

化学ポテンシャルと活量

Masahiro Yamamoto

12:58 pm November 25, 2009

1 熱力学：復習

どなたに教わったのか（おそらく京大教養）？出典はどこなのか？記憶にないのだが（ご存知でしたらどなたかお教えください。）、熱力学関数の全微分式を以下の方法で覚えることをお勧めする。何故なら、 n 十年以上前に覚えたものが今でも完璧に思い出すことができるからである。以下に手順を述べる。図を見て欲しい。

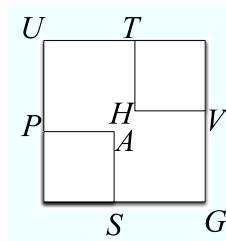


Figure 1: UP THAS VG

1. まず大きな正方形を書く。
2. 正方形内の左下と右上に（つまり右上斜め45度方向に）2つの小さめの正方形を書く。計3つの正方形になる。
3. 次に、左側から右下斜め方向にむかって、正方形の角にそれぞれ [UP][THAS][VG] 順に書く。「アップ・ガス・ブイジー」は覚えておく必要がある。
4. ここで、 U, P, T, H, A, S, V, G はそれぞれ、内部エネルギー、圧力、温度、エンタルピー、ヘルムホルツ自由エネルギー、エントロピー、体積、ギブズ自由エネルギーである。
5. 示量変数である V は示強変数である P と対 ($V \Leftrightarrow P$) をつくり、示量変数である S は示強変数である T と対 ($S \Leftrightarrow T$) をつくることを心に留めておく（覚えておく）。ちなみに、系の大きさを2倍にしたときにその量が2倍になるものが示量変数である。
6. 求めたい熱力学関数をピックアップする。例えば、今、 U を考える。
7. U からみて、右側に T があり、下側に P がある。それらは、全微分の際の偏微係数（変数ではない方）となる。
8. 熱力学関数の右側・上側にあるものには符号を + に、左側・下側にあるものには - 符号をつける。
9. ルール5を組み合わせると、 $dU = TdS - PdV$ が得られる。
10. 同様に、 $dH = TdS + VdP$, $dA = dF = -SdT - PdV$, $dG = -SdT + VdP$ が得られる。

内部エネルギー U と $H = U + PV$, $A = U - TS$, $G = F + PV$ の定義からルジャンドル変換で全微分式を求めるのが通常であるが、上述の方法だと、すばやくかつ符号も含めて正確に式を再現できる。また、マックスウェルの関係式も全微分式が求まれば覚える必要はなくなる。すなわち、 $df = f_x dx + f_y dy$, $f_{xy} = f_{yx}$, $(\partial f_x / \partial y)_x = (\partial f_y / \partial x)_y$ より、たとえば、 $(\partial T / \partial V)_S = -(\partial P / \partial S)_V$ である。これは、 $dU = TdS - PdV$ から得られる。

2 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。

$$dG = \underbrace{-S}_{=0} dT + V dp = V dp \quad (1)$$

温度一定のもとで圧力を標準状態から変化させたときの Gibbs の自由エネルギー変化は、理想気体の時

$$\int_{G^\ominus}^G dG' = \int_{p^\ominus}^p V dp' = nRT \int_{p^\ominus}^p \frac{1}{p'} dp' \quad (2)$$

$$G(p) - G^\ominus = nRT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (3)$$

$$G(p) = G^\ominus + nRT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (4)$$

$$G_m(p) = G_m^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (5)$$

ここで、 m はモル当たりの量であることを表す。

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にともなう自由エネルギーとして定義できる。

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

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

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

3.1 気体の混合

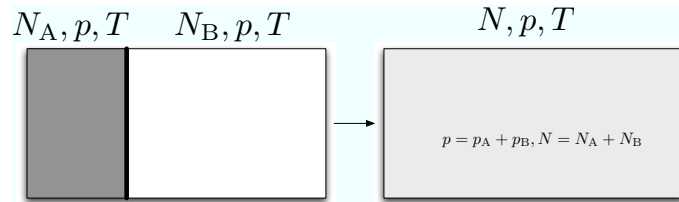


Figure 2: gas mixing

温度一定のもとでガスを混合する。Eq.(4) より、成分 i の Gibbs の自由エネルギーは、

$$G_i(p) = G_i^\ominus + N_i kT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (9)$$

$$G(p) = \sum_i G_i(p) \quad (10)$$

N_i で微分すると

$$\frac{\partial G_i(p)}{\partial N_i} = \frac{\partial G_i^\ominus}{\partial N_i} + kT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (11)$$

