの式 (10・3) を導け。

[理想気体の混合物]

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln p_i \quad (i \text{ は成分, } p_i \text{ は気体の分圧}) \quad (10 \cdot 5)$$

ただし $\mu_i^* = \Delta G_{f,T}^{\circ}(i)$ (10・6)

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

[問 10・4] メタン (理想気体とする) とエタン (理想気体とする) の理想的な気体混合物がある。

つぎの状態でのメタンとエ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, 10 atm のメタン 2 mol とエタン 3 mol の混合物

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

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{エタン, g}) / \text{kJ mol}^{-1} = -32.89$$

$$\langle -53.07 \text{ kJ mol}^{-1} \quad -34.16 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad -54.78 \text{ kJ mol}^{-1} \\ -33.44 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad -47.36 \text{ kJ mol}^{-1} \quad -28.45 \text{ kJ mol}^{-1} \rangle$$

表 10・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	μ_i^*	a_i		
		理想状態	非理想状態	単位
気体	$\Delta G_{f,T}^{\circ}$	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 (アクティビティ)	[-]
液体 (水溶液)		m_i (重量モル濃度)	a_i (アクティビティ)	[mol / kg]
固体 (共晶)		1	1	[-]
固体 (固溶体)		x_i (モル分率)	a_i (アクティビティ)	[-]

[問 10・5] 1000 K, 3000 atm で, ダイヤモンド(D)と黒鉛(G)とが, それぞれは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。

$$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{D}) / \text{kJ mol}^{-1} = 1.896$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{D}) / \text{kJ mol}^{-1} = 2.866$$

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

$$\rho(\text{D}) / \text{g cm}^{-3} = 3.513$$

(原子量 炭素: 12.01) $\langle -0.052 \text{ kJ mol}^{-1} \rangle$