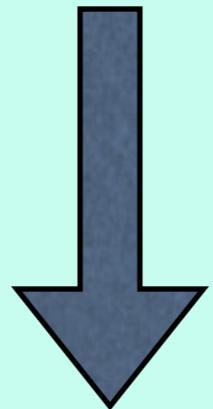


以下のように置き換えていいことには、大きな意味がありまんねん！単に*i*つけただけちゃうん？と思ったあなたはここを読んでみてねー！

1成分

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{P}{P^\ominus}$$



多成分

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{P_i}{P^\ominus}$$

化学ポテンシャル：導入準備

温度一定のもとで、圧力を変化させる

$$(dG)_T = -S \underbrace{\frac{dT}{=0}}_{+VdP}$$

$$\int_{G^\ominus}^G dG' = \int_{P^\ominus}^P VdP' = nRT \int_{P^\ominus}^P \frac{1}{P'} dP'$$

$$G(P) - G^\ominus = nRT(\ln P - \ln P^\ominus) = nRT \ln \frac{P}{P^\ominus}$$

$$G(P) = G^\ominus + nRT \ln \frac{P}{P^\ominus}$$

$$G_m(P) = G_m^\ominus + RT \ln \frac{P}{P^\ominus}$$

物質量 n で割る!!

化学ポテンシャル：導入準備

温度一定のもとで、圧力を変化させる

$$(dG)_T = -S \underbrace{dT}_{=0} + V dP$$

$$\int_{G^\Theta}^G dG' = \int_{P^\Theta}^P V dP' = nRT \int_{P^\Theta}^P \frac{1}{P'} dP'$$

$$G(P) - G^\Theta = nRT(\ln P - \ln P^\Theta) = nRT \ln \frac{P}{P^\Theta}$$

$$G(P) = G^\Theta + nRT \ln \frac{P}{P^\Theta}$$

$$G_m(P) = G_m^\Theta + RT \ln \frac{P}{P^\Theta}$$

物質量 n で割る!!

化学ポテンシャル：導入準備

温度一定のもとで、圧力を変化させる

$$(dG)_T = -S \underbrace{dT}_{=0} + V dP$$

$$\int_{G^\Theta}^G dG' = \int_{P^\Theta}^P V dP' = nRT \int_{P^\Theta}^P \frac{1}{P'} dP'$$

$$G(P) - G^\Theta = nRT(\ln P - \ln P^\Theta) = nRT \ln \frac{P}{P^\Theta}$$

$$G(P) = G^\Theta + nRT \ln \frac{P}{P^\Theta}$$

$$G_m(P) = G_m^\Theta + RT \ln \frac{P}{P^\Theta}$$

物質量 n で割る!!

