

第4章 相平衡および化学平衡

この章には原理的に新しいものはない。一つの物質の種々の相の平衡、二つ以上の成分をもつ系の異なる相のあいだの平衡、成分粒子の解離や結合などの一般の化学平衡の問題など、物理的、および物理化学的にもっとも重要な熱力学の応用を取扱う。基礎事項にはそれに必要な二、三の定理と、種々の系、特に溶液あるいは固体に関する若干の概念を説明する。

基 礎 事 項

§ 4.1 相

物質が物理的、化学的に一ようである場合、これは一つの相をなすという。物質が異なる集合状態——気体、液体、異なる結晶状態——にあるとき、それは異なる相にあるという。

§ 4.2 純粋物質の異なる相のあいだの平衡

相 1, 2 (ダッシュで区別する) が相接して平衡にある場合、境界面の性質によってその両側で圧力がひとしい場合とひとしくない場合がある。

1) 圧力を伝達する平面境界がある場合 (3.26 a-c) により

$$p' = p'' = p, \quad (4.1)$$

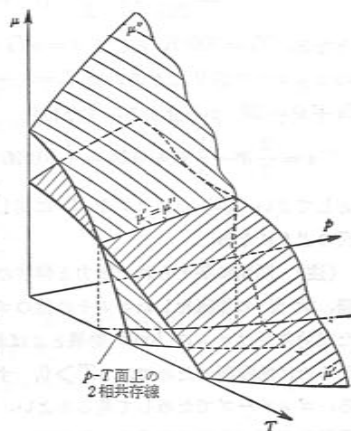
$$T' = T'' = T, \quad (4.2)$$

$$\mu'(p, T) = \mu''(p, T) \quad \text{あるいは} \quad \bar{G}' = \bar{G}''. \quad (4.3)$$

(4.3) が相平衡の条件である。\$p, T\$ に対して \$\mu', \mu''\$ の曲面を描けば、その交線が 2 相の共存線、この交線を越えれば相の転移が起る。つねに低い化学ポテンシャルの相が安定な相として実現される。\$\mu', \mu''\$ が 4-1 図のように交わるか、あるいは高次の接触をするかによって相転移の次数が区別される。

a) 1 次相転移: \$\Delta\mu \equiv \mu' - \mu'' = 0\$,

$$\partial\Delta\mu/\partial T \neq 0, \quad \partial\Delta\mu/\partial p \neq 0.$$



4-1 図

$$(4.3) \text{ から } \Delta \frac{\partial \bar{G}}{\partial p} \cdot dp + \Delta \frac{\partial \bar{G}}{\partial T} \cdot dT = 0,$$

$$\therefore \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}} = \frac{q}{T \Delta \bar{V}} \quad (\text{Clausius-Clapeyron の式}). \quad (4.4)$$

ただし \$q = T \Delta \bar{S} = T(\bar{S}' - \bar{S}'') = 1 \text{ mol}\$ あたりの転移潜熱、\$\Delta \bar{V} = \text{転移の際のモル体積の変化}\$。

b) 2 次相転移: \$\Delta\mu = 0, \partial\Delta\mu/\partial T = 0, \partial\Delta\mu/\partial p = 0\$, 2 次微係数が一般に 0 でない。したがって共存線にそって

$$\begin{cases} \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial p} \cdot dp + \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \cdot dT = 0, & (\partial \Delta \bar{G} / \partial p = 0) \\ \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \cdot dp - \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT = 0, & (\partial \Delta \bar{G} / \partial T = 0) \end{cases} \quad (4.5)$$

が成り立つ。これが有限な \$dp/dT\$ を与えるためには

$$\begin{vmatrix} \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial p} & \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \\ \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} & -\frac{\Delta C_p}{T} \end{vmatrix} = 0, \quad \text{すなわち} \quad \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial p} \cdot \Delta C_p + T \left(\Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)^2 = 0 \quad (4.6)$$

が必要である。

c) 高次相転移 \$\mu\$ の \$n-1\$ 次までの偏微係数が全部連続で、\$n\$ 次偏微係数にはじめて不連続が見られる場合、相 1, 2 の間の転移は \$n\$ 次であるという。

2) 境界が平面的でなく、表面張力の影響がある場合、または物質を透過する圧力を伝達しない壁で 2 相が境られている場合には

$$p' \neq p''.$$

しかし (4.2), (4.3) は成り立つ。すなわち

$$\bar{G}'(p', T) = \bar{G}''(p'', T).$$

ゆえに \$p'\$ と \$p''\$ との関係は次の式で規定される:

$$\bar{V}' dp' = \bar{V}'' dp'' \quad (\text{Gibbs-Poynting の式}). \quad (4.7)$$

§ 4.3 表面張力

表面張力の定義 二つの相の境界面の面積を変えるためには仕事が必要になる。これを表面張力に対する仕事という。これを含めると準静的変化に対するエネルギーの変化の式 (2.14) は

$$dU = T dS - p' dV' - p'' dV'' + \tau d\sigma + \mu' dN' + \mu'' dN''. \quad (4.8)$$

\$p', p''\$ は相 1, 2 内部の圧力、\$\mu'(T, p'), \mu''(T, p'')\$ は各相の化学ポテンシャル、\$\sigma\$ は

境界面の面積・表面張力 γ はこの式で定義される。すなわち

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_{S, V', V'', N', N''}. \quad (4.8')$$

表面張力による圧力差 相1が半径 r の球である場合、

$$p' - p'' = \frac{2\gamma}{r}. \quad (4.9)$$

これは (4.8) で $dS = dN' = dN'' = 0$ とし、 $dV'' = -dV'$ 、 $dV'/d\sigma = r/2$ という変形を考えれば、平衡条件 $dU = 0$ (3.30 a) からすぐにでる。

質量的作用に対する平衡条件 は

$$\mu'(T, p') = \mu''(T, p''). \quad (4.10)$$

たとえば液滴の半径 r と、その蒸気圧 p_r との関係は

$$\mu\left(T, p_r + \frac{2\gamma}{r}\right) = \mu_g(T, p_r) \quad (4.10')$$

から得られる (問題 [34] 参照)。

§ 4.4 異なる相にある多成分系の平衡

簡単のため、境界において力学的平衡が成り立ち、圧力は等しいとする。成分を 1, 2, ..., c , 相を 1, 2, ..., r (肩付き添字で区別) とすれば、平衡条件は

$$p' = p'' = \dots = p^{(r)} = p, \quad (4.11 a)$$

$$T' = T'' = \dots = T^{(r)} = T, \quad (4.11 b)$$

$$\left. \begin{aligned} \mu_1' &= \mu_1'' = \dots = \mu_1^{(r)}, \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_c' &= \mu_c'' = \dots = \mu_c^{(r)}, \end{aligned} \right\} \quad (4.12)$$

$$\text{あるいは} \quad \bar{G}_j' = \bar{G}_j'' = \dots = \bar{G}_j^{(r)}, \quad j = 1, 2, \dots, c. \quad (4.12')$$

【証明】 § 3.6 の取扱いを一般化すればよい。各相のエントロピーを $S^{(k)}$ 、エネルギーを $U^{(k)}$ 、体積を $V^{(k)}$ 、各成分の分子数を $N_j^{(k)}$ とすれば、

$$\begin{aligned} \delta S &= \delta S' + \delta S'' + \dots + \delta S^{(r)} \\ &= \sum_{k=1}^r \left(\frac{\partial S^{(k)}}{\partial U^{(k)}} \delta U^{(k)} + \frac{\partial S^{(k)}}{\partial V^{(k)}} \delta V^{(k)} + \sum_j \frac{\partial S^{(k)}}{\partial N_j^{(k)}} \delta N_j^{(k)} \right) = 0, \end{aligned} \quad (a)$$

$$\delta U = \sum_{k=1}^r \delta U^{(k)} = 0, \quad (b)$$

$$\delta V = \sum_{k=1}^r \delta V^{(k)} = 0, \quad (c)$$

$$\delta N_j = \sum_{k=1}^r \delta N_j^{(k)} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, c. \quad (d)$$

(b-d) は U, V, N_j がそれぞれ一定という条件による。Lagrange の未定係数法によって、(b) に $-1/T$, (c) に p/T , (d) に $-\mu_j/T$ を乗じ、(a) に加えれば

$$\begin{aligned} \delta S - \frac{1}{T} \delta U + \frac{p}{T} \delta V - \sum_{j=1}^c \frac{\mu_j}{T} \delta N_j \\ = \sum_{k=1}^r \left\{ \left(\frac{\partial S^{(k)}}{\partial U^{(k)}} - \frac{1}{T} \right) \delta U^{(k)} + \left(\frac{\partial S^{(k)}}{\partial V^{(k)}} + \frac{p}{T} \right) \delta V^{(k)} + \sum_j \left(\frac{\partial S^{(k)}}{\partial N_j^{(k)}} - \frac{\mu_j}{T} \right) \delta N_j^{(k)} \right\} \\ = 0. \end{aligned}$$

ここで各変分は独立としてよいから、それぞれの係数を 0 とおけば (4.11 a, b), (4.12) が得られる。

§ 4.5 Gibbs の相律

【定理】 c 種類の成分から成る物質が r 個の相に分れて、平衡にあって共存する場合、この平衡状態の自由度 f は

$$f = c - r + 2 \quad (4.13)$$

である。ここに自由度とは、平衡条件を満たした上でなお自由に変えることのできる内部変数の数である。

【証明】 c 種の成分から成る一つの相の内部的状態は成分比によってきまるから、これに関する内部変数の数は $c-1$ 、したがって r 個の相について全部で $(c-1)r$ 、これに p, T を加え、 $(c-1)r+2$ が内部変数である。化学ポテンシャル $\mu_j^{(k)}$ ($k=1, \dots, r, j=1, \dots, c$) は示強性の量で、これらの内部変数できまる量である。平衡条件 (4.12) は $(r-1)c$ 個の条件式であるから、これらを満たした上で自由に変えられる変数としては

$$f = (c-1)r + 2 - (r-1)c = c - r + 2$$

個が残る。

例 純粋物質の 2 相 (1 成分 2 相系) の平衡: $c=1, r=2, f=1$ 。純粋物質の 3 相の平衡: $c=1, r=3, f=0$ (三重点)。2 成分系の 2 相の平衡: $c=2, r=2, f=2$ 。

§ 4.6 気体の化学ポテンシャル

純粋理想気体 1 mol あたりの化学ポテンシャル (Gibbs 自由エネルギー) $\bar{G}(T, p)$ は

$$\bar{G}(T, p) = \bar{G}(T, p_0) + RT \log(p/p_0) \quad (4.14)$$

$$\equiv \bar{G}(T) + RT \log p. \quad (4.14')$$

ここに

$$\begin{aligned} d\bar{G} &= -SdT + Vdp \\ \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial p} \right)_T &= V \quad \bar{G}(T, p) - \bar{G}(T, p_0) = \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial p} \right)_T dp = \int_{p_0}^p V dp \\ &= RT \ln(p/p_0) \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad dH = -Tds + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{T} (C_p + C') S(T) = \int_0^T \frac{C_p + C'}{T} dT = -[C_p \ln T] - \int \frac{C'}{T} dT$$

$$\bar{G}(T) = U_0 - C_p^0 T \log T - T \int_0^T \frac{dT_1}{T_1^2} \int_0^{T_1} C'(T_2) dT_2 - RTi (+RT \log p_0) \quad (4.15a)$$

= 温度 T , 標準圧力 p_0 (これを 1 とすれば最後の項は 0 になる) における化学ポテンシャル,

$$\bar{U}(T) = U_0 + (C_p^0 - R)T + \int_0^T C'(T_1) dT_1 \quad (4.15b)$$

= 1 mol あたりの内部エネルギー.

C_p^0 = 分子の並進運動および回転の自由度による定圧モル比熱. 単原子分子気体では

$$C_p^0 = 5R/2, \quad 2 \text{ 原子分子気体では } C_p^0 = 7R/2, \quad \text{多原子分子気体では } C_p^0 = 4R.$$

$C'(T)$ = 分子内振動による比熱, 常温ではふつう小さい.

i = 化学定数.

(注 意) (4.15a) はふつうの気体ではごく低温を除いてよく成り立つ. しかし水素ガスなど軽い気体では回転による比熱は 100°K 以下の温度では一定でなく, (4.15a) は修正を要する (第 7 章例題 [1], 問題 [6] 参照).

混合理想気体における j 種成分の 1 mol あたりの化学ポテンシャル $\bar{G}_j$ は

$$\bar{G}_j(T, p) = \bar{G}_j^0(T, p_0) + RT \log(p_j/p_0) \quad (4.16)$$

$$= \bar{G}_j^0(T) + RT \log p_j = \bar{G}_j^0(T) + RT \log p + RT \log y_j. \quad (4.16')$$

ここに, $\bar{G}_j^0(T, p_0)$ = 圧力 p_0 における純粋 j 種気体の化学ポテンシャル, $\bar{G}_j^0(T)$ = 標準圧力 $p_0 = 1$ における純粋 j 種気体の化学ポテンシャル. p = 全圧力.

$$p_j = y_j p = \text{分圧}, \quad y_j = n_j / \sum n_j = \text{モル分率}. \quad (4.17)$$

混合気体全体の Gibbs 自由エネルギーは

$$G(T, p, n_1, \dots, n_c) = \sum_{j=1}^c n_j \bar{G}_j(T, p)$$

$$= \sum_{j=1}^c n_j \bar{G}_j^0(T, p) - T \Delta S. \quad (4.18)$$

ただし

$$\Delta S = -R \sum n_j \log y_j = -Rn \sum y_j \log y_j = \text{混合エントロピー} \quad (4.19)$$

(第 2 章例題 [5], 第 3 章問題 [13] 参照.)

実在気体: 理想気体からのはずれをあらわすために (4.14), (4.16) を次のように改める.

* $\bar{G}$ のダブルバーは以下標準圧力における 1 mol あたりの量を意味するものとする.

** 肩つきの 0 は以下純粋物質に関する量をあらわす.

$$\text{純粋気体: } \bar{G}(T, p) = \bar{G}^0(T) + RT \log p. \quad (4.20)$$

$$\text{混合気体: } \bar{G}_j(T, p) = \bar{G}_j^0(T) + RT \log p_j y_j = \bar{G}_j^0(T) + RT \log p + RT \log y_j y_j. \quad (4.21)$$

$\bar{G}, \bar{G}_j^0$ = 温度 T , 標準圧力 p_0 における純粋気体の化学ポテンシャル.

$$v, v_j = \text{逸散能係数}, \quad \lim_{p \rightarrow 0} v = 1, \quad \lim_{p \rightarrow 0} v_j = 1. \quad (4.22)$$

(注 意) 実在気体では理想気体からのはずれのため, $\bar{G}, \bar{G}_j^0$ は (4.15) では正確にあらわされない. また (4.21) の $p_j = p y_j$ は形式的に定義された分圧で, 理想気体の場合のようなはっきりした物理的意味はもたない. $p \rightarrow 0$ では実在気体は理想気体に近づくから, (4.22) のように逸散能係数は 1 に近づく.

§ 4.7 液体および固体における化学ポテンシャル, 飽和蒸気圧

純粋液体 (固体) の化学ポテンシャル (1 mol あたり) $\bar{G}_{\text{liq}}(T, p)$ ($\bar{G}_{\text{sol}}(T, p)$) は, (4.3) により, その飽和蒸気 (圧力 p) の化学ポテンシャルにひとしい:

$$\bar{G}_{\text{liq}}(T, p) = \bar{G}_{\text{gas}}(T, p) = \bar{G}_{\text{gas}}^0(T) + RT \log p. \quad (4.23)$$

$\bar{G}_{\text{gas}}$ = 飽和蒸気の化学ポテンシャル (ここには理想気体の式 (4.14) を用いた. ふつう液体固体の飽和蒸気圧は低く, 飽和蒸気は希薄であるからさしつかえない).

溶液 (固溶体) における j 種成分の化学ポテンシャル (1 mol あたり) $\bar{G}_j, \text{liq}(T, p)$ は,

$$\bar{G}_j, \text{liq}(T, p) = \bar{G}_j, \text{gas}(T, p) = \bar{G}_j^0, \text{gas}(T) + RT \log p_j. \quad (4.24)$$

$\bar{G}_j, \text{gas}$ = 気相 (混合理想気体とした) での j 種成分の化学ポテンシャル, $\bar{G}_j^0, \text{gas}$ = 標準圧力 p_0 , 温度 T における純粋 j 種気体の化学ポテンシャル, p_j = 溶液 (固溶体) における j 種成分の飽和蒸気圧. ((4.16) を見よ.)

(4.24) は j 種純粋液体と比較して次のように書きかえられる:

$$\bar{G}_j, \text{liq}(T, p) = \bar{G}_j^0, \text{liq}(T, p_j^0) + RT \log(p_j/p_j^0). \quad (4.25)$$

ここに, $\bar{G}_j^0, \text{liq} = j$ 種純粋液体の化学ポテンシャル $= \bar{G}_j^0, \text{gas} + RT \log(p_j^0/p_0)$. (4.26)

ただし, $p_j^0 = j$ 種純粋液体の温度 T における飽和蒸気圧. (4.26), (4.24) とから

$\bar{G}_j^0, \text{gas}$ を消去すれば (4.25) が得られる.

ふつうの圧力の範囲 (1 atm のていど) では液体 (固体) の化学ポテンシャルの圧力による変化は小さいから, $\bar{G}_j^0, \text{liq}(T, p_j^0)$ の p_j^0 を p で置き代えれば (4.25) の代わりに

$$\bar{G}_j, \text{liq}(T, p) = \bar{G}_j^0, \text{liq}(T, p) + RT \log(p_j/p_j^0). \quad (4.27)$$

これは溶液における化学ポテンシャルを純粋液体の化学ポテンシャルとそれぞれの飽和蒸気圧であらわす式である. もし省略した圧力変化を考慮すれば

$$\bar{G}_{j, \text{liq}}(T, p) = \bar{G}_{j, \text{liq}}^0(T, p) + RT \log \frac{p_j}{p_j^0} + \int_p^{p_j^0} \nabla_j^0 dp. \quad (4.27')$$

この最後の補正項はふつうは小さい。

§ 4.8 理想希薄溶液

2 成分溶液 溶媒 1, 溶質 2, モル濃度 $x_1 : x_2$ ($x_1 + x_2 = 1$). 多くの溶液は十分希薄な範囲で

$$\text{溶媒の飽和蒸気圧: } p_1 = x_1 p_1^0, \quad (T \text{ 一定}, x_1 \rightarrow 1, x_2 \rightarrow 0) \quad (4.28)$$

(p_1^0 = 純粋溶媒の飽和蒸気圧) なる経験的な極限法則を満たす。これを Raoult の法則という。これに対応して,

$$\text{溶質の飽和蒸気圧: } p_2 = k_2 x_2, \quad (T \text{ 一定}, x_2 \sim 0) \quad (4.29)$$

が成り立つ (Henry の法則)。それぞれの化学ポテンシャルは,

$$\bar{G}_1(T, p) = \bar{G}_1^0(T, p) + RT \log x_1, \quad (x_1 \sim 1) \quad (4.30a)$$

$$\begin{aligned} \bar{G}_2(T, p) &= \bar{G}_2^0(T, p) + RT \log \frac{k_2 x_2}{p_2^0} \quad (x_2 \sim 0) \\ &= \phi_2^0(T) + RT \log x_2 \end{aligned} \quad (4.30b)$$

となる。(4.29), (4.30b) は Gibbs-Duhem の関係から導かれる (問題 [13] 参照)。

多成分溶液 溶媒 1, 溶質 2, 3, ... モル濃度 $x_1 : x_2 : x_3 : \dots$ $x_1 \sim 1, x_2 \rightarrow 0, x_3 \rightarrow 0, \dots$ の極限で (4.28) と同じく

$$p_1 = x_1 p_1^0, \text{ あるいは } \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2 + x_3 + \dots \quad (4.31)$$

が成り立つ (理想希薄溶液の Raoult の法則)。この場合, Gibbs-Duhem の関係だけからは $\bar{G}_2, \bar{G}_3, \dots, p_2, p_3, \dots$ を定めることはできない。しかし, 希薄溶液では溶質相互の影響はないと仮定すれば, 2 成分溶液の場合と同様に

$$p_j = k_j x_j, \quad (j = 2, 3, \dots, x_j \sim 0) \quad (4.32)$$

$$\bar{G}_j = \bar{G}_j^0 + RT \log \frac{k_j x_j}{p_j^0} = \phi_j^0 + RT \log x_j \quad (4.33)$$

が導かれる。

§ 4.9 理想溶液 (理想的固溶体) と正則溶液

温度, 圧力, 濃度比のすべてにわたって,

$$\left. \begin{aligned} \bar{G}_1 &= \bar{G}_1^0(T, p) + RT \log x_1, \\ \bar{G}_2 &= \bar{G}_2^0(T, p) + RT \log x_2 \end{aligned} \right\} \quad (4.34)$$

が成り立つ場合, この系を理想溶液 (理想的固溶体) という。これは一つの理想化, ま

たはモデルであるが, 現実にこれに近いものも存在する。

純粋物質から理想溶液をつくる際の Gibbs 自由エネルギーの変化は

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G} &= x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 - x_1 \bar{G}_1^0 - x_2 \bar{G}_2^0 \\ &= RT(x_1 \log x_1 + x_2 \log x_2), \\ \therefore \Delta \bar{H} &= 0, \quad \Delta \bar{S} = -R(x_1 \log x_1 + x_2 \log x_2) \end{aligned} \quad (4.35)$$

$$= \text{混合のエントロピー} = \Delta \bar{S}_{\text{ideal}}.$$

$$\text{飽和蒸気圧: } p_1 = x_1 p_1^0, \quad p_2 = x_2 p_2^0. \quad (4.36)$$

正則溶液 Hildebrand は

$$\Delta \bar{H} = 0, \quad \Delta \bar{S} = \Delta \bar{S}_{\text{ideal}} \quad (4.37)$$

であるような溶液を考え, 正則溶液とよんだ。これに近いものも現実に存在する。 $\Delta \bar{H}$ を x_2 の関数として $\Delta \bar{H}(x_2)$ とすると,

$$\left. \begin{aligned} \bar{G}_1 &= \bar{G}_1^0 + \Delta \bar{H} - x_2 \frac{\partial \Delta \bar{H}}{\partial x_2} + RT \log x_1 = \phi_1^0(T, p, x_2) + RT \log x_1, \\ \bar{G}_2 &= \bar{G}_2^0 + \Delta \bar{H} + x_1 \frac{\partial \Delta \bar{H}}{\partial x_2} + RT \log x_2 = \phi_2^0(T, p, x_2) + RT \log x_2. \end{aligned} \right\} \quad (4.38)$$

§ 4.10 溶液の濃度のあらわし方

溶液の濃度のあらわし方にはいろいろある。ふつうに用いられるものとして

1) モル分率 (mol fraction) 溶質モル数/(溶媒モル数+溶質モル数), $x_2 = n_2/(n_1 + n_2)$.

2) 重量モル濃度 (モラル, molality) 溶媒 1 kg 中の溶質のモル数 m_2 .

3) 容積モル濃度 (molarity, molar concentration) 溶液 1 litre 中の溶質のモル数 C_2 .

