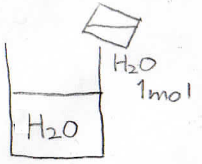
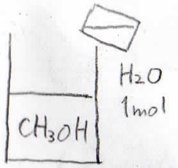
理想気体の混合ギブズエネルギー

☆ 部分モル量



$\Delta V = 18\ cm^3$



$\Delta V = 14cm^3$

水素結合構造の変化で、密になる

加えた水1molが全体に占める体積 V_A

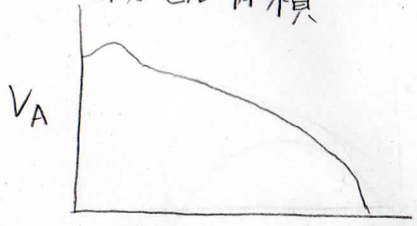
$$V_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B}$$

部分モル体積

n_A：加えた水の物質量

n_B：もともとあった溶媒の物質量

V：混合物全体の体積



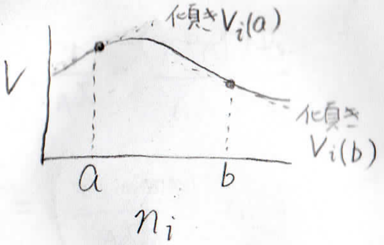
$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

V_Aは組成に依存

単成分系 $V_A = V_m$

より一般的な混合物系において、

$$V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j\ (i \neq j)}$$



負の値もとりうる

p, T 一定のとき、

$$dV = V_1 dn_1 + V_2 dn_2 + \cdots$$

$$V = V(0,0,\cdots) + \int_0^{n_1} V_1 dn_1 + \int_0^{n_2} V_2 dn_2 + \cdots$$

$$= V_1 n_1 + V_2 n_2 + \cdots$$

（組成に変化がないとき）

部分モルギブズエネルギー（化学ポテンシャル）μ_i

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j\ (i \neq j)}$$

単成分系 $G \propto n$

$$\mu = \left(\frac{\partial (nG_m)}{\partial n}\right)_{p,T} = G_m$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \cdots$$

p, T 一定のとき、非膨張の最大仕事 $dw_{add,max} = dG$

$$dw_{add,max} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \cdots$$

組成に変化がないものだとすると、p, T一定で、

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \cdots$$

$$dG = \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2 + \cdots$$

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$ ギブズ-デュエムの式

2成分（A, B）系では、

$$d\mu_A = -\frac{n_B}{n_A} d\mu_B$$

μ_Aが増大したとき、μ_Bは減少する。

（モル体積についても、ギブズ-デュエムの式は成立

$\sum_i n_i dV_i = 0$、2成分では $dV_A = -\frac{n_B}{n_A} dV_B$）

$G = U + pV - TS$ より $U = G - pV + TS$

$$dU = dG - pdV - Vdp + TdS + SdT$$

$$= TdS - pdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \cdots$$

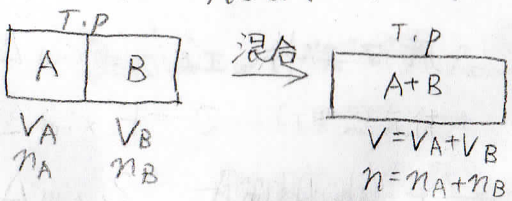
$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j\,(i\neq j)}$$

同様に、

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j\,(i\neq j)}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j\,(i\neq j)}$$

U, H, A, G すべての組成依存性は、化学ポテンシャルで記述できる

☆ 理想気体の混合ギブズエネルギー $\Delta_{mix}G$



$$\mu = G_m(p), \quad dG = -SdT + \frac{nRT}{p}dp$$

T一定のとき、$\mu = \mu^{\ominus} + RT\ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)$

$\mu^{\ominus}$：標準化学ポテンシャル

混合によって分圧は p から p_A, p_B へと小さくなる

$$\Delta_{mix}G = n_A\left[RT\ln\left(\frac{p_A}{p^{\ominus}}\right) - RT\ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)\right] + n_B\left[RT\ln\left(\frac{p_B}{p^{\ominus}}\right) - RT\ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)\right]$$

$$= n_A RT\ln\left(\frac{p_A}{p}\right) + n_B RT\ln\left(\frac{p_B}{p}\right)$$

$\frac{p_A}{p} = x_A, \ \frac{p_B}{p} = x_B$ より

$$\Delta_{mix}G = nRT(x_A\ln x_A + x_B\ln x_B) < 0$$

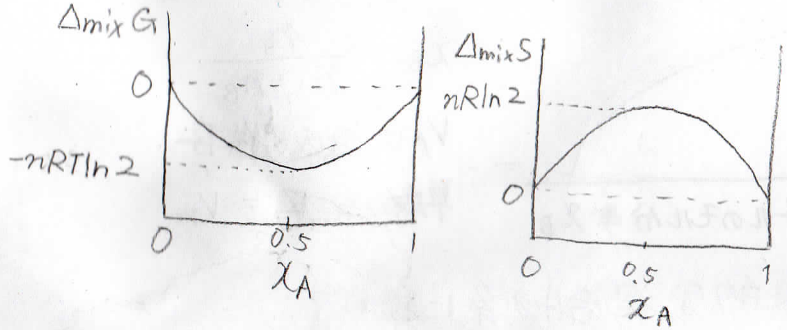
$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_A,n_B} = -S$ より

$$\Delta_{mix}S = -\left(\frac{\partial \Delta_{mix}G}{\partial T}\right)_{p,n_A,n_B}$$

$$= -nR(x_A\ln x_A + x_B\ln x_B)$$

$$> 0$$

$$\Delta_{mix}H = \Delta_{mix}G + T\Delta_{mix}S = 0$$



$$\frac{d(\ln x_A)}{dx_A} = \frac{1}{x_A}, \quad x_B = 1 - x_A$$

$$\lim_{x_A\to 0,1}\left(\frac{d\Delta_{mix}G}{dx_A}\right) = -\infty, \quad \lim_{x_A\to 0,1}\left(\frac{d\Delta_{mix}S}{dx_A}\right) = \infty$$