n で割る!! → 物質量 n あるいは分子数 N で微分する

化学ポテンシャル: chemical potential

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P}$$

分子数が 1 分子変化することで Gibbs エネルギーがどれだけ変化するのか

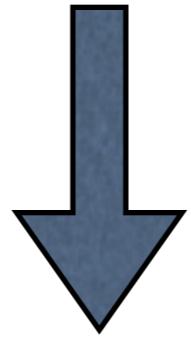
$$dG = \mu dN$$

物質量 n による変化で書いてもいい

割り算

$$G_m(P) = G_m^\ominus + RT \ln \frac{P}{P^\ominus}$$

$$\frac{G}{n} \rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} = \mu$$



微分

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{P}{P^\ominus}$$

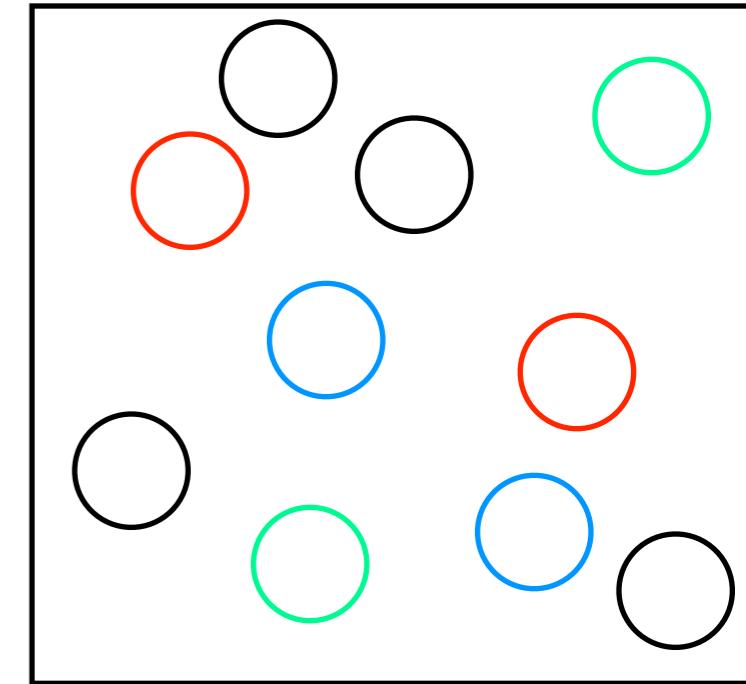
化学ポテンシャル: chemical potential

一般化

混合系: A, B, C, D...

i 番目の粒子数を N_i ,

化学ポテンシャルを μ_i



$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$$

1成分

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln \frac{P}{P^\ominus}$$



多成分

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{P_i}{P^\ominus}$$

としていいことを以降で示す。

混合のエントロピーが自然に取り入れられる。

3 化学ポテンシャル

粒子数の変化による自由エネルギーの変化を考慮すると

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i \quad (6)$$

となる。ここで、 N_i は成分 i の粒子の数で、 μ_i は i の化学ポテンシャルである。 μ_i は従って粒子数の変化とともになう 自由エネルギー として定義できる。