これらの間の関係は, ($\bar{M}_1$ = 溶媒の分子量, $\bar{M}_2$ = 溶質の分子量, ρ = 溶液の密度, ρ_1 = 溶媒の密度)

$$m_2 = \frac{1000}{\bar{M}_1} \frac{x_2}{x_1}, \quad x_2 = \frac{m_2}{m_2 + (1000/\bar{M}_1)}, \quad (4.39)$$

$$C_2 = \frac{m_2 \rho}{1000 + \bar{M}_2 m_2} \times 1000, \quad m_2 = \frac{C_2}{\rho - (C_2 \bar{M}_2 / 1000)}. \quad (4.40)$$

$x_2 \sim 0$ では

$$m_2 \sim \frac{1000}{\bar{M}_1} x_2, \quad C_2 \sim \rho_1 m_2. \quad (4.41)$$

§ 4.11 活動度および活動度係数

もともとの定義 一般の溶液における j 成分の化学ポテンシャルを (4.34) の形に合わせて

$$\bar{G}_f(T, p) = \bar{G}_f^0(T, p) + RT \log a_f(T, p) \quad (4.42)$$

$$\equiv \bar{G}_f^0(T) + RT \log a_f(T) \quad (4.42')$$

と書く。 a_j = 溶液中の j 成分の活動度, $\bar{G}_f^0$, $\bar{G}_f^0$ の定義は前出 (§ 4.7). ふつう $\bar{G}_f^0$, a_j の圧力変化は無視される: (4.42').

$$a_j = \gamma_j x_j, \quad \gamma_j = a_j / x_j \quad (4.43)$$

とおき活動度係数 γ_j を定義する. 溶液の飽和蒸気の圧力 p , j 成分の濃度 y_j , 逸散能係数 ν_j , j 種純粋液体の飽和蒸気圧 p_j^0 , 逸散能係数 ν_j^0 であらわすと,

$$a_j = \frac{y_j p}{p_j^0} \frac{\nu_j}{\nu_j^0} \xrightarrow{\text{(飽和蒸気} \rightarrow \text{理想気体)}} \frac{y_j p}{p_j^0}, \quad (4.44 a)$$

$$\gamma_j = \frac{y_j p}{x_j p_j^0} \frac{\nu_j}{\nu_j^0} \rightarrow \frac{y_j p}{x_j p_j^0}. \quad (4.44 b)$$

理想希薄溶液では ($x_1 \sim 1$, $x_2 \sim 0$) (4.33) により

$$a_1 \sim x_1, \quad \gamma_1 \sim 1, \quad a_2 \sim k_2 x_2 / p_2^0, \quad \gamma_2 \sim k_2 / p_2^0. \quad (4.45)$$

一般の希薄溶液中の溶質の活動度の種々の定義 理想希薄溶液中の溶質の化学ポテンシャル (4.30 b) は濃度のあらわし方によって種々の形に書かれる:

$$\bar{G}_2 = \phi_2^0 + RT \log x_2 \quad (4.46 a)$$

$$= \phi_2' + RT \log m_2 \quad (4.46 b)$$

$$= \phi_2'' + RT \log C_2. \quad (4.46 c)$$

ここに

$$\phi_2' = \phi_2^0 - RT \log (1000 / \bar{M}_1), \quad \phi_2'' = \phi_2' - RT \log \rho_1.$$

一般の希薄溶液中の溶質の化学ポテンシャルを (4.46 a-c) の形に合わせるために, 活動度 a_2^0 , a_2' , a_2'' , 活動度係数 γ_2^0 , γ_2' , γ_2'' を次のように導入する.

$$\bar{G}_2 = \phi_2^0 + RT \log a_2^0 \equiv \phi_2^0 + RT \log (\gamma_2^0 x_2) \quad (a_2^0 = \gamma_2^0 x_2) \quad (4.47 a)$$

$$= \phi_2' + RT \log a_2' \equiv \phi_2' + RT \log (\gamma_2' m_2) \quad (a_2' = \gamma_2' m_2) \quad (4.47 b)$$

$$= \phi_2'' + RT \log a_2'' \equiv \phi_2'' + RT \log (\gamma_2'' C_2). \quad (a_2'' = \gamma_2'' C_2) \quad (4.47 c)$$

理想希薄溶液の極限で, γ_2^0 , γ_2' , γ_2'' はいずれも 1 となる.

§ 4.12† 強電解質溶液

溶液中で溶質が正負のイオンに完全に解離する場合, これを強電解質溶液という. 溶質を $A_{\nu+} B_{\nu-}$ とし, 溶液中でこれが



のように z_+ 価の正イオン A^{z+} と $|z_-|$ 価の負イオン B^{z-} に解離するとする. 電氣的

中性の条件により,

$$\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0. \quad (4.49)$$

x_2 = 溶質濃度, x_+ = 正イオン濃度, x_- = 負イオン濃度 (いずれもモル分率) とすれば,

$$x_+ = \nu_+ x_2, \quad x_- = \nu_- x_2. \quad (4.50)$$

γ_+ = 正イオンの活動度係数, γ_- = 負イオンの活動度係数, $\bar{\gamma}$ = 平均イオン活動度係数とすれば, $\bar{\gamma}$ の定義は

$$\bar{\gamma}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}, \quad \nu_+ + \nu_- = \nu. \quad (4.51)$$

溶液中の溶質 1 mol あたりの化学ポテンシャル $\bar{G}_2 \equiv \bar{G}_{A_{\nu+} B_{\nu-}}$ は,

$$\begin{aligned} \bar{G}_2 &\equiv \bar{G}_{A_{\nu+} B_{\nu-}} = \phi_{A_{\nu+} B_{\nu-}}^0(T, p) + \nu_+ RT \log (\gamma_+ x_+) + \nu_- RT \log (\gamma_- x_-) \\ &= \phi_{A_{\nu+} B_{\nu-}}^0 + \nu RT \log x_2 + RT \log (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}) + \nu RT \log \bar{\gamma} \end{aligned} \quad (4.52)$$

と書かれる.

Debye-Hückel の理論式

$$\log \bar{\gamma} = - \frac{z_+ |z_-| e^2}{2 D k T} \frac{\kappa}{1 + \kappa a}, \quad (4.53 a)$$

ただし

$$\kappa^2 = \frac{4 \pi e^2 N_0 (\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2) C_2}{1000 D k T}. \quad (4.53 b)$$

ここに D = 溶媒の誘電率, N_0 = Avogadro 数 = $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, e = 電気素量 (電子電荷), a = 平均イオン直径, C_2 = 溶質の容積モル濃度.

$$\text{イオン強度} \quad I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i = \frac{1}{2} (\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2) C_2 \quad (4.54)$$

を定義すれば, (4.53 a) は

$$\log \bar{\gamma} = - z_+ |z_-| A \sqrt{I} / (1 + B a \sqrt{I}). \quad (4.55 a)$$

ただし

$$A = \frac{e^2 N_0}{(D R T)^{3/2}} \left(\frac{2 \pi}{1000} \right)^{1/2}, \quad B = \left(\frac{8 \pi e^2 N_0^2}{1000 \cdot D R T} \right)^{1/2}. \quad (4.55 b)$$

希薄溶液では $1 \gg \kappa a$, したがって

$$\log \bar{\gamma} = - z_+ |z_-| A \sqrt{I} \quad (4.56)$$

としてよい.

イオンについての加算性 $\phi_{A_{\nu+} B_{\nu-}}^0$ の値は標準状態のとり方によるが, もし A, B の純粋物質のきまった状態を標準にとれば,

$$\phi_{A_{\nu+} B_{\nu-}}^0 = \nu_+ \phi_{A^{z+}}^0 + \nu_- \phi_{B^{z-}}^0 \quad (4.57)$$

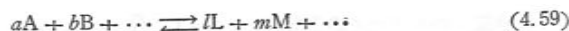
とおくことができる. $\phi_{A^{z+}}^0$, $\phi_{B^{z-}}^0$ はそれぞれ純粋物質 A, B から溶液中のイオン A^{z+} ,

B^{2-} の 1 mol をつくるに要する仕事 (standard free energy of formation of ion in the solution) にあたり, それぞれのイオンについて実験的に定められる. この加算性は Arrhenius の電離説の根拠である. しかし, これらはつねに正負イオンの組としてあらわれるから, 共通な加算定数を任意にとってよい. ふつう便宜のため

$$\phi_{H^+}(aq) = 0 \quad (4.58)$$

と約束して他のイオンについての値を定める.

§ 4.13 化学平衡



$$\text{あるいは} \quad \nu_A A + \nu_B B + \cdots + \nu_L L + \nu_M M + \cdots = 0 \quad (4.59')$$

$$(\nu_A = -a, \nu_B = -b, \cdots, \nu_L = l, \nu_M = m, \cdots)$$

であらわされる化学反応の進行, あるいは平衡を問題にする. ふつう p, T が一定に保たれている場合が多いから, 以下この条件で考える.

反応の自由エネルギー, エンタルピー, エントロピー 全体系の Gibbs 自由エネルギーを $G(n_A, n_B, \cdots, p, T)$ とし, 各成分のモル数変化

$$\delta n_A = \nu_A \delta \lambda, \delta n_B = \nu_B \delta \lambda, \cdots, \delta n_L = \nu_L \delta \lambda, \cdots \quad (4.60)$$

に相当する G の変化を δG とすれば

$$\delta G = \sum_A \frac{\partial G}{\partial n_A} \delta n_A = \delta \lambda \sum_A \nu_A \bar{G}_A, \\ \therefore \frac{\partial G}{\partial \lambda} = \Delta \bar{G}, \quad \Delta \bar{G} = \sum_A \nu_A \bar{G}_A = -a\bar{G}_A - b\bar{G}_B \cdots + l\bar{G}_L + m\bar{G}_M + \cdots \quad (4.61)$$

ここに $\Delta \bar{G}$ は反応の自由エネルギー, λ は反応の進みである.

$$\Delta \bar{G} = \Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S}, \quad (4.62a)$$

$$\Delta \bar{H} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta \bar{G}}{T}, \quad \Delta \bar{S} = -\frac{\partial}{\partial T} \Delta \bar{G}. \quad (4.62b)$$

$\Delta \bar{H}$ = 反応のエンタルピー, $\Delta \bar{S}$ = 反応のエントロピー.

$\Delta \bar{G} < 0$ ならば (抑制がない限り) 反応は (4.59) の左から右へ自発的に進む.

平衡条件 $\delta G = 0$, すなわち

$$\Delta \bar{G} = \sum_A \nu_A \bar{G}_A = 0. \quad (4.63)$$

反応の標準自由エネルギー $\bar{G}_A^0, \bar{G}_B^0, \cdots$ をそれぞれ純粋物質 $A, B, \cdots$ が温度 T , 標準圧力 (ふつう 1 atm) にあるときの化学ポテンシャルとすれば,

$$\text{反応の標準自由エネルギー} \quad \Delta \bar{G}^0 = \sum_A \nu_A \bar{G}_A^0, \quad (4.64a)$$

$$\text{反応の標準エンタルピー} \quad \Delta \bar{H}^0 = \sum_A \nu_A \bar{H}_A^0 = -T^2 \partial (\Delta \bar{G}^0 / T) / \partial T, \quad (4.64b)$$

$$\text{反応の標準エントロピー} \quad \Delta \bar{S}^0 = \sum_A \nu_A \bar{S}_A^0 = -\partial \Delta \bar{G}^0 / \partial T \quad (4.64c)$$

などと定義される.

質量作用の法則 (4.59) の反応が気体反応であれば

$$\Delta \bar{G} = \sum_A \nu_A [\bar{G}_A + RT \log (p_A f_A)], \quad (f_A = \text{逸散能係数})^{*)} \\ \therefore K \equiv \Pi (p_A f_A)^{\nu_A} = \frac{p_L^l p_M^m \cdots}{p_A^a p_B^b \cdots} \frac{f_L^l f_M^m \cdots}{f_A^a f_B^b \cdots} \\ = \exp(-\Delta \bar{G} / RT). \quad (4.65)$$

K を平衡定数という. 気体を理想気体としてよければ $f_A = \cdots = 1$.

同様に溶液中の反応について

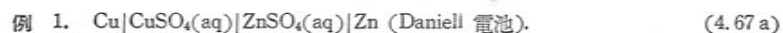
$$K \equiv \Pi a_A^{\nu_A} = \frac{a_L^l a_M^m \cdots}{a_A^a a_B^b \cdots} = \exp(-\Delta \bar{G} / RT). \quad (4.66)$$

例 $\frac{1}{2} N_2(g) + \frac{3}{2} H_2(g) = NH_3(g)$. すべて理想気体とすれば,

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} p_{H_2}^{3/2}} = \exp \left[-\frac{1}{RT} \left(\bar{G}_{NH_3} - \frac{1}{2} \bar{G}_{N_2} - \frac{3}{2} \bar{G}_{H_2} \right) \right].$$

§ 4.14 電池の熱力学

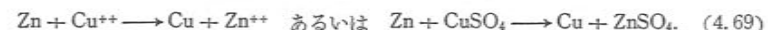
電池 いくつかの電解質 (ふつう溶液, 場合によって固体) をはさんで二つの金属電極をおくとその間に電位差が生ずる.



電池の外部回路を閉じると, 電子 (e) は導線中をアノードからカソードに流れ, 一般にカソードで還元, アノードで酸化が起る. 1 の例では



このような電極反応の結果, 外部回路を通じての電気量 q の移動に相当してある正味の電池内反応が起る. Daniell 電池では (4.68) から



この反応での自由エネルギーの減少分 $-\delta G (> 0)$ が q の移動の際に外界に対して行なわれる仕事 $-W$ (または Joule 熱) となる. (2.25) により一般に

$$-W \leq -\delta G. \quad (4.70)$$

*) f_A は次元のない量である ((4.21) では ν_A とかいた). この式の p_A は標準圧力 p^0 を単位として測った圧力の数値である. これをもっとはっきりかけば

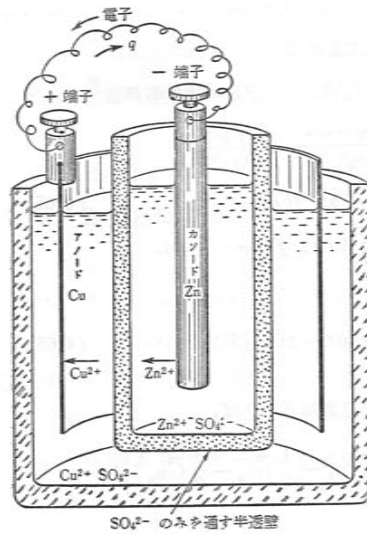
$$\Delta \bar{G} = \sum_A \nu_A (\bar{G}_A^0 + RT \log p_A f_A / p^0).$$

可逆電池 ポテンシオメーターによって電池 g の端子の間に電位差 E_e を与えると、

$$E_e = E (=g \text{ の起電力})$$

であるとき、 g を通る電流は 0 で電池内反応はどちらにも進まずつり合いにあるが、僅かに $E_e < E$ とすれば反応は正方向に、 $E_e > E$ とすれば逆方向に進む。もし g の中に起る物理的・化学的現象がすべて可逆であれば、このように $E_e = E$ とすることによって、電池についての準静的過程を行な

わせることができる。これが可能であるような電池を可逆電池とい



4-2 図 Daniell 電池

う。電解質溶液間の接触をもつ電池は一般に可逆的でないが、場合によって近似的に可逆とみなされる (例 Daniell 電池)。

可逆電池の起電力 電池内反応を (4.59) の形に書く。反応の進み $d\lambda$ に対して移動する電気量を δq とすれば、

$$\delta q = z\mathfrak{F}\delta\lambda$$

((4.69) の例では $z=2$)、 $\mathfrak{F}$ は Faraday 定数:

$$\mathfrak{F} = 96485.3 \text{ coulomb/g-eq.}$$

仕事 $-W = E\delta q$ 。 (4.70) に対して等号が成り立つから (可逆)

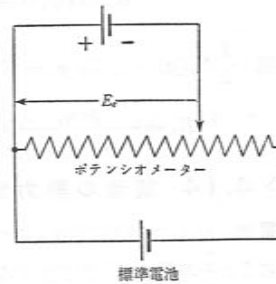
$$E = -\Delta G / z\mathfrak{F}. \quad (4.71)$$

ここに ΔG は反応の自由エネルギーである。

電気化学ポテンシャル 考える系に、ある粒子 j が電荷 z_{je} をもつ場合、この系が外界 (接地されているとする) に対して電位 ϕ にあるとすれば、(1.7b) は

$$d'Z = \sum_j (\mu_j + z_{je}\phi) dN_j = \sum_j \eta_j dN_j \quad (4.72)$$

と改めなければならない。 $\eta_j = \mu_j + z_{je}\phi$ をその系における成分 j の電気化学ポテン



4-3 図

シャルという (1 mol については e の代りに $\mathfrak{F}$ とおく)。

それぞれ電位 ϕ, ϕ' にある相 1, 2 に関し、 j 種成分の質量的作用についての平衡条件は (4.3) の代りに

$$\eta_j' = \eta_j''. \quad (4.73)$$

電池内の平衡 電池の起電力の式 (4.71) は、実際に電池の中で相接する各相の間の平衡を考えて導くこともできる (例題 [10] 参照)。

§ 4.15 熱力学第 3 法則の応用

反応の自由エネルギー、または標準自由エネルギー

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

は、熱力学第 3 法則によれば、熱的データだけから求められる。まず ΔH は反応熱として測定される。 ΔS を求めるには、反応に関与するおのおのの物質について、 0°K での (有限な密度の) 状態からその温度に至るまでの比熱、融解熱、蒸発熱のデータから、たとえば

$$S_{\text{gas}}(T, p) = \int_0^{T_f} C_{p, \text{solid}} \frac{dT}{T} + \frac{L_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} C_{p, \text{liq}} \frac{dT}{T} + \frac{L_v}{T_b} + \int_{T_b}^T C_{p, \text{gas}} \frac{dT}{T}, \quad (4.74)$$

(T_f = 圧力 p での融点, L_f = 融解熱, T_b = 圧力 p での沸点, L_v = 気化熱, $C_{p, \text{solid}}$, $C_{p, \text{liq}}$, $C_{p, \text{gas}}$ はそれぞれの状態での定圧比熱) として求められる。このようにして得られる ΔS または ΔS° は、平衡定数の温度変化、あるいは電池の起電力の温度変化から求められるものとよく一致する。Nernst は、そのような多数の実験事実から第 3 法則を帰納したのである。これにより、化学平衡の定数、電池の起電力などを熱的データから算出することが可能になる。

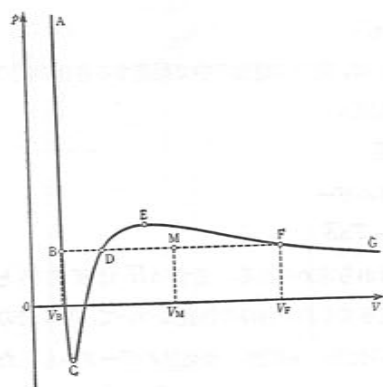
化学定数 (4.15a) にあらわれた定数 i は理想気体のエントロピーの絶対値を与えるものであるが、その物質の固体または液体の蒸気圧の絶対値を定めるものであるから、時に蒸気圧定数ともよばれる。これは気体分子の構造に基いて統計力学によって与えられるもので、熱力学の範囲では単に物質定数として実験的に与えられるべきものである。これは、また気体反応の平衡定数を定めるから、化学定数ともよばれる。

例 題

[1] van der Waals の状態方程式によって、(V, p) 面に等温線を描くと、臨界温度以下では谷と山とができる。その谷と山の間の部分では圧力とともに体積が増すので、(3.35b) により系は不安定であって、実際には液相と気相に分離すると考えられる。一般

に、このような形の等温線が与えられた場合、2相共存の圧力はどのようにしてきまるか。また共存する2相の割合はどのように求まるか。幾何学的に表現せよ。

【解】 気体 1 mol についての p - V 等温曲線を 4-4 図 ABCDEFG とする。曲線 AB



4-4 図

上の状態は液相、曲線 GF 上の状態は気相である。平衡にある2相は、(4.1)により圧力がひとしくなければならないが、この曲線と任意の水平線との交点 (B, D, F) がこれを満足する。さらに (4.3) により、2相の化学ポテンシャル (1 mol あたりの Gibbs 自由エネルギー) もひとしくなければならない。これをしらべるため、等温線に沿ってこの自由エネルギーの変化を考えよう。このとき

$$d\bar{G} = \bar{V} dp \text{ であるから,}$$

$$\bar{G}(D) - \bar{G}(F) = \int_{FED} \bar{V} dp = \text{面積}(FEDF),$$

$$\bar{G}(D) - \bar{G}(B) = \text{面積}(DCBD).$$

$$\bar{G}(B) - \bar{G}(F) = \text{面積}(FEDF) - \text{面積}(DCBD)$$

であるから、この二つの面積が等しくなるよう水平線を引いたものとすれば、 $\bar{G}(B) = \bar{G}(F)$ となって2相平衡の条件を満足する。これより上 (圧力大) または下に水平線を引いた場合には、 $\bar{G}(B) < \bar{G}(F)$ または $\bar{G}(B) > \bar{G}(F)$ となって、それぞれ液相または気相が安定相となる。すなわち水平線 BDF が等面積を切り取るとき、曲線 AB (液相) および曲線 GF (気相) が安定な等温線である。2相共存はこの $p_F (=p_B)$ で起る (飽和蒸気圧)。全体を一部液相 B、他を気相 F にした混合状態を考えると、その体積、圧力が BF 上の点であらわされることは明らかであろう。しかもその自由エネルギーは B(F) のそれにひとしい。こうして等温の圧縮準静的過程は GFDBA をたどる。その途中の M 点における2相の割合を求めてみよう。全体で n mol の物質のうち液相にあるものを nx mol とすれば、全体積で nV_M は nxV_B と $n(1-x)V_F$ の和にひとしいから、

$$xV_B + (1-x)V_F = V_M.$$

これから

$$\frac{x}{1-x} = \frac{V_F - V_M}{V_M - V_B}$$

を得る。すなわち、 $\overline{MF} : \overline{MB}$ が液相と気相の質量比を与える。

(注) 上に述べた等面積によって安定な平衡曲線がきまることを Maxwell の規則とよぶ。

上の解答では不等式 (3.35 b) を満足していない CDE 間に対しても、準静的過程とし

て関係 $d\bar{G} = \bar{V} dp$ を適用した。こうして、熱力学では存在しない状態に熱力学法則を適用した点で、この証明は不完全である。特に van der Waals 方程式に限るならば、この規則をもっと正統的に証明できる (問題 [47] 参照)。

【2】 2成分系の 1 mol あたりの Gibbs 自由エネルギーは、 $\bar{G}(x) = x_1\bar{G}_1 + x_2\bar{G}_2$ で与えられる。ここに x_1, x_2 は成分 1, 2 のモル分率、 $\bar{G}_1, \bar{G}_2$ はそれぞれの 1 mol あたりの化学ポテンシャルである。 $\bar{G}(x)$ ($x = x_1$ または x_2) を x_1 に対して描いたグラフが 4-5 図のように共通接線 Q'Q'' をもつ場合には、Q'Q'' の間の状態は Q', Q'' に相当する二つの相に分離することを示せ。

【解】 $x = x_1$ とおく。Gibbs-Duhem の関係によって $x_1\partial\bar{G}_1/\partial x_1 + x_2\partial\bar{G}_2/\partial x_1 = 0$ であるから、

$$\begin{aligned} \partial\bar{G}/\partial x_1 &= \bar{G}_1 + (dx_2/dx_1)\bar{G}_2 + x_1\partial\bar{G}_1/\partial x_1 \\ &\quad + x_2\partial\bar{G}_2/\partial x_1 \\ &= \bar{G}_1 - \bar{G}_2. \end{aligned} \quad (1)$$

x_1', x_1'' における値をそれぞれ ' , '' であらわすと、

共通接線 Q'Q'' がひける条件は

$$\bar{G}_1' - \bar{G}_2' = \bar{G}_1'' - \bar{G}_2'' = \frac{\bar{G}'' - \bar{G}'}{x_1'' - x_1'} \quad (2)$$

$\bar{G} = x_1\bar{G}_1 + x_2\bar{G}_2$ により、(2) は

$$\bar{G}_1' - \bar{G}_2' = \bar{G}_1'' - \bar{G}_2'' = \frac{x_1''\bar{G}_1' + x_2''\bar{G}_2' - x_1'\bar{G}_1' - x_2'\bar{G}_2'}{x_1'' - x_1'}$$

となるが、これから導かれる

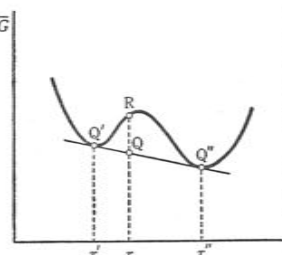
$$\begin{aligned} \frac{x_1'\bar{G}_1' - x_1'\bar{G}_2'}{x_1'} &= \frac{-x_1''\bar{G}_1'' + x_1''\bar{G}_2''}{-x_1''} = \frac{x_1''\bar{G}_1' + x_2''\bar{G}_2' - x_1'\bar{G}_1' - x_2'\bar{G}_2'}{x_1'' - x_1'} \\ &= \frac{\bar{G}_2'' - \bar{G}_2'}{0}, \\ \frac{-x_2'\bar{G}_1' + x_2'\bar{G}_2'}{-x_2'} &= \frac{x_2''\bar{G}_1'' - x_2''\bar{G}_2''}{x_2''} = \frac{x_1''\bar{G}_1' + x_2''\bar{G}_2' - x_1'\bar{G}_1' - x_2'\bar{G}_2'}{x_1'' - x_1'} \\ &= \frac{\bar{G}_1'' - \bar{G}_1'}{0} \end{aligned}$$

により、(2) は $\bar{G}_1' = \bar{G}_1''$, $\bar{G}_2' = \bar{G}_2''$ (3)

に等価である (逆に (3) が成り立てば (2) が成り立つことは明らかである)。(3) は ' , '' で区別されるモル分率の異なる二つの相が共存する条件である。Q', Q'' の間のある濃度 x_1 をもつ系は、

$$C' = \frac{x_1'' - x_1}{x_1'' - x_1'}, \quad C'' = \frac{x_1 - x_1'}{x_1'' - x_1'} \quad (4)$$

の比でこれらの2相に分離し、その自由エネルギー (図の Q 点) は $\bar{G}(x)$ (図の R 点) よりも低い。すなわち $C'\bar{G}_1' + C''\bar{G}_2'' < \bar{G}(x)$ 。 (5)



4-5 図

【3】 定義(4.8)にもとづいて、単位表面積あたりの Helmholtz の自由エネルギーが表面張力係数 γ にひとしいこと、また単位表面積あたりの内部エネルギーは $\gamma - T \frac{d\gamma}{dT}$ にひとしいことを示せ。

