9章　演習問題略解　　　　　（2002.7.1）

9.1　溶液全体の体積 V は，$V = (n_A + n_B)V_m$ と書けるので，

$$V_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B} = V_m + (n_A + n_B)\left(\frac{\partial V_m}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B} \tag{1a}$$

$$V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_A} = V_m + (n_A + n_B)\left(\frac{\partial V_m}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_A} \tag{1b}$$

成分Aと成分Bのモル分率は，それぞれ

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

と書けるので

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial n_A}\right)_{n_B} = \frac{\mathrm{d}V_m}{\mathrm{d}x_B}\left(\frac{\partial x_B}{\partial n_A}\right)_{n_B} = \frac{-n_B}{(n_A + n_B)^2}\frac{\mathrm{d}V_m}{\mathrm{d}x_B} = -\frac{x_B}{n_A + n_B}\frac{\mathrm{d}V_m}{\mathrm{d}x_B} \tag{2a}$$

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial n_B}\right)_{n_A} = \frac{\mathrm{d}V_m}{\mathrm{d}x_B}\left(\frac{\partial x_B}{\partial n_B}\right)_{n_A} = \frac{(n_A + n_B) - n_B}{(n_A + n_B)^2}\frac{\mathrm{d}V_m}{\mathrm{d}x_B} = \frac{x_A}{n_A + n_B}\frac{\mathrm{d}V_m}{\mathrm{d}x_B} = \frac{1 - x_B}{n_A + n_B}\frac{\mathrm{d}V_m}{\mathrm{d}x_B} \tag{2b}$$

式(2a)，式(2b)をそれぞれ式(1a)，式(1b)に代入すれば，与式が得られる．

9.2　温度一定下における圧力の変化を考えるので，式(9.11)で $\mathrm{d}T = 0$ として

$$-V(\mathrm{d}p)_T + \sum_J n_J(\mathrm{d}\mu_J)_T = 0 \tag{1}$$

式(9.25)より

$$\mathrm{d}p = \sum_J \mathrm{d}p_J$$

これを式(1)に代入して

$$-V\sum_J(\mathrm{d}p_J)_T + \sum_J n_J(\mathrm{d}\mu_J)_T = 0$$

$$\sum_J[-V(\mathrm{d}p_J)_T + n_J(\mathrm{d}\mu_J)_T] = 0 \tag{2}$$

式(2)が任意の体積 V に対して成り立つためには，各成分に対して

$$-V(\mathrm{d}p_J)_T + n_J(\mathrm{d}\mu_J)_T = 0$$

が成り立っていなければならない．したがって

$$(\mathrm{d}\mu_J)_T = \frac{V}{n_J}(\mathrm{d}p_J)_T = \frac{RT}{p_J}(\mathrm{d}p_J)_T \tag{3}$$

ここで式(9.27)を用いた．分圧が p°，p_J のときの化学ポテンシャルをそれぞれ μ_J，$\mu_J{}^\circ$ とすると，式(3)を積分して

$$\mu_J - \mu_J^\circ = \int_{\mu_J^\circ}^{\mu_J}(\mathrm{d}\mu_J)_T = \int_{p^\circ}^{p_J}\frac{RT}{p_J}(\mathrm{d}p_J)_T = RT\ln\frac{p_J}{p^\circ}$$

$$\mu_J = \mu_J^\circ + RT\ln\frac{p_J}{p^\circ}$$

この式の μ に g の添字をつければ式(9.28)が得られる．

9.3　成分A，Bからなる理想溶液の化学ポテンシャルの式

$$\mu_{\mathrm{A}} = \mu_{\mathrm{A}}^{*} + RT\ln x_{\mathrm{A}} \qquad \mu_{\mathrm{B}} = \mu_{\mathrm{B}}^{*} + RT\ln x_{\mathrm{B}}$$

を式(9.16)に代入すると，次式を得る．

$$\Delta_{\mathrm{mix}}^{\mathrm{id}} G_{\mathrm{m}} = RT(x_{\mathrm{A}}\ln x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}}\ln x_{\mathrm{B}}) \tag{9.32}$$

式(9.32)を式(9.17)，式(9.19)，式(9.23)に代入すると，それぞれ以下の式が得られる．

$$\Delta_{\mathrm{mix}}^{\mathrm{id}} H_{\mathrm{m}} = \left[\frac{\partial\left(\Delta_{\mathrm{mix}}^{\mathrm{id}} G_{\mathrm{m}}/T\right)}{\partial(1/T)}\right]_{p,n_{\mathrm{A}},n_{\mathrm{B}}} = R\left[\frac{\partial(x_{\mathrm{A}}\ln x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}}\ln x_{\mathrm{B}})}{\partial(1/T)}\right]_{p,n_{\mathrm{A}},n_{\mathrm{B}}} = 0 \tag{9.33}$$

$$\Delta_{\mathrm{mix}}^{\mathrm{id}} S_{\mathrm{m}} = -\left[\frac{\partial\left(\Delta_{\mathrm{mix}}^{\mathrm{id}} G_{\mathrm{m}}\right)}{\partial T}\right]_{p,n_{\mathrm{A}},n_{\mathrm{B}}} = -R\left[\frac{\partial\{T(x_{\mathrm{A}}\ln x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}}\ln x_{\mathrm{B}})\}}{\partial T}\right]_{p,n_{\mathrm{A}},n_{\mathrm{B}}}$$

$$= -R(x_{\mathrm{A}}\ln x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}}\ln x_{\mathrm{B}}) \tag{9.34}$$

$$\Delta_{\mathrm{mix}}^{\mathrm{id}} V_{\mathrm{m}} = -\left[\frac{\partial\left(\Delta_{\mathrm{mix}}^{\mathrm{id}} G_{\mathrm{m}}\right)}{\partial p}\right]_{T,n_{\mathrm{A}},n_{\mathrm{B}}} = -R\left[\frac{\partial\{T(x_{\mathrm{A}}\ln x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}}\ln x_{\mathrm{B}})\}}{\partial p}\right]_{T,n_{\mathrm{A}},n_{\mathrm{B}}} = 0 \tag{9.35}$$

