

部分モル量の熱力学的研究

Partial molar quantities

(Die thermodynamische Einführung für Beziehungsformel zwischen Aktivität und partiell Molarquantität)

佐 藤 均

Abstract: Some partial molar quantities such as partial molar enthalpy, chemical potential etc were investigated by means of mathematical, thermodynamical derivation in both ideal and non-ideal solution, composed from solvent (1) and solute (2). As practical case, amalgam system (Hg-Na, Hg-Zn, Hg-Tl) and $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system were chosen for calculatory study. Moreover relation between activity and partial molar quantities was discussed and comparison was performed among ideal, regular and non-ideal solution. The feature consists primarily in mathematical simplification and f. ex. for equilibrium condition in solution we can quite briefly describe this by using one of the three formulars, namely

$$(\partial G/\partial n)_{T,v}=0; (\partial F/\partial n)_{T,v}=0 \text{ and } (\partial S/\partial n)_{T,v}=0$$

Finally some essential general formulars could be obtained such as

$$RT d \ln a_i = -(h_i - h_i^\circ) dT/T + v_i dp - v_i^\circ dp^\circ$$

$$d \mu_i = d g_i = -s_i dT + l_i dT/T + v_i^\circ dp^\circ + RT d \ln a_i \quad \text{etc.}$$

◇序 文

原則的には溶質溶媒の混合操作により生じた真溶液であればそれが物質の三態の如何を問わず、二三の部分モル量と活動度濃度の関係を論ずる対象となり得るものでここでは主眼を熱力学的数学的誘導に置いた。勿論数学的に見れば部分モル量は熱力学的状態関数の偏導関数の形を取るがその長所はとりわけ数式での簡潔性と優雅さにある。その内でも殊に部分モル Gibbs 自由エネルギーすなわち化学ポテンシャルは各種の古典的の諸法則、例えば金相学を含めた相律一般、難溶性塩の溶解度、Henry-Dalton の気体溶解度の法則、Nernst の分配則、反応速度式 (→質量作用則)、化学電池の emf 等々の証明には不可欠であるので他の部分モル量より念を入れて扱った。

◇部分モル量での或る重要な特徴

本論に入る前に後程の演算の為に二三の特徴にふれる必要がある。混合操作の場合、以前から例えば部分モル容積の知識は $\text{H}_2\text{O-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 系での体積収縮度を理論的に求めるのに必要でそこでは「見掛けのモル容積」を用いて一応解決されて来た。しかしここでは部分モル量の代

表として混合熱についてだけ先ず言及しその特徴を眺めてみよう。今 n_1 モルの純物質 B_1 と n_2 モルの純物質 B_2 を混ぜた時の H の変化量 ΔH は、もし h_1 と h_2 を溶液中の部分モルエンタルピー、 h_1° と h_2° を夫々の純物質のモルエンタルピーとすれば次の様に書ける。

$$\Delta H = n_1 h_1 + n_2 h_2 - (n_1 h_1^\circ + n_2 h_2^\circ)$$

我々は h_i, h_i° それ自身の絶対値を実測することは不可能であるが、それに反してその差 $h_i - h_i^\circ$ は l_i (relative molentalpy) なる量の助けにより適切に計算することが出来る。

$$h_1 = h_1^\circ + l_1; \quad h_2 = h_2^\circ + l_2$$

そうすると ΔH は次式の様に変換できる。

$$\Delta H = L = n_1 l_1 + n_2 l_2 = l(n_1 + n_2)$$

そこで L は実測可能でその値から頂度部分モル容積 V から各々の v_1, v_2 を見出したのと全く同様に l_1, l_2 を計算できる。後で $H_2SO_4-H_2O$ 系で計算に利用する。あらゆる濃度に対し l_1, l_2 がわかればいかなる B_1 と B_2 の混合溶液の場合でも ΔH を計算出来る筈である。その他の熱力学的状態関数の偏導関数についても同様な事が妥当する。以上が部分モル量の一つの重要な特徴である。次に本文で現われる記号の説明を行う。