【解】 まず、表面張力は二つの相が熱平衡にあり、その間にはっきりした境界面がある場合に意味をもつことに注意しよう。境界面を明確に定義するには、着目している全体積を2相に属する部分に分割し、 $V = V' + V''$ および $N = n'V' + n''V''$ が同時に成立するようにする。 N はその体積中にある粒子の総数であり、 n' および n'' は境界面から十分はなれた各相における粒子数密度である。こうすると示量変数、たとえば Helmholtz の自由エネルギー $F(T, V', V'', \sigma, N', N'') \equiv U - TS$ は、このようにして定義された体積部分についての和 $F'(T, V', N') + F''(T, V'', N'')$ と異なる。これが表面の効果であるから、表面の自由エネルギー F_σ を

$$F_\sigma = F - (F' + F'') \quad (1)$$

として定義する。(4.8) から得られる式、 $dF \equiv d(U - TS) = -SdT - p'dV' - p''dV'' + \gamma d\sigma + \mu'dN' + \mu''dN''$ および $dF' = -S'dT - p'dV' + \mu'dN'$ と dF'' に対する同様な関係を用いると、

$$dF_\sigma = -S_\sigma dT + \gamma d\sigma \quad (2)$$

を得る。ただし $S_\sigma \equiv S - (S' + S'')$ は表面エントロピーである。したがって F_σ は (T, σ) の函数であるが、温度一定のもとで、体系の寸法を相似的に $\alpha^{1/2}$ 倍すれば、表面の面積は α 倍、 F_σ もまた α 倍になるから、 $F_\sigma(T, \alpha\sigma) = \alpha F_\sigma(T, \sigma)$ 。両辺を α で微分して $\alpha = 1$ とおけば、

$$F_\sigma = \sigma \partial F_\sigma / \partial \sigma = \sigma \gamma.$$

すなわち γ は単位表面積あたりの表面 Helmholtz 自由エネルギーである。また γ は唯一の示量変数 T のみの函数であるから、表面エントロピーは、

$$S_\sigma = -\partial F_\sigma / \partial T = -\sigma d\gamma / dT.$$

したがって、内部エネルギーは次式で与えられる：

$$U_\sigma = F_\sigma + TS_\sigma = (\gamma - T d\gamma / dT) \sigma, \quad \therefore U_\sigma / \sigma = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT}.$$

【4】 ある物質の凝縮相(液相または固相)の飽和蒸気圧 $p_s(T)$ は公式

$$\log p_s = -\frac{L_0}{T} + \frac{C_p^0}{R} \log T + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \frac{C'(T) - C_p''(T)}{R} dT + i$$

で定まることを示せ。ここに L_0 は 0°K での蒸発の潜熱、 C_p'' は凝縮相の定圧モル比熱($C_p^0, C'(T), i$ の説明は(4.15)以下を見よ)。

【解】 (4.14), (4.15) から気体 1 mol のエントロピーを求めれば、

$$\begin{aligned} \bar{S}(T, p) &= -\partial \bar{G}(T, p) / \partial T \\ &= C_p^0 \log T + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C'(T) dT + \frac{1}{T} \int_0^T C'(T) dT + Ri + C_p^0 - R \log p. \end{aligned} \quad (1)$$

* くわしくは、分割の境界面は、たとえば n' の勾配に垂直になるようにとる。

第3法則によれば、これは圧力 p のもとで 1 mol の物質を 0°K での凝縮相から $T^\circ\text{K}$ まで準静的に加熱し、さらに $T^\circ\text{K}$ で蒸発熱 L を加えて準静的に気相に変えたときのエントロピー増加分

$$\int_0^T \frac{C_p''(T) dT}{T} + \frac{L}{T} \quad (2)$$

にひとしい。一方、 $L = H' - H''$ 、かつ $(\partial H / \partial T)_p = C_p$ であるから、

$$L = L_0 + \int_0^T (C_p' - C_p'') dT = L_0 + C_p^0 T + \int_0^T (C' - C_p'') dT \quad (3)$$

(ただし $L_0 = H'(0, p) - H''(0, p)$ は 0°K での潜熱)。(1) = (2) とおき、(3) を用いれば、

$$\begin{aligned} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C'(T) dT + \frac{1}{T} \int_0^T C'(T) dT + C_p^0 \log T + C_p^0 + Ri - R \log p \\ = \int_0^T \frac{C_p''(T) dT}{T} + \frac{L_0}{T} + C_p^0 + \frac{1}{T} \int_0^T (C' - C_p'') dT. \end{aligned}$$

これから、部分積分による公式

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p''(T) dT = -\frac{1}{T} \int_0^T C_p''(T) dT + \int_0^T \frac{C_p'' dT}{T} \quad (4)$$

を用い、問題の等式を得る。(4) の変形には $\lim_{T \rightarrow 0} C_p''(T) = 0$ (第3法則)が必要である。

(注) 気体分子の回転および振動に関する気相のモル比熱を C'_i とすれば、問題において $C_p^0 \rightarrow 5R/2$, $C'(T) \rightarrow C'_i(T)$ とおいた式を得る。これは水素、ヘリウムなどの軽い気体についても同様。

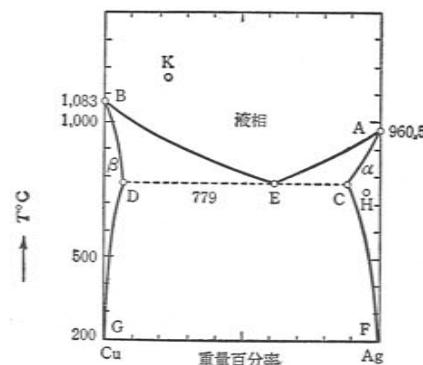
【5】 4-6 図は銅-銀系の相図である。AEB より上部は液相、ACF の右側は α 固溶相、BDG の左側は β 固溶相である。三重点 E は共融点とよばれる。

(i) 図の K 点であらわされる温度、分率の溶液を冷却した場合どんな経過をたどるか。

(ii) 図の H 点であらわされる温度、分率の α 固溶体を熱した場合どんな経過をたどるか。

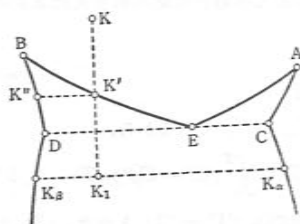
【解】 (i) K から下した垂線と曲線 BE の交点 K' の温度までは単に温度が下がるだけで、液相のままである。K' の温度ではじめて β 相の固溶体が析出する。その分率は K'' のそれである。

析出した固相は液相にくらべて Ag 分率が小さいので、残りの液相は KK' のそれより Ag 分率が大きくなる。したがってさらに温度を下げることによって、前と同様 β 相の固溶体が析出する。ただその分率は K'' のそれよりも少し Ag 分率が高い。こうして溶



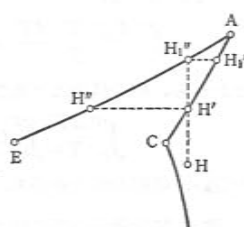
4-6 図

液の状態は K'E を動き、それにつれて K'D 上に相当するいろいろの分率の β 固溶体が析出する。E 点の温度、分率では C, D に対応する α および β 固溶体が析出し、全部固化してしまう。さらに温度を下げてたとえば K_1 に到り十分長く放置すれば、 K_α および K_β に対応する固溶相が安定な固相として存在すべきものである。その割合は原子数の比 $N(K_\alpha)/N(K_\beta)$ が $K_\beta K_1 : K_1 K_\alpha$ にひとしい。しかしながら、ここに述べた真の熱平衡状態に達するには相当に長い時間を要するものである。



4-7 図

(ii) 同様に、H から温度を上げた場合、H' までは単に温度が上がるだけであって、同一組成の α 相のままであるが、H' の温度ではじめて液相が出現する。十分時間をかければ、H'' の Ag 分率が小さいため、 α 固溶相は Ag 分率が H のそれより大きい均一相になる。このようにして固相は H'A 上を A の方向に移動するであろう。それにしたがって液相の Ag 分率も順次増加していく。遂に H₁' の温度に到って、全部融解し、H₁'' に対応する溶液相になってしまう。その Ag 分率は H のそれとひとしい。以後その分率のまま温度が上がるのみである。しかし、もし液化した溶液を順次取去っていくことにするならば、固相は H₁' を越えて進み、A に到って遂に純粋の Ag のみとなるであろう。A の温度においては純 Ag の液体に融解するのである。



4-8 図

【6】一般の溶液で、溶媒の蒸気圧 p_1 、浸透圧 π 、および沸点上昇（または氷点降下） ΔT は、溶媒の活動度 a_1 を用いて近似的に

$$p_1 = p_1^0 a_1,$$

$$\pi \bar{V}_1^0 = \frac{\Delta T}{T_1^0} \bar{L}_1 = -RT_1^0 \log a_1$$

で与えられることを示せ。ここに p_1^0 , $\bar{V}_1^0$, T_1^0 , $\bar{L}_1$ は純溶媒の飽和蒸気圧、モル容積、沸点（または氷点）、蒸発（または凝固）のモル潜熱である。沸点上昇および氷点降下の問題では蒸発する気体、または析出する固体は純粋の溶媒物質であるとする。

【解】(i) (4.42) により、溶媒の化学ポテンシャルは

$$\bar{G}_1 = \bar{G}_1^0(T, p) + RT \log a_1 \quad (1)$$

で与えられる。ただし $\bar{G}_1^0$ は純溶媒の化学ポテンシャルである。他方、気相の化学ポテンシャルは、これを理想気体とすれば (4.16) により溶媒 1 の蒸気圧を p_1 として

$$\bar{G}_{1, \text{gas}} = \bar{G}_{1, \text{gas}}^0(T, p) = \bar{G}_{1, \text{gas}}^0 + RT \log p_1 \quad \text{と書かれるから、平衡条件: } \bar{G}_1 = \bar{G}_{1, \text{gas}} \text{ は、}$$

$$\bar{G}_1^0(T, p) + RT \log a_1 = \bar{G}_{1, \text{gas}}^0(T) + RT \log p_1 \quad (2)$$

と書かれる。ところで純溶媒の飽和蒸気圧 p_1^0 は

$$\bar{G}_1^0(T, p_1^0) = \bar{G}_{1, \text{gas}}^0(T, p_1^0) = \bar{G}_{1, \text{gas}}^0 + RT \log p_1^0 \quad (3)$$

できまる。(2) から (3) を差引けば、右辺については (4.14) を参照して、ただちに

$$p_1 = p_1^0 a_1 \exp \{(\bar{G}_1^0(T, p) - \bar{G}_1^0(T, p_1^0))/RT\}$$

を得る。 $\bar{G}_1^0(T, p) - \bar{G}_1^0(T, p_1^0) \approx (p - p_1^0) \bar{V}_1^0 \ll RT = p_1^0 \bar{V}_1^0$ であるから、右辺の $\exp$ は 1 とおいてよい。すなわち

$$p_1 = p_1^0 a_1. \quad (4)$$

(ii) 純溶媒（圧力 p_0 ）と溶液（圧力 p ）とが温度 T で半透膜をへだてて接しているときには、平衡条件：

$$\bar{G}_1^0(T, p_0) = \bar{G}_1(T, p, \dots) \quad \text{は (1) により}$$

$$\bar{G}_1^0(T, p_0) = \bar{G}_1^0(T, p) + RT \log a_1$$

と書かれる。そこで $\bar{G}_1^0(T, p) - \bar{G}_1^0(T, p_0) = \bar{V}_1^0(p - p_0)$

と展開して（浸透圧 $p - p_0$ による液体の体積変化は非常に小さいから、この近似で十分である）、浸透圧の定義、

$$\pi \equiv p - p_0 \quad \text{を用いればただちに}$$

$$\pi \bar{V}_1^0 = -RT \log a_1 \quad (5)$$

を得る。

(iii) 蒸発する気体が純溶媒であるから、沸点は純溶媒の蒸気圧が与えられた外圧 p_0 にひとしくなる温度である。純溶媒の沸点を T_1^0 、溶液の沸点を T_1 とすれば、(3), (2) は

$$\bar{G}_1^0(T_1^0, p_0) = \bar{G}_{1, \text{gas}}^0(T_1^0, p_0), \quad \text{(純溶媒)} \quad (6)$$

$$\bar{G}_1^0(T_1, p_0) + RT_1 \log a_1 = \bar{G}_{1, \text{gas}}^0(T_1, p_0) \quad \text{(溶液)} \quad (7)$$

と書かれる。(6) から (7) を差引き、 $\partial G / \partial T = -S$ を使い、 $T_1 - T_1^0$ について展開した 1 次の項までをとると、

$$-RT_1 \log a_1 = \bar{G}_1^0(T_1, p_0) - \bar{G}_1^0(T_1^0, p_0) - \{\bar{G}_{1, \text{gas}}^0(T_1, p_0) - \bar{G}_{1, \text{gas}}^0(T_1^0, p_0)\} \\ = (T_1 - T_1^0) \{-\bar{S}_1^0(T_1^0, p_0) + \bar{S}_{1, \text{gas}}^0(T_1^0, p_0)\} = (T_1 - T_1^0) \bar{L}_1 / T_1^0,$$

$$\therefore -\log a_1 = \frac{\bar{L}_1}{R} \left(\frac{1}{T_1^0} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (8)$$

$$T_1 - T_1^0 = \Delta T \ll T_1^0 \quad \text{とすれば、}$$

$$-\log a_1 = \bar{L}_1 \Delta T / (R T_1^0)^2. \quad (9)$$

ここに $\bar{L}_1 = T_1^0 \{\bar{S}_{1, \text{gas}}^0(T_1^0, p_0) - \bar{S}_1^0(T_1^0, p_0)\}$ は圧力 p_0 、温度 T_1^0 における溶媒の蒸発熱である。

氷点降下の問題も上と同様である。圧力 p_0 での純粋溶媒の凝固温度を T_1^0 、溶液から純溶媒固相が析出する温度を T_1 とすれば、(6), (7) の右辺を $\bar{G}_{1, \text{solid}}^0(T_1^0, p_0)$, $\bar{G}_{1, \text{solid}}^0(T_1, p_0)$ と読みかえればよい。(8) または (9) の $\bar{L}_1$ は

$$\bar{L}_1 = T_1^0 \{\bar{S}_{1, \text{solid}}^0 - \bar{S}_1^0\} = -\text{凝固熱} < 0. \quad (10)$$

したがって沸点上昇に対して氷点降下が起る。

(注) 溶質が揮発しやすい場合、または析出相に混りやすい場合には必ずしも沸点上昇、氷点降下にならないことに注意せよ。

【7†】(4.37) において $\Delta H = A x_1 x_2$ と仮定される正則 2 成分溶液がある。この溶液

の蒸気圧と組成の関係をしらべよ。特に、2相分離が起る場合を吟味せよ。この相図はどんな形となるか。

[解] 各成分を n_1, n_2 mol とすると混合のエントルピー ΔH は仮定により、

$$\Delta H = An_1n_2/(n_1+n_2). \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} G(n_1, n_2) &= n_1\bar{G}_1^0 + n_2\bar{G}_2^0 + \Delta H - T\Delta S. \\ \Delta S &= -R(n_1 \log x_1 + n_2 \log x_2) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

($x_1 = n_1/(n_1+n_2)$, $x_2 = n_2/(n_1+n_2)$) から $\bar{G}_1 = \partial G/\partial n_1$, $\bar{G}_2 = \partial G/\partial n_2$ を求めれば、

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + A(1-x_i)^2 + RT \log x_i, \quad i=1, 2 \quad (3)$$

((4.38)を見よ). 蒸気圧は $\bar{G}_i = \bar{G}_{i, \text{gas}}$ からきまる. 蒸気を理想気体として (4.16) を用いれば、

$$\bar{G}_i^0(T, p) + A(1-x_i)^2 + RT \log x_i = \bar{G}_{i, \text{gas}}(T) + RT \log p_i. \quad (4)$$

ここに p_1, p_2 は蒸気中の 1, 2 の分圧, $p = p_1 + p_2$ は全圧力で、液体もこの圧力にあるが、液体は縮みにくいから $\bar{G}_i^0(T, p)$ の p 依存性は無視してもよい。したがって (4) は

$$p_i = p_{i0} x_i \exp [A(1-x_i)^2/RT] \quad (5)$$

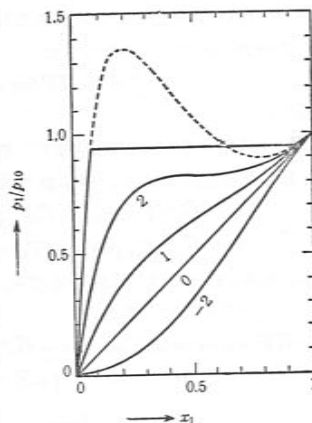
を与える。ただし、

$p_{i0}(T) = \exp [(\bar{G}_i^0(T) - \bar{G}_{i, \text{gas}})/RT]$ は純粋液体の温度 T における飽和蒸気圧で温度 T できまる。圧力 p_i と x_i の関係は $A=0$ なら直線的 (Raoult の法則) であるが、 $A \neq 0$ ならこれからはずれる。

(i) $A < 0$ (混合によりエントルピーが減る。まじりやすい場合)。このときは当然、 p_i は Raoult の法則よりも減る (蒸発しにくくなる) (4-10 図)。

(ii) $A > 0$ (混合によりエントルピーが増す。まじりにくい場合)。このときは当然、 p_i は Raoult の法則よりも増す (蒸発しやすくなる)。 A/RT が大きいと、 $x_i=0$ からの x_i の増加による p_i の立上りは大きい。 $x_i \rightarrow 1$ では (5) は $p_i \rightarrow p_{i0} x_i$ に近づくから、4-10 図に見るように (5) の与える p_i は極大、極小をもつ場合が起る。

(4) により、 $RT \partial \log p_i / \partial x_i = \partial \bar{G}_i / \partial x_i$ であるから、 $\partial p_i / \partial x_i < 0$ は $\partial \bar{G}_i / \partial x_i < 0$ を意味するが、そのような状態は熱力学的に不安定である。^{*} (これは van der Waals 気体の



曲線図の数字は A/RT の値を示す。

4-10 図

* いまの場合 $\bar{G}_1, \bar{G}_2$ は濃度 x_1 (または x_2) の函数であるから

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial n_1} \right)_{n_2} = \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial n_1} = \frac{n_2}{(n_1+n_2)^2} \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial x_1},$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial n_2} = -\frac{n_1}{(n_1+n_2)^2} \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x_1} = \frac{n_1}{(n_1+n_2)^2} \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x_2}$$

(第3章問題[19]参照) によれば $(\partial \bar{G}_1 / \partial n_1)_{n_2} > 0$, $(\partial \bar{G}_2 / \partial n_2)_{n_1} > 0$ が安定条件である。

場合 (例題 [1] 参照) に類似する。) p_i が極大、極小をもつ場合にはそのような状態があらわれる。(5) から

$$\frac{\partial \log p_i}{\partial x_i} = \frac{1}{x_i} - \frac{2A}{RT} (1-x_i) = \frac{2A}{RT x_i} \left\{ \left(x_i - \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} \left(1 - \frac{2RT}{A} \right) \right\}. \quad (6)$$

ゆえに、 $A/RT > 2$ ($0 < 2RT/A < 1$) なら、 $0 < x_i < 1$ の範囲で $\partial p_i / \partial x_i = 0$ となる点が二つある。 $A < 0$, または $0 < A/RT < 2$ なら、つねに $\partial p_i / \partial x_i > 0$ で、安定である。すなわち、2相分離が起る条件は

$$A/2RT > 1 \quad (7)$$

である。

これはまた、例題 [2] にしたがう。

$$\bar{G}(x_1, x_2) = x_1\bar{G}_1^0 + x_2\bar{G}_2^0 + Ax_1x_2 + RT(x_1 \log x_1 + x_2 \log x_2) \quad (8)$$

を吟味してもよい。例題 [2] の解の (1) およびこの (4) から

$$\frac{\partial \bar{G}}{\partial x_1} = \bar{G}_1 - \bar{G}_2 = (\bar{G}_1^0 - \bar{G}_2^0) + A[(1-x_1)^2 - x_1^2] + RT \log x_1/(1-x_1). \quad (9)$$

ゆえに

$$\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_1^2} = -2A + \frac{RT}{x_1(1-x_1)} \geq 4RT - 2A \quad (10)$$

($\because [x_1(1-x_1)]^{-1} \geq 4$, 等号は $x_1 = 1/2$ の場合)。したがって (7) の条件が成り立つ

場合には $x_1 = 1/2$ で $\partial^2 \bar{G} / \partial x_1^2 < 0$ となり、4-11 図のように $\bar{G}$ と x_1 の曲線には共通接線が存在し、2相分離が起る。2相のモル分率 x_1', x_1'' を温度の函数として求めるには、この共通接線の切点を (9) から求めればよい。

(9) は x_1 について $x_1 = 1/2$ の左右に対称であるから、接点 x_1', x_1'' は $A(1-2x_1) + RT \log x_1/(1-x_1) = 0$ できまる。

$$x_1' = \frac{1}{2}(1-y), \quad x_1'' = \frac{1}{2}(1+y) \quad (11)$$

とおくと、この条件は

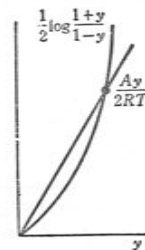
$$\frac{1}{2} \log \frac{1+y}{1-y} = \frac{Ay}{2RT} \quad (12)$$

($0 \leq y \leq 1$) または

$$y = \tanh(Ay/2RT) \quad (13)$$

となる。4-12 図は (12) の解を左右両辺のグラフの交点として求めるやり方を示す。これが $y=0$ 以外の解をもつ条件は (7) である ((12) の左辺の函数の $y=0$ における傾斜は 45° であるから、 $A/2RT > 1$ の場合に図のように $y \neq 0$ の交点をもつが、 $A/2RT < 1$ ならば $y=0$ 以外の交点はない)。

(12) (または (13)) で得られた $y(T)$ を (11) に入れ x_1', x_1''



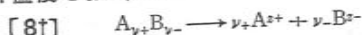
4-12 図

* または $\bar{G}(x_1, x_2) - (x_1\bar{G}_1^0 + x_2\bar{G}_2^0)$ を吟味しても同じことである。

を T の函数として描くと 4-13 図が得られる。これはこの溶液の相図で、斜線を施した部分は単一相として存在せず、2 相へ分離する範囲である。(7) より

$$T > T_c = A/2R \quad (14)$$

では、あらゆるモル分率の溶液が存在する。(14) の T_c は臨界温度とよばれる。



のように解離する強電解質溶液において、希薄な場合の浸透圧を

$$\pi = \frac{\nu C_2 RT}{1000} g$$

と記せば、浸透圧係数 g は次の式で与えられることを証明せよ：

$$g = 1 + \frac{1}{m_2} \int_0^{m_2} m_2 \left(\frac{\partial \log \bar{r}}{\partial m_2} \right)_{T, p} dm_2.$$

記号については、(4.40) および (4.51) を見よ。(ヒント：(4.52) を用いよ。)

[解] 例題 [6] により溶媒の活動度 a_1 を求めればよい。溶質の化学ポテンシャル $\bar{G}$ は (4.52) で与えられているから、これを Gibbs-Duhem の関係 (3.12)：

$$n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 = 0 \quad (T, p \text{ 一定})$$

に入れれば、 a_1 をきめる方程式が得られる。すなわち

$$d \log a_1 + \nu \frac{x_2}{1-x_2} \{ d \log x_2 + d \log \bar{r} \} = 0. \quad (1)$$

$x_2 = 0$ で $a_1 = 1$ であることを考えて、これを積分すれば

$$\log a_1 = -\nu \int_0^{x_2} \left\{ \frac{1}{1-x_2} + \frac{x_2}{1-x_2} \frac{\partial \log \bar{r}}{\partial x_2} \right\} dx_2 \\ = -\nu \left\{ -\log(1-x_2) + \int_0^{x_2} \frac{x_2}{1-x_2} \frac{\partial \log \bar{r}}{\partial x_2} dx_2 \right\}. \quad (1')$$

$\pi \bar{V} = -RT \log a_1$ にこれを代入すれば ($x_2 \ll 1$ として)、

$$\pi = \frac{\nu RT}{\bar{V}_1^0} \left\{ -\log(1-x_2) + \int_0^{x_2} \frac{x_2}{1-x_2} \frac{\partial \log \bar{r}}{\partial x_2} dx_2 \right\} \\ \approx \frac{\nu x_2 RT}{\bar{V}_1^0} \left\{ 1 + \frac{1}{x_2} \int_0^{x_2} x_2 \frac{\partial \log \bar{r}}{\partial x_2} dx_2 \right\}. \quad (2)$$

この結果は (4.40), (4.41) を用いれば、 $x_2/\bar{V}_1^0 = m_2 \bar{M}_1/1000 \bar{V}_1^0 = m_2 \rho/1000 = C_2/1000$ であるから

$$\pi \approx \frac{\nu C_2 RT}{1000} \left\{ 1 + \frac{1}{m_2} \int_0^{m_2} m_2 \frac{\partial \log \bar{r}}{\partial m_2} dm_2 \right\}$$

とも書かれる。

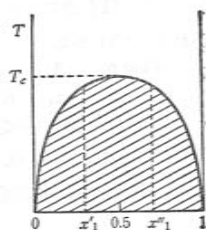
(注) 浸透圧係数 g は、van't Hoff の理想的な式： $\pi = \frac{\nu C_2 RT}{1000}$

