

付 録

部分モル量とギブズ・ デュエムの式および フガシティーに ついて

熱力学の教科書には必ず出ている項目で、本書の本文で取り上げなかった概念がある。部分モル量とギブズ・デュエムの式、およびフガシティーである。これらの概念は、一般の研究者や技術者が普段の仕事であまりお世話になることがないので取り上げなかった。しかし、読者の皆さんが他の教科書で出くわして、その意味に戸惑った場合に役立つように、付録で解説しておきたい。

A.1 部分モル量とギブズ・デュエムの式

部分モル量 (partial molar quantity) について、体積を例に説明しよう。ある物質 A と B を混合して、溶液を作る場合を考える。成分 A, B の 1 モルあたりの体積 (モル体積: molar volume と呼ぶ) を、それぞれ \bar{V}_A^0, \bar{V}_B^0 とする。V の上にある - は 1 モルあたりの量であることを示し、下付き記号 A, B は成分 A および B の値であることを、また上付き記号 0 は純粋な成分であることを表している。この 2 つの物質の n_A モルと n_B モルを混合したときの溶液の体積 V を考える。もしこの溶液が理想溶液であれば、次式が成り立つ。

$$V = n_A \bar{V}_A^0 + n_B \bar{V}_B^0 \quad (\text{A.1})$$

なぜなら、理想溶液では分子間相互作用はすべて等しく、かつ分子の大きさが同じであると仮定されているからである (第 8 章 8.1 節および表 8.1 参照)。式 (A.1) の両辺を溶液のモル数 ($n_A + n_B$) で割ると、次式が得られる。

$$\frac{V}{n_A + n_B} = \frac{n_A \bar{V}_A^0}{n_A + n_B} + \frac{n_B \bar{V}_B^0}{n_A + n_B} \quad \text{または} \quad \bar{V} = x_A \bar{V}_A^0 + x_B \bar{V}_B^0 \quad (\text{A.2})$$

ここで、 \bar{V} は溶液 1 モルあたりの体積であり、 x_A, x_B はそれぞれ A と B のモル分率である。

A.1.1 部分モル体積

理想溶液の場合は式 (A.2) が成り立つが、実在溶液の場合はそうはならない。2 つの成分を混合した場合に、溶液の体積が、混合前の両成分の体積の合計より増えたり減ったりするからである。両成分間の (引力) 相互作用がそれぞれの成分間のそれよりも大きければ体積は減るであろうし、逆の場合は増えるであろう。増える場合の例を図 A.1 に示す。図中の黒の実線が、混合後の溶液 1 モルあたりの体積を表している。この体積は、各成分のモル体積の和よりも大きく、かつ濃度によってその値が変化する。なお、黒の破線は理想溶液の場合である。

実在溶液の場合も、式 (A.1) や式 (A.2) のように書き表せたら便利である。そのための工夫が **部分モル体積** (partial molar volume) である。ある濃度 (例えば、図 A.1 中の x_B') において、式 (A.1) や式 (A.2) のように表すためには、モル体積-濃度曲線上の x_B' における位置 (点 P) から接線を引き、その直線の 2 つの切片を \bar{V}_A, \bar{V}_B とする。これらの値を \bar{V}_A^0 と \bar{V}_B^0 の代わりに使えば、実在溶液に対して式 (A.1) や式 (A.2) と同じ形で書き表せることは明らかである。細い赤線で示した $x_A \bar{V}_A, x_B \bar{V}_B$ の和が、太い赤線になることを考えればすぐに理解できるであろう。このようにして求めた \bar{V}_A, \bar{V}_B が、A および B の部分モル体積である。この部分モル体積は、当然、すべての濃度において決めることができる。部分モル

