

非平衡状態（揮発中）の溶液における溶質の化学ポテンシャル

鏡 裕行 • メディアとソフトウェア

●要約

平衡状態の溶液における溶質、溶媒の化学ポテンシャルは、熱力学的にも、統計力学的にも様々な方法で求められているが、非平衡状態においては、特に改めて議論がなされていない。しかし、非平衡状態では、平衡状態と比べて、圧力、温度が同じでも状態数が増大するため、この影響を化学ポテンシャルに反映させなければならない。本論文では、揮発中の非平衡状態の溶液における化学ポテンシャルを、非平衡状態において状態数が増大することを加味し、混合のエントロピーを修正することにより求めた。この修正された化学ポテンシャルには、溶液中の各成分のモル分率に関わる項だけでなく、空間当りの粒子数に関わる項も含まれている。これにより、空間当りの粒子数の勾配による拡散と、濃度（モル分率）勾配による拡散を同時に考慮して、溶質の拡散を評価することが可能になると期待される。

●キーワード

非平衡系（非平衡状態）

溶液

化学ポテンシャル

状態数

混合のエントロピー

拡散

1. はじめに

平衡状態の溶液における溶質、溶媒の化学ポテンシャルは、熱力学的にも、統計力学的にも様々な方法で求められているが、非平衡状態においては、特に改めて議論がなされていないと思われる。平衡状態の溶液における溶質の化学ポテンシャルを求めると、

$$\mu_1 = \mu_1^0(P, T) + \frac{k_B T}{m_1} \ln \frac{x}{1-x} \dots (1)$$

のようになり(1)、第一項は温度Tと圧力Pのみに依存した項で、第二項が混合に関わる部分である。混合に関わる部分が、(温度と)溶質のモル分率xのみに依存することがポイントである。しかし、混合に関わる部分は、果たして非平衡状態においてもこのままの表式で成り立つのであろうか。本論文では、非平衡状態においては、この混合に関わる部分の表記を修正する必要があることを示す。

2. 非平衡状態の溶液における化学ポテンシャルが平衡状態のそれと異なる予想される直感的理由

溶媒の揮発が進行中の気液界面付近の溶液中の、ある一定の微小な体積部分を考える。現在この系は相転移が進行中であるから、圧力は、揮発が始まる直前から変わっていない。温度は、正確には潜熱の存在により気化により低下するのであるが、ここでは、何らかの機構により失った潜熱分の熱を十分早くこの系に供給でき、温度は一定に保たれると仮定する。このように、この非平衡状態の溶液は、平衡状態のそれと圧力、温度とも変わっていないにも関わらず、気液界面では溶媒分子が次々に気化し、それに伴い界面付近の溶液中には気液界面へ向かう拡散流が存在しており、これはすなわち、溶液中に気液界面方向に溶液要素(溶媒+溶質)の数密度勾配が生じているに他ならない。平衡状態の溶液と比べてとき、圧力、温度は同じなのに溶液要素の数密度勾配が存在するという事は、このような非平衡状態では、今考えている微小な体積部分に存在する溶液要素の数が、平衡状態よりも少ないということを意味する。これは即ち、統計力学的に考えれば、平衡状態に比べて状態数が増えた、つまりエントロピーが増大したことを意味する。既にこの時点で非平衡系は平衡系とエントロピーが異なるのであるから、溶媒と溶質の混合のエントロピーも当然異なると予想され、化学ポテンシャルもその影響を受けると予測される。

3. 平衡状態の溶液の化学ポテンシャルの導出(混合のエントロピーを用いて)

平衡状態の溶液における化学ポテンシャルを、混合のエントロピーを用いて導出してみる[1]。溶質と溶媒の粒子数の比を $x : 1 - x$ とすると、混合のエントロピー S_{mix} は、

$$\begin{aligned} S_{mix} &= k_B \ln \left[\frac{N!}{(Nx)! \{N(1-x)\}!} \right] - k_B \ln 1 \\ &= -k_B N \{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\} \dots (2) \end{aligned}$$

となる。ただしNは、溶質と溶媒の粒子数の和(全粒子数)である。またこのとき、スターリングの

公式： $N \gg 1$ のとき、

$$\ln N! \approx N \ln N - N \dots (3)$$

を用いた。いま考えている系の体積を V 、溶質分子 1 個の質量を m_1 、溶質の質量密度を ρ_1 としたとき、

$$x = \rho_1 \frac{V}{m_1 N} \dots (4)$$

と書ける。溶質の化学ポテンシャルを μ_1 とすると、化学ポテンシャルに対する公式

$$\frac{\mu_1}{T} = - \frac{\partial \left(\frac{S_{mix}}{V} \right)}{\partial \rho_1} \dots (5)$$

