正則溶液と相分離の原理

☆過剰熱力学量

実在溶液について、ある熱力学量Xを考える

$$\Delta_{mix}X = \underbrace{\Delta_{mix}X^{ideal}}_{\text{理想溶液の}\Delta_{mix}X} + \underbrace{X^{E}}_{\text{過剰量}}$$

$$S^E = \Delta_{mix}S + nR\sum_i x_i \ln x_i$$

$$H^E = \Delta_{mix}H - 0$$

$$V^E = \Delta_{mix}V - 0$$

☆正則溶液

$S^E=0$ → 会合体、ネットワーク等の形成なし

$H^E \neq 0$ → 混合により分子間相互作用に変化が生じる

正則溶液

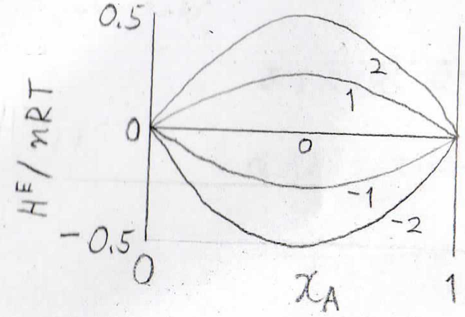
$S^E=0$, $H^E \neq 0$ の液体

分子間引力相互作用がロンドン分散力のみ

H^Eは示量性、組成にも依存。2成分系については、

$$H^E = nCx_Ax_B \qquad n=\sum_i n_i$$

$$= n\xi RTx_Ax_B$$



$\xi>0$ 吸熱、斥力優勢

$\xi=0$ 理想溶液

$\xi<0$ 発熱、引力優勢

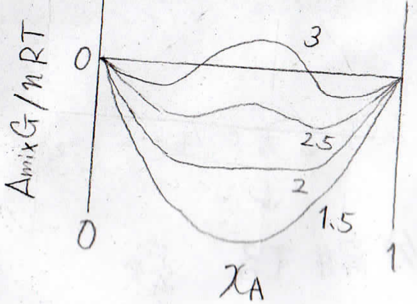
$$\Delta_{mix}G = nRT(\xi x_Ax_B + x_A\ln x_A + x_B\ln x_B)$$

$$\lim_{x_A\to 0,1}\frac{d\Delta_{mix}H}{dx_A} = n\xi RT \quad (\text{有限})$$

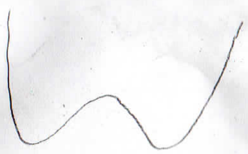
$$\lim_{x_A\to 0,1}\frac{d\Delta_{mix}S}{dx_A} = \infty \quad (\text{無限})$$

$x_A \ll 1$ のとき、$\Delta_{mix}G<0$ となる領域が必ず存在する

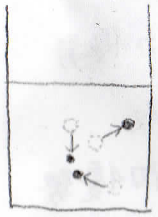
→ ほんの少しなら、どんな組み合わせでも混ざる



ξが大きいとき、$\Delta_{mix}G$は双極小型のグラフになる



☆相分離の原理

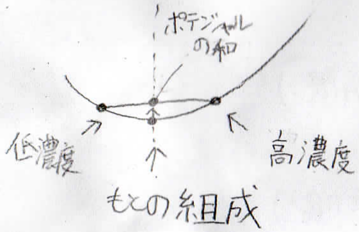


巨視的には均一な溶液でも

分子は絶えず熱運動をしているため、

微視的には不均一となる

・ポテンシャルカーブが下に凸のとき



濃度揺らぎにより、ポテンシャル増大

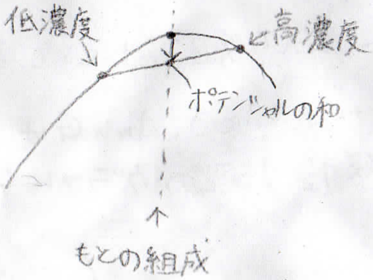
↓

元に戻ろうとする(復元力がはたらく)

↓

巨視的には均一なまま

・ポテンシャルカーブが上に凸のとき



濃度揺らぎにより、ポテンシャル減少

↓

更なる濃度差を生じさせる

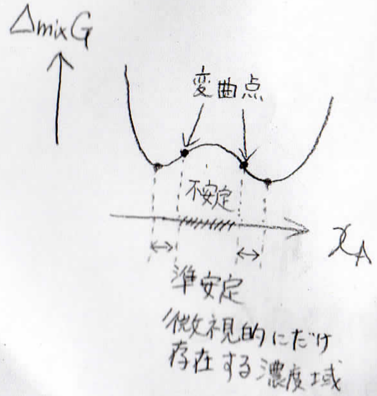
↓

相分離する

☆練習問題

正則溶液が相分離するとき、ξ のとりうる値の範囲は?

答え



相分離する

$\Leftrightarrow$ $\Delta_{mix}G$ が双極小型になる

$\dfrac{d^2\Delta_{mix}G}{dx_A^2}=0$ について調べればよい

$$\frac{d\Delta_{mix}G}{dx_A}=nRT\left(\xi-2\xi x_A+\ln x_A+1-\frac{1}{1-x_A}-\ln(1-x_A)+\frac{x_A}{1-x_A}\right)$$

$$=nRT\left(\xi-2\xi x_A+\ln\frac{x_A}{1-x_A}\right)$$

$$\frac{d^2\Delta_{mix}G}{dx_A^2}=nRT\left(-2\xi+\frac{1}{x_A}+\frac{1}{1-x_A}\right)=0$$ が

$0<x_A<1$ の範囲に異なる2つの実数解をもつ

$\lim_{x_A\to 0,1}\dfrac{d^2\Delta_{mix}G}{dx_A^2}=\infty$、$\dfrac{d^2\Delta_{mix}G}{dx_A^2}$ は $x_A=0.5$ について線対称であるため

$\dfrac{d^2\Delta_{mix}G(0.5)}{dx_A^2}=nRT(-2\xi+2+2)<0$ となればよい、したがって $\xi>2$