◇記号の説明 () 内は夫々の部分モル量, アルファベット順

a_i : 活動度 a_{\pm} : 平均活動度 B, B_i : 添加物質
 C, C_i : モル濃度 C_p : 定容比熱 $= dh/dT$ $F: G - pv$ f_i : 活動度係数
 $G(g, g_i)$: Gibbs の自由エネルギー $H(h, h_i)$: エンタルピー
 i : index $L(l, l_i)$: 混合熱 M, M_i : 分子量 m, m_i : 重量モル濃度
 n, n_i : モル数 p, p_i : 圧力及び分圧 R : 気体定数 $= 8.314 J^\circ C^{-1} mol^{-1}$
 $S(s, s_i)$: エントロピー $s = \int_0^T C_p T^{-1} dT + \sum l_i T_i^{-1}$
 T : 絶対温度 $U(u, u_i)$: 内部エネルギー $V(v, v_i)$: 容積
 x, x_i : モル分率, $x_2 = 1 - x_1 = m(1000M_1^{-1} + m)^{-1}$
 Δ : 補助関数 ∂/∂ : 偏微分演算子 μ, μ_i : 化学ポテンシャル

◇本 論

化学において特に重要な部分モル量は部分モル Gibbs 自由エネルギー g_i でそれを化学ポテンシャルと呼び μ_i で表記するが Gibbs の自由エネルギー G とは異なり g_i は真のポテンシャル量である。これは部分モル容積 $V = n_1 v_1 + n_2 v_2 = \sum n_i v_i$ 或いはその微分式 $dV = v_1 dn_1 + v_2 dn_2 = \sum v_i dn_i$ に相当する式により定義出来、すなわち一定の p と T のもとでの混合では次の様になる。

$$G = \sum n_i \mu_i \quad (1-a)$$

$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad (1-b)$$

或いは

$$\mu_i = g_i = (\partial G / \partial n_i)_{p, T, n_j (j \neq i)} \quad (2)$$

或る純物質に於て定圧定温下では $\mu_i = g_i = \text{const.}$ となる。今複数の相から成る系を考えると（その各相中では均一な化学組成により限定された部分を構成するが）その系自身は内部的平衡にあつても、相互に平衡になっている必要はない。全体としてその系は様々な熱力学的状態関数、例えば H, U, G, S , および T, p, V 等により特徴づける事が出来る。生じた物質のモル数を n_1, n_2, \dots とし例えば気相や溶液での二つ以上の異なる相に出現する様な同一の分子種は各相における一つの特別な物質と勘定する。この系では p や T ばかりでなく n_i も変動することができ、すなわち化学反応の起る機会が生じその物質分子は或る相から別の相へと移行できるであろう。系全体の為の G は各相に対する (1-a) 式の和となり従つてこの系に対して次式を得る。

$$G = \sum n_i \mu_i \quad (3)$$

(1-b) もやはり系全体に妥当すべきでもし圧力及び温度の変化での式： $dG = -SdT + Vdp$ にこれを加えるならば次式の様になる。

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (4)$$

G に対する定義式つまり： $G = H - TS = U + pV - TS$ に (3) を代入すれば次の様になる。

$$U = TS - pV + \sum n_i \mu_i \quad (5)$$

(5) 式を微分し (4) へ代入すれば

$$dU = Tds - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (6)$$

となり、又全く同様にして状態関数 H に対しては

$$H = TS + \sum \mu_i n_i \quad (7)$$

及び

$$dH = Tds + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (8)$$

を得る。

しかし、ここで行つた様に μ_i を g_i として (1) 又は (2) により定義したり G を $G = H - TS = U + pV - TS$ により定義する代わりに或る groupe は Gibbs の模範に従い μ_i を (5) と (6) により定義し、又 G は (1-a) により定義する方を好んで用いているがそれでも結果は同じになる。(3) 式を微分し (4) 式へ代入すれば

$$SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (9)$$

を得るが、これは一般的に上述の如き系に対して広く妥当する。そこで p と T を一定に保てば (9) 式は次の様になる。

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (p, T = \text{const}) \quad (10)$$

