まとめ　11. 希薄溶液，バネとゴム

希薄溶液における平衡条件，浸透圧のファント・ホッフの法則，沸点上昇，凝固点降下：

希薄溶液 (溶媒 N_0 モル, 溶質 N_1 モル ($N_1 \ll N_0$)) の U, V, S

$$\begin{aligned} U(T,p,N_0,N_1) &\simeq N_0 u_0(T,p) + N_1 u_1(T,p) \\ V(T,p,N_0,N_1) &\simeq N_0 v_0(T,p) + N_1 v_1(T,p) \\ \therefore \quad S(T,p,N_0,N_1) &\simeq N_0 s_0(T,p) + N_1 s_1(T,p) + C(N_0,N_1) \\ &\simeq N_0 s_0(T,p) + N_1\{s_1(T,p) + R\} - N_1 \ln(N_1/N_0) \end{aligned}$$

※ ここで $C(N_0,N_1) = N_0 R \ln\left(\frac{N_0+N_1}{N_0}\right) + N_1 R \ln\left(\frac{N_0+N_1}{N_1}\right)$ は混合エントロピー.

希薄溶液 (溶媒 N_0 モル, 溶質 N_1 モル ($N_1 \ll N_0$)) の G

$$G(T,p,N_0,N_1) \simeq N_0\mu_0(T,p) + N_1\mu_1(T,p) + N_1 RT \ln(N_1/N_0)$$

(a) 浸透膜を介した溶媒との平衡の条件

$$\mu_0(T,p) - (N_1/N_0)RT = \mu_0(T,p')$$

溶液と溶媒の圧力差 (浸透圧) を $\delta p = p - p'$ とすれば,

$$\therefore \quad \delta p = p - p' = \frac{(N_1/N_0)RT}{\left(\frac{\partial\mu_0}{\partial p}\right)_T} = \frac{N_1}{V_0}RT$$

(b) 溶媒蒸気との平衡の条件

$$\mu_0(T,p(T,v_{0,l})) - (N_1/N_{0,l})RT = \mu_0(T,p(T,v_{0,g}))$$

溶媒の蒸気圧の変化を $p = p(T) + \delta p(T)$ とすれば,

$$\therefore \quad \delta p(T) = -\frac{(N_1/N_{0,l})RT}{\left(\frac{\partial\mu_0}{\partial p}\right)_T\Big|_{p=p(T,v_g)} - \left(\frac{\partial\mu_0}{\partial p}\right)_T\Big|_{p=p(T,v_l)}} = -\frac{(N_1/N_{0,l})RT}{v_g - v_l}$$

溶媒の蒸気圧が p となるときの温度変化を $\delta T(p)$ とすれば,

$$\therefore \quad \delta T(p) = -\frac{(N_1/N_{0,l})RT}{\left(\frac{\partial\mu_0}{\partial T}\right)_p\Big|_{p=p(T,v_g)} - \left(\frac{\partial\mu_0}{\partial T}\right)_p\Big|_{p=p(T,v_l)}} = +\frac{(N_1/N_{0,l})RT}{s_g - s_l}$$

$$\therefore \quad \delta T_{\text{沸点}} = \frac{N_1}{N_{0,l}}\frac{RT^2}{h_{\text{蒸発}}} \quad (>0) \qquad (h_{\text{蒸発}} > 0)$$

$$\therefore \quad \delta T_{\text{凝固点}} = \frac{N_1}{N_{0,l}}\frac{RT^2}{h_{\text{凝縮}}} \quad (<0) \qquad (h_{\text{凝縮}} < 0)$$

バネとゴム：

長さ l, 張力 X, 仕事 $d'W$:

$$d'W = -X\,dl$$

実験結果：

$$\begin{aligned} X &= k(T)\,l \quad (\text{バネ}) \\ X &= a(l)\,T \quad (\text{ゴム}) \end{aligned}$$

バネの内部エネルギー，自由エネルギー： $(k(T) = k_0 + k_1 T)$

$$\begin{aligned} U &= c_l T + \frac{1}{2}k_0 l^2 + u_0 \\ F &= c_l(T - T\ln T) + \frac{1}{2}(k_0 + k_1 T)l^2 + f_0 \end{aligned}$$

※ 「力学」における “バネのポテンシャルエネルギー” は，自由エネルギーに対応!