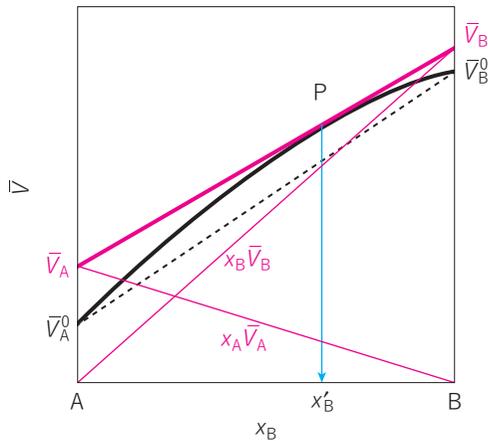


図 A.1 部分モル体積を説明する図

黒の実線が溶液 1 モルあたりの体積，破線は理想溶液の場合を示す。

体積を使って，実在溶液に対して式(A.1)に相当する式を書くと次式となる。

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B \quad (\text{A.3})$$

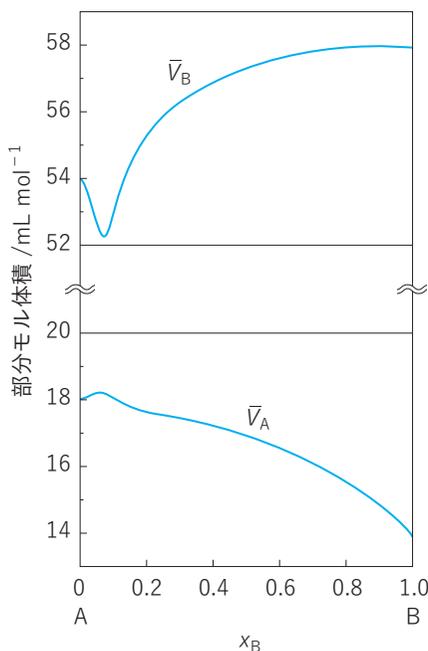
この式を n_A , n_B に関して偏微分すると，部分モル体積に対する定義式が得られる。

$$\frac{\partial V}{\partial n_A} = \bar{V}_A, \quad \frac{\partial V}{\partial n_B} = \bar{V}_B \quad (\text{A.4})$$

つまり部分モル体積とは，溶液中の成分 A(B) の量(モル数)をごくわずかに増加したときに，溶液全体の体積の増加分を増えたモル数で除した量である。換言すれば，その濃度において成分 A(B) が溶液中で占める 1 モルあたりの体積を表している。

水とエタノールの二成分溶液の場合における部分モル体積の実測例を **図 A.2** に示す。この図からわかることは，まず，溶液全体の体積がそれぞれの純成分の体積の和よりも，全濃度領域で小さくなっていることである。水の部分モル体積が， $x_B \approx 0.1$ 付近でわずかに純水のモル体積より大きくなっている部分があるが，その同じ領域でエタノールの部分モル体積がそれより大きく減少しているので，結局溶液全体としては体積を減らしているからである。

水は水素結合のネットワークを形成していて，隙間の多いたいへんかさ高い構造をしている。したがって，エタノールに溶けて水分子同士の水素結合が切れると，体積が小さくなるのである。エタノール中の希薄な水(図 A.2 の $x_B \approx 1$ 付近)の部分モル体積が $\sim 14 \text{ mL mol}^{-1}$ しかなく，純水のモル体積である 18 mL mol^{-1} よりかなり小さいのはそのためである。一方，水のモル分率が大きい領域では，エタノールの部分モル体積が純液体のモル体積よりかなり小さくなっている。これは，水の隙間にエタノール分子が入り込み，純エタノールの体積分は増えないため



図A.2 水(A)/エタノール(B)二成分溶液における部分モル体積の実測例(20°C)
 上がエタノール、下が水の部分モル体積である。

ある。このように、水のかさ高い構造を反映した部分モル体積が得られるのである。

ここまで部分モル体積の説明を読んだ読者の皆さんの中には、化学ポテンシャルを思い出した人がいるかもしれない。その通りで、化学ポテンシャルは部分モル(ギブズ)自由エネルギーなのである。事実、式(A.4)の定義は、体積 V をギブズエネルギー G に変えたときの化学ポテンシャルの定義と同じである(第6章 6.1.2 項, 式(6.7)および(6.8)参照)。体積と自由エネルギーだけではなく、部分モル量はすべての示量変数に対して定義できることは容易に理解できるであろう。部分モルエンタルピー、部分モルエントロピー、部分モル熱容量など、すべて同じように定義できる。また、ここまで説明した二成分系だけではなく、一般的に m 成分系に拡張できる。その場合には、式(A.3)と式(A.4)は、それぞれ次式となる。

$$V = \sum_{i=1}^m n_i \bar{V}_i \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{\partial V}{\partial n_i} = \bar{V}_i \quad (i=1 \sim m) \quad (\text{A.6})$$

これらの式もまた、体積以外のすべての示量変数に対して成り立つことは言うまでもない。

A.1.2 ギブズ・デュエムの式

ギブズ・デュエム(Gibbs-Duhem)の式は、ある示量変数に対して、

各成分の部分モル量の間関係を表す式である。この式も、すべての示量変数の部分モル量に対して成り立つ。しかし狭義には、特にギブズ自由エネルギーの部分モル量(化学ポテンシャル)に関する式をギブズ・デュエムの式と呼ぶ場合もある。本書では、すべての示量変数の部分モル量に対する式をギブズ・デュエムの式と呼ぶことにする。

ギブズ・デュエムの式を求めるために、ある示量変数 Y に対する、式(A.3)に相当する式から出発する。

$$Y = n_A \bar{Y}_A + n_B \bar{Y}_B \quad (\text{A.7})$$

ここで、溶液の組成を変えずに全体の量(モル数)をわずかに変化させたとすると、そのときの Y の増加分 dY は次式で表される。

$$dY = \bar{Y}_A dn_A + \bar{Y}_B dn_B \quad (\text{A.8})$$

さてここで、式(A.7)の全微分をとる。これは、ギブズ・デュエムの式を導くための数学的テクニックなので、あまりその意味を深く考えないでほしい。

$$dY = \bar{Y}_A dn_A + n_A d\bar{Y}_A + \bar{Y}_B dn_B + n_B d\bar{Y}_B \quad (\text{A.9})$$