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + kT \ln \frac{p}{p^\ominus} \quad (12)$$

となる。混合前の Gibbs の自由エネルギーは

$$G(\text{before}) = N_A \mu_A + N_B \mu_B \quad (13)$$

$$= N_A \left(\mu_A^\ominus + kT \ln \frac{p}{p^\ominus} \right) + N_B \left(\mu_B^\ominus + kT \ln \frac{p}{p^\ominus} \right) \quad (14)$$

混合後の Gibbs の自由エネルギーは

$$G(\text{after}) = N_A \mu_A + N_B \mu_B \quad (15)$$

$$= N_A \left(\mu_A^\ominus + kT \ln \frac{p_A}{p^\ominus} \right) + N_B \left(\mu_B^\ominus + kT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \right) \quad (16)$$

混合による Gibbs の自由エネルギーは，

$$\Delta_{\text{mix}} G = G(\text{after}) - G(\text{before}) \quad (17)$$

$$= N_A kT \ln \frac{p_A}{p} + N_B kT \ln \frac{p_B}{p} \quad (18)$$

となる。以下でこの自由エネルギー変化が，エントロピー項の寄与 $-T \Delta_{\text{mix}} S$ から起因することを示す。

4 化学ポテンシャルのエントロピーからの寄与：希薄ガスおよび希薄溶液の場合

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + kT \ln a_i, \quad (\text{in mol unit, } \mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i) \quad (19)$$

の意味を考えよう。右辺の第1項 μ_i^\ominus は，基準となる標準状態の化学ポテンシャルであるが，Eq.(8) から明らかのように， $(\partial H / \partial N_i)_{T,p}$ の寄与からなる。以下では，第2項 $kT \ln a_i$ が混合のエントロピーの寄与に基づくことを示そう。

3つの箱に2つの玉をばらまく場合の数 W を考えよう。高校の数学から， W が3通りであることは， ${}_3C_2 = 3!/2!/1!$ よりすぐわかる。この意味を今一度考えてみよう。

3つの箱に番号1, 2, 3をつける。この箱を一行にならべる。その場合の数は， $3 \times 2 \times 1 = 3! = 6$ である。この6通りの箱の最初に2つに2つの玉をいれることとすれば，それが各箱に2つばらまく場合の数と等しくなる。ただし，玉1と玉2をどちらにおくかで，2!通りの場合の数があるので， $2! \times W = 3!$ となる。従って，3つの箱に2つの玉をばらまく場合の数 W は， $3!/2!$ となる。

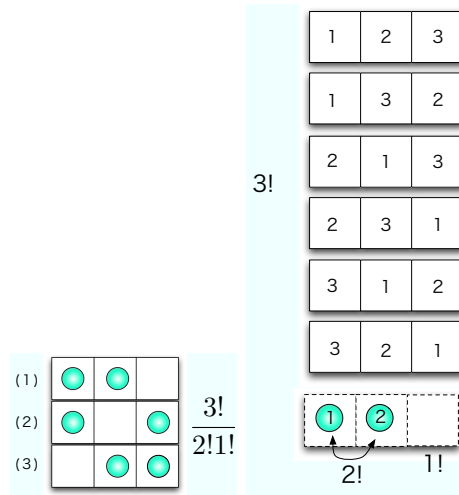


Figure 3: 3つの箱に2つの玉をばらまく場合の数の考え方

同様に， N 個の箱に， N_A 個の赤玉， N_B 個の白玉， N_C 個の青玉.... をばらまく場合の数は，

$$\frac{N!}{N_A! N_B! N_C! \dots (N - N_A - N_B - N_C - \dots)!} \quad (20)$$

となる。ここで， $(N - N_A - N_B - N_C - \dots)!$ は空箱同士の並び方の場合の数である。

4.1 格子ガスモデル: Lattice gas model

4.1.1 エントロピー

本題に戻る。Fig.4.1.1 に示したように，溶質（緑の玉，溶媒 A とみなしてもよい）と溶媒分子（白い玉）を壁（太線）をもちいて分離しておく。それぞれの箱の大きさは，溶質および溶媒の分子体積に相当するが簡単な