もしこの系が唯一の相から成れば (10) 式は混合の際組成が変化した時各種の化学ポテンシャル

変化の間の関係を示すことになる。1モルの混合に対しては

$$\sum x_i d\mu_i = 0 \quad (p, T = \text{const}) \quad (11)$$

が妥当しこれはモル容積の為の $\sum x_i dV_i = 0$ なる式に完全に対応することになる。(11)式はよく Gibbs-Duhem 法則と呼ばれはなはだ利用価値が高い。¹⁾ 或る純物質1モルに対する熱力学的量に対し妥当するこれ等微分形の式は直ちに部分モル量に対し適用する事が可能である。かくして或る混合に於いて各々の物質 B_i については次の様な偏導関数の形の式が出来上る。

$$\left. \begin{aligned} (\partial g_i / \partial T)_p &= \partial / \partial T (\partial G / \partial n_i) = \partial / \partial n_i (\partial G / \partial T) \\ \partial / \partial n_i (\partial G / \partial T) &= -(\partial S / \partial n_i) = -s_i \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

この様にして我々は例えば $G = H - TS = U + pV - TS$, $dG = -SdT + Vdp$,

$C_p = (\partial H / \partial T)_p$ 等の基礎公式が部分量に対してもやはり成立つことを明示できる。すなわち

$$g_i = \mu_i = h_i - Ts_i \quad (13)$$

$$d g_i = d \mu_i = -s_i dT + v_i dp \quad (14)$$

$$d h_i = C_{p,i} dT \quad (p = \text{const}) \quad (15)$$

さて理想気体では分子間に何等の距離的な作用力もなく分子自体の容積は気体容積に対して無視し得定温では理想気体の容積変化は混合時にて U 又は H の変化をもたらさない。それに対して $T = \text{const}$ にて

$$\left. \begin{aligned} d g_i &= v dp_i = RT dp_i / p_i = RT d \ln p_i \\ g_i &= g_i^\circ + RT \ln p_i \\ s_i &= s_i^\circ - R \ln p_i \end{aligned} \right\} \quad \text{が妥当するが結局}$$

$$h_i = h_i^\circ \quad (16)$$

$$s_i = s_i^\circ - R \ln p_i \quad (17)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i \quad (T = \text{const}) \quad (18)$$

が成立つ。これら三式は或る理想気体の混合でも成立つ。記号^oは勿論標準状態に対し成立つ値を示し、この場合なら分圧1(普通は1atm)である。他方二種の物質 B_1 と B_2 から成る固体又は液体の理想的混合では二元合金の様に B_1 と B_2 の原子間では B_1 と B_1 , B_2 と B_2 相互間と同様、同種の力が作用する。混合物の組成を変えても H 又は U は不変である。つまり

$$h_i = h_i^\circ \quad (p, T = \text{const}) \quad (19)$$

が成立つ。統計力学の助けに依れば我々は更に理想的混合に対し、次の様に表現することが出来る。

$$s_i = s_i^\circ - R \ln x_i \quad (p, T = \text{const}) \quad (20)$$

従って

$$g_i = \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad (p, T = \text{const}) \quad (21)$$

となる。ここで各物質の標準状態は今問題の T と p に於ける純物質である。しばしば或る理想的混合は(19~21)式があらゆる P, T 組成に対し成立つ様な混合として定義される。その

様な混合ではとりわけ (14) 式に依り証明できる様に各物質に対し $v_i = v_i^\circ$ が成立たなくてはならない。無論完璧な理想的混合は存在せず多くの現実の混合ではこの状態に相当接近したものとなる。たとえ二種の物質が一般に非理想的混合を行うとしてもその内の一方のモル分率が減少する時、混合は理想的稀薄溶液と呼べる様な一つの状態に益々接近する。普通は大量にある溶媒に 1, 溶質に 2 と index を付す。その様な溶液では溶質分子は (普通溶媒分子の皮殻を有し、例えば水溶液中の Mn^{2+} , Co^{2+} は $[Mn(aq)_6]^{2+}$, $[Co(aq)_6]^{2+}$ となっているが) 相互に非常にへだたっており、この相互作用力は無視できる様になる。同様に我々は或る溶媒分子のまわりの「力の場」は純溶媒に於けるのと同じであると仮定できる。これ等の仮定は溶液が薄い程より正確に妥当することになる。一定の p と T のもとで或る理想稀薄溶液では次式が成立つ。つまり