式(A.8)と式(A.9)を比較すると、次式が得られる。

$$n_A d\bar{Y}_A + n_B d\bar{Y}_B = 0 \quad (\text{A.10})$$

この式が求めるギブズ・デュエムの式で、溶液の(濃度変化した場合の)部分モル量の成分の間には相関があることを示している。二成分の場合であれば、片方の成分の部分モル量がわかれば、もう一つの成分の部分モル量が求まることを意味する。式(A.10)を見れば、部分モル量の片方の成分が増加する場合に他方の成分が減少することがわかるが、[図 A.2](#) のデータは確かにそのようになっている。式(A.10)も、一般的に m 成分に対して成り立つので、その場合には次式となる。

$$\sum_{i=1}^m n_i d\bar{Y}_i = 0 \quad (\text{A.11})$$

この式は、部分モル量の m 個の成分間には相関があることを示している。

A.2 フガシティー

フガシティー(fugacity)とは、ひとことでは、**「気体の活量」**である。理想溶液から実在溶液に対象が変わったとき、濃度を活量に変えて化学ポテンシャルを書き表したように、実在気体に対して圧力 P の代わりにフガシティー f を用いるのである。理想気体の化学ポテンシャルは、次式で表される(第6章 6.2.1 項およびコラム 6.2 参照)。

$$\mu = RT \ln P \quad (\text{A.12})$$

フガシティーの定義により，実在気体に対して次式が成り立つ。

$$\mu = RT \ln f \quad (\text{A.13})$$

濃度と活量を結ぶ量に活量係数があったように，圧力とフガシティーを結ぶフガシティー係数 γ_f がある。つまり，次式である。

$$\gamma_f = \frac{f}{P} \quad (\text{A.14})$$

理想気体とは異なり，実在気体には分子間に引力が働く。そのため，圧力は理想気体の場合より小さくなる。この場合にも化学ポテンシャルを同じ形式で書くためにフガシティーを導入するのであり，溶液における濃度と活量の関係と事情は同じである。しかしながら，気体の場合は分子間距離が大きいため，分子間の相互作用はほとんど働かない。なぜなら，分子間相互作用は，ファンデルワールス力にしても，水素結合にしても，双極子間相互作用にしても，すべて近距離(分子の大きさのオーダー)になって初めて働く力だからである。よって，式(A.14)で表されるフガシティー係数は，きわめて1に近い値を示す。表A.1に液体と平衡にある水蒸気の実例を示す。表中の値は，いずれも1に近いこと

表 A.1 液体と平衡にある水蒸気の圧力とそのときのフガシティー係数

$T/^{\circ}\text{C}$	P/bar	γ_f	$T/^{\circ}\text{C}$	P/bar	γ_f
0.01	0.00611	0.9995	60	0.19821	0.9950
10	0.01226	0.9992	70	0.30955	0.9933
20	0.02334	0.9988	80	0.46945	0.9912
30	0.04235	0.9982	90	0.69315	0.9886
40	0.07357	0.9974	100	0.99856	0.9855
50	0.12291	0.9964			

データは，J. L. Haas, Jr., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 929–932(1970)から採用。
 $1 \text{ bar} = 10^6 \text{ dyn cm}^{-2} = 0.9869 \text{ atm}$ 。

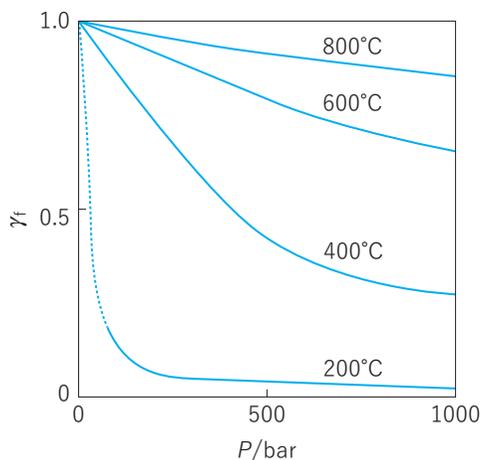


図 A.3 各種温度における水蒸気の水蒸気係数の圧力依存性

がわかるであろう。したがって、気体を熱力学的に取り扱う場合には、理想気体として近似しても大きな間違いではないことがわかる。

気体の場合でも、圧力を高くして分子間距離を小さくすれば、引力が無視できなくなる。図 A.3 に、各種温度における水蒸気の水蒸気係数の圧力依存性を示す。圧力が数百 bar(～数百気圧)になるとフガシティー係数はかなり小さくなるが、通常の実験条件である 1 気圧付近では 1 に近く、やはり理想気体の近似が使えることが理解できるであろう。