* 一般には浸透圧係数 g を次のように定義する。溶液中の溶媒のモル分率を x_1 とするとき、その化学ポテンシャルは

$$\bar{G}_1 = \bar{G}_1^0 + gRT \log x_1$$

で与えられる。したがって (4.43) で定義される活動度係数 γ_1 との関係は

$$\log \gamma_1 = (g-1) \log x_1.$$



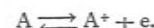
4-13 図

からのはずれを表現する函数である。 $m_2 \rightarrow 0$ のとき $\bar{r} \rightarrow 1$ であることを考慮して、問題の公式を逆に解けば、

$$-\log \bar{r} = \int_0^{m_2} \frac{d\{(1-g)m_2\}}{m_2}.$$

これは $g(m_2)$ が知れたとき活動度係数を求める関係である。

[9] 恒星の大気中では金属蒸気のはげしい熱電離が行なわれている：



質量作用の法則を応用して、電離度 α が温度と圧力によってどう変るかを求めよ。1 mol あたりの電離エネルギーを W とする。

[解] 電離度 α のとき A, A^+, e のモル比は $1-\alpha:\alpha:\alpha$ であるからおのおのの分圧は

$$p_A = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} p, \quad p_{A^+} = \frac{\alpha}{1+\alpha} p, \quad p_e = \frac{\alpha}{1+\alpha} p$$

である。したがって質量作用の法則 (4.65) により

$$\frac{p_{A^+} p_e}{p_A} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} p = e^{-\Delta \bar{G}^0/RT}. \quad (1)$$

内部自由度を省略すると、(4.15) により反応の標準自由エネルギーは

$$\Delta \bar{G}^0 = \bar{G}_{A^+}^0 + \bar{G}_e^0 - \bar{G}_A^0 \\ = U_{A^+}^0 + U_e^0 - U_A^0 - \frac{5}{2} RT \log T - RT(i_{A^+} + i_e - i_A).$$

$\sum \nu_j U_{0j}$ は電離エネルギー W であるから、この結果を (1) に代入して、

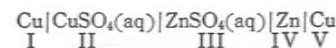
$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} p \propto T^{\frac{5}{2}} e^{-W/RT}$$

を得る。

(注) $A \rightarrow A^+ + e$ の電離エネルギーは $A^+ \rightarrow A^{2+} + e$ のそれにくらべて一般にかなり小さいので、このような問題が意味をもつのである。

[10] Daniell 電池の相接する各相のあいだに平衡条件 (4.73) を適用し、これによってその端子 (簡単のため二つとも Cu でつくられているとする) の間の電位差、すなわち起電力を与える公式 (4.71) を導け。ただし、 CuSO_4 溶液と ZnSO_4 溶液の境界には電位差はないものと仮定せよ。

[解] 電池および端子の各相を



と記す。各相の静電位を $\phi_I, \dots, \phi_V$ とし、隣る 2 相の間に電気化学ポテンシャルの平衡条件を書けば

* 端子が異なる金属でできていると、その間に接触電位差ができる。このような接触電位差は電池の起電力とはならない。これを除くために、同一金属でできている二端子の間の開いた場合の電位差として起電力を定義する。

$$\text{I} - \text{II} (\text{Cu}^{++} \text{ の出入}) : \mu_{\text{Cu}^{++}}^{\text{I}} + 2e\phi_{\text{I}} = \mu_{\text{Cu}^{++}}^{\text{II}} + 2e\phi_{\text{II}}, \quad (1)$$

$$\text{II} - \text{III} (\text{SO}_4^{--} \text{ の出入}) : \mu_{\text{SO}_4^{--}}^{\text{II}} - 2e\phi_{\text{II}} = \mu_{\text{SO}_4^{--}}^{\text{III}} - 2e\phi_{\text{III}}, \quad (2)$$

$$\text{III} - \text{IV} (\text{Zn}^{++} \text{ の出入}) : \mu_{\text{Zn}^{++}}^{\text{III}} + 2e\phi_{\text{III}} = \mu_{\text{Zn}^{++}}^{\text{IV}} + 2e\phi_{\text{IV}}, \quad (3)$$

$$\text{IV} - \text{V} (\text{電子の出入}) : \mu_e^{\text{IV}} - e\phi_{\text{IV}} = \mu_e^{\text{V}} - e\phi_{\text{V}} \quad (4)$$

となる。また、金属 Cu, Zn の中では $\text{Cu} = \text{Cu}^{++} + 2e$, $\text{Zn} = \text{Zn}^{++} + 2e$ であるから、

$$\mu_{\text{Cu}}^{\text{I}} = \mu_{\text{Cu}^{++}}^{\text{I}} + 2\mu_e^{\text{I}}, \quad \mu_{\text{Zn}}^{\text{IV}} = \mu_{\text{Zn}^{++}}^{\text{IV}} + 2\mu_e^{\text{IV}} \quad (5)$$

仮定により $\phi_{\text{II}} = \phi_{\text{III}}$ で、(2) は単に $\mu_{\text{SO}_4^{--}}^{\text{II}} = \mu_{\text{SO}_4^{--}}^{\text{III}}$ となる。この式はこの仮定によって不要となる。(1)+(3)-(4)×2 をつくれば、

$$\mu_{\text{Cu}^{++}}^{\text{I}} + \mu_{\text{Zn}^{++}}^{\text{III}} - 2\mu_e^{\text{IV}} + 2e\phi_{\text{I}} = \mu_{\text{Cu}^{++}}^{\text{II}} + \mu_{\text{Zn}^{++}}^{\text{IV}} - 2\mu_e^{\text{V}} - 2e\phi_{\text{V}}.$$

(5) を用い、これを整理すると、

$$2e(\phi_{\text{I}} - \phi_{\text{V}}) = \mu_{\text{Cu}^{++}}^{\text{II}} - \mu_{\text{Cu}^{++}}^{\text{I}} + \mu_{\text{Zn}^{++}}^{\text{IV}} - \mu_{\text{Zn}^{++}}^{\text{III}}.$$

これは $2\mathfrak{F} \cdot E = -\Delta G(\text{Cu}^{++} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{++})$ と同じことである。

演 習 問 題

[A]

[1] (i) ある均一な物質一定質量の自由エネルギー F が T と V との函数として相 a, b のおのおのについて知られているとする。 T を一定として F を V の函数として描くとき、2 相の間の転移はそれら二つのグラフの共通接線をひくことによって定まることを示せ。

(ii) この立場から例題 [1] の注にある Maxwell の規則を証明せよ。

[2] 0°C , 1 atm のもとで氷の融解熱は 80 cal/g, 氷と水の比容は 1.091 : 1.000 である。融点の圧力による変化の割合はいくらか。

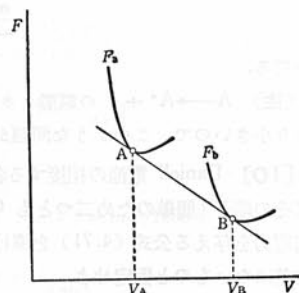
[3] 水の沸騰温度の圧力係数は 100°C , 1 atm で

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{27.12} \text{ deg/mmHg}$$

である。 100°C における気化熱はいくらか。

[4] 3 重点の近くでは、固相-気相の平衡曲線 (p, T) はふつう液相-気相の平衡曲線よりも温度軸に対してより鋭い傾斜をもつ。この理由を説明せよ。

[5] 0°C , 1 atm で氷の融解熱は 80 cal/g. 0°C での水と氷の容積は 1 : 1.091 の比である。また 0°C での水の飽和蒸気圧は 4.58 mmHg, 蒸発熱は 600 cal/g である。この



データから、水の 3 重点の温度を近似的に定めよ。

(ヒント：氷と水との平衡温度の圧力による変化は小さく、したがって 3 重点は 0°C に近いことに注意せよ。)

[6] (a) 温度があまり臨界点に近くない。すなわち蒸気圧は十分小さい。

(b) 考える温度範囲で気化の潜熱 L は一定と見なされる。

これらの条件が成り立つとき、液体の飽和蒸気圧 p_s は $p_s \propto \exp(-L/RT)$ という形をもつことを示せ。

[7] 主曲率半径が ρ_1, ρ_2 の曲面の表面張力を γ とする。曲面の両側における圧力の差 Δp は

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right)$$

であることを示せ (Laplace の公式)。

[8] 表面張力 γ が温度の函数 $\gamma(T)$ として知れているとして表面膜の等温膨張の際に吸収する熱量を求めよ。また断熱膨張の際の温度変化は $\sigma(d\gamma/dT) = \text{const.}$ という条件でまゐることを示せ (例題 [3] 参照)。

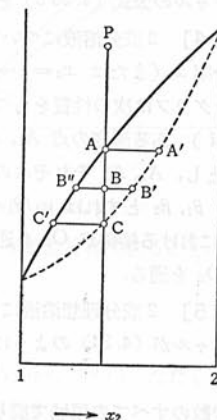
[9] ある 2 成分系の溶液とその蒸気が平衡にある。この系の圧力を一定に保ちながら、温度を変えたとき、液相および気相のモル分率と、温度 T との関係は右図のようであった。

実線より上は気相、点線より下は液相である。いま P で示される混合気体をしだいに冷却するとき、A 点で溶液相が出現し、C 点では気相がなくなって、それ以下では溶液のみとなる。次の問に答えよ。

(i) A 点であらわれる溶液の組成は。

(ii) C 点の気相の組成は。

(iii) その中間 B 点における気相と、液相の組成およびその分量の比はどの位か。



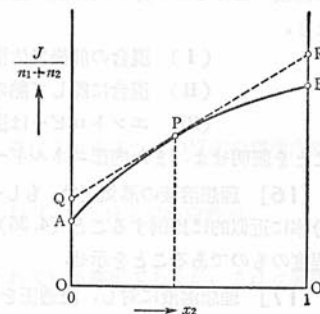
[10] 1 の成分の n_1 mol, 2 の成分の n_2 mol からなる溶液のある容量性の量を J とする。

$J/(n_1 + n_2)$ はモル分率と共に変化するが、右図は第 2 成分のモル分率 $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ を横軸にとりて描いたものである。P 点の接線を QPR とするとき

$$QO = \left(\frac{\partial J}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} \equiv J_1,$$

$$RO' = \left(\frac{\partial J}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} \equiv J_2$$

であることを示せ。



【11】 混合気体の各成分の逸散係数 (4.22) を v_i ($i=1, \dots, c$) とすれば, p, T を一定とした場合

$$\sum_{i=1}^c n_i d \log v_i = 0$$

なる関係が成り立つことを示せ. ここに n_i ($i=1, \dots, c$) は各成分のモル数である.

【12】 2成分系の溶液において, 二つの成分のモル分率を x_1, x_2 とするとき, 一方の成分の化学ポテンシャルが

$$\bar{G}_1 = \bar{G}_1^*(T, p) + RT \log x_1$$

であらわされるならば, 他の成分の化学ポテンシャルは

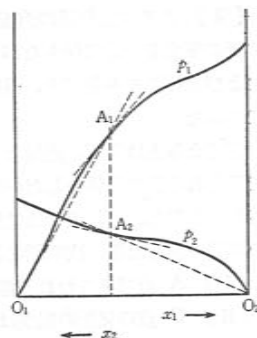
$$\bar{G}_2 = \bar{G}_2^*(T, p) + RT \log x_2$$

であらわされることを示せ.

【13】 2成分の理想希薄溶液では, 溶媒の蒸気圧 p_1 は Raoult の法則, $p_1 = x_1 p_1^0$ (T 一定, $x_1 \rightarrow 1$, p_1^0 = 純溶媒の蒸気圧) にしたがう. この事実から, Gibbs-Duhem の関係を用いて溶質の蒸気圧 p_2 に対する Henry の法則 (4.29), および溶質の化学ポテンシャルの公式 (4.30b) を導け.

【14】 2成分溶液について各成分の蒸気圧 p_1, p_2 をモル分率 x_1 (または $x_2 = 1 - x_1$) に対して描いた右図のようなグラフは次の性質をもつことを示せ.

(i) ある濃度の点 A_1, A_2 における曲線の傾きを α_1, α_2 とし, A_1, A_2 それぞれの原点 O_1, O_2 に結ぶ直線の傾きを β_1, β_2 とすれば $\alpha_1/\beta_1 = \alpha_2/\beta_2$ である. (ii) 特に A_1 における接線が O_1 を通るときは, A_2 における接線は O_2 を通る.



【15】 2成分理想溶液においては, i 成分の化学ポテンシャルが (4.34) のようになる, すなわち

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0(T, p) + RT \log x_i$$

が変数のすべての領域で成り立つ. ただし $\bar{G}_i^0$ は純粋な i 成分の化学ポテンシャル, x_i は溶液におけるモル分率である. 各成分の純粋の液体を混合してこのような溶液をつくる

- (i) 混合の前後で体積の変化はない,
- (ii) 混合に際して熱の発生, 吸収がない,
- (iii) エントロピーは混合のエントロピー (4.19) だけ増す

ことを証明せよ. また内部エネルギーの変化はどうか.

【16】 理想溶液の蒸気圧は, もしその気体が理想気体とみなされるときは, 溶液のモル分率に近似的に比例すること (4.36) を示せ. なお, その近似は大ていの場合は許される程度のものであることを示せ.

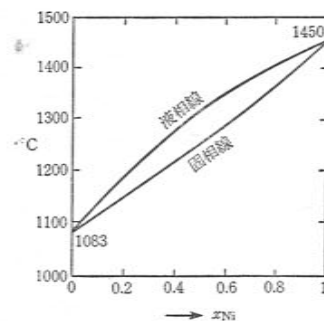
【17】 理想溶液に対し, 浸透圧を与える公式を導け.

【18】 理想希薄溶液では溶媒の飽和蒸気圧 p_1 は溶媒のモル分率 x_1 (~ 1) に比例する. この事実から, その沸点は溶質のモル分率 x_2 ($\ll 1$) に比例して変化することを示せ (溶質は必ずしも不揮発性とは限らない).

【19】 希薄溶液から析出する固相に含まれる溶質濃度 (モル分率) x_2' は溶液中の溶質濃度 x_2 に比例する ($x_2' = kx_2$, k は一般に温度による). 溶液を理想希薄溶液, 結晶を理想的希薄混晶として, 氷点の変化と溶質濃度 x_2 との関係を導け.

【20】 それぞれ融点 T_1, T_2 , 融解熱 L_1, L_2 をもつ 2 種の金属 1, 2 は液相ではよく混りあい理想溶液をつくるが, 固相では全く溶けあわないものとする. この場合の相図を定める方程式を導け. 特に共融点を定める式を与えよ. 簡単のため, 融解熱は温度によってほとんど変わらないものとする.

【21】 2 種の金属 A, B は固相でも液相でもよく混りあい, 理想的固溶液, または理想溶液をつくるとする. A, B それぞれの融点を T_1, T_2 , 融解熱を L_1, L_2 とする. (i) この合金の相図の固相線, 液相線を定める一般的な方程式を導け. (ii) 次の仮定, (a) A, B それぞれの融解のエントロピー $L_1/T_1, L_2/T_2$ はひとしく, L_i/RT_i はほぼ 1 の程度である, (b) L_1, L_2 の温度変化は無視できる, (c) $|T_1 - T_2| \ll T_1, T_2$, をおいて上に求めた方程式を簡略化し, これが右図のような葉巻型の相図を与えることを示せ.



Cu-Ni 合金の相図

【22】 気体反応: $aA + bB + \dots \rightleftharpoons lL + mM + \dots$ が等温等容で起るとき, 熱平衡状態では

$$\frac{[L]^l [M]^m \dots}{[A]^a [B]^b \dots} = K_c(T)$$

は温度だけの関数になることを証明せよ (Guldberg および Waage, 1867). ただし理想気体としてあつかえ. 記号 $[]$ は単位体積中のモル数をあらわす.

【23】 理想混合気体中に起る化学反応について, 反応定容式 (reaction isochore):

$$\frac{d \log K_c}{dT} = \frac{\Delta \bar{U}}{RT^2}$$

および

$$\frac{d \log K_p}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{RT^2}$$

を導け (van't Hoff, 1885). $\Delta \bar{U}$ および $\Delta \bar{H}$ はそれぞれ 1 mol あたりの反応の標準内部エネルギーおよび標準エンタルピーである.

【24】 理想気体中の反応 $A_2 \rightleftharpoons 2A$ において, 18°C における平衡定数が

* これは Richards の法則として経験的に認められている事実であるが, さほど厳密に成り立つ法則ではない.

$$K_c(18^\circ\text{C}) = \frac{[A]^2}{[A_2]} = 1.70 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$$

であるとする。記号 [] は単位体積中のモル数である。混合気体の圧力が 1 atm のときの解離度を求めよ。またもし反応熱が $5.0 \times 10^4 \text{ cal/mol}$ ならば、 19°C 、1 atm における解離度はいくらか。

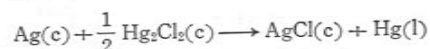
[25] ある気体 A_2 がある固体 C の中に吸蔵される。このとき C の中では、A: 分子は解離して、原子 A の状態で存在するものと仮定すれば、吸蔵量と気体の圧力 p_{A_2} はどんな関係にあると期待されるか。簡単のために気体は理想気体とし、C-A の固溶体も理想的であると仮定せよ。

[26] 炭酸カルシウム (CaCO_3) の固体を熱すれば、酸化カルシウム (CaO) の固体と炭酸ガスとに解離する。この解離圧 (CO_2 の圧力 p_{CO_2}) を 1100°K から 1500°K にわたって測定した結果は、

$$\log_{10} p_{\text{CO}_2} = -\frac{11355}{T} - 5.388 \log_{10} T + 26.238(1)$$

(圧力の単位は気圧) であらわされた。この解離反応の標準エンタルピー変化 ΔH_T^0 を求めよ。

[27] (4.67 b) の電池における正味の反応は



である。 25°C 、1 atm における測定の結果は、 $E = 0.0455 \text{ volt}$ 、 $(\partial E / \partial T)_p = 0.000338 \text{ volt/deg}$ であった。上記の反応の自由エネルギー、エンタルピー、エントロピーを求めよ。

[28] 水銀の融点 T_m は 234.2°K で、1 atm のもとでの定圧比熱の測定値から数値的に

$$S_f(234.2^\circ) = \int_0^{234.2} C_p dT/T = 59.9 \times 10^7 \text{ erg/mol} \cdot \text{deg}$$

を得た。融解熱は $2,330 \times 10^7 \text{ erg/mol}$ である。また沸点 T_b は 630°K で、1 atm のもとでの定圧比熱の測定値から数値的に

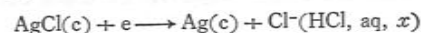
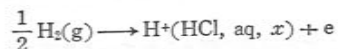
$$S_l(630^\circ) - S_f(234.2^\circ) = \int_{234.2}^{630} C_p dT/T = 26.2 \times 10^7 \text{ erg/mol} \cdot \text{deg}$$

を得た。蒸発熱は $59,300 \times 10^7 \text{ erg/mol}$ である。化学定数 i の値を算出せよ。ただし水銀の蒸気を単原子理想気体とみなす。

[29] 金属を十分高温に熱すると電子が放出される。金属内の電子の化学ポテンシャルを一定と仮定すれば、金属と平衡にある電子ガスの圧力の温度変化を測定することによって、熱電子の化学定数がわかることを示せ。

[30] $(\text{Pt})\text{H}_2(\text{g})$ (水素電極) | $\text{HCl}(\text{aq}, x)$ | $\text{AgCl}(c)$ | $\text{Ag}(c)$

における電極反応は



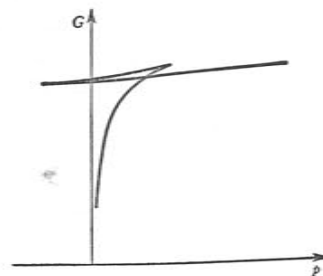
である。正味の反応は何か。この電池の起電力を E とすれば、

$$E = E^\circ - (2RT/\mathfrak{F}) \log(x\bar{\gamma}) + (RT/\mathfrak{F}) \log p_{\text{H}_2}^{1/2}$$

なる形にあらわされることを示せ。ここに x は HCl の濃度、 $\bar{\gamma}$ は平均イオン活動度、 p_{H_2} は水素の圧力である。

[B]

[31] van der Waals の状態方程式にしたがう物質について、温度を一定に保ちながら圧力をしだいに増加させたとき、Gibbs の自由エネルギーは臨界温度以下では右図のように変化するを説明せよ。



臨界点以下では、この過程で、系はどのような変化をするか。

[32] 二つの相 1, 2 が平衡にあるとき、1 から 2 への転移熱を L 、それぞれの相の定圧モル比

熱を C_{p1} , C_{p2} 、熱膨張係数を β_1 , β_2 とするとき、温度を変えて平衡をずらすときの転移熱の変化は

$$\frac{dL}{dT} = C_{p2} - C_{p1} + \frac{L}{T} - L \frac{V_2\beta_2 - V_1\beta_1}{V_2 - V_1}$$

であることを示せ。特に 2 の相が理想気体で、1 が固体または液体ならば

$$\frac{dL}{dT} \simeq C_{p2} - C_{p1}$$

と近似できることを示せ。

[33] ある温度 T でちょうど飽和の状態にある蒸気を飽和状態を保ちつつ熱する場合の比熱 (飽和蒸気の比熱) は

$$c = c_p^l - \frac{r}{T} = c_p^l + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} = c_p^l + T \frac{d}{dT} \left(\frac{r}{T} \right)$$

で与えられることを示せ。ここに r は単位質量あたりの気化熱、 c_p^l は液体の定圧比熱である。

100°C の水に対して

$$c_p^l = 1.01 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{deg}}, \quad \frac{dr}{dT} = -0.64 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{deg}}, \quad r = 539 \frac{\text{cal}}{\text{g}}.$$

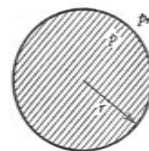
c はいくらになるか。 $c < 0$ は何を意味するか。

[34] 表面張力の影響により、半径 r の液滴の飽和蒸気圧 p_r は、液相の表面が平面である場合の飽和蒸気圧 p_∞ (これがふつうの意味の飽和蒸気圧である) よりも大きい。

(i) p_r と r の関係を求めよ。

(ii) 過飽和蒸気 $p > p_\infty$ の中で成長できる液滴の限界半径 r_c はいくらか。

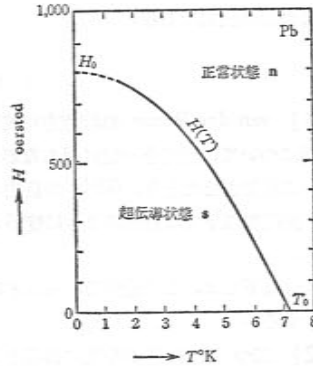
[35] 飽和水蒸気の比熱 c (問題 [33] 参照) が負であることから、



Wilson の霧箱を急に膨張させて過飽和水蒸気ができることを説明せよ。

(ヒント: p - T 面上での飽和蒸気圧曲線と断熱線とを考慮せよ。)

[36] ある種の金属は低温度で超伝導状態になる。この状態では外部磁場をかけても、磁束は内部に侵入しない ($H=0$ でも $B=0$) といういじりらしい性質がある (Meissner 効果)。しかし外部磁場 H が、ある限界 $H_c(T)$ を超えると超伝導状態はこわれて正常状態に移り、内部の B は H に等しくなる ($|H| > H_c$ ならば $B=H$)。限界磁場 $H_c(T)$ を温度 T に対して描いたのが右図であって、この曲線は H - T 平面を超伝導状態 s と正常状態 n の二つの相に分つ。

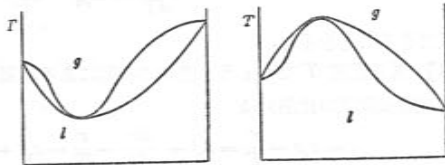


(i) $T < T_c$, $H=0$ における $s \rightarrow n$ 転移の潜熱 Q を求めよ。(ii) Rutgers の式

$$\left(\frac{dH_c}{dT}\right)_{T=T_0} = -\frac{4\pi}{V} \left(\frac{C_s - C_n}{T}\right)_{T=T_0}$$

を導け。ただし C_s , C_n はそれぞれ超伝導状態、正常状態でのモル比熱、 V はモル体積である。(iii) また $H_c = H_0[1 - (T/T_c)^2]$ が成り立つとすれば、一般の温度における C_s と C_n の関係はどうなるか。これを図示せよ。

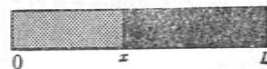
[37] 2種の液体の混合物を蒸溜するとき、ある一定の温度、一定の組成の点で溶液の組成と蒸気の組成とが一致する場合がある。これを共沸 (azeotropy) という。この場合、気相線、液相線は右図のようになり、この温度は、気相線、液相線の極大、もしくは極小になることを示せ。



[38] ある物質 A に不純物 B が混っている。B の濃度 C が小さい範囲ではその相図は右図のように、液相線、固相線は直線で近似される。濃度 C_m の液相から析出する固相の B 濃度を C とすれば、 $C/C_m = k$ (k = 定数) を分離定数 (segregation const.) という。濃度 C_m^0 をもって溶融状態にある長さ L の棒が左端から冷やされて固化するとすれば、得られる固体棒の左端から x の場所の B の濃度 $C(x)$ は

$$C(x) = kC_m^0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k-1}$$

で与えられることを示せ。ただし、固体の中では原子の拡散は起らないが、液体中では拡散がはげしく、つ



ねに一ような濃度を保つと仮定する。(帯域溶融法 zone melting の原理)。

[39] ある種の高分子溶液では溶媒および溶質の化学ポテンシャルがほぼ次の式で与えられる:

$$\bar{G}_1 = \bar{G}_1^0(T, p) + RT \left\{ \log \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{r}\right)(1 - \phi_1) \right\} + w(1 - \phi_1)^2,$$

$$\bar{G}_2 = \bar{G}_2^0(T, p) + RT \{ \log \phi_2 - (r-1)(1 - \phi_2) \} + rw(1 - \phi_2)^2.$$