ゴムの内部エネルギー，エントロピー，自由エネルギー：$(a(l) = a_0 + a_1 l)$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = -T\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_l + X = 0 \qquad (U\text{ は }l\text{ に依存しない！})$$

$$\begin{aligned} U &= c_l T + u_0 \\ S &= c_l \ln T - (a_0 l + a_1 l^2/2) + a \\ F &= c_l(T - T\ln T) + T(a_0 l + a_1 l^2/2) + f_0 \end{aligned}$$

※ ゴムの張力はエントロピーに起源がある!

$$X = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = 0 + (a_0 + a_1 l)T$$

※ 断熱的に引きのばすときの温度変化：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l} = \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_l}{(c_l/T)} = \frac{Ta(l)}{c_l} > 0$$

予習のために：

- (フェルミ) p.xx–xx
- (戸田) p.xx–xx
- (三宅) p.xx–xx

希薄溶液の熱力学ポテンシャル $G(T,p,N_0,N_1)$ の導出：

溶媒と溶質の混合系に対して $N_1 \ll N_0$ の条件を仮定することで，希薄溶液のギブス自由エネルギーを求める。

1. 希薄溶液の内部エネルギー，体積

等温・定圧の環境を想定して，状態変数を $\{T,p,N_0,N_1\}$ の組にとる。溶媒と溶質の混合系の内部エネルギー $U(T,p,N_0,N_1)$ は示量的であるから，次のように表すことができる[1]。

$$U(T,p,N_0,N_1) = N_0\, U\left(T,p,1,\frac{N_1}{N_0}\right) \tag{1}$$

右辺の U を，$N_1/N_0(\ll 1)$ についてテイラー展開すると，

$$\begin{aligned} U(T,p,N_0,N_1) \ &\simeq\ N_0\,\{U(T,p,1,0) + (N_1/N_0)\,U'(T,p,1,0) \\ &\qquad + (N_1/N_0) \text{ の 2 次以上の項}\,\} \end{aligned} \tag{2}$$

となる。ここで，$U(T,p,1,0)$ は，溶媒だけが 1 mol 存在するときの内部エネルギーである。$U'(T,p,N_0,N_1)$ は，$U(T,p,N_0,N_1)$ の変数 N_1 についての導関数を表す。$u_0(T,p) = U(T,p,1,0)$，$u_1(T,p) = U'(T,p,1,0)$ とおき，N_1/N_0 の 2 次以上の項を無視すると，内部エネルギー U は，近似的に，次のように表すことができる。

$$U(T,p,N_0,N_1) = N_0\,u_0(T,p) + N_1\,u_1(T,p) \qquad (N_1 \ll N_0) \tag{3}$$

右辺第 1 項は溶媒の寄与，第 2 項は溶質の寄与である。$N_0 \gg N_1$ より，溶質の寄与は溶媒に比べて小さく，溶質のモル数 N_1 に比例している。

溶媒と溶質の混合系の体積 $V(T,p,N_0,N_1)$ も，同様の議論によって，次のように表すことができる。

$$V(T,p,N_0,N_1) = N_0\,v_0(T,p) + N_1\,v_1(T,p) \qquad (N_1 \ll N_0) \tag{4}$$

ここで，$v_0(T,p) = V(T,p,1,0)$，$v_1(T,p) = V'(T,p,1,0)$ であり，$v_0(T,p)$ は溶媒だけが 1 mol 存在するときの体積である。