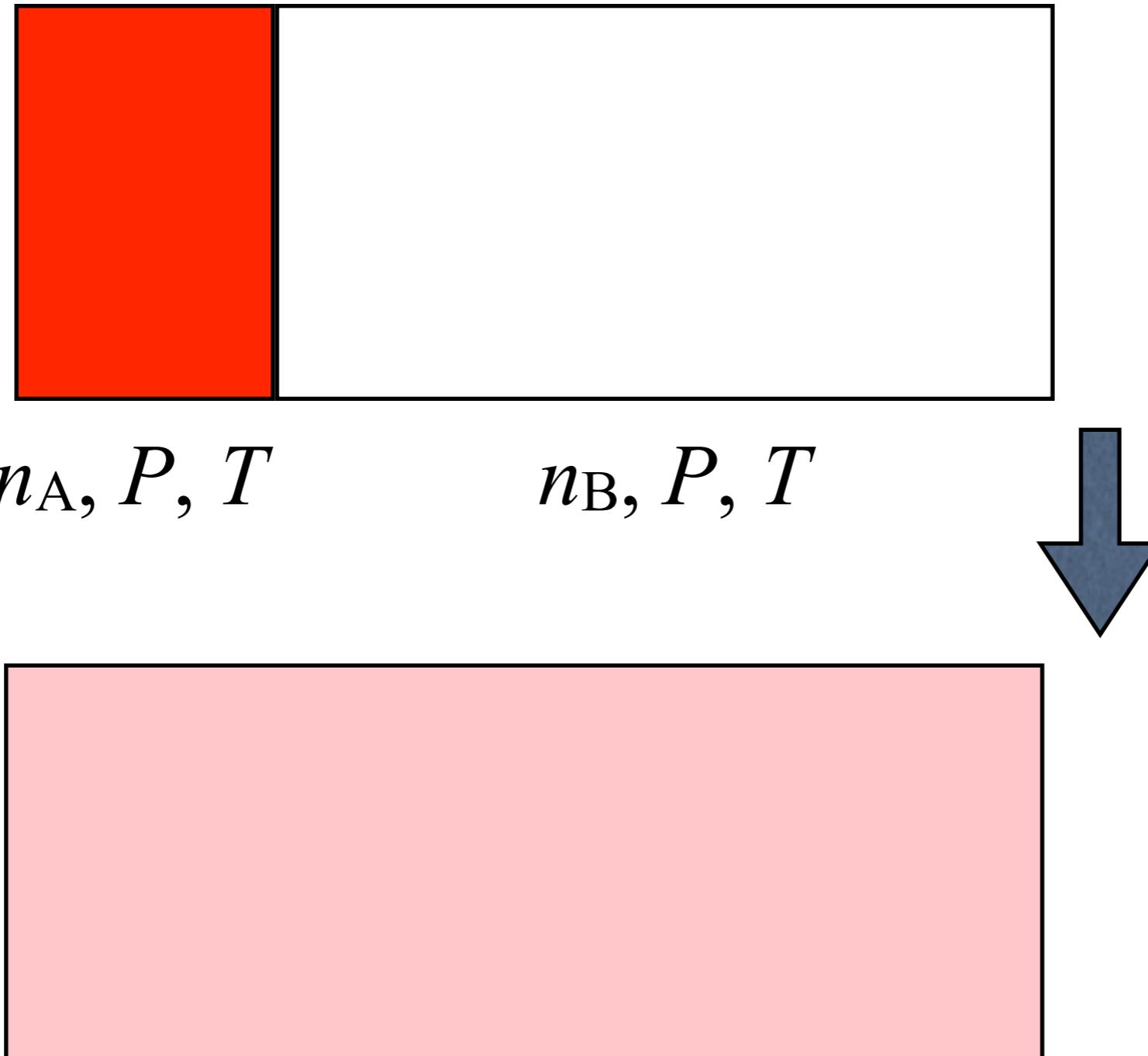
ギブズエネルギー変化

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,p} \quad (7)$$

G を再び $G = (F + PV = U + PV - TS) = H - TS$ で定義し直すと

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{T,p} - T \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{T,p} \quad (8)$$

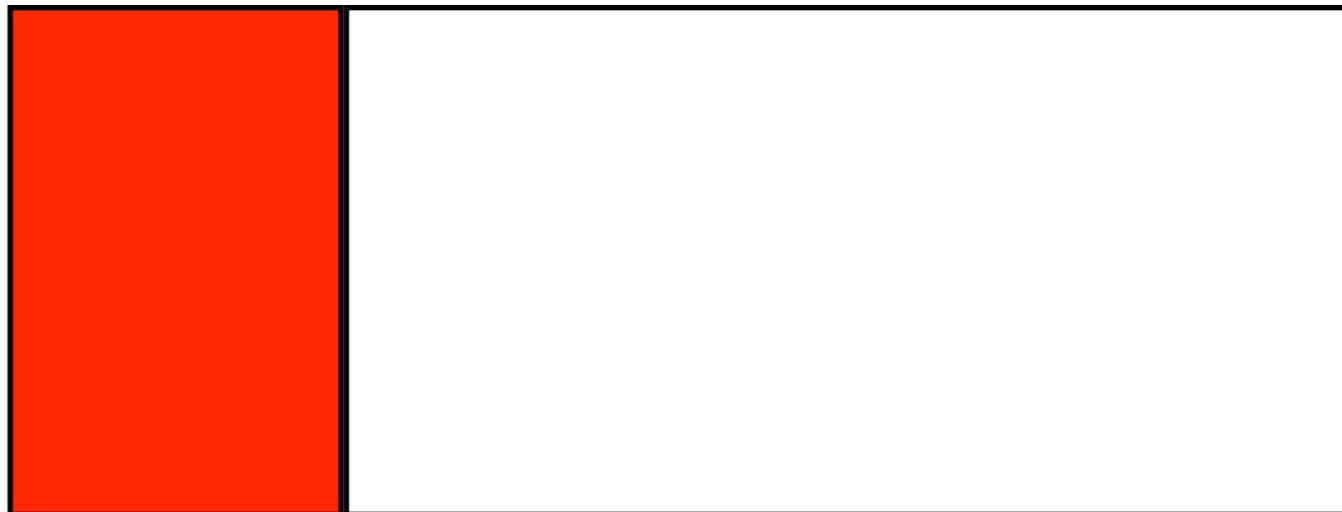
理想気体の混合 mixing of ideal gas



$$n = n_A + n_B, P = P_A + P_B, T$$

混合前は $G(\text{before}) = n_A \mu_A + n_B \mu_B$

$$= n_A \left(\mu_A^\ominus + RT \ln \frac{P}{P^\ominus} \right) + n_B \left(\mu_B^\ominus + RT \ln \frac{P}{P^\ominus} \right)$$