9.4　式(9.38)を変形して，スターリングの近似を用いると

$$(n_{\mathrm{A}} + n_{\mathrm{B}})\frac{\Delta_{\mathrm{mix}} S_{\mathrm{m}}}{k}$$

$$= \ln\frac{(N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}})!}{N_{\mathrm{A}}!N_{\mathrm{B}}!} = \ln(N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}})! - \ln N_{\mathrm{A}}! - \ln N_{\mathrm{B}}!$$

$$= (N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}})\ln(N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}) - (N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}) - (N_{\mathrm{A}}\ln N_{\mathrm{A}} - N_{\mathrm{A}}) - (N_{\mathrm{B}}\ln N_{\mathrm{B}} - N_{\mathrm{B}})$$

$$= (N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}})\ln(N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}) - N_{\mathrm{A}}\ln N_{\mathrm{A}} - N_{\mathrm{B}}\ln N_{\mathrm{B}}$$

$$= N_{\mathrm{A}}\ln\frac{N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}}{N_{\mathrm{A}}} + N_{\mathrm{B}}\ln\frac{N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}}{N_{\mathrm{B}}} = -\left[N_{\mathrm{A}}\ln\frac{N_{\mathrm{A}}}{N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}} + N_{\mathrm{B}}\ln\frac{N_{\mathrm{B}}}{N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}}\right]$$

$$= -(N_{\mathrm{A}}\ln x_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}\ln x_{\mathrm{B}})$$

$$\Delta_{\mathrm{mix}} S_{\mathrm{m}} = -\frac{kN_{\mathrm{A}}\ln x_{\mathrm{A}} + kN_{\mathrm{B}}\ln x_{\mathrm{B}}}{n_{\mathrm{A}} + n_{\mathrm{B}}} = -\frac{Rn_{\mathrm{A}}\ln x_{\mathrm{A}} + Rn_{\mathrm{B}}\ln x_{\mathrm{B}}}{n_{\mathrm{A}} + n_{\mathrm{B}}}$$

$$= -R(x_{\mathrm{A}}\ln x_{\mathrm{A}} + Rx_{\mathrm{B}}\ln x_{\mathrm{B}})$$

9.5　A，B２成分系に対するギブズ－デューエムの関係

$$n_{\mathrm{A}}\mathrm{d}\mu_{\mathrm{A}} + n_{\mathrm{B}}\mathrm{d}\mu_{\mathrm{B}} = 0$$

の両辺を $n_{\mathrm{A}}+n_{\mathrm{B}}$ で割り

$$\mu_{\mathrm{A}} = \mu_{\mathrm{A}}^{*} + RT\ln(\gamma_{\mathrm{A}}x_{\mathrm{A}}) = \mu_{\mathrm{A}}^{*} + RT\ln x_{\mathrm{A}} + RT\ln\gamma_{\mathrm{A}}$$

$$\mu_{\mathrm{B}} = \mu_{\mathrm{B}}^{*} + RT\ln(\gamma_{\mathrm{B}}x_{\mathrm{B}}) = \mu_{\mathrm{B}}^{*} + RT\ln x_{\mathrm{B}} + RT\ln\gamma_{\mathrm{B}}$$

を代入すれば

$$x_{\mathrm{A}}\mathrm{d}(\mu_{\mathrm{A}}^{*}+RT\ln x_{\mathrm{A}}+RT\ln\gamma_{\mathrm{A}})+x_{\mathrm{B}}\mathrm{d}(\mu_{\mathrm{B}}^{*}+RT\ln x_{\mathrm{B}}+RT\ln\gamma_{\mathrm{B}})=0$$

$$x_{\mathrm{A}}\mathrm{d}(\ln x_{\mathrm{A}}+\ln\gamma_{\mathrm{A}})+x_{\mathrm{B}}\mathrm{d}(\ln x_{\mathrm{B}}+\ln\gamma_{\mathrm{B}})=0$$

$$x_{\mathrm{A}}\mathrm{d}(\ln x_{\mathrm{A}})+x_{\mathrm{B}}\mathrm{d}(\ln x_{\mathrm{B}})+x_{\mathrm{A}}\mathrm{d}(\ln\gamma_{\mathrm{A}})+x_{\mathrm{B}}\mathrm{d}(\ln\gamma_{\mathrm{B}})=0$$

ここで

$$\begin{aligned}&x_{\mathrm{A}}\mathrm{d}(\ln x_{\mathrm{A}})+x_{\mathrm{B}}\mathrm{d}(\ln x_{\mathrm{B}})\\&=x_{\mathrm{A}}\frac{\mathrm{d}x_{\mathrm{A}}}{x_{\mathrm{A}}}+x_{\mathrm{B}}\frac{\mathrm{d}x_{\mathrm{B}}}{x_{\mathrm{B}}}=\mathrm{d}x_{\mathrm{A}}+\mathrm{d}x_{\mathrm{B}}=\mathrm{d}(x_{\mathrm{A}}+x_{\mathrm{B}})=0\end{aligned}$$

であるから

$$x_{\mathrm{A}}\mathrm{d}(\ln\gamma_{\mathrm{A}})+x_{\mathrm{B}}\mathrm{d}(\ln\gamma_{\mathrm{B}})=0$$

が成り立たなければならない.