$$h_i = h_i^\circ \quad (22)$$

$$s_i = s_i^\circ - R \ln x_i \quad (23)$$

$$g_i = \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad (24)$$

これら三式は見掛け上 (19~21) 式と完全に同形で B_1 と B_2 の両方に対し成立つが一つ重要な相違がある。溶媒に対してはこの標準状態 (ここでは h_i° , s_i° , μ_i° が成立つが) は前と同様純物質である。それに反して溶質に対しては普通 h_2° , s_2° , μ_2° に依り特徴づけられる様な何か確定した状態を実現させることは不可能である: すなわち、この標準状態は単に思考上の状態であり、我々は h_2° , s_2° , μ_2° を専ら計算上の量と見做さなくてはならない。しかし、もし x_2 が一定でしかも非常に小さく理想則が成立つとすれば容易に (22~24) 式から証明できる様に例えば次式

$$h_2^\circ = T s_2^\circ + \mu_2^\circ \quad (25)$$

$$d\mu_2^\circ = -s_2^\circ dT + v_2^\circ dp^\circ \quad (26)$$

の或る現実的状态に対し h_2 , s_2 , μ_2 が成立つ様な同じ数式をこれらに適用することができる。

(26) 式で v_2° は勿論無限稀薄溶液に於ける部分モル容積の為の極限值であり純粋な B_2 に対するモル容積ではない。この標準状態での圧力 p° はしばしば一定で例えば 1 気圧ならば $dp^\circ = 0$ となる。

しばしば我々は溶質に対する標準状態を選び濃度を $\text{mol l}^{-1}(C)$ 又は $\text{mol/kg (solvent)} (m)$ にて表わし、溶媒に対しては純物質を標準状態に取る。そうすると理想稀薄溶液では次式が成立つ:

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln x_1 \quad (27)$$

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln x_2 \quad (\text{又は } RT \ln c_2) \quad (28)$$

これはよく標準状態として B_2 の 1 m 又は 1 C を選ぶ様にして表わす。非常に高濃度では一般に溶液は理想状態から著しくへだたってくる為、この表現様式はさほど本質的ではない。所で (24) と (28) は決して一緒くたには出来ない、何故ならば非常に低濃度では m_2 と C_2 は近似的にモル分率 x_2 に比例するからである。当然これ等三式中での μ_2° は異って来る。周知の如く Lewis は非理想溶液の挙動を表記する目的で

次式の如く定義される, 量活動度 ai を導入した²⁾ :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln ai \quad (p, T = \text{const}) \quad (29)$$

原理的には我々はどの様にでも勝手に標準状態を選ぶ事が許される。すなわち標準状態の変更にはすべての ai に一定の因子を乗ずればよい。しかし一般に計算を容易にする必要から, 理想状態への移行の際 (稀薄な溶液, 気体) ai が C_i 又は P_i の様に何か直接測定可能な量に等しくなる様に標準状態を選ぶべきである (後程アマルガムの系で演算を行う)。応々にして標準状態として純物質を選び殆んど常に溶媒がそうなる。溶質に対してはよく (24) 又は (28) に於ける様に標準状態を選び, それにより稀積度が高い時は ai は C_i 又は xi 等しくなる。理想気体では (18) により $ai = pi$ となる。

高压の為理想則がも早成立たないと思われる際は低圧でのガスが $ai = pi$ となる様に標準状態を選ぶべきである。気体の活動度は単に歴史的理由で fugacity (逃散能) と呼ばれるが, その名称自体はいわば非本質的なものであろう。