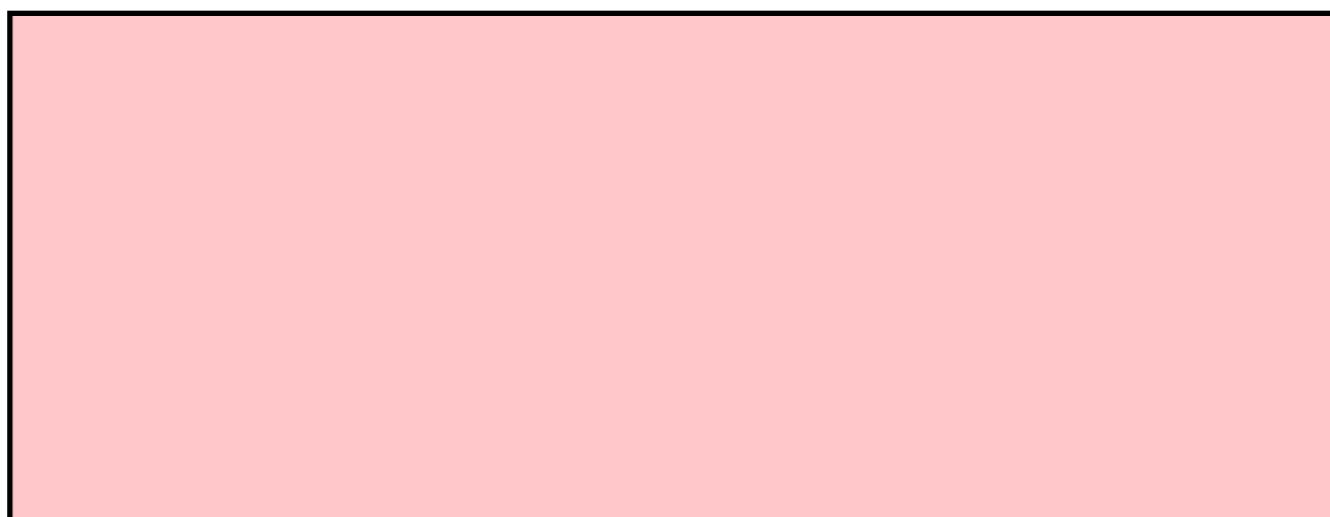


n_A, P, T

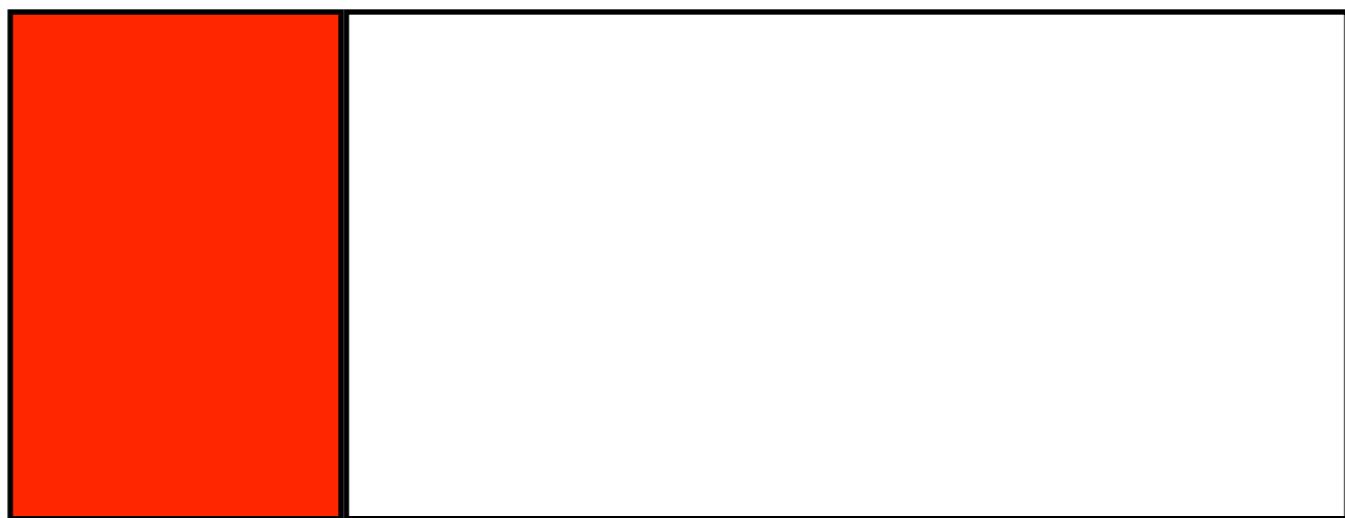
n_B, P, T



driving
force?

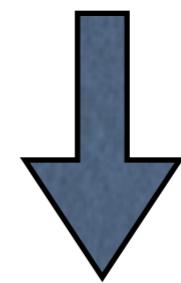


$n = n_A + n_B, P = P_A + P_B, T$

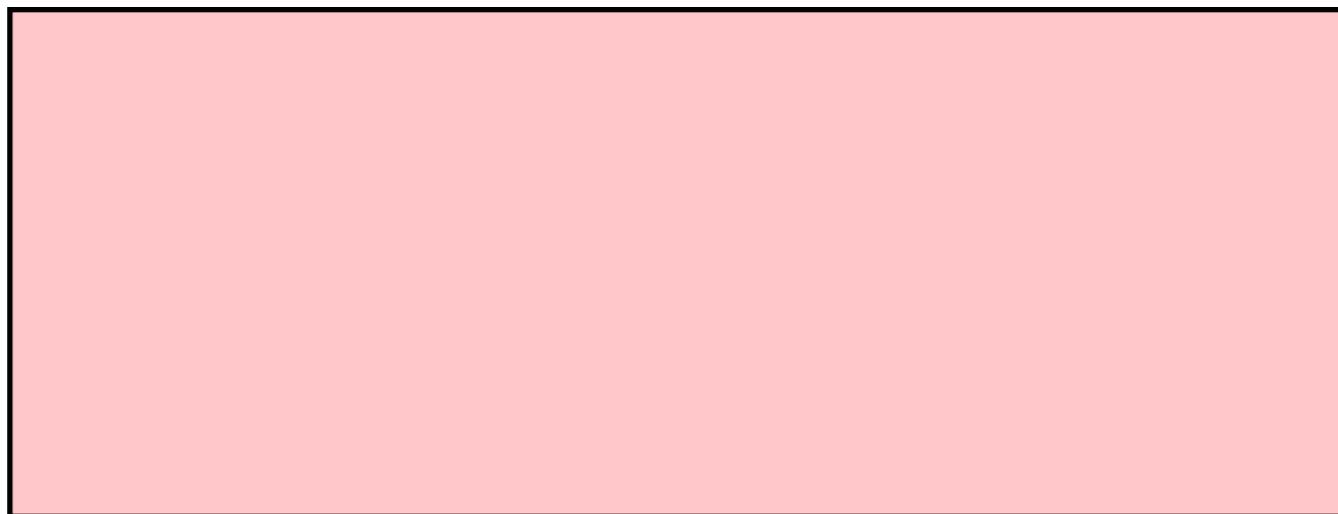


n_A, P, T

n_B, P, T



driving
force?



$$n = n_A + n_B, P = P_A + P_B, T$$

混合後は、先ほど示した式をつかうと

$$G(\text{after}) = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

$$= n_A \left(\mu_A^\ominus + RT \ln \frac{P_A}{P^\ominus} \right) + n_B \left(\mu_B^\ominus + RT \ln \frac{P_B}{P^\ominus} \right)$$