2. 希薄溶液のエントロピー，ギブスの自由エネルギー

ここで，N_0，N_1 を一定とする，無限小の準静的な過程を考えると，熱力学の基本方程式からエントロピーの全微分 dS は

$$dS = N_0\frac{du_0 + p\,dv_0}{T} + N_1\frac{du_1 + p\,dv_1}{T} \tag{5}$$

---

[1] λ を勝手な正の実数として，

$$U(T,p,\lambda N_0,\lambda N_1) = \lambda U(T,p,N_0,N_1)$$

がなりたつ。ここで，$\lambda = 1/N_0$ とおくと，

$$U\left(T,p,1,\frac{N_1}{N_0}\right) = \frac{1}{N_0}U\left(T,p,N_0,N_1\right)$$

と表すことができる。これより，式 (1) が得られる。

となる。これを，N_0，N_1 を一定とする準静的過程にそって，積分することにより，溶媒と溶質の混合系のエントロピー S は，次の形に得られることがわかる。

$$S(T,p,N_0,N_1) = N_0 s_0(T,p) + N_1 s_1(T,p) + C(N_0,N_1) \tag{6}$$

ここで，$C(N_0,N_1)$ は T, p に依存しない積分定数である。ただし，N_0, N_1 には依存してよい。

$C(N_0,N_1)$ の N_0, N_1 依存性を求めるためには，$C(N_0,N_1)$ が T, p に依存しないこと，および，式 (6) が任意の T, p で成り立つことに注意する。圧力 p が十分低く，温度 T が十分高ければ，溶液は，溶媒，溶質ともに気化する。このとき，系は混合理想気体として扱うことができると考えられる。そうすれば，式 (6) を，混合理想気体のエントロピー（問題 4-6) と比較することで，$C(N_0,N_1)$ をきめることができる。実際，混合理想気体のエントロピーは状態変数 $\{T,p,N_0,N_1\}$ の関数として，

$$\begin{aligned} S(T,p,N_0,N_1) &= N_0\{c_p^{(0)}\ln T - R\ln p + R\ln R + a_0^{(0)}\} - N_0 R\ln(N_0/N) \\ &+ N_1\{c_p^{(1)}\ln T - R\ln p + R\ln R + a_0^{(1)}\} - N_1 R\ln(N_1/N) \end{aligned} \tag{7}$$

とあたえられる。ここで，$c_p^{(0)} = c_V^{(0)} + R$，$c_p^{(1)} = c_V^{(1)} + R$ はそれぞれ理想気体状態の溶媒，溶質の定圧モル熱量量である。これより，

$$C(N_0,N_1) = -N_0 R\ln\left(\frac{N_0}{N_0+N_1}\right) - N_1 R\ln\left(\frac{N_1}{N_0+N_1}\right) \tag{8}$$

が得られる。ここで，右辺第１項では，

$$\ln\left(\frac{N_0}{N_0+N_1}\right) = -\ln\left(1+\frac{N_1}{N_0}\right) \simeq -\frac{N_1}{N_0} \tag{9}$$

と近似し，右辺第２項では，$N_1/(N_0+N_1) \simeq N_1/N_0$ とすれば，

$$C(N_0,N_1) \simeq N_1 R - N_1 R\ln\left(\frac{N_1}{N_0}\right) \tag{10}$$

となる。したがって，溶媒と溶質の混合系のエントロピー S は

$$S(T,p,N_0,N_1) = N_0 s_0(T,p) + N_1\{s_1(T,p)+R\} - N_1 R\ln\left(\frac{N_1}{N_0}\right) \tag{11}$$

と得られる。$C(N_0,N_1)$ の中で N_0 に依存しない項は，溶質のエントロピー $s_1(T,p)$ に繰り込んでおく。

式 (3), (4) , (11) より，直ちに，ギブスの自由エネルギー G が得られる。

$$\mu_0(T,p) = u_0(T,p) - Ts_0(T,p) + pv_0(T,p) \tag{12}$$

$$\mu_1(T,p) = u_1(T,p) - T\{s_1(T,p)+R\} + pv_1(T,p) \tag{13}$$

とおくと，G は次のように表すことができる。

$$G(T,p,N_0,N_1) = N_0\mu_0(T,p) + N_1\mu_1(T,p) + N_1 RT\ln\left(\frac{N_1}{N_0}\right) \tag{14}$$

純粋な溶媒の自由エネルギーは，$N_1 = 0$ とおいて，

$$G_0(T,p,N_0) = N_0\mu_0(T,p) \tag{15}$$