そこでいずれの標準状態を選んだかに応じ次式

$$ai = fi xi, ai = fi Ci, ai = fi mi \quad \text{又は} \quad ai = fi pi \quad (30)$$

のいずれかにより定義される様な活動度係数 fi により理想則からのずれが与えられる。³⁾ 殊にそれが電解質の時は $ai xi^{-1}$ を理論的活動度係数, $ai mi^{-1}$ を実用的活動度係数として区別する事が多い。気体も含めて理想溶液では常に $fi = 1$ である。非理想溶液では $fi > 1$ かさもなければ $fi < 1$ かであるが稀積度の上昇と共に限りなく 1 に近づく。

次に ai の p 並びに T 依存性につき考察を続ける。今或る混合において組成を一定に保ち p と T を変動させると仮定する。そうすると (13) (14) (25) (26) (29) 等に依り各々次式を得る。

$$gi = gi^\circ + RT \ln ai; \quad dgi = -si dT + vi dp$$

$$dgi^\circ = -si^\circ dT + vi^\circ dp^\circ;$$

$$gi = hi - Tsi; \quad gi^\circ = hi^\circ - Tsi$$

この標準状態の圧力 p° は通常一定で先刻の如く 1 atm に選ばれ, 従って $dp^\circ = 0$ となる。もし一つの気体の為の標準状態を低濃度で $ai = ci \text{ mol l}^{-1}$ となる様にすれば p° は T の関数になる。

これ等の式と $d(RT \ln ai) = R \ln ai dT + RT d \ln ai$ の関係より次式が導かれる。

$$RT d \ln ai = -(hi - hi^\circ) dT / T + vi dp - vi^\circ dp^\circ$$

或いは

$$d \ln ai = -li dT / RT^2 + vi dp / RT - vi^\circ dp^\circ / RT \quad (\text{すべての } xi = \text{const}) \quad (31)$$

結論として上式から導かれるものとして, p, T, xi のいずれもが変化する時どの様に μ_i が変わるかの一般式を求めることができる:

$$dgi = d\mu_i = -si dT + li dT / T + vi^\circ dp^\circ + RT d \ln ai \quad (32)$$

さて次は混合溶液の xi を T, p を一定に保ちつつ変えるとすれば (11) と (29) から

$$\sum xi d \ln ai = 0 = x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 \quad (33)$$

を得る。これは直ちに二つの物質の ai の間の関係を示すものである。もし一方の物質の ai が組成 xi と

共にどの様になるかを知らば他方のそれは一義的にきまる。溶液中で或る物質から別の物質へ ai の換算をする時、もし ai の代わりに fi を考慮に入れるならばより正確な値が求まる。そこで等式 $x_1 d \ln x_1 + x_2 d \ln x_2 = 0$ を (33) より引けば次の様になる。

$$d \ln a_1 x_1^{-1} = -x_2/x_1 d \ln a_2 x_2^{-1} \quad \text{又は}$$

$$d \ln f_1 = -x_2/x_1 d \ln f_2 \quad (34)$$

\ln 記号を \log に変換後 x_2' から x_2 迄定積分すれば

$$\log f_1 - \log f_1' = - \int_{x_2'}^{x_2} x_2 x_1^{-1} d \log f_2 \quad (35)$$

となる。

演算の部

実在気体では先刻の如く極く低圧では理想気体に近づくが、モル容積 v は p と T の関数として求められると仮定される。そこで $h-h^\circ$, $u-u^\circ$, $s-s^\circ$, $\mu-\mu^\circ$, $\ln f$ を今 p , T , v , (∂v) の関数として表わす為以下の変形を行う。理想法則からのずれを特別な項の形で示すなら次の通りになる。つまり $(\partial v/\partial T)_p = \Delta$ と置くと

$$h = h^\circ + \int_0^p (v - T\Delta) dp \rightarrow h - h^\circ = \int_0^p (v - T\Delta) dp$$