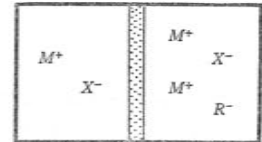
ここで r は高分子の重合度であり、 ϕ_i は容積分率

$$\phi_1 = \frac{N_1}{N_1 + rN_2}, \quad \phi = \frac{rN_2}{N_1 + rN_2}$$

である。ただし、ここに N_1 は溶媒分子の数、 N_2 は溶質高分子の数であり、高分子を作る単量体の大きさは溶媒分子の大きさにはほぼひとしきと仮定する。このとき

- 上の化学ポテンシャルは Gibbs-Duhem の関係を満たすことを示せ。
- この溶液の混合エントロピーを理想溶液のそれと比較せよ。
- この溶液の混合熱と濃度との関係をしらべよ。
- この溶液の溶媒の蒸気圧および浸透圧と濃度との関係をしらべよ。

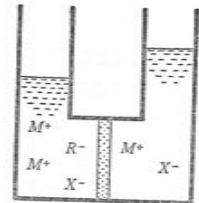
[40] M^+ イオン、 X^- イオンを通し、 R^- イオンを通さない半透膜で仕切られた2室の一方 (I) に濃度 x_1^0 の M^+X^- 水溶液を、他方 (II) に濃度 x_2^0 の M^+R^- 水溶液を1リットルずつ入れる。半透膜を通して M^+ , X^- イオンの拡散が行なわれ、新しい平衡 (Donnan の膜平衡) に達したとき、I, II における M^+X^- の濃度 x_1' , x_2' は何ほどか。ただし M^+X^- , M^+R^- は完全に解離しているとするが、簡単のため溶液は十分希薄で、理想希薄溶液とみなしてよいと考える。



(ヒント: 溶液はつねに電気的に中性でなければならない。)

[41] 前問の場合、半透膜の両側に電位差が生ずる。電気化学ポテンシャルを考えて、この電位差を与える式を導け。

[42] R^- イオンを通さない半透膜をおき、その一方の側に M^+R^- 水溶液を入れて、浸透圧を測定する。半透膜を通る電解質溶液 M^+X^- をこれに加えると、浸透圧の減少が観測された。この現象を説明せよ。ただし簡単のため、理想希薄溶液として論ぜよ。



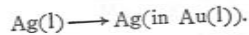
[43] 右の表は HCl の水溶液の氷点降下 θ を種々の molality で測った結果である。これから浸透圧係数 g を求め、Debye-Hückel の極限法則 (4.56) による結果とを比較せよ。(例題 [6], [8] 参照。)

$10^3 m_2$ mol · kg ⁻¹	$10^2 \theta$ deg	$10^3 m_2$ mol · kg ⁻¹	$10^2 \theta$ deg
0.627	0.228	3.526	1.286
1.179	0.434	4.520	1.644
1.245	0.455	6.879	2.494
1.474	0.542	10.633	3.843
2.228	0.815		

[44] n 型不純物半導体では、不純物原子 (ドナー) D は、 $D \rightleftharpoons D^+ + e^-$ という反応で、イオン化し、伝導電子 e^- を生ずる。D, D^+ を含む結晶を理想的希薄固溶体とみなし、一方、伝導電子を希薄理想気体とみなして、伝導電子密度を与える公式を熱力学的に導け。

(注) 伝導電子は結晶中を自由に飛びまわるから、固体中にあっても一種の気体とみなされる。電子密度が小さいときには理想気体とみることがよい近似である(第5章参照)。

[45] 溶融した銀は、溶融した金の中に容易に溶けこんでいく。すなわち



この過程を可逆的に行なわせるために、Wagner と Engelhardt は



という電池をつくり、その起電力を測定した。 $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}(\text{liquid})$ を理想溶液とすれば、1360°K において $x=0.5$ ではどれだけの起電力が期待されるか。表には五つの濃度についての実測値を示す。これから Ag の活動度を求めよ。

x	E volts
0.846	0.021
0.716	0.045
0.602	0.074
0.471	0.114
0.263	0.198

[46] Le Chatelier の原理は化学的平衡について次のように表現される。(i) 一定圧力のもとに温度を高めれば、化学的平衡は熱を吸収する方向にずれる。(ii) 一定温度で圧力を増せば化学平衡は全体の体積が減少する方向にずれる。以上を証明せよ。

[C]

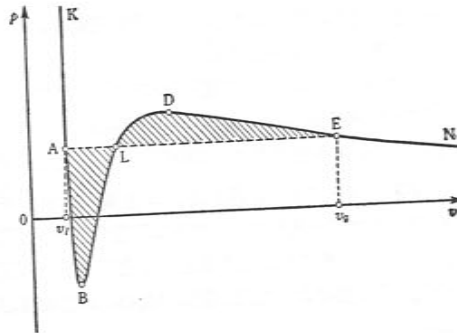
[47] van der Waals の状態方程式について、例題 [1] で述べた Maxwell の規則を証明せよ。ただし、図の BLD のような安定条件を満足しない領域を避ける準静過程により A および E の Gibbs 自由エネルギーを算出して議論せよ。

[48] ある強磁性体がある Curie 温度以上の常磁性領域において、Curie-Weiss の法則

$$\chi_T = \frac{A}{T - T_c} \quad (A \text{ は正の定数})$$

にしたがう磁化率をもつことが確かめられた。この強磁性体の Curie 温度における比熱のとり、Curie 温度以下の自発磁化を熱力学的に論ぜよ。

(ヒント: 自由エネルギー $F(M, T)$ が、 $F(M, T) = F(0, T) + \alpha(T) \frac{M^2}{2} + \beta(T) \frac{M^4}{4!} + \dots$ という形に展開できるものとすれば、 $\alpha(T_c) = 0$, $\beta(T_c) > 0$ となることに注意し、 M^4 の項までをとって考えよ。)



[49] 水蒸気中でイオンを中心として水滴が凝結する現象を熱力学的に説明せよ。また Wilson chamber を急に膨張させたときに ion track が見えるのはなぜか。(ヒント: イオンの電荷によって水が分極してエネルギーが低くなることに注意。)

[50] 問題 [39] に述べられているような高分子溶液で 2 相への分離が起るのどのような場合か。

問題 解答

[1] (i) 2 相が平衡にあるための条件は、温度、圧力および 1 mol あたりの Gibbs 自由エネルギーがひとしいことである [(4.1~3)]。そこで図のように、 T を一定として等温線 ($F-V$) を描いたとする。 $p = -(\partial F / \partial V)_T$ であるから、圧力はこの等温線に引いた接線の負の勾配で与えられる:

$$p = -\frac{\partial F_a}{\partial V_a} = -\frac{\partial F_b}{\partial V_b}. \quad (1)$$

次に $G = F + pV$ であるから、 $G_a = G_b$ の条件は

$$F_a + pV_a = F_b + pV_b \quad \text{あるいは} \quad p = -\frac{F_a - F_b}{V_a - V_b} \quad (2)$$

と書かれる。(1), (2) は、温度 T における 2 相の平衡が a, b の 2 曲線に引いた共通接線の 2 接点であらわされる状態の間で成立することを示す。このときの圧力は共通接線の負の勾配で与えられる。

(ii) 右図に示したように F が a, b の間で連続的に定義されているものとすれば (これは仮定である),

(2) は $-\int_a^b \frac{\partial F}{\partial V} dV = p(V_b - V_a)$ と書ける。上の仮定により、 $p = -\partial F / \partial V$ も連続的に定義されているので、この条件は

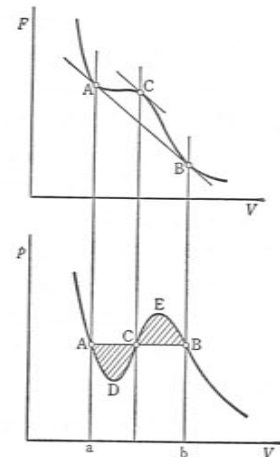
$$\int_a^b p dV = p(V_b - V_a). \quad (3)$$

すなわち右図で面積 ADCEBba = 面積 ABba , $\therefore$ 面積 ADCA = 面積 CBEC を与える。これは Maxwell の規則にほかならない。

[2] Clausius-Clapeyron の式 (4.4) によって評価する。 $1 \text{ cal cm}^{-3} = 4.18 \times 10^7 / 13.6 \times 980 = 3.13 \times 10^8 \text{ cmHg}$ であるから

$$\begin{aligned} \frac{dT_m}{dp} &= \frac{T_m(v_l - v_s)}{q_m} = \frac{273(-0.091)}{80} \times \frac{1}{3.13 \times 10^8} \\ &= -0.99 \times 10^{-4} \text{ deg} \cdot (\text{cmHg})^{-1}. \end{aligned}$$

[3] Clausius-Clapeyron の式 (4.4) によって評価する: $\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_g - v_l)}$.



水蒸気の比容 v_g は水の比容 v_l にくらべて極めて大きいから、 $v_g - v_l \approx v_g$ として、これを理想気体の状態方程式から見積る。 $v_g = RT/pM_{H_2O} = 1.987 \times 373/760 \times 18.02 = 5.41 \times 10^{-2} \text{ cal} \cdot (\text{mmHg})^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ (この値 $1699 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ に対して実測値は 1672 である。) したがって問題の数値によって

$$q = 27.12 \times 373 \times 5.41 \times 10^{-2} = 547 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}.$$

実測値は 539.032 が信頼すべきものとされている。 v_g の実測値を用いて評価してみよ。

【4】Clapeyron の式 (4.4) を固相と気相、液相と気相の間にあてはめると $(dp/dT)_{g-g} = (S_g - S_s)/(V_g - V_s)$, $(dp/dT)_{l-g} = (S_g - S_l)/(V_g - V_l)$ が得られるから、 $V_g \gg V_s, V_l$ であり、かつ $S_g > S_l > S_s$ であるから $(dp/dT)_{g-g} \approx (S_g - S_s)/V_g > (S_g - S_l)/V_g \approx (dp/dT)_{l-g}$.

【5】氷を 0, 水を 1, 水蒸気を 2 という添字であらわす。各相の間の平衡圧力 p_{01} , p_{12} , p_{02} を温度の函数として p - T 面上に描いたときの交点が 3 重点である。これらの平衡圧力曲線の傾斜は Clausius-Clapeyron の式 (4.4) で与えられる。水と氷の平衡曲線 p_{01} は、(0°C , 760 mmHg) をとおり、傾斜は

$$\frac{dp_{01}}{dT} = \frac{q_{01}}{T_0(v_0 - v_1)} = -\frac{80}{273 \cdot (1.091 - 1)} \frac{\text{cal}}{\text{deg} \cdot \text{cm}^3} \quad (1)$$

である。一方、水と水蒸気の平衡曲線は (0°C , 4.58 mmHg) をとおるがその傾斜は (1) にくらべてずっと小さい ($q_{12} = 600 \text{ cal}$ は (1) の場合の 8 倍弱ほどであるが、 0°C , 4.58 mmHg での水蒸気の比容 v_2 は v_0, v_1 の 10^5 倍ほどもある)。ゆえに p_{12} の曲線はほぼ水平な直線とみられる。 p_{01} がこれに交わる温度は平衡圧の 760 mmHg から 4.58 mmHg への減少 $-\Delta p_{01}$ に対応する温度変化 ΔT でき

まる。(1) を換算すれば

$\frac{dT}{dp_{01}} = -0.0075 \text{ deg} \cdot \text{atm}^{-1}$ となる。したがって、ほぼ 1 気圧の $-\Delta p_{01}$ に対して $\Delta T \approx 0.0075$ 。3 重点の温度はほぼ 0.0075°C である (圧力はほぼ 4.58 mmHg)。

(注) 信頼すべき値は 0.0098°C , 4.579 mmHg 。

右図は p_{01} , p_{12} , p_{02} の曲線を示す。破線の部分は真の安定な平衡ではなく準安定な平衡として実現される。問題にいう 0°C , 4.58 mmHg での水と水蒸気の平衡はそのような状態である。

【6】Clapeyron の式 (4.4) は気化の潜熱を L とすれば、 $dp/dT = L/T(V_g - V_l)$ と書かれる。さて、(a) により $V_g \gg V_l$ であるので分母の V_l を落とし、さらに蒸気を理想気体として近似することになれば、 $V_g = RT/p$ 。したがって、 $dp/p = (L/RT^2)dT$ 。そこで (b) の仮定のもとに積分すれば $p \propto \exp(-L/RT)$ を得る。

【7】(4.8) にもとづいて議論しよう。全体積一定 ($dV' = -dV''$)、全エントロピー一定 ($dS = 0$) および各相の粒子数が一定 ($dN' = dN'' = 0$) の仮想変化に際して $dU \geq 0$ が平衡条件である。一次変化のみ考えると $dU = (-p' + p'')dV' + TdS = 0$ 。

$$\text{ゆえに } \Delta p = p' - p'' = T \frac{d\sigma}{dV'}.$$

図のように、境界面の曲率線に沿って微小な「矩形」を考えよう。各辺を張る微小頂角を θ_1, θ_2 とすれば、矩形の面積は $\rho_1 \rho_2 \theta_1 \theta_2$ である。半径方向に $\delta\rho$ だけ面が移動したとすると、

$$\text{体積変化} = dV' = \rho_1 \rho_2 \theta_1 \theta_2 \times \delta\rho.$$

また、

$$\begin{aligned} \text{面積変化} &= d\sigma = (\rho_1 + \delta\rho)(\rho_2 + \delta\rho)\theta_1\theta_2 - \rho_1\rho_2\theta_1\theta_2 \\ &= (\rho_1 + \rho_2)\delta\rho\theta_1\theta_2. \end{aligned}$$

$$\text{ゆえに } \frac{d\sigma}{dV'} = \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}.$$

したがって圧力差は

$$\Delta p = T \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) = \frac{2T}{\rho}$$

で与えられる。 $1/\rho$ は平均曲率である。(4.9) はこの特別の場合にあたる。

【8】例題 [3] により表面エントロピーは $S_\sigma = -\sigma d\gamma/dT$ で与えられる。境界面が等温準静的に σ_1 から σ_2 まで膨張したとすれば、供給すべき熱量は

$Q = T\{S_\sigma(T, \sigma_2) - S_\sigma(T, \sigma_1)\}$ である。これに上の表式を代入して

$$Q = -T \frac{d\gamma}{dT} (\sigma_2 - \sigma_1). \text{ 次に準静的断熱膨張に際してはエントロピーが一定: } dS_\sigma = 0.$$

S_σ の表式を用いると、 $\sigma \frac{d^2\gamma}{dT^2} dT + \frac{d\gamma}{dT} d\sigma = 0$, あるいは

$$\frac{d\sigma}{\sigma} + \frac{d(d\gamma/dT)}{d\gamma/dT} = 0, \quad \therefore \sigma \frac{d\gamma}{dT} = \text{const.}$$

が断熱変化の条件となる。 σ_1 のときの温度を T_1 , σ_2 のときのものを T_2 とすれば、 T_2 は次式を解いて得られる。

$$\sigma_1 \frac{d\gamma(T_1)}{dT_1} = \sigma_2 \frac{d\gamma(T_2)}{dT_2}.$$

【9】(i) A 点であられる溶液の組成は、この

点から x_2 軸に平行に引いた直線が点線と交わる点 A'

の x_2 座標である。(ii) 同様 C 点の気相の組成は

C' の x_2 座標で与えられる。(iii) 一般にその中間、

たとえば B 点では、液相の組成は B', 気相のそれは B''

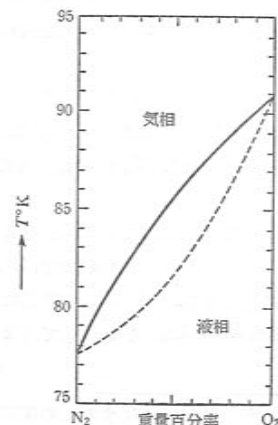
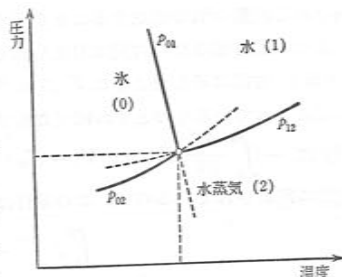
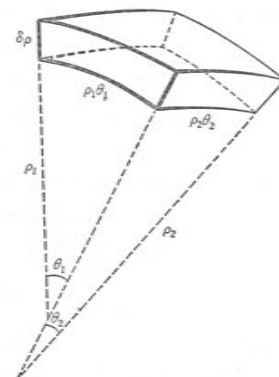
の x_2 座標であらわされる。気相と液相のモル数の比は

B'B : B''B で与えられる。これは次のように考えればわ

かる。気相と液相のモル数をそれぞれ N_g, N_l ($N_g + N_l$

$= N_1 + N_2$) と書けば、 $N_g x_2^g + N_l x_2^l = N_2$ 。ただし

x_2^g と x_2^l とはそれぞれ気相と液相のモル分率であって、



B'' および B' の x_2 座標である。これを総モル数で割った式： $x_2 x_2^0 + x_1 x_2^1 = x$
 $\equiv x_2(x_2^0 + x_1)$ から $x_2/x_1 = x_2^0/(1-x_2^0) = (x_2^1 - x_2^0)/(x_2 - x_2^0) = B'B : B''B$ 。

(注) この場合、液相はつねに均一である(固相の析出の場合はそうでない)。なお参考のために前頁下図に N_2 と O_2 との場合を示す。

[10] n_1, n_2 の函数 $J(n_1, n_2)$ は仮定により容量性である。すなわち

$$J(\lambda n_1, \lambda n_2) = \lambda J(n_1, n_2) \quad (1)$$

を満たす。これを λ で微分して $\lambda=1$ とおくと、

$$J(n_1, n_2) = n_1(\partial J/\partial n_1) + n_2(\partial J/\partial n_2) = n_1 J_1 + n_2 J_2 \quad (2)$$

を得る。したがって $J/(n_1+n_2) = (1-x_2)J_1 + x_2 J_2$ ($x_2 = n_2/(n_1+n_2)$) であるが、

$$\frac{d}{dx_2} \frac{J}{(n_1+n_2)} = J_2 - J_1 + (1-x_2) \frac{\partial J_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial J_2}{\partial x_2} = J_2 - J_1 \quad (3)$$

($\because dJ \equiv n_1(\partial J/\partial n_1) + n_2(\partial J/\partial n_2) = J_1 dn_1 + J_2 dn_2$, 一方, (2) から

$dJ = J_1 dn_1 + J_2 dn_2 + n_1 dJ_1 + n_2 dJ_2$, この二式から $n_1 dJ_1 + n_2 dJ_2 = 0$ (Gibbs-Duhem の関係), したがって (3) の第 2 式のあとの 2 項は消える。接線 QPR の方程式は, P 点の座標を x_2' として $y = (1-x_2')J_1 + x_2'J_2 + (J_2 - J_1)(x_2 - x_2')$
 $= J_1 + (J_2 - J_1)x_2$ となる。Q 点では $x_2=0$, $\therefore OQ=J_1$, R 点では $x_2=1$, $\therefore OR=J_2$ 。

[11] Gibbs-Duhem の関係 (3.12) は p, T を一定とすれば

$$\sum n_j d\bar{G}_j = 0. \quad (1)$$

$p_j = p \cdot n_j / \sum n_i$ から

$$d \log p_j = \frac{\partial n_j}{n_j} - \frac{\sum \partial n_i}{\sum n_i}.$$

$$\therefore \sum_j n_j d \log p_j = \sum_j \partial n_j - \sum_j n_j \cdot \sum_i \partial n_i / \sum_i n_i = \sum_j \partial n_j - \sum_i \partial n_i = 0$$

が知れるから, (4.21) を (1) に入れると題意のように $\sum n_j d \log p_j = 0$ を得る。

[12] 温度, 圧力一定のときの Gibbs-Duhem の関係 (3.12) を用いる:

$$x_1 d\bar{G}_1 + x_2 d\bar{G}_2 = 0, \quad (x_1 + x_2 = 1).$$

これに問題の $\bar{G}_i$ の表式を入れると, $d\bar{G}_1 = RT dx_1/x_1 = -RT dx_2/x_1$ となるから,

$$d\bar{G}_2 = RT dx_2/x_2$$

が得られる。これを積分すれば $\bar{G}_2 = \bar{G}_2^0(T, p) + RT \log x_2$ となる。

[13] 溶液における溶媒 1, 溶質 2 の化学ポテンシャル (1 mol あたり) をそれぞれ $\bar{G}_1, \bar{G}_2$ とすれば, T, p 一定とした Gibbs-Duhem の関係 (3.12) は

$$x_1 d\bar{G}_1 + x_2 d\bar{G}_2 = 0 \quad (1)$$

であるが, これに (4.25) を入れると, 1, 2 の蒸気圧 p_1, p_2 の関係として

$$x_1 d \log p_1 + x_2 d \log p_2 = x_1 dp_1/p_1 + x_2 dp_2/p_2 = 0 \quad (2)$$

が得られる。*) Raoult の法則により, $dp_1/p_1 = dx_1/x_1$, また $x_1 + x_2 = 1$ から $dx_1 = -dx_2$, したがって (2) は

$$dp_2/p_2 = dx_2/x_2, \quad (x_2 \sim 0 \text{ の範囲で}) \quad (3)$$

*) 蒸気圧に関するこの関係を Duhem-Margules の関係という。

を与える。これを積分すれば, k_2 をある定数として

$$p_2 = k_2 x_2 \quad (4)$$

を得る (Henry の法則)。これを (4.25) に入れると

$$\bar{G}_2 = \bar{G}_2^0(T, p_2^0) + RT \log (k_2 x_2 / p_2^0) = \phi_2^0(T) + RT \log x_2. \quad (5)$$

ここに $\phi_2^0(T) = \bar{G}_2^0 + RT \log (k_2 / p_2^0)$ は温度のある函数である。

(注) 全圧力 p を一定とすれば (1), (2) が使える。全圧力 p が分圧 p_1, p_2 の和 ($p = p_1 + p_2$) である場合には p 一定の条件は厳密には成り立たず, (2) の代りに

$$x_1 d \log p_1 + x_2 d \log p_2 = \bar{V} dp / RT \quad (6)$$

としなければならない。ここに $\bar{V}$ は溶液 1 mol の体積である。しかし右辺はふつう左辺に対して小さいので無視できる。たとえば p の変化 Δp の範囲を 1 atm, $\bar{V}$ を 0.1 litre, $T = 300^\circ K$ とすると, $\bar{V} \Delta p / RT \approx 100 \times 1/82 \times 300 \approx 0.004$, これは左辺の変化の大きさに比べてまず 1/100 程度以下である。

[14] 前問の注により, そこの (6) の右辺を無視すれば, 濃度変化に対する蒸気圧変化の関係として

$$\frac{x_1}{p_1} \frac{\partial p_1}{\partial x_1} = \frac{x_2}{p_2} \frac{\partial p_2}{\partial x_2} \quad (1)$$

を得る。与えられた濃度 ($x_1 > x_2$) において蒸気圧曲線の接線の傾きは $\alpha_i = \partial p_i / \partial x_i$, 原点とその点とを結ぶ直線の傾きは $\beta_i = p_i / x_i$, ゆえに (1) により $\alpha_1 / \beta_1 = \alpha_2 / \beta_2$ (i), 特に $\alpha_1 = \beta_1$ ならば $\alpha_2 = \beta_2$ (ii)。

(注) (1) の条件は蒸気圧曲線が満たすべき関係で, これが満たされていないことは, 測定の不正確さを示す。

[15] Gibbs の自由エネルギーは, (4.34) により,

$$G = \sum n_i \bar{G}_i = n_1 \bar{G}_1^0(T, p) + n_2 \bar{G}_2^0(T, p) + RT(n_1 \log x_1 + n_2 \log x_2)$$

で与えられる。(i) したがって体積は $V = (\partial G / \partial p)_{T, n}$ を計算してみると

$$V = \sum n_i (\partial \bar{G}_i / \partial p)_{T, n} = n_1 \bar{V}_1^0 + n_2 \bar{V}_2^0$$

となって変化がない。(iii) 次にエントロピーは $S = -(\partial G / \partial T)_{p, n}$ から

$$S = n_1 \bar{S}_1^0 + n_2 \bar{S}_2^0 - R(n_1 \log x_1 + n_2 \log x_2)$$

となって, 混合のエントロピーだけ増加している。(ii) したがってエンタルピー $H = G + TS$ は

$$H = n_1 \bar{H}_1^0 + n_2 \bar{H}_2^0$$

($\bar{H}_i^0 = \bar{G}_i^0 + T \bar{S}_i^0$) となって変化がない。これは混合に際して熱の発生, 吸収がないことを示す。その上さらに (i) によって仕事の出入がないから, 内部エネルギーに変化はない。実際

$$U = H - pV \\ = n_1 \bar{U}_1^0 + n_2 \bar{U}_2^0$$

($\bar{U}_i^0 = \bar{H}_i^0 - p \bar{V}_i^0$) になっている。

[16] (4.27) と (4.34) とからただちに (4.36) : $p_j = x_j p_j^0$ が得られるが, 理想気体の化学ポテンシャル (4.16) と理想溶液のそれ (4.34) からいていねいに出してみよう。
 $\bar{G}_{j(l)} = \bar{G}_{j(g)}$ は

$$\bar{G}_j^{\text{liq}}(T, p) + RT \log x_1 = \bar{G}_j^{\text{gas}}(T) + RT \log p_j$$