ために等しいとしておく。溶質 (分子数 N_A) と溶媒 (分子数 N_B) で, $N = N_A + N_B$ とする。すべての箱に溶質および溶媒分子がおさまっているので、ばらまく場合の数は $W_{\text{before}} = (N_A!/N_A!)(N_B!/N_B!) = 1$ となる。

次に, 壁を取り払って溶媒と溶質を混合する。この時, Eq.(8) を考慮して混合は等温等圧下 (P, T 一定, 熱の出入り有) で行うとする。溶質分子の数を N_A , 溶媒分子の数を N_B とする。箱の数 $N_A + N_B$ に, 溶質, 溶媒をばらまく場合の数 W_{after} は, 従って,

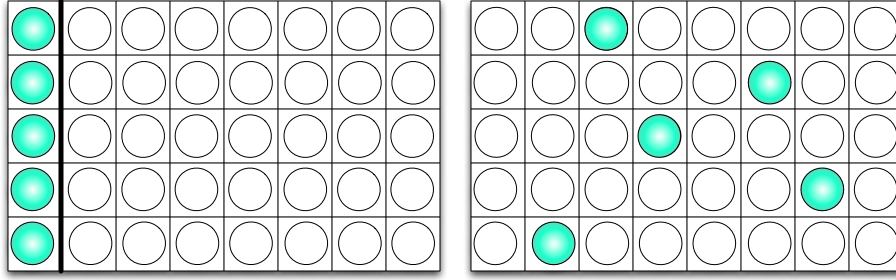


Figure 4: 溶質 (分子数 N_A) と溶媒 (分子数 N_B) の混合エントロピー

$$W_{\text{after}} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!} \quad (21)$$

となる。

系のエントロピー (配置エントロピー) は, 乱雑であるすなわち場合の数 W が増えれば, 系のエントロピー S は増大する。場合の数とエントロピーは, 以下の式¹で記述できることが知られている。

$$S = k \ln W \quad (22)$$

溶質と溶媒の混合のエントロピー変化は,

$$\frac{\Delta S_{\text{mix}}}{k} = \ln W_{\text{after}} - \ln W_{\text{before}} \quad (23)$$

$$= \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!} - \ln 1 \quad (24)$$

$$= (N_A + N_B) \ln(N_A + N_B) - (N_A + N_B) - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B \quad (25)$$

$$= -N_A \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} - N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad (26)$$

ここで, Stirling の公式 $\ln n! \simeq n \ln n - n, (n \gg 0)$ を用いた。混合エントロピーの溶質の化学ポテンシャルへの寄与は,

$$\begin{aligned} \frac{1}{k} \frac{\partial \Delta S_{\text{mix}}}{\partial N_A} &= -\ln \frac{N_A}{N_A + N_B} - N_A \frac{N_A + N_B}{N_A} \left(\frac{1}{N_A + N_B} - \frac{N_A}{(N_A + N_B)^2} \right) + N_B \frac{N_A + N_B}{N_B} \frac{N_B}{(N_A + N_B)^2} \\ &= -\ln \frac{N_A}{N_A + N_B} - 1 + \frac{N_A}{N_A + N_B} + \frac{N_B}{N_A + N_B} \\ \frac{\partial \Delta S_{\text{mix}}}{\partial N_A} &= -k \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} \end{aligned} \quad (27)$$