混合によるギブズエネルギー変化は、

$$\Delta_{\text{mix}}G = G(\text{after}) - G(\text{before})$$

$$= n_A \left(\mu_A^\ominus + RT \ln \frac{P_A}{P^\ominus} - \mu_A^\ominus - RT \ln \frac{P}{P^\ominus} \right)$$

$$+ n_B \left(\mu_B^\ominus + RT \ln \frac{P_B}{P^\ominus} - \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{P}{P^\ominus} \right)$$

$$= n_A RT \ln \frac{P_A}{P} + n_B RT \ln \frac{P_B}{P}$$

$$\frac{P_A}{P} = \frac{P_A}{P_A + P_B} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = x_A$$

$$\frac{P_B}{P} = \frac{P_B}{P_A + P_B} = \frac{n_B}{n_A + n_B} = x_B$$

$$\frac{\Delta_{\text{mix}}G}{n} = x_A RT \ln x_A + x_B RT \ln x_B$$

$$= -T \frac{\Delta_{\text{mix}}S}{n} \quad \text{混合エントロピー変化の寄与}$$

以上より、多成分を含む理想気体の場合

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{P_i}{P^\ominus}$$

と書いてもいいことを示すことができた。
この式は混合エントロピーの効果を
とりいれている。

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT$$

$$P^\Theta = c^\Theta RT$$

$$\frac{P_i}{P^\Theta} = \frac{c_i}{c^\Theta}$$

$$\mu_i = \mu_i^\Theta(T) + RT \ln \frac{c_i}{c^\Theta}$$

統計力学より T
にのみ依存する
ことがわかっている

$$x_i = \frac{P_i}{P} = \frac{P_i}{P^\Theta} \frac{P^\Theta}{P}$$

$$\ln x_i = \ln \frac{P^\Theta}{P} + \ln \frac{P_i}{P^\Theta}$$

$$\mu_i = \mu_i^\Theta(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^\Theta}$$

$$= \underbrace{\mu_i^\Theta(T) - RT \ln \frac{P^\Theta}{P}}_{\mu^\Theta(T, P)} + RT \ln x_i$$

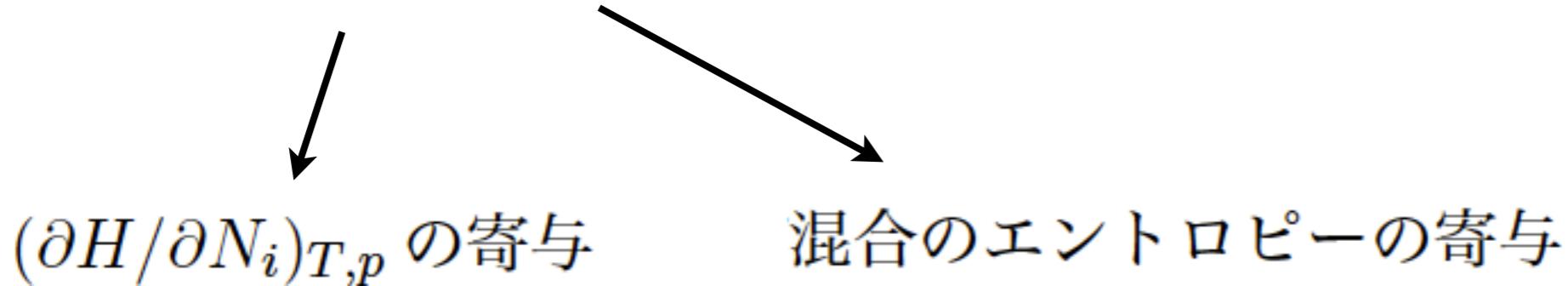
分率で書いた場合は
 $\rightarrow T, P$ に依存する

活量 activity:

P_i : i の分圧

$$a_i \equiv \frac{P_i}{P^\ominus}, \quad \left(a_i \equiv \gamma_i \frac{P_i}{P^\ominus} \right) \quad P^\ominus : \text{標準状態 } 10^5 \text{ Pa}$$

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + kT \ln a_i, \quad (\text{in mol unit, } \mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i)$$



$$a_i \equiv \frac{c_i}{c^\ominus}, \quad \left(a_i \equiv \gamma_i \frac{c_i}{c^\ominus} \right)$$

溶液系の場合化学種 i の濃度を c_i 標準状態の濃度を $c^\ominus (= 1 \text{ M} = 1 \text{ mol dm}^{-3})$ とする