と書かれる。また純粋な場合の蒸気圧 p_j^0 は

$$\bar{G}_j^{\text{liq}}(T, p_j^0) = \bar{G}_j^{\text{gas}}(T) + RT \log p_j^0$$

できまる。したがって

$$p_j/p_j^0 = x_j \exp \{ [\bar{G}_j^{\text{liq}}(T, p) - \bar{G}_j^{\text{liq}}(T, p_j^0)] / RT \}.$$

右辺の指数関数の自変数は、 p_j^0 のまわりに展開することによって

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_j / RT &\approx (\partial \bar{G}_j^{\text{liq}} / \partial p)(p - p_j^0) / RT = \bar{V}_j^{\text{liq}}(p - p_j^0) / RT \\ &= \frac{\bar{V}_j^{\text{liq}}}{\bar{V}_j^{\text{gas}}} \frac{(p - p_j^0)}{p_j^0} \ll 1. \end{aligned}$$

ゆえに十分な近似で $p_j = x_j p_j^0$ が成り立つ。

【17】 溶媒 1 だけを通す半透膜が溶液 (1+2) と純溶媒を隔てている場合、溶媒についての平衡条件は $\bar{G}_1(p', x_2) = \bar{G}_1^0(p'')$ である (x_2 は溶質のモル分率)。理想溶液として (4.34) を用いれば $\bar{G}_1^0(T, p') + RT \log(1 - x_2) = \bar{G}_1^0(T, p'')$ 。ここで $p' = p'' + \pi$ とおき、 π が小さいとして $\bar{G}_1^0(T, p') - \bar{G}_1^0(T, p'') \approx \pi \partial \bar{G}_1^0 / \partial p = \pi \bar{V}_1$ と近似すれば、浸透圧 π として

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}_1} \log(1 - x_2) \quad (1)$$

を得る。ここに $\bar{V}_1$ は純溶媒のモル体積である。

(注) とくに $x_2 \ll 1$ ならば $\pi \bar{V}_1 = RT x_2$ 。これは理想気体の状態式によく似ている。

【18】 溶媒の蒸気圧 p_1 は Raoult の法則 $p_1(T) = p_1^0(T) x_1$ で与えられる。また、この場合 Henry の法則が成り立ち (問題 [13] 参照)、溶質の蒸気圧は $p_2 = k(T) x_2$ で与えられる。沸点 T_b を定める条件は

$$p = p_1 + p_2 = p_b \quad \text{すなわち} \quad p_1^0(T_b) x_1 + k(T_b) x_2 = p_b. \quad (1)$$

純溶媒については

$$p_1^0(T_b^0) = p_b. \quad (2)$$

$x_1 = 1 - x_2$, ($x_2 \ll 1$), $T_b = T_b^0 + \Delta T$ とおき、 x , ΔT を小さいとして (1) の各項を展開し x_2 , ΔT について 1 次の項まで残すと、

$$p_1^0(T_b^0) - p_1^0(T_b^0) x_2 + \frac{\partial p_1^0}{\partial T} \Delta T + k(T_b^0) x_2 = p_b.$$

これから (2) を差引き、Clausius-Clapeyron の式

$$\frac{\partial p_1^0}{\partial T} = \frac{\bar{L}}{T_b^0(\bar{V}_g - \bar{V}_l)} \approx \frac{\bar{L}}{T_b^0 \bar{V}_g} = \frac{p_1^0 \bar{L}}{R(T_b^0)^2}$$

を用いると、

$$\frac{\Delta T}{T_b^0} = \frac{RT_b^0}{\bar{L}} \left(1 - \frac{k}{p_1^0} \right) x_2 \quad (3)$$

(別に (4.30 a, b) を用い、例題 [6] にならって考えてみよう)。

(注) $k=0$ ならば (溶質が不揮発性である場合には) $\Delta T/T_b^0 x_2$ は溶媒の性質だけできまる。周知のようにこれは分子量の決定に利用できる。

【19】 溶液および結晶を理想的希薄混合状態とするから、溶媒の化学ポテンシャルは

(4.30 a) で与えられる。 $x_1 = 1 - x_2$, $x_1' = 1 - x_2'$, $x_2 \ll 1$, $x_2' \ll 1$ として $\log x_1 \approx -x_2$, $\log x_1' \approx -x_2'$ で近似する。溶媒に対する平衡条件は

$$\bar{G}_{1l}(T, x_2) = \bar{G}_{1l}(T, x_2'), \quad \therefore \bar{G}_{1l}^0(T) - RT x_2 = \bar{G}_{1l}^0(T) - RT x_2'. \quad (1)$$

$\bar{G}_{1l}^0$, $\bar{G}_{1s}^0$ はそれぞれ溶媒の純粋液体または固体における化学ポテンシャルである。題意により、 $x_2' = k x_2$ 。ゆえに (1) から固相の析出温度 (氷点) T_f を定める条件として

$$\bar{G}_{1l}^0(T_f) - \bar{G}_{1s}^0(T_f) = RT_f(1 - k) x_2. \quad (2)$$

純粋溶媒の氷点は

$$\bar{G}_{1l}^0(T_f^0) - \bar{G}_{1s}^0(T_f^0) = 0. \quad (3)$$

$T_f - T_f^0$ が小さいとして $G(T_f) = G(T_f^0) - (T_f - T_f^0) S(T_f^0)$ とおき、(2) から

(3) を差引き $T_f - T_f^0$, x_2

の 1 次の項までをとれば

$$\begin{aligned} \Delta T_f [-\bar{S}_{1l}^0(T_f^0) + \bar{S}_{1s}^0(T_f^0)] \\ = RT_f^0(1 - k) x_2. \end{aligned}$$

$\bar{S}_{1l}^0 - \bar{S}_{1s}^0 = \bar{L}_1/T_f^0$ = 溶媒の融解熱を用い、

$$\frac{\Delta T_f}{T_f^0} = -\frac{RT_f^0}{\bar{L}_1} (1 - k) x_2. \quad (4)$$

(注) $k < 1$ ならば氷点降下、

$k > 1$ (溶質が液相よりも固相

中に入りやすい場合) ならば氷

点上昇となることに注意。このようすを相図として描けば上図のようになる。

【20】 仮定により液相における各成分の化学ポテンシャルは、(4.34) で与えられる。液相のモル分率を x_{1l} , x_{2l} とすれば、圧力一定のもとでの純固相 1 と液相または純固相 2 と液相の平衡条件は

$$\bar{G}_{1l}^0 + RT \log x_{1l} = \bar{G}_{1s}^0, \quad \bar{G}_{2l}^0 + RT \log x_{2l} = \bar{G}_{2s}^0 \quad (1)$$

で与えられる。ここに $\bar{G}_{is}^0$, $\bar{G}_{il}^0$ は純粋成分 i の液相または固相での化学ポテンシャルである。(1) は次のように書き直される:

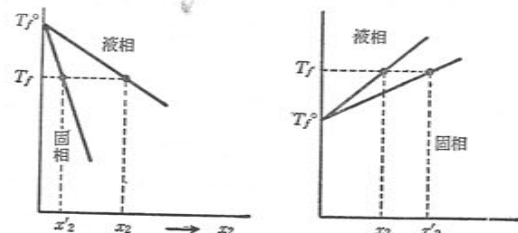
$$x_{1l} = e^{\lambda_1}, \quad x_{2l} = e^{\lambda_2}. \quad (2)$$

$$\text{ただし, } \lambda_i = \{ \bar{G}_{is}^0 - \bar{G}_{il}^0 \} / RT = - \int_{T_i}^T \frac{H_{is}^0 - H_{il}^0}{RT^2} dT = \int_{T_i}^T \frac{L_i}{RT^2} dT \quad (3)$$

$$= \frac{L_i}{RT_i} \left(1 - \frac{T_i}{T} \right) = \alpha_i \left(1 - \frac{T_i}{T} \right). \quad (4)$$

ここに $\partial(G/T)/\partial T = -H$ を用いた。 ($T = T_i$ では $\lambda_i = 0$ であることに注意。) $L_i = H_{is}^0 - H_{il}^0$ は温度 T での純固相 i の融解熱であるが、仮定によりこれを T によらないとして積分し (4) の最後の式を得た。 $\alpha_i = L_i/RT_i$ は融解のエントロピー $\Delta S_i = L_i/T_i$ を R を単位としてあらわしたものである。(3) を用いれば (2) は

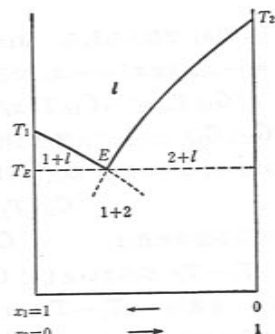
$$x_{1l} = \exp \left\{ \alpha_1 \left(1 - \frac{T_1}{T} \right) \right\} \quad (5a), \quad x_{2l} = \exp \left\{ \alpha_2 \left(1 - \frac{T_2}{T} \right) \right\}. \quad (5b)$$



このおのおのは液相線を与える。両者が交わる点 E が共融点である。その温度は

$$\exp\left\{\alpha_1\left(1-\frac{T_1}{T_E}\right)\right\} + \exp\left\{\alpha_2\left(1-\frac{T_2}{T_E}\right)\right\} = 1 \quad (6)$$

で定まり、それに対する成分比は (5a), (5b) に求められた T_E を入れて定まる。(5a) は $x_{11}=1$ から E までの範囲, (5b) は $x_{21}=1$ から E までの範囲の液相線を与える。



[21] (i) 液相, 固相をそれぞれ添字 l, s で示す。

$$\left. \begin{aligned} (4.34) \text{を用い, 平衡条件は } \bar{G}_{1l}^0 + RT \log x_{1l} &= \bar{G}_{1s}^0 + RT \log x_{1s} \\ \bar{G}_{2l}^0 + RT \log x_{2l} &= \bar{G}_{2s}^0 + RT \log x_{2s} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

問題 [20] の解の (2) 式で定義された λ_1, λ_2 を用い, (1) を書き直すと

$$\frac{x_{1l}}{x_{1s}} = e^{\lambda_1}, \quad \frac{x_{2l}}{x_{2s}} = e^{\lambda_2} \quad (2)$$

$$\text{ところで } x_{1l} + x_{2l} = 1, \quad x_{1s} + x_{2s} = 1 \quad (3)$$

$$\text{により, (2) から } x_{1l}e^{-\lambda_1} + x_{2l}e^{-\lambda_2} = 1, \quad \therefore x_{2l} = (1 - e^{-\lambda_1}) / (e^{-\lambda_2} - e^{-\lambda_1}), \quad (4)$$

$$x_{1s}e^{\lambda_1} + x_{2s}e^{\lambda_2} = 1, \quad \therefore x_{2s} = (e^{\lambda_1} - 1) / (e^{\lambda_1} - e^{\lambda_2}) \quad (5)$$

が得られる。(4) は液相線, (5) は固相線の方程式である。

(ii) 仮定 (b) により λ_i は問題 [20] の解の (4) のようになる。さらに仮定 (a) により, $\alpha_1 = \alpha_2$ として $\lambda_i = \alpha(1 - T_i/T)$ 。 (6)

仮定 (c) により, $\lambda_i \ll 1$ 。(4), (5) を λ_1, λ_2 について展開すると

$$x_{2l} = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \left\{ 1 + \frac{\lambda_2}{2} + \frac{\lambda_2}{12} (\lambda_1 + \lambda_2) + \dots \right\}, \quad (7)$$

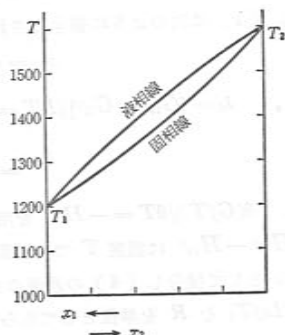
$$x_{2s} = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \left\{ 1 - \frac{\lambda_2}{2} + \frac{\lambda_2}{12} (\lambda_1 + \lambda_2) + \dots \right\} \quad (8)$$

を得る。(6) を入れると,

$$x_{2l} = \frac{T - T_1}{T_2 - T_1} - \frac{1}{2} \frac{(T_2 - T)(T - T_1)}{T(T_2 - T_1)} + \dots, \quad (9)$$

$$x_{2s} = \frac{T - T_1}{T_2 - T_1} + \frac{1}{2} \frac{(T_2 - T)(T - T_1)}{T(T_2 - T_1)} + \dots, \quad (10)$$

$T_1 < T_2$ とすれば $T_1 \leq T \leq T_2$, $x_{2l} < x_{2s}$ 右図は $T_1 = 1200^\circ\text{K}$, $T_2 = 1600^\circ\text{K}$, $\alpha = 1$ として (9), (10) によって計算した例で, 147 頁の Cu-Ni 合金の図とよく似た形である。



[22] 理想気体 A, B, ... の $n_A, n_B, \dots$ mol ずつが体積 V の箱の中にあり, 温度 T

混りやすい AB 合金の相図の計算例

に保たれている場合の Helmholtz 自由エネルギーを $F(V, T, n_A, n_B, \dots)$ とする。 $n_A, n_B, \dots$ の変化を (4.60) のようにとると, 反応の進み λ についての平衡条件は

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{V, T} = 0,$$

$$\therefore \sum_{j=A, B, \dots} \left(\frac{\partial F}{\partial n_j}\right)_{V, T} \delta n_j = \left(\sum_{j=A, B, \dots} \nu_{jj} \bar{G}_j\right) \cdot \delta \lambda = 0, \quad \therefore \sum \nu_j \bar{G}_j = 0. \quad (1)$$

これは (4.63) と同じことである。ただ, 化学ポテンシャル $\bar{G}_j$ を, 分圧 p_j の代りに濃度 n_j/V を用いてあらわせば, (4.16') は

$$\bar{G}_j = \bar{G}_j^0(T) + RT \log(n_j RT/V)$$

と書かれるから, (1) から

$$\prod_{j=A, B, \dots} \left(\frac{n_j}{V}\right)^{\nu_j} = (RT)^{-\sum \nu_j} \exp[-\sum \nu_j \bar{G}_j^0(T)/RT] \equiv K_c(T) \quad (2)$$

が得られる。 $\nu_A = -a, \dots, \nu_L = l, \dots$ とおけば (2) は与えられた形の式である。

(注) この $K_c(T)$ と (4.65) で $f_A = \dots = 1$ とした

$$K_p = \prod p_j^{\nu_j} \equiv K_p(T) \quad (3)$$

とは

$$K_p(T) = (RT)^{\sum \nu_j} K_c \quad (4)$$

なる関係にある。(2), (3) は反応定温式 (reaction isotherm) とよばれる。

$$[23] \quad (4.65) \text{ により } \log K_p = -\frac{\Delta \bar{G}}{RT} = -\frac{1}{RT} \sum \nu_j \bar{G}_j^0(T),$$

$$\text{したがって } \frac{d \log K_p}{dT} = -\frac{d}{dT} \frac{\Delta \bar{G}}{RT} = \frac{\Delta \bar{H}}{RT^2}.$$

ここに $\Delta \bar{H} = \sum \nu_j \bar{H}_j^0$ は反応の標準エンタルピー (4.64b) である。

$$\text{次に 問題 [22] の (2) により, } \log K_c = -\frac{1}{RT} \sum \nu_j (\bar{G}_j^0 + RT \log RT),$$

$$\text{したがって } \frac{d \log K_c}{dT} = \frac{1}{RT^2} \sum \nu_j \bar{H}_j^0 - \frac{\sum \nu_j}{T} = \frac{1}{RT^2} \sum \nu_j (\bar{H}_j^0 - RT).$$

温度 T , 標準圧力において 1 mol につき, $p_j^0 \bar{V}_j^0 = RT$ であるから $\bar{H}_j^0 - RT = \bar{U}_j^0$ 。したがって, 右辺の分子は $\Delta \bar{U} \equiv \sum \nu_j \bar{U}_j^0$ 。すなわち反応の標準内部エネルギーにひくといふ。

[24] 状態方程式 (1.14) から,

$$[A] + [A_2] = \frac{p}{RT} = \frac{1.013 \times 10^6}{8.31 \times 10^7 \cdot (273 + 18)} = 4.19 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3.$$

これと K の式から $[A_2]$ を消去すれば, $[A]^2 = (4.19 \times 10^{-5} - [A]) \times 1.70 \times 10^{-4}$,

$$\therefore [A] = 3.5 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3.$$

$$\text{したがって解離度は } \frac{[A]}{[A] + 2[A_2]} = \frac{3.5}{2 \times 4.2 - 3.5} = 0.71.$$

第二段には前問の反応定容式 $d \log K/dT = \Delta \bar{U}/RT^2$ を使う:

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{5.0 \times 10^4 \cdot 4.2 \times 10^7}{8.3 \times 10^7 \cdot (273 + 18)^2} = 0.30,$$

$$\therefore \log \frac{K(19^\circ\text{C})}{K(18^\circ\text{C})} = 0.30. \quad \text{したがって} \quad K(19^\circ\text{C}) = 1.35K(18^\circ\text{C}).$$

以下前の計算と平行に $[A]^2 = (4.18 \times 10^{-5} - [A]) \times 1.35 \times 1.70 \times 10^{-4}$,

$$\therefore [A] = 3.6 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3. \quad \text{したがって} \quad \frac{[A]}{[A] + 2[A_2]} = 0.75.$$

[25] 問題は $A_2(\text{gas}) \rightleftharpoons 2A(\text{in C})$ という反応の平衡を定めることであるから, $\bar{G}_{A_2(\text{gas})} = 2\bar{G}_{A(\text{in C})}$ が条件である. いま, p_{A_2} と $A(\text{C})$ の濃度 (モル分率) x_A との関係だけを問題にすれば, (4.14'), (4.34) により,

$$\log p_{A_2} = 2 \log x_A + f(T)$$

(f は温度のある函数). したがって $x_A \propto p_{A_2}^{1/2}$.

[26] 化学反応 $\text{CaCO}_3(\text{c}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{c}) + \text{CO}_2(\text{g})$ の平衡条件

$$\bar{G}_{\text{CaCO}_3(\text{c})} = \bar{G}_{\text{CaO}(\text{c})} + \bar{G}_{\text{CO}_2(\text{g})}$$

は, 固体 CaCO_3 , CaO の化学ポテンシャルに対しては圧力変化を無視するとき, (4.14') により次の形に書ける:

$$RT \log p_{\text{CO}_2} = \bar{G}_{\text{CaCO}_3} - \bar{G}_{\text{CaO}} - \bar{G}_{\text{CO}_2(\text{g})} = -\Delta\bar{G},$$

$$\therefore \frac{d \log p_{\text{CO}_2}}{dT} = -\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta\bar{G}}{RT} \right) = \frac{\Delta\bar{H}_T}{RT^2}.$$

ここに $\Delta\bar{H}_T$ は標準エンタルピー変化. 与式によって計算すると,

$$\Delta\bar{H}_T = 51.957 - 10.707T \text{ cal.}$$

[27] この反応は純粋物質だけを含むから, 反応の自由エネルギーと標準自由エネルギーとは同一であって,

$$\Delta G = \bar{G}_{\text{AgCl}(\text{c})} + \bar{G}_{\text{H}_2(\text{g})} - \bar{G}_{\text{Ag}(\text{c})} - \frac{1}{2} \bar{G}_{\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{c})}$$

$$= \Delta\bar{G} = -\bar{\gamma} \cdot E.$$

E の測定値から $\Delta\bar{G} = -23068 \times 0.0455 = -1050 \text{ cal.}$

また $\Delta\bar{S} = \bar{\gamma}(\partial E/\partial T)_p = 23068 \times 0.000338 = 7.80 \text{ cal/deg.}$

$$\Delta\bar{H} = \Delta\bar{G} + T\Delta\bar{S} = -1050 + 298.16 \times 7.80 = 1276 \text{ cal.}$$

[28] 与えられたデータから

$$\bar{S}_{\text{gas}}(630^\circ, 1 \text{ atm}) = \left(59.9 + \frac{2330}{234.2} + 26.2 + \frac{59300}{630} \right) \times 10^7 = 190.1 \times 10^7 \text{ erg/mol} \cdot \text{deg.}$$

一方, (4.14') と (4.15) とからモルあたりのエントロピーは ($C_p^0 = 5R/2$ として)

$$\bar{S}(T, p) = R \left\{ \frac{5}{2} \log T - \log p + \frac{5}{2} + i \right\}$$

で与えられるが, 第3法則により, この $T = 630^\circ\text{K}$, $p = 1 \text{ atm}$ における値は上記のものにひとしい. したがって

$$\frac{190.1 \times 10^7}{8.32 \times 10^7} = 16.1 - 0 + 2.5 + i,$$

$$\therefore i = 4.2 \text{ (atm).}$$

これを常用対数になおした値 $j = i/\log 10$ を conventional chemical constant とよぶ.

$$j = 1.83 \text{ (atm).}$$

(注) Tetrode と Sackur が導いた分子論的表式は

$$i = \log [(2\pi m)^{3/2} k^{5/2} \omega / h^3].$$

ただし, h は Planck 定数, m は原子の質量, k は Boltzmann 定数, ω は原子の基底状態の統計的重率である. 上に得た値は $\omega = 1$ としてこの表式から計算した値 4.3 によく一致する. ただし圧力の単位を atm にとっていることに注意.

[29] 金属外の電子気体の化学ポテンシャルは (4.14') と (4.15) により

$$\bar{G}_e(T, p) = U_{e0} - \frac{5}{2} RT \log T - RTi + RT \log p.$$

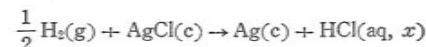
また金属内のそれ $\bar{G}_i$ は仮定から一定である. ゆえに平衡条件 $\bar{G}_e = \bar{G}_i$ からただちに

$$p = e^{(T^{5/2} e^{-W/RT})}$$

を得る. ここに $W = U_{e0} - \bar{G}_i$ は定数である. すなわち $\log \frac{p}{T^{5/2}} = i - \frac{W}{RT}$ であ

るから, 測定値の $\left(\frac{1}{T}, \log (p/T^{5/2}) \right)$ 図を描くことにより, 縦軸との交点: $\lim_{T \rightarrow \infty} \log \frac{p}{T^{5/2}}$ として i を得る.