同様にして

$$u = u^\circ - pv + \int_0^p (v - T\Delta) dp$$

$$s - s^\circ = - \int_0^p \Delta dp = -R \ln p + \int_0^p (Rp^{-1} - \Delta) dp$$

$$\mu - \mu^\circ = \int_0^p v dp = RT \ln p + \int_0^p (v - RTp^{-1}) dp$$

$$RT \ln f = \int_0^p (v - RTp^{-1}) dp \rightarrow \ln f = \int_0^p (v - RTp^{-1}) dp (RT)^{-1}$$

等と表わせる。もう一つのケースとして Hildebrand⁴⁾ は二種の物質の混合に対し「正規溶液」なる概念を導入した。そこでは確かに $f_1 = a_1 x_1^{-1}$, $f_2 = a_2 x_2^{-1}$ なる fi は 1.00 からはずれているが、理想溶液の様にここでも各々の物質に対して $si = si^\circ - R \ln xi$ が成立つ。唯容積変化の為の微小な項を考慮すればよい (これはしばしば詳細に計算されている)。正規溶液では多くの場合相当正確に $RT \ln f_2 = b x_1^2$ が成立ち、そこで b は p によって変わるが T や x_1 によっては変動しない。そこで 1 モルの混合物(溶液)を純物質からつくる時に $\ln f_1$; $h - h_1^\circ$; $h_2 - h_2^\circ$; ΔH ; $vi - vi^\circ$ を先刻にならって計算すれば、結果は次の様になる。すなわち

$$\ln f_1 = b x_2^2 (RT)^{-1}$$

$$h_1 - h_1^\circ = b x_2^2; \quad h_2 - h_2^\circ = b x_1^2$$

$$\Delta H = L = b x_1 x_2$$

更に部分容積変化 $v_1 - v_1^\circ$ と $v_2 - v_2^\circ$ を計算するには $(\partial G/\partial p)_T = V$ より $(\partial \mu/\partial p)_T = v$ と置

$$\text{けば結局} \quad v_1 - v_1^\circ = x_2^2 db/dp \quad \text{及び}$$

$$v_2 - v_2^\circ = x_1^2 db/dp \quad \text{となる。}$$

次にアマルガム系⁵⁾での活動度係数とモル分率による数値計算を示すが、一般に両者の間には以下の如き多項式で表現される。

各実験式は Hg の蒸気圧測定から出している。

- ① 25° での Hg(1)–Zn(2) での系で Pearce 等は $f_2=1-3.92x_2$ なる実験式を出した。これより Hg の活動度係数と Zn のモル分率間の一般式はどうなるであろうか。簡単にする為に $x_2=x$; $3.92=k$ と置けば $d \ln f_1 = -x_2 x_1^{-1} d \ln f_2$ より

$$(k-1) \ln f_1 = k \ln(1-x) - \ln(1-kx)$$

従って $f_1-1 \approx \ln f_1 = \frac{1}{2} k x^2 + \frac{1}{3} k(k+1)x^3 + \dots = 1.96x^2 + 6.43x^3 + \dots$ となる。

- ② 25°C で Hg(1)–Na(2) の系に対し Conant 等は実験式 $\log a_2 = \log x_2 + 15.52x_2$ を提出している。これから Hg の活動度係数 f_1 と Na のモル分率 x_2 の間の一般式も ① と同様にすれば次の多項式が導ける。すなわち $x_2=x$ と置けば

$$\ln f_1 = 15.52 \ln \{x + \ln(1-x)\} = -15.52 \ln 10 \left(\frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 + \frac{1}{4}x^4 + \dots \right)$$

$$f_1 = 1 - \frac{1}{2} 15.52 \ln 10 \left(x^2 + \frac{2}{3}x^3 + \dots \right) \approx 1 - 17.86 \left(x^2 + \frac{2}{3}x^3 + \dots \right)$$

- ③ 325°C で Hg(1)–Tl(2) のシステムに対し Hildebrand は a_1 の測定により実験式 $\log a_1 - \log x_1 = -0.0960(1 + 0.263 x_1 x_2^{-1})^{-2}$ を出した。これから Tl の a_2 が Tl のモル分率 x_2 によりどの様に変化するかの一般式は次の様になる。