$N_A/(N_A + N_B)$ は溶質の分率であるが, 希薄溶液 ($N_A \ll N_B$) では溶質の活量 a_A と考えてよい。溶質の化学ポテンシャルへの $-T \partial \Delta S_{\text{mix}} / \partial N_A$ 以外の寄与 (ここでは分子間の相互作用を考えてない。) を μ_A^\ominus とおけば, 溶質の化学ポテンシャルは Eq.(8) より

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + kT \ln a_A \quad (28)$$

と記述することができる。ここでは, N_A は溶質の個数であるが, 化学では N_A をモル数単位で考えることが多い。上の式にアボガドロ数 N_{Avo} をかけると, $kN_{\text{Avo}} = R$ なので,

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln a_A \quad (29)$$

¹Boltzmann の墓にも刻まれている。

4.1.2 エネルギー

相互作用の総和を求める。(固体の場合, 相互作用とサイトエネルギーを考えるがここでは, 後者は考えない。)

$$\sum_{i < j}^{\text{all pair}} [\epsilon_{AA} n_{i,A} n_{j,A} + \epsilon_{BB} n_{i,B} n_{j,B} + \epsilon_{AB} (n_{i,A} n_{j,B} + n_{i,B} n_{j,A})] \quad (30)$$

ここで, i サイトに A 分子があれば $n_{i,A} = 1$ なければ $n_{i,A} = 0$ とおく。 $n_{j,B}$ も同じである。上式では, すべてのペア - に対して和をとっているが, 簡単のため再近接ペア-の相互作用のみを考える。ある分子からみて最近接 (nearest neighbor) にある分子の数を z とする。(例えば図の場合は $z = 4$) 最近接ペア - 数は: 混合前 $zN_A/2 + zN_B/2$, 混合後 $zN/2$ となる。2 で割っているのは, ペア数をダブルカウントしているからである。混合前の相互作用エネルギーは

$$E_{\text{int,before}} = \frac{zN_A}{2} \epsilon_{AA} + \frac{zN_B}{2} \epsilon_{BB} = \frac{zN}{2} \frac{N_A}{N} \epsilon_{AA} + \frac{zN}{2} \frac{N_B}{N} \epsilon_{BB} = \frac{zN}{2} \epsilon_{AA} X_A + \frac{zN}{2} \epsilon_{BB} X_B \quad (31)$$

ここで, $X_A = N_A/N$, $X_B = N_B/N$ である。混合後の相互作用エネルギーは, 式 (30) より

$$E_{\text{int,after}} = \frac{zN}{2} [\epsilon_{AA} X_A X_A + \epsilon_{BB} X_B X_B + \epsilon_{AB} (X_A X_B + X_B X_A)] \quad (32)$$

$X_A + X_B = 1$ を利用して,

$$E_{\text{int,after}} = \frac{zN}{2} [\epsilon_{AA} X_A (1 - X_B) + \epsilon_{BB} X_B (1 - X_A) + 2\epsilon_{AB} X_A X_B] \quad (33)$$

混合によるエネルギー変化 ΔE は,

$$\Delta E_{\text{mix}} = E_{\text{int,after}} - E_{\text{int,before}} = \frac{zN}{2} (2\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} - \epsilon_{BB}) X_A X_B \quad (34)$$

$$\frac{\Delta S_{\text{mix}}}{Nk} = -(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (35)$$

$$\frac{\Delta F_{\text{mix}}}{NkT} = \frac{\Delta E_{\text{mix}}}{NkT} - T \frac{\Delta S_{\text{mix}}}{NkT} \quad (36)$$

$$= \frac{z}{2} \frac{2\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} - \epsilon_{BB}}{kT} X_A (1 - X_A) + X_A \ln X_A + (1 - X_A) \ln(1 - X_A) \quad (37)$$

浸透圧, 束一的性質

Molecular driving force で説明した。

$\gamma_B = 1$ の説明で OK. $X_A + X_B = 1, \ln X_B = \ln(1 - X_A)$ Taylor 展開 $X_A \ll 1, \ln(1 - X_A) \simeq -X_A - X_A^2/2 - X_A^3/3 + \dots$