[30] この電池の正味の反応は



であるから, 反応の自由エネルギーは

$$\Delta\bar{G} = \bar{G}_{\text{Ag}(\text{c})} + \bar{G}_{\text{HCl}(\text{aq})} - \frac{1}{2} \bar{G}_{\text{H}_2(\text{g})} - \bar{G}_{\text{AgCl}(\text{c})}.$$

ここで $\text{Ag}(\text{c})$, $\text{AgCl}(\text{c})$ については標準圧力での化学ポテンシャル $\bar{G}_{\text{Ag}(\text{c})}^0$, $\bar{G}_{\text{AgCl}(\text{c})}^0$ で置き換えてよい. $\bar{G}_{\text{H}_2(\text{g})}$ には (4.14') を, $\bar{G}_{\text{HCl}(\text{aq})}$ には (4.52) を用いれば,

$$\Delta\bar{G} = \bar{G}_{\text{Ag}(\text{c})}^0 + \phi_{\text{HCl}} + 2RT \log (x\bar{\gamma}) - \frac{1}{2} (\bar{G}_{\text{H}_2(\text{g})}^0 + RT \log p_{\text{H}_2}) - \bar{G}_{\text{AgCl}(\text{c})}^0$$

$$= \Delta\bar{G}^0 + 2RT \log (x\bar{\gamma}) - RT \log p_{\text{H}_2}^{1/2}.$$

(4.71) により与えられた形の起電力を得る. ただし

$$E^0 = -\Delta\bar{G}^0/\bar{\gamma}$$

$$= \left[\bar{G}_{\text{AgCl}(\text{c})}^0 + \frac{1}{2} \bar{G}_{\text{H}_2(\text{g})}^0 - \bar{G}_{\text{Ag}(\text{c})}^0 - \phi_{\text{HCl}} \right] / \bar{\gamma}.$$

[31] 系の圧力を p , 体積を V , 絶対温度を T とすると, Gibbs の自由エネルギー $G(p, T)$ に対しては $dG = -SdT + Vdp$ が成り立つ. したがって G の圧力依存性は

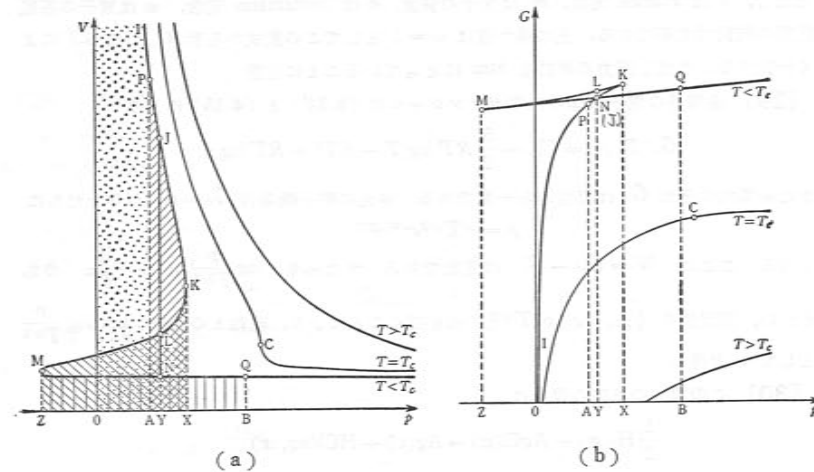
$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V, \quad \therefore G(p, T) = \int_0^p V(p, T) dp + \varphi(T) \quad (1)$$

から定められる. $\varphi(T)$ は温度 T だけのある函数である. 体積 V は van der Waals

の状態方程式 $p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2} \quad (2)$

を V について解いて定められる. 臨界温度 $T_c = 8a/(27bR)$ より低い温度のときには, V を代数的に解くのはめんどろであるが, G の圧力依存性の大要を見るには, 次を示す

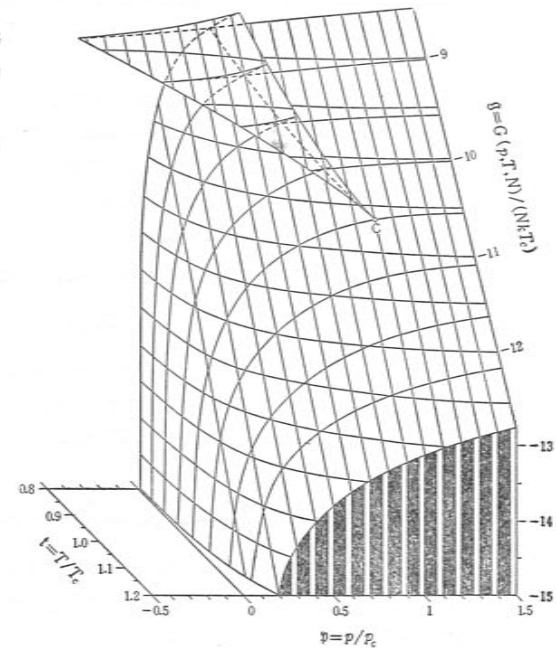
ように p, V を座標とする等温線を描き、 $\phi(T)$ の項を除くと (1) が等温線と p 軸とはさまれる領域の面積になっていることを利用すればよい。



上図 (a) には (2) によって等温線が描いてある。(1) によれば P 点での Gibbs 自由エネルギーの値は図の等温線 IP 下の面積、すなわち IPAOI (I は等温線が V 軸に漸近する点) の面積に $\phi(T)$ を加えたものである。同図 (b) ではこれを PA の長さで示した。P 点が等温線上を移動して、K 点まで行くと、G の値は増大し、面積 IKXOI に $\phi(T)$ を加えたものになる。b 図では KX となる。さらに等温線上を移動すると、 $T < T_c$ であれば等温線は p 軸の負の方向に曲がる。これは $dp < 0$ を意味するから、等温線のこの部分の下の面積は (1) では負号をつけて考えなければならない。L 点では面積 KXYLK だけ Gibbs 自由エネルギーが K 点での値よりも減小するわけである。M 点では面積 KXZMLK だけ減小する。M 点から等温線は再び p 軸の正方向に転ずるから、Gibbs 自由エネルギーの値は再び増大し、Q 点では面積 QBZMNQ だけ M 点での値よりも増す。b 図では QB で示した。これが van der Waals 方程式を忠実に使ったときの $G(p, T)$ の圧力依存性を示すもので、不安定状態 KLM をも含めた場合の曲線を与える。しかし Maxwell の規則によれば、面積 JKLJ が面積 LNML に等しくなるように直線 JLN を V 軸に平行に引くとき、J 点の気体と N 点の液体とが熱平衡にあり、安定な熱平衡状態では等温線は曲線 JKLMN ではなく直線 JLN となる。Maxwell の規則は J 点と N 点とで Gibbs 自由エネルギーの値が等しくなるという条件から導かれたものであるから、(b) 図では J 点と N 点とは重なる。ゆえに新しい等温線 IPJLNQ について (1) を適用すれば、(b) 図の曲線 IPJQ が得られるであろう。J 点から N 点に移るとき、面積の増加率が飛躍するから、G 曲線は J 点で折れる。van der Waals の式から得られた G 曲線の JK, MN の部分はそれぞれ準安定の気体および液体に対応することは明らかであろう。 $T > T_c$ では G 曲線は p について滑らかな単調増加函数

となる。 $T = T_c$ では G 曲線は高温側から近づくと臨界点で滑らか、低温側から近づくと折れ曲る形をもつ。

$T < T_c$ で気体を等温準静的に圧縮して行くと、物質の量が一定であるから、体積の減少にともない密度が急激に増大し、J 点に到達したとき液化が始まる。気体の一部が液化すると 1 成分 2 相系となる。上に求めた G はこの気体液体を合わせた体系の Gibbs 自由エネルギーであって、液化が始まるとそれが終わるまで一定値を保つ。 $p-V$ 図で J 点から N 点まで移動するとき、 $p-G$ 図では点は移動しないのはこのためである。系に含まれるすべての物質が液化してしまうと N 点に到達し、さらに圧力を増すと液体として圧縮されることとなる。Gibbs 自由エネルギーの増大は圧縮の際に外界から仕事および熱が供給されることによる。



[32] 転移熱は 1 mol あたりのエンタルピーの差で与えられる: $L = \bar{H}_1 - \bar{H}_2$. しかし $\bar{G}_1 = \bar{G}_2$ であるからまた $L = T(\bar{S}_1 - \bar{S}_2)$. さて $dL/dT = (\partial L/\partial T)_p + (\partial L/\partial p)_T dp/dT$ において dp/dT は Clapeyron-Clausius の式: $dp/dT = L/(T(\bar{V}_1 - \bar{V}_2))$ を使えばよいから、他の係数を求めよう。 $(\partial L/\partial T)_p = \partial(\bar{H}_1 - \bar{H}_2)/\partial T = C_{p1} - C_{p2}$. $(\partial L/\partial p)_T = \partial(\bar{H}_1 - \bar{H}_2)/\partial p = \bar{V}_1 - \bar{V}_2 + T\partial(\bar{S}_1 - \bar{S}_2)/\partial p$, ここで Maxwell の関係式 $\partial\bar{S}/\partial p = -\partial\bar{V}/\partial T$ を用いれば、 $\partial(\bar{S}_1 - \bar{S}_2)/\partial p = -\bar{V}_1\beta_1 + \bar{V}_2\beta_2$. 以上まとめれば $dL/dT = C_{p1} - C_{p2} + L/T - L(\bar{V}_1\beta_1 - \bar{V}_2\beta_2)/(T(\bar{V}_1 - \bar{V}_2))$. 特に相 2 が理想気体ならば $\beta_2 = 1/T$, かつ $\bar{V}_1 \ll \bar{V}_2$ であるから、 $L(\bar{V}_1\beta_1 - \bar{V}_2\beta_2)/(T(\bar{V}_1 - \bar{V}_2)) \approx L/T$ となって、 $dL/dT \approx C_{p1} - C_{p2}$ と近似できる。

[33] 平衡曲線 (飽和蒸気圧曲線) $p = p(T)$ に沿って $c = Tds/dT$ を計算すればよい。すなわち $c = T(\partial s/\partial T)_p + T(\partial s/\partial p)_T dp/dT$. Maxwell の関係 $\partial s/\partial p = -\partial v/\partial T = -v\beta$ (β は熱膨張係数), および Clapeyron-Clausius の式 $dp/dT = r/(T(v^g - v^l))$ を入れれば、 $c = c_p^g - v^g\beta r/(v^g - v^l)$. この一般式で、 $v^g \gg v^l$ と理想気体近似 $\beta = T^{-1}$ を用いれば $c = c_p^g - r/T$ を得る。問題 [32] に示した近似式を

使えば、これはまた $c = c_p^l + dr/dT - r/T = c_p^l + Td(r/T)/dT$ と書ける。

100°C の水に対しては、問題の数値を代入すると、 $c = -1.07 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \text{ g}^{-1}$ となって、負の比熱を得る。すなわち熱量をとり去ると、水と熱平衡を保つため水蒸気の温度は上昇するのである。

以上中途で理想気体近似を用いたが、正しくは $-rv_l\beta_l/(v_l - v_g)$ が加わり、したがって $c_s = c_s^l + Td(r/T)/dT$ である。 c_s は平衡線に沿った比熱。しかしこの差は 100°C の水で $5 \times 10^{-5} \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 程度であって、無視できるものである。

[34] (i) 液滴内の圧力を p' とすると、力学的平衡条件 (4.9) により

$$p' - p = 2\gamma/r. \quad (1)$$

液滴と蒸気間の物質の出入りに対する平衡条件は (4.10') により

$$\mu(T, p_r + \frac{2\gamma}{r}) = \mu_g(T, p_r). \quad (2)$$

ここに p_r は半径 r の液滴につらう蒸気の圧力、すなわち液滴の飽和蒸気圧で、ふつうの意味の飽和蒸気圧 p_s はこのあらわし方では $p_s = p_\infty$ である。すなわち

$$\mu_l(T, p_\infty) = \mu_g(T, p_\infty). \quad (3)$$

(2), (3) と, (4.14) とから

$$\mu_l(p_r + \frac{2\gamma}{r}) - \mu_l(p_\infty) = kT \log(p_r/p_\infty) \quad (4)$$

となる。液体は圧縮されにくく、したがって、その自由エネルギーの圧力による変化は小さいことを考慮して、(4) の左辺を $\partial\mu_l/\partial p = v_l$ を用い、 $\mu_l(p_r + 2\gamma/r) = \mu_l(p_\infty + p_r - p_\infty + 2\gamma/r)$ として展開すれば、(4) は

$$(p_r - p_\infty + \frac{2\gamma}{r})v_l = kT \log(p_r/p_\infty), \quad (5)$$

あるいは $\log(p_r/p_\infty) = \frac{v_l p_\infty}{kT} \left(\frac{p_r}{p_\infty} - 1 + \frac{2\gamma}{r p_\infty} \right).$ (6)

圧力 p_∞ 、温度 T の蒸気の比容を v_g とすれば、 $v_l p_\infty/kT = v_l/v_g \ll 1$ 。
 $p_r/p_\infty = 1 + y$ とおくと、(6) は

$$\log(1+y) = (v_l/v_g)(y + 2\gamma/r p_\infty). \quad (6')$$

v_l/v_g はふつう $10^{-3} \sim 10^{-4}$ の小さい量であるから、(6') の両辺の関数のグラフの交点を求めるには右辺のカッコの中の y は無視してよい (右辺をあらわす直線はほとんど水平である)。これは (6) を

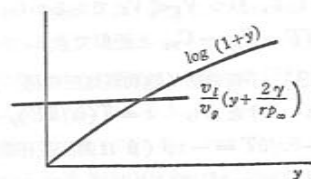
$$\log(p_r/p_\infty) = \frac{2\gamma v_l}{rkT} \quad (7)$$

のように近似することにひとしい。(7) から

$$p_r = p_\infty \exp \{2\gamma v_l/(rkT)\}. \quad (8)$$

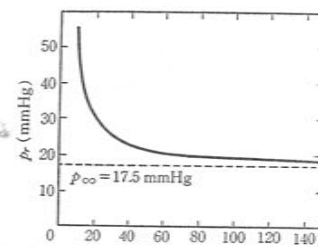
次頁の図に例として 20°C における水滴の半径と水蒸気圧の関係を示す。

(ii) 与えられた $p > p_\infty$ に対し、

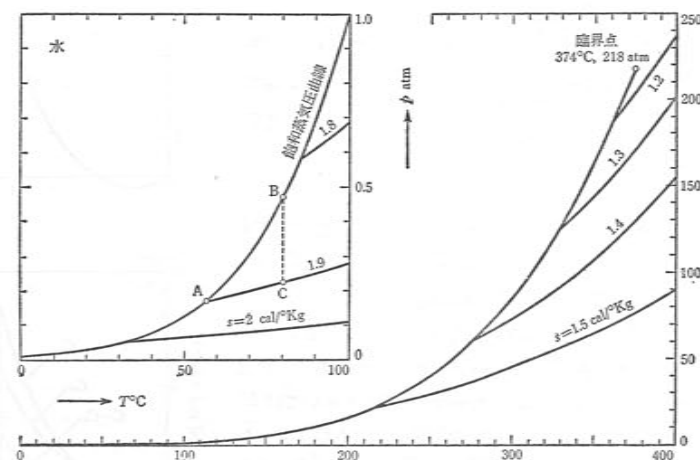


$p = p_r = p_\infty \exp \{2\gamma v_l/(rkT)\}$ によってきまる r が限界半径 r_c である。 r_c よりも小さい液滴は p よりも高い蒸気圧をもつから、仮にそのような液滴があっても蒸発してしまう。 r_c は液滴が安定になる最小半径である。

(注) このため、凝結核が全然存在しない蒸気中では液滴は容易に発生せず、過飽和蒸気になりやすいが、塵の粒などがあれば、その半径 r に対応する p_r 以上の蒸気圧では、その粒を中心とした液滴ができる。



[35] 下図で実線 AB を飽和蒸気圧曲線とする。飽和蒸気の比熱が負であることは蒸気 A のエントロピーが蒸気 B のそれより大きいことをあらわす。一方 B から等温線に沿って圧力を下げるとエントロピーは明らかに増す ($(\partial s/\partial p)_T = -(\partial v/\partial T)_p < 0$)。そして等温線上の状態 C でエントロピーが A のそれと等しくなる。ゆえに等エントロピー線 AC は飽和蒸気圧曲線 AB よりも傾斜がゆるやかである。以上のことは Clapeyron-Clausius の式 $dp/dT = L/(T(v_g - v_l))$ と $(\partial p/\partial T)_s = c_p/T(\partial v/\partial T)_p$ を比べて議論してもよい。これは結局飽和蒸気の比熱の正負をいうのと同等であることを問題 [33] を参照して証明してみよ。さて以上により Wilson chamber を急に膨張させて、飽和蒸気を断熱膨張させると、蒸気の状態は CA に沿って AB より左側の過飽和蒸気の状態となる。



(注) 過飽和になっても前問にあるように凝結核がないと液滴は容易に生じない。もし何か放射線が chamber を通り、その通路に沿ってイオンを生じたとすると、その直後に chamber を断熱膨張させて過飽和水蒸気をつくれれば、それらのイオンが凝結核として霧粒が発生する。このようにして Wilson chamber により、放射線の通った道を見ることができる。(イオンが凝結核となる理由については問題 [49] を見よ。)

[36] (i) 第 3 章問題 [29] の解によれば, 単位体積あたりの自由エネルギーは, 磁場のエネルギーをも含めると, $H=0, B=0$ の場合の値を $F_0(T)$ として, $F/V = F_0(T)/V + \frac{1}{4\pi} \int H dB$ で与えられるが, いま H を独立変数と考えるから, F の代りに

$$G(H, T) = F - V \frac{BH}{4\pi} \quad (1)$$

を用いるのがよい. Meissner 効果は

$$B(H) = 0 \quad (|H| < H_c), \quad B(H) = H \quad (|H| > H_c)$$

であるから, $G_s = F_0(T) - (V/4\pi) \int_0^H B dH = F_0(T) \quad (|H| < H_c), \quad (2)$

$$G_n = F_0(T) - (V/4\pi) \int_0^H B dH = F_0(T) - (V/8\pi)(H^2 - H_c^2) \quad (|H| \geq H_c), \quad (3)$$

$$\therefore S_s - S_n = -\frac{\partial G_s}{\partial T} + \frac{\partial G_n}{\partial T} = \frac{V}{8\pi} \frac{dH_c^2}{dT}, \quad \therefore Q = T(S_n - S_s) = -\frac{V}{8\pi} \frac{dH_c^2}{dT}. \quad (4)$$

(ii) 体積 V の全体の熱容量について

$$C_n - C_s = T \partial(S_n - S_s) / \partial T = -(TV/8\pi) \cdot d^2 H_c^2 / dT^2 \\ = -\frac{TV}{8\pi} \left\{ 2 \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 + 2H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} \right\}. \quad (5)$$

$T = T_0, H_c = 0$ とおき, 1mol あたりに直せば

$$C_n - C_s = -\frac{TV}{4\pi} \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2, \quad (T = T_0). \quad (6)$$

(iii) $H_c = H_0 \{1 - (T/T_0)^2\}$ とおけば (5) によって

$$C_n - C_s = \frac{VTH_0^2}{2\pi T_0^2} \left\{ 1 - 3 \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \right\}. \quad (7)$$

これは右図点線のような形をもつ (実線は実験値).

(注) C_n と C_s の典型的な形を下図に示す.

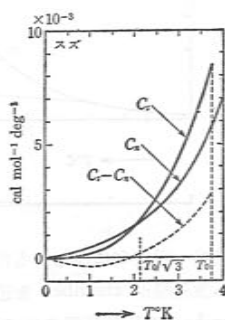
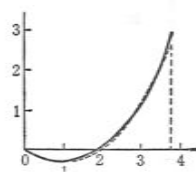
[37] 濃度 x_1 , または x_2 を x とかけ, 気相, 液相を添字 g, l であらわす. 気相線 $x_g(T)$, 液相線 $x_l(T)$ は,

$$\bar{G}_{1g}(T, x_g) = \bar{G}_{1l}(T, x_l), \\ \bar{G}_{2g}(T, x_g) = \bar{G}_{2l}(T, x_l) \quad (1)$$

から定まる. 共沸点 $T_0, x_g^0 = x_l^0$ の付近をしらべるには $T = T_0 + \delta T, x_g = x_g^0 + \delta x_g, x_l = x_l^0 + \delta x_l$ において (1) に入れ, 展開して $\delta T, \delta x_g, \delta x_l$ の関係を求めればよい. いま 1 次の展開項をとると, $\partial \bar{G} / \partial T = -\bar{S}$ により, (1) から

$$-\bar{S}_{1g} \delta T + \frac{\partial \bar{G}_{1g}}{\partial x_g} \delta x_g = -\bar{S}_{1l} \delta T + \frac{\partial \bar{G}_{1l}}{\partial x_l} \delta x_l, \quad (2a)$$

$$-\bar{S}_{2g} \delta T + \frac{\partial \bar{G}_{2g}}{\partial x_g} \delta x_g = -\bar{S}_{2l} \delta T + \frac{\partial \bar{G}_{2l}}{\partial x_l} \delta x_l. \quad (2b)$$



ここに $\bar{S}_{1g}, \dots, \partial \bar{G}_{1g} / \partial x_g, \dots$ などは共沸点におけるそれらの値を意味する. Gibbs-Duhem の関係, $-\bar{S}_l dT + x_{1l} d\bar{G}_{1l} + x_{2l} d\bar{G}_{2l} = 0, -\bar{S}_g dT + x_{1g} d\bar{G}_{1g} + x_{2g} d\bar{G}_{2g} = 0$ を用い, たとえば δx_1 を消去するため (2a) に $x_{1l}^0, (2b)$ に x_{2l}^0 をかけて辺々加えると右辺は $-(x_{1l}^0 \bar{S}_{1l} + x_{2l}^0 \bar{S}_{2l}) \delta T = -\bar{S}_{1l} \delta T$ となる. しかし $x_{1l}^0 = x_{1g}^0, x_{2l}^0 = x_{2g}^0$ であるため, 同時に左辺の方も同様に $-\bar{S}_{1g} \delta T$ となるから, $(\bar{S}_{1g} - \bar{S}_{1l}) \delta T = 0$ であるから $\delta T = 0$ を得る. これは, δT が気相線, 液相線に沿って, 濃度の変分の 2 次以上の量であることを示す.

[38] 棒の断面積を 1 とする. 左端から x まで固化しているときの残りの液体の部分での不純物濃度を $C_m(x)$ とおけば, さらに dx の幅だけ固化が進んだとき, 液体部分から取去られる不純物の量は $kC_m(x)dx$ であるが, これだけが液体にある不純物の量 $C_m(x)(L-x)$ の変化 $d\{C_m(x)(L-x)\}$ であるから,

$$d\{C_m(x)(L-x)\} = -kC_m(x)dx, \\ \therefore \frac{dC_m}{dx} \cdot (L-x) = -(k-1)C_m. \quad (1)$$

これを積分して, $C_m(x) = A \cdot (L-x)^{k-1}, \quad (A \text{ は定数}). \quad (2)$ はじめの液体の不純物濃度が C_m^0 であるから, $AL^{k-1} = C_m^0$, したがって

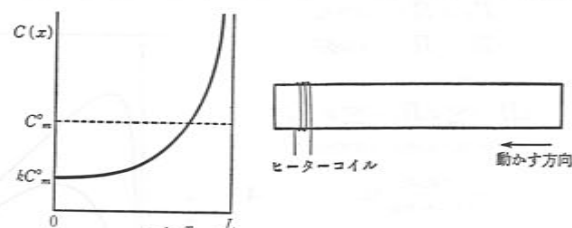
$$C_m(x) = C_m^0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k-1}. \quad (3)$$

x の場所で析出した固相中の不純物濃度は

$$C(x) = kC_m(x) = kC_m^0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k-1}. \quad (4)$$

$k < 1$ としてこのグラフを書くと, 下図のようになる. ($x \rightarrow L$ で $C(x) \rightarrow \infty$ になる

ことはもちろん正しくない. それは $k = \text{一定}$ の仮定は C が小さい場合しか成り立たないことによる). すなわち, 右端の方に不純物がたまり, 左端は純粋になっている.



(注) Zone refining: Si や Ge のような半導体材料を精製する場合, インダクションヒーターの coils の中をゆっくり棒をくぐらせていくと, coils の付近の一部分だけ融けてまた固まる際に, 不純物は右側に寄せられてくる (とけた部分は表面張力で保たれてくずれない). その理由はこの問題でみた通りである. このような zone melting をくり返して行なうことによって非常に高純度の物質を得ることを zone melting という. 逆に, 純粋な物質に不純物を加え, zone melting によって一様な濃度に分布させる場合もある (zone leveling).

[39] (i) まず分子分率: $x_i = N_i / \sum N_i$ と ϕ_i の関係を求めておくと,

$$x_1 = r\phi_1 / [r\phi_1 + \phi_2], \quad x_2 = \phi_2 / [r\phi_1 + \phi_2]. \quad (1)$$

逆に解けば, $\phi_1 = x_1/[x_1 + rx_2]$, $\phi_2 = rx_2/[x_1 + rx_2]$. (2)

さて, p , T 一定の条件で, 与えられた $\bar{G}_i$ を用いると,

$$\begin{aligned} \sum x_i d\bar{G}_i &= [r\phi_1 + \phi_2]^{-1} \left[r\phi_1 \left[RT \left\{ \frac{1}{\phi_1} - \left(1 - \frac{1}{r} \right) \right\} - 2w(1 - \phi_1) \right] d\phi_1 \right. \\ &\quad \left. + \phi_2 \left[RT \left\{ \frac{1}{\phi_2} + (r - 1) \right\} - 2rw(1 - \phi_2) \right] d\phi_2 \right] \\ &= [r\phi_1 + \phi_2]^{-1} [RT\{\phi_1 + r\phi_2\} - 2rw\phi_1\phi_2] d\phi_1 \\ &\quad + [RT\{\phi_1 + r\phi_2\} - 2rw\phi_1\phi_2] d\phi_2 = 0 \quad (\because d\phi_1 + d\phi_2 = 0). \end{aligned}$$

(ii) $\bar{S}_i = -\partial \bar{G}_i / \partial T$ によって

$$\bar{S}_1 = \bar{S}_1^0 - R \left\{ \log \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 \right\}, \quad \bar{S}_2 = \bar{S}_2^0 - R \{ \log \phi_2 - (r - 1) \phi_1 \}.$$

ゆえに,

$$\begin{aligned} \bar{S} &= \sum x_i \bar{S}_i = \sum x_i \bar{S}_i^0 - R \left[x_1 \left\{ \log \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 \right\} + x_2 \{ \log \phi_2 - (r - 1) \phi_1 \} \right] \\ &= \sum x_i \bar{S}_i^0 - R [x_1 \log \phi_1 + x_2 \log \phi_2]. \end{aligned} \quad (3)$$

混合エントロピーの項には, 理想溶液とちがって対数関数の独立変数として x_1 の代りに容積分率 ϕ_i が入っている.

$$-R[x_1 \log \phi_1 + x_2 \log \phi_2]$$

$$= -R[x_1 \log x_1 + x_2 \log x_2] + R[\log \{1 + (r - 1)x_2\} - x_2 \log r]$$

と書き直してみれば, このエントロピーは $r > 1$ の場合, 一般に理想溶液に対するものよりも大きいことがわかる.