但し、式を簡潔化する為 $y = (1 + 0.263 x_1 x_2^{-1})^{-1}$ と置けば

$$\log a_2 = \log x_2 + 0.0960 \cdot 0.263^{-1} (2y - y^2) \text{ となる。}$$

Brönsted⁶⁾ に依れば 1 モルの $\text{H}_2\text{SO}_4(1)$ を大量の $\text{H}_2\text{O}(2)$ に加え H_2SO_4 のモル分率が x_1 になった時、以下の如く熱量 U' が発生した： $|x_1, U' \text{ cal}| 0.35, 9650|0.40, 8630|0.45, 7680|0.50, 6730|0.55, 5810|0.60, 4870|0.65, 4060|$ 。そこで今モル分率 0.5 なる多量の H_2SO_4 水溶液に a) 1 モルの H_2SO_4 b) 1 モルの H_2O を添加した時、どの位の熱が放出するかを算定して見る事にしよう。先刻の $\Delta H = L = n_1 l_1 + n_2 l_2 = l(n_1 + n_2)$ に依り $-U' = l_1 + x_2 x_1^{-1} l_2$ が成立つが今求める量は $x_1 = 0.5$ での $-l_1$ と $-l_2$ である。

そこで $l = x_1 l_1 + x_2 l_2 = -x_1 U'$ を計算しなくてはならない：その結果、次のデータを得る。

$$|x_1, -l \text{ cal}| 0.35, 3378|0.40, 3452|0.45, 3456|0.50, 3365|0.55, 3196|0.60, 2922|0.65, 2639|.$$

次に $x_1 = 0.50$ での勾配は -2600 と評価できる。(グラフの作図からも $\tan \theta = -2600$ と出る。) 以上の事から、a) では $-l_1 = 3365 - (0.5 \times 2600) = 2065 \text{ cal}$ b) では $-l_2 = 3365 + (0.5 \times 2600) = 4665 \text{ cal}$ が求まる。

最後に partial molar を利用し $(\partial H / \partial p)_T = v - T(\partial v / \partial T)$ なる式の derivation をして本文のまとめとする。関数 H の全微分形は

$dH = dU + pdv + vdp = TdS + vdp$ であるから $(\partial H/\partial p)_T = T(\partial S/\partial p)_T + v$ が得られる。

$$\text{一方 } -S = (\partial G/\partial T)_p \cdots \cdots (a) \quad v = (\partial G/\partial p)_T \cdots \cdots (b)$$

なる関係があり (a) を p で偏微分したものは (b) を T で偏微分したものに等しい。

$$\therefore (\partial v/\partial T)_p = -(\partial S/\partial p)_T \cdots \cdots (c) \text{ である。}$$

(c) を $(\partial H/\partial p)_T$ の式に入れれば

$$(\partial H/\partial p)_T = v - T(\partial v/\partial T)_p \text{ となり, 全く同様にして } (\partial U/\partial v)_T = T(\partial S/\partial v)_T - p = T(\partial p/\partial T)_v - p \text{ となる。}$$

文 献

- 1) Gibbs 1, 135, 1875~1876. Duhem, Le potentiel thermodynamique et ses applications. Paris, 1886, 33.
- 2) ZphCh 61, 129, 1907. Lewis Randall 255 (NY 1923).
- 3) Noyes, Bray JACS 33, 1646, 1911.
- 4) Hildebrand, Proc Natl Acad Sci US 13, 267, 1927; JACS 51, 66, 1929.
- 5) Pearce, Eversole JPhCh 32, 216, 1928.
Hildebrand, Eastman JACS 37, 2459, 1915.
Richards, Conant JACS 44, 601, 1922.
- 6) Brönsted, ZphCh 68, 701, 1910.
- *7) Allgemeine und anorganische Chemie (1968) G. Hägg p.48, p.62, p.63, p.283

終わりに「partia molar——」について化学計算法でかつて教えを受けた名古屋大学工学部の宮原豊博士及び同大学教養部の榊友彦教授に良き支援御指導を給わりここに感謝の意を表わす。