5 化学反応と化学ポテンシャル

以下の化学反応を考える。A,B,C は化学種で, a,b,c は自然数 (または正の数) である。



化学ポテンシャルは, A,B,C が 1 分子増加した時の自由エネルギーの変化量であると定義したので, 上の反応が平衡であれば, 右向き反応を考えると

$$-a\mu_a - b\mu_b + c\mu_c = 0, \quad \text{or} \quad a\mu_a + b\mu_b = c\mu_c \quad (38)$$

となる。Eq.(28) を使うと,

$$a(\mu_A^\circ + kT \ln a_A) + b(\mu_B^\circ + kT \ln a_B) = c(\mu_C^\circ + kT \ln a_C) \quad (39)$$

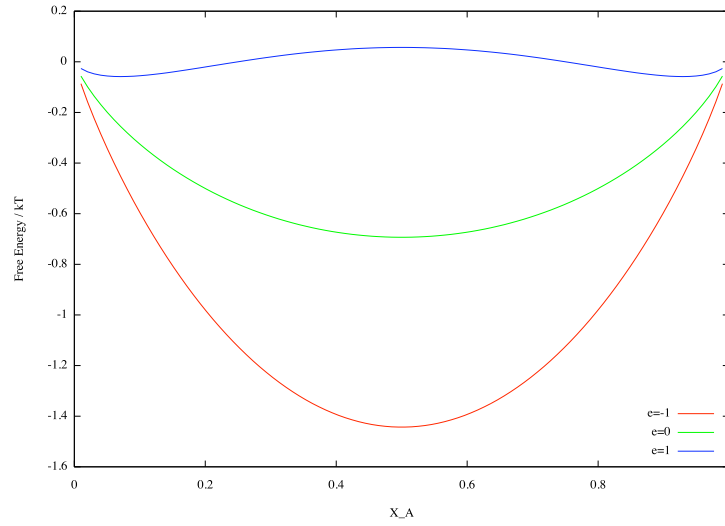


Figure 5: free energy change by mixing. $z = 6$ and $e = (2\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} - \epsilon_{BB})/(kT)$

となる。少し整理すると

$$c\mu_c^\ominus - a\mu_A^\ominus - b\mu_B^\ominus = -kT \ln \frac{a_C^c}{a_A^a a_B^b} \quad (40)$$

$$\Delta G^\ominus \equiv c\mu_c^\ominus - a\mu_A^\ominus - b\mu_B^\ominus \quad (41)$$

$$K \equiv \frac{a_C^c}{a_A^a a_B^b} \quad (42)$$

$$\Delta G^\ominus = -kT \ln K \quad (43)$$

となり，標準自由ギブズエネルギー変化 ΔG^\ominus と反応の平衡定数 K が求められる。平衡定数の項は，活量の混合エントロピーからの寄与であることに注意！

6 電気化学ポテンシャル

電気化学ポテンシャルは，化学ポテンシャルに加えて，帯電したイオンの電位 ϕ によるポテンシャルエネルギーの増減を考慮している。The chemical and electrochemical potentials are defined by

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p,T,\dots} = \mu_i^\ominus + k_B T \ln a_i \quad (44)$$

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i e \phi_i \quad (45)$$

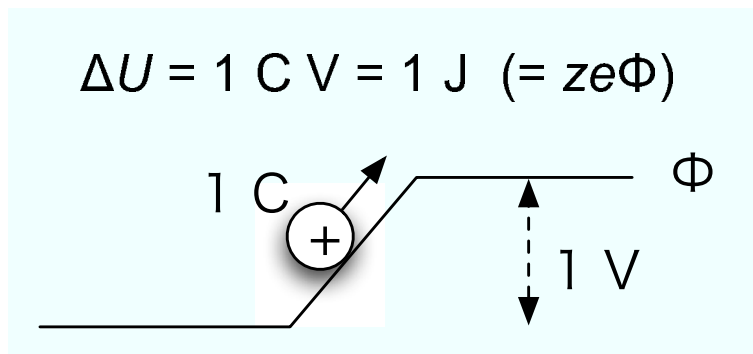


Figure 6: 帯電したイオンの電位 ϕ によるポテンシャルエネルギーの増加