(iii) 次に $\bar{H}_i = \bar{G}_i + T\bar{S}_i$ を用いて partial molar enthalpy を計算すると,

$$\bar{H}_1 = \bar{H}_1^0 + w\phi_2^2,$$

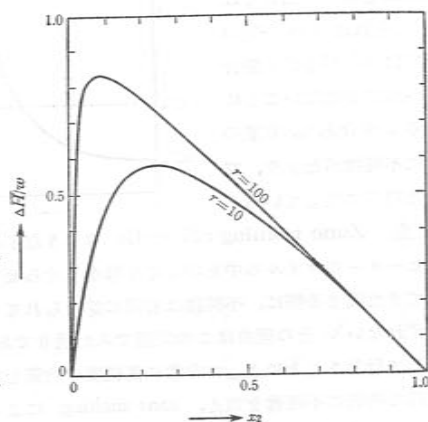
$$\bar{H}_2 = \bar{H}_2^0 + rw\phi_1^2$$

を得る. したがって

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H} &= \sum x_i \bar{H}_i - \sum x_i \bar{H}_i^0 \\ &= w(x_1 \phi_2^2 + r x_2 \phi_1^2) \\ &= \frac{r x_1 x_2}{x_1 + r x_2} w. \end{aligned} \quad (4)$$

これが混合熱を与える. これは $x_2 = 0$, 1 で 0, $x_2 = (\sqrt{r} + 1)^{-1}$ のところで

極大値 $\frac{rw}{(\sqrt{r} + 1)^2}$ をとる. $r = 10$, 100 の 2 例を右図に示す.



(iv) 次に蒸気圧と浸透圧. これには

例題 [6] の結果を利用しよう.

与えられた化学ポテンシャルから溶媒の活動度 a_1 は

$$a_1 = (1 - \phi_2) \exp \left\{ \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 + \frac{w}{RT} \phi_2^2 \right\}. \quad (5)$$

と求まる. したがって

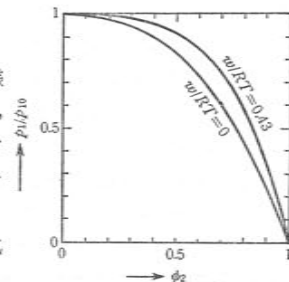
$$p_1/p_1^0 = a_1 = (1 - \phi_2) \exp \left\{ \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 + \frac{w}{RT} \phi_2^2 \right\}, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \pi \bar{V}_1^0 / RT &= -\log a_1 = -\log (1 - \phi_2) - \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 - \frac{w}{RT} \phi_2^2 \\ &= \frac{1}{r} \phi_2 + \left(\frac{1}{2} - \frac{w}{RT} \right) \phi_2^2 + \dots \end{aligned} \quad (7)$$

$$= \frac{x_2}{1 + (r - 1)x_2} + \left(\frac{1}{2} - \frac{w}{RT} \right) \left(\frac{r x_2}{1 + (r - 1)x_2} \right)^2 + \dots$$

$$\approx x + \left(\frac{1}{2} - \frac{w}{RT} \right) r^2 x^2 + \dots \quad (r \gg 1).$$

濃度が非常に小さいときには理想希薄溶液の場合と同様 van't Hoff の法則にしたがうが, 重合度 r が大きいと, 割合小さいモル分率ですでにこれからの外れが起る. 右図は $r \rightarrow \infty$ としたときの蒸気圧 p_1/p_1^0 の変化の例である.



[40] I, II の間で M^+ , X^- が交換されるが, 電気的中性の条件から

$$x'_M = x'_X \quad (1a), \quad x''_M = x''_X + x_2^0. \quad (1b)$$

また M^+ , X^- の総量の保存から

$$x'_M + x''_M = x_1^0, \quad x'_X + x''_X = x_1^0. \quad (2)$$

一方, 平衡条件は

$$\bar{G}_{M^+X^-} = \bar{G}_{M^+X^-}. \quad (3)$$

理想希薄溶液とすれば, この条件は (4.33) を用い (ϕ_{M^+} , ϕ_{X^-} は I, II に共通)

$$RT \log (x'_M x'_X) = RT \log (x''_M x''_X), \quad \therefore x'_M x'_X = x''_M x''_X \quad (4)$$

を与える. (1a), (1b), (2) を入れると, $(x'_X)^2 = (x_1^0 - x''_X)^2 = (x''_X + x_2^0) x''_X$

$$\text{これから} \quad x''_X = \frac{x_1^0}{2x_1^0 + x_2^0}.$$

$$\text{また} \quad x'_X = \frac{x_1^0(x_1^0 + x_2^0)}{2x_1^0 + x_2^0}, \quad \therefore \frac{x'_X}{x''_X} = 1 + \frac{x_2^0}{x_1^0}.$$

すなわち M^+X^- そのものの I, II への分配は $x_1^0 + x_2^0 : x_1^0$ の比である.

[41] I, II の静電位をそれぞれ ϕ_I , ϕ_{II} とすれば, 電気化学ポテンシャルは

$$\eta'_M = \mu'_M + e\phi_I, \quad \eta'_X = \mu'_X - e\phi_I,$$

$$\eta''_M = \mu''_M + e\phi_{II}, \quad \eta''_X = \mu''_X - e\phi_{II}.$$

平衡条件 $\eta'_M = \eta''_M$, $\eta'_X = \eta''_X$ は $\mu'_M, \dots$ に (4.33) を用いると,

$$\frac{x'_M}{x''_M} = e^{-e(\phi_I - \phi_{II})/kT}, \quad \frac{x'_X}{x''_X} = e^{e(\phi_I - \phi_{II})/kT}. \quad (1)$$

(1) に前問の結果を入れて,

$$\phi_I - \phi_{II} = \frac{kT}{e} \cdot \log \frac{x'_X}{x''_X} = \frac{kT}{e} \log \left(1 + \frac{x_2^0}{x_1^0} \right).$$

(注) (1) からは前問の解の (4) が導かれる. これは当然.

[42] これも Donnan の膜平衡の問題である。M⁺X⁻ を加えたとき、膜の両側 I, II におけるイオン濃度を $x'_M, x'_X, x''_M, x''_X, x'_R, x''_R$ とすれば、浸透圧は

$$\pi = \frac{RT}{V} (x''_M + x''_X + x'_R - x'_M - x'_X)$$

で与えられる (V は水のモル比体積)。問題 [40] の解答を用いれば ($x''_0 = x'_R$)、

$$\frac{\pi V}{RT} = 2(x''_X + x'_R) - 2x'_X = 2x'_R - \left(\frac{x''_R + x'_0}{x'_R + 2x'_0} \right)$$

ゆえに、浸透圧は M⁺X⁻ を加えないときの値 (RT/V) $\cdot 2x'_R$ から、M⁺X⁻ を加えるとともに減少し、これを多量に加えた極限では最初の値の 1/2 になる。II の相には R⁻ イオンはつねに x''_R の濃度で存在するが、M⁺X⁻ を加えないときには M⁺ イオンは電氣的に R⁻ に引かれて半透膜を透らずに II の相に止まっているから、浸透圧は $2x''_R$ の濃度の溶液に相当するものになっている。これに M⁺X⁻ を添加すれば、I, II の相での M⁺, X⁻ イオンの濃度差はしだいに減少し (R⁻ イオンの存在の影響は相対的に減っていく)、ついに相等しくなり、両相での差は R⁻ イオンだけとなるわけであるから、上の結果は当然であろう。

(注) タンパク質やデンプンなどのコロイド溶液において、僅かの電解質添加が浸透圧にいちじるしく影響することは、生物学的現象に重要な意味をもっている。(これらのコロイドの多くは、いわゆる両性電解質で、pH の値によって負イオンまたは正イオンになる。)

[43] 必要な関係式をまず求める。例題 [8] により x_2 が小さいとき

$$\log a_1 = -\nu x_2 g = -\frac{\nu m_2 \bar{M}_1}{1000} g, \quad g = 1 + \frac{1}{x_2} \int_0^{x_2} x_2 \frac{\partial \log \bar{r}}{\partial x_2} dx_2. \quad (1)$$

例題 [6] により

$$\Delta T = -\frac{RT_1^{0.5}}{L_1} \log a_1 = \nu \frac{RT_1^{0.5}}{L_1} \frac{\bar{M}_1 \cdot m_2}{1000} g \equiv -\nu \lambda m_2 g.$$

ここに ($\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ であるから) $\nu = 2$, $T_1^0 = 273.16 \text{ deg}$, $L_1 = -1436 \text{ cal/mol}$, $R = 1.9870 \text{ cal/deg mol}$, $\bar{M}_1 = 18.016 \text{ g/mol}$ を入れると

$$\lambda \equiv -\frac{RT_1^{0.5} \bar{M}_1}{1000 \cdot L_1} = 1.860 \text{ deg} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ kg},$$

$$\therefore \theta = -\Delta T = 3.72 m_2 g(\text{deg}) \quad (m_2 \text{ は } \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ の単位}). \quad (2)$$

Debye-Hückel の理論式として (4.56) を用い、 $D = 88.23$, $e = 4.802 \times 10^{-10} \text{ e.s.u.}$, $N_0 = 6.025 \times 10^{23}$, $k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/deg}$ によって A を計算すると、 $A = 1.12$ とする。 $C_2 = \rho_1 m_2 \approx m_2$ としてよいから

$$\log \bar{r} = -\alpha \sqrt{m_2}, \quad \alpha = 1.12. \quad (3)$$

(1) の x_2 を m_2 に書き直して

$$g = 1 + \frac{1}{m_2} \int_0^{m_2} m_2 \frac{\partial \log \bar{r}}{\partial m_2} dm_2 = 1 - \frac{\alpha}{2m_2} \int_0^{m_2} m_2^{1/2} dm_2 \\ = 1 - \frac{\alpha}{3} \sqrt{m_2} = 1 - 0.375 \sqrt{m_2}. \quad (4)$$

(2) と (4) とを用い、与えられた表から計算した結果は右表のようである。

[44] ドナーの数密度を N_d 、伝導電子密度を n_e と書けば、 D , D^+ , e の数密度はそれぞれ $N_d - n_e$, n_e , n_e となる。そこで伝導電子に対して理想気体の近似をすることにして ($p_e = n_e kT$), (4.14'), (4.15a) からその化学ポテンシャルは

$$\mu_e = u_e^0 - \frac{3}{2} kT \log T - kT i_e + kT \log n_e.$$

D および D^+ に対しては、仮定によって (4.34) から

$$\mu_D = \mu_D^0(T, p) + kT \log \frac{N_d - n_e}{N_d},$$

$$\mu_{D^+} = \mu_{D^+}^0(T, p) + kT \log \frac{n_e}{N_d}$$

を得る。したがって平衡状態では (4.63) により、 $\mu_D = \mu_{D^+} + \mu_e$

$$\therefore \frac{n_e^2}{N_d - n_e} \propto T^{3/2} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} (u_e^0 + \mu_{D^+}^0 - \mu_D^0) \right\}.$$

右辺で $u_e^0 + \mu_{D^+}^0 - \mu_D^0$ は結晶中での電離エネルギー E_d にひとしい。ゆえに $n_e \ll N_d$ のときの答は

$$n_e \propto N_d^{1/2} T^{3/2} e^{-E_d/2kT}.$$

[45] 問題の電池では $\text{Ag(I)} \rightarrow \text{Ag}^+(\text{AgCl} - \text{KCl}) + e$, $\text{Ag}^+(\text{AgCl} - \text{KCl}) + e \rightarrow \text{Ag}(\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x})$ という反応の結果、題意のような正味の反応が行なわれる。起電力 E は (4.42) により

$$\begin{aligned} \mathcal{E}E &= \bar{G}_{\text{Ag}(\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x})} - \bar{G}_{\text{Ag(I)}} \\ &= \bar{G}_{\text{Ag(I)}} + RT \log(x\gamma) - \bar{G}_{\text{Ag(I)}} = RT \log(x\gamma). \end{aligned}$$

ここに γ は活動度である。理想溶液ならば $\gamma = 1$, $x = 0.5$, $T = 1360^\circ \text{K}$ に対して

$$-\frac{1.987 \times 1360}{23060} \cdot \log \frac{1}{2} = 0.082 \text{ (volt)}$$

が期待される。表に与えられた x , E の値からは次表のようにして γ が求められる。

x	E	$\mathcal{E}E/2.303RT$	$\log_{10} x$	$\log_{10} \gamma$	γ
0.846	0.021	0.078	-0.072	-0.006	0.986
0.716	0.045	0.167	-0.145	-0.022	0.950
0.602	0.074	0.274	-0.220	-0.054	0.884
0.471	0.114	0.422	-0.327	-0.095	0.804
0.263	0.198	0.734	-0.580	-0.154	0.701

$$= \int_A^E \left\{ T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right\} dV + \int_A^E M_{CV}(T) dT \\ = \int_{V_A}^{V_E} \frac{n^2 a}{V^2} dV + 0 = n^2 a \left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_E} \right) \quad (6)$$

となる。ただし (3.21b) 式を使った。(5), (6) から

$$(U_E - U_A) - T(S_E - S_A) = - \left(nRT \log \frac{V_E - nb}{V_A - nb} + \frac{n^2 a}{V_E} - \frac{n^2 a}{V_A} \right) \quad (7)$$

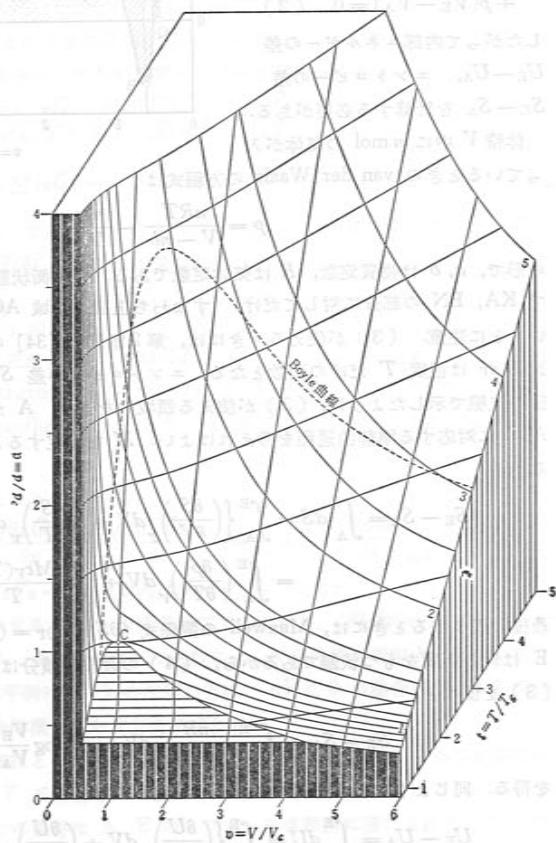
を得るが、この値は (3) が準安定、不安定状態をも含めたすべての状態に対して成り立つものと仮定して、 $p dV$ を等温線 ABLDE に沿って積分して得られるものにひとしい:

$$\int_{ABLDE} p dV = \int_{V_A}^{V_E} \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \right) dV = \left[nRT \log(V - nb) + \frac{n^2 a}{V} \right]_{V_A}^{V_E} \quad (8)$$

したがって、(2) から次式が得られる:

$$\int_{ABLDE} p dV = p(V_E - V_A). \quad (9)$$

上式の右辺は、 p が A 点および E 点での圧力の値であるから、前頁の図の矩形 AEWQA の面積にひとしい。左辺は等温線 ABLDE と V 軸とのさむ領域 ABLDEWQA の面積であるから、(9) は等温線が直線 ALE よりも高压側にはみだした部分の面積 DELD と、直線の低压側の部分の面積 ALBA とがひとしいことを示す。これが Maxwell の規則である。比容 $v = V/M$ に直すには (9) の両辺を M で割ればよい。A 点および E 点の比容 v_A, v_E は T だけの (または p だけの) 函数となる (T が与えられると (1) を解いて p が定まるわけである。 p が与えられれば (1) から T が定まる。た



たとえば水ならば $p = 1 \text{ atm}$ で $T = 100^\circ\text{C}$ となるように)。

(注) 参考のために van der Waals 方程式に Maxwell の規則から定まる水平線 AE (この上の点は気相と液相とが共存する状態に対応する) を加えて作った状態方程式のレリーフを前頁の図に示す。

[48] 体積変化は無視できるとし、単位体積あたりの自由エネルギー $F(M, T)$ を考える。いま Curie 点の近くを考えるので M は小さいものとみてよい。 $F(M, T)$ が M の函数として

$$F(M, T) = F(0, T) + \alpha(T) \frac{M^2}{2!} + \beta(T) \frac{M^4}{4!} + \dots \quad (1)$$

のように展開できるものと仮定する。 $(M$ の奇数次の項はあらわれない。磁化の一つの向きとその反対向きは同等であるとするからである。) 磁場 H が与えられた場合の平衡条件は

$$F(M, T) - HM = \min. \quad (2)$$

で、これから $M(H)$ が定まる。まず $T > T_c$ では $H = 0$ で (H が大きくないとき) H に比例する磁化 $M = \chi_r H$ があらわれるのであるから、(1) の M^2 の項までをとり、(2) により

$$\frac{\partial}{\partial M} \left(\alpha \frac{M^2}{2} - HM \right) = 0, \quad \therefore M = H/\alpha. \quad (3)$$

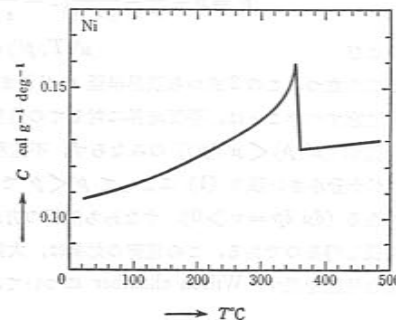
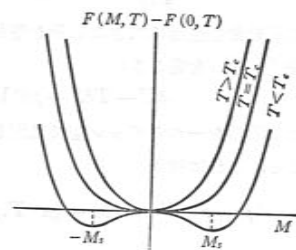
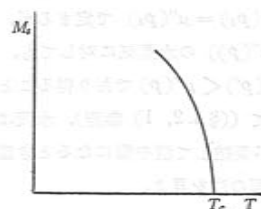
ゆえに $\alpha = 1/\chi_r$, $\therefore \alpha = (T - T_c)/A$. (4)

$T < T_c$ では (1) の α は負になるから、 $F(M, T)$ を M について描くと、 $M = 0$ は極大になる。もし $\beta > 0$ であれば M^4 の項のために $F(M, T)$ は $M \neq 0$ に極小二つをもつようになる (右図をみよ)。 $H = 0$ ではこの極小が自発磁化 M_s を与えることになる。Curie 温度の近くだけを見るためには $\beta(T) \sim \beta(T_c)$ とおいてよい。したがって

$$\alpha M_s + \frac{1}{6} \beta M_s^3 = 0 \quad \therefore M_s = \sqrt{-6\alpha/\beta} \approx \{6(T_c - T)/A\beta(T_c)\}^{1/2} \quad (5)$$

が $T \leq T_c$ の自発磁化のようすを与える (下図)。

したがって $H = 0$ の場合



$$T > T_c \text{ では } M=0, \quad F(T) = F(0, T). \quad (6a)$$

$$T < T_c \text{ では } M=M_s, \quad F(T) = F(0, T) - \frac{3}{2} \frac{\alpha^2}{\beta} + \dots \quad (6b)$$

これから $S = -\partial F / \partial T$, $C = T \partial S / \partial T = -T \partial^2 F / \partial T^2$ を計算する. 比熱の不連続は (6b) の第2項に由来する. これから

$$\Delta C = C_{T_c+0} - C_{T_c-0} = 3T_c / A^2 \beta(T_c) \quad (7)$$

が得られる. 前頁の右図は比熱の変化の様態を定性的に示す.

[49] 半径 r の水滴の中心に半径 a , 電荷 e の粒子 (イオン) があるとする. 水の誘電率を ϵ とすると, 中心から ρ の距離では電場 $E = e / \epsilon \rho^2$ が働く. 第3章問題 [29] でやったように, この電場による分極のため, 水の自由エネルギーは単位体積あたり, $-(\epsilon-1)E^2/8\pi$ だけ低くなる. これを水滴の全体積に積分すればイオンの存在による水滴の自由エネルギーの変化 ΔF は

$$\begin{aligned} \Delta F &= - \int_a^r \frac{(\epsilon-1)}{8\pi} \frac{e^2}{\epsilon^2 \rho^4} 4\pi \rho^2 d\rho = -\frac{e^2}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{r}\right) \\ &= e^2 \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) / 2rs + \text{定数}. \end{aligned} \quad (1)$$

水滴を含む適当に大きな部分を着目する系と考え, その他の水蒸気を外界として熱平衡条件 (3.28) を書こう:

$$\partial U - T \partial S + p \partial(V' + V'') - \mu \partial(N' + N'') > 0.$$

ただし液相を一つのダッシュで区別した. ∂U に静電エネルギーを考慮した (4.8) を入れると, これは結局

$$(p - p') \delta V' + r \delta \sigma + \{\mu'(T, p') - \mu''(T, p)\} \delta N' + \delta \left\{ \frac{e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \right\} \geq 0$$

となる. ϵ の密度変化を無視し, $d\sigma = \frac{2}{r} dV'$, $dr = \frac{1}{4\pi \epsilon r^2} dV'$ の関係を用いると, この式はさらに, $\left\{ -p' + p + \frac{2r}{8\pi \epsilon r^2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \right\} \delta V' + \{\mu'(T, p') - \mu''(T, p)\} \delta N' \geq 0$ と書きかえられよう. 平衡状態では

$$p' = p + \frac{2r}{8\pi \epsilon r^2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right), \quad (\text{J.J. Thomson の式}) \quad (2)$$

および

$$\mu'(T, p') = \mu''(T, p)$$

が成り立つ. この2式から限界半径 r がきまるわけである.

注意すべきことは, 平面境界に対しての飽和蒸気圧は $\mu'(p_s) = \mu''(p_s)$ で定まるが, 過飽和 ($\mu'(p) < \mu''(p)$) のみならず, 不飽和 ($\mu'(p) > \mu''(p)$) の水蒸気に対しても, r が十分小さい限り (1) によって $p' < p$ であるため, $\mu'(p') < \mu''(p)$ であり得ることである ($\partial \mu / \partial p = v > 0$). すなわち液相の方が安定であって (§4.2, 1) 参照, 水滴は成長し得るのである. この電荷の効果は, 大気中で水蒸気が凝結して雲や霧になるとき重要な役割を果す. Wilson chamber については問題 [35] 解の注を見よ.

[50] 例題 [2] の原理にしたがい例題 [7] にならばよい. 問題 [39] のつづきとして解く.

$$\Delta G / RT \equiv f(\phi) = x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 - (x_1 \bar{G}_1^0 + x_2 \bar{G}_2^0)$$

$$= \frac{1}{r - (r-1)\phi} \left[r(1-\phi) \log(1-\phi) + \phi \log \phi + \frac{rw}{RT} \phi(1-\phi) \right] \quad (1)$$

(ϕ_2 を ϕ と書いた. 以下 x_2 を x と書く). これを x について描いたグラフが二つの極小をもてば2相への分離が起る. (1) の [] の中のはじめの2項は $\phi \sim 0$, $\phi \sim 1$ で縦軸に接し, $0 < \phi < 1$ で下に凸の曲線であり, 第3項は $w > 0$ ならば上に凸, したがって w/RT が十分大きい場合には, 二つの極小とその間の極大があらわれる. この条件を吟味する. まず,

$$d\phi/dx = \frac{d}{dx} \frac{rx}{1 + (r-1)x} = \frac{\phi^2}{rx^2}, \quad \therefore \frac{d}{dx} (\Delta G/RT) = f'(\phi) \cdot \phi^2/(rx). \quad (2)$$

ところで $f(\phi) = g(\phi)/\{r - (r-1)\phi\}$,

$$g(\phi) = r(1-\phi) \log(1-\phi) + \phi \log \phi + \frac{rw}{RT} \phi(1-\phi) \quad (3)$$

から, $f'(\phi) = g'(\phi)/\{r - (r-1)\phi\} + (r-1)g(\phi)/\{r - (r-1)\phi\}^2$, (4)

$$\begin{aligned} f''(\phi) &= \frac{g''}{r - (r-1)\phi} + \frac{2(r-1)g'}{[r - (r-1)\phi]^2} + \frac{2(r-1)^2 g}{[r - (r-1)\phi]^3} \\ &= \frac{g''}{r - (r-1)\phi} + 2(r-1)f' \end{aligned} \quad (5)$$

となる. $f'(\phi) = 0$ の3個の根が一致する条件は $f''(\phi) = 0$, $f'''(\phi) = 0$ であるが, (5) から, これは $g''(\phi) = 0$, $g'''(\phi) = 0$ に等価であることが知れる ($f' = 0$ により (5) から $g'' = 0$, (5) をもう一度微分して $f'''(\phi)$ をつくり, これを0とおくと, $g''' = 0$ がでる). (3) によってこれらの条件を書くと

$$\left. \begin{aligned} \frac{r}{1-\phi} + \frac{1}{\phi} - 2\frac{rw}{RT} &= 0, \\ \frac{r}{(1-\phi)^2} - \frac{1}{\phi^2} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

この方程式の根を ϕ_c とする. $0 < \phi < 1$, $0 < 1-\phi < 1$ により, この第2式から $1-\phi_c = -\sqrt{r}\phi_c$, $\phi_c = 1/(1+\sqrt{r})$, これを第1式に入れると

$$\frac{w}{RT_c} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{r}}\right)^2. \quad (7)$$

上に述べたように, $w > 0$, $T < T_c$ ($w/RT > w/RT_c$) の場合に2相への分離が起る. 分離した2相の濃度 ϕ' , ϕ'' は, $f'(\phi) = 0$ から定まる.