と、(2)、(3)より、

$$\mu_1 = \frac{k_B T}{m_1} \ln \frac{x}{1-x} \dots (6)$$

と求まる。

4. 非平衡状態（揮発が進行中）の溶液の化学ポテンシャルの導出

上述の、平衡状態の溶液の化学ポテンシャルの導出では、溶質と溶媒の混合後、両者の取り得る状態数を数え上げることによって、混合のエントロピーを求めた。このときの求め方は、例えて言えば、溶質分子と溶媒分子が入り得るマス目は N 個しかなく、この N 個のマス目に入る溶質分子と溶媒分子の組み合わせの数を全て数え上げ、その数を状態数とみなすものである。

ところが、上述 2. の考察より、揮発が進行中の非平衡状態においては、平衡状態と比べて、同じ体積を考えたとき、溶質分子と溶媒分子の数の和が小さい。即ち、上記の例えに沿って言えば、「溶質分子と溶媒分子が入り得るマス目は N 個あるが、溶質分子と溶媒分子の数の和は N より小さい」という状況になっている。このような状況を仮定した上で、3. と同様の方法で、非平衡状態の溶質の化学ポテンシャル $\mu_{1,neq}$ を求めてみる。

いま、考えている系の体積を V とする。この中に溶質分子、溶媒分子がそれぞれ N_1 、 N_2 個あり、 $N_1 + N_2 = N$ とする。また、溶質分子と溶媒分子が入り得るマス目は N_T 個あり、 $N_T > N$ とする。また、

$$x = \frac{N_1}{N} = \rho_1 \frac{V}{m_1 y N} \dots (7)$$

$$y = \frac{N}{N_T} = \frac{V}{N_T} \left(\frac{\rho_1}{m_1} + \frac{\rho_2}{m_2} \right) \dots (8)$$

とする。ただしここで、 m_1 、 m_2 、 ρ_1 、 ρ_2 は、それぞれ溶質分子1個の質量、溶媒分子1個の質量、溶質の質量密度、溶媒の質量密度とする。

このとき、混合のエントロピー $S_{\text{mix}_{\text{neq}}}$ は、

$$\begin{aligned} S_{\text{mix}_{\text{neq}}} &= k_B \ln \left[\frac{N_T!}{N!(N_T - N)!} \times \frac{N!}{(Nx)!\{N(1-x)\}!} \right] - k_B \ln 1 \\ &= k_B \ln \left[\frac{N_T!}{(N_T - N)!(Nx)!\{N(1-x)\}!} \right] \dots (9) \end{aligned}$$

となる。(9)式を、スターリングの公式(3)を用いて整理すると、

$$\begin{aligned} S_{\text{mix}_{\text{neq}}} &\approx k_B \{ N_T \ln N_T - N \ln N - (N_T - N) \ln (N_T - N) - Nx \ln x \\ &\quad - N(1-x) \ln (1-x) \} \dots (10) \end{aligned}$$

となる。さらに(8)式を用いて、

$$\begin{aligned} S_{\text{mix}_{\text{neq}}} &\approx k_B N_T \{ -y \ln y - (1-y) \ln (1-y) - xy \ln x - y(1-x) \ln (1-x) \} \\ &\dots (11) \end{aligned}$$

と書ける。

次に、

$$\frac{\mu_{1_{\text{neq}}}}{T} = - \frac{\partial \left(\frac{S_{\text{mix}_{\text{neq}}}}{V} \right)}{\partial \rho_1} \dots (12)$$

を用いて $\mu_{1_{\text{neq}}}$ を求めると、

$$\begin{aligned} \frac{\mu_{1_{\text{neq}}}}{T} &= - \frac{k_B N_T}{V} \left[\frac{\partial}{\partial \rho_1} \{ -y \ln y - (1-y) \ln (1-y) - xy \ln x - y(1-x) \ln (1-x) \} \right] \\ &\dots (13) \end{aligned}$$

ここで、(7)、(8)より求められる

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial \rho_1} &= \frac{V}{m_1 N_T} \frac{\partial}{\partial \rho_1} \left(\frac{\rho_1}{y} \right) \\ &= \frac{V}{m_1 N_T} \left(\frac{1}{y} - \frac{1}{y} \frac{\rho_1 V}{m_1 y N_T} \right) \end{aligned}$$

$$= \frac{V}{m_1 N_T y} (1-x) \dots (14)$$

$$\frac{\partial y}{\partial \rho_1} = \frac{V}{m_1 N_T} \dots (15)$$

を用いて(13)式を整理すると、

$$\frac{\mu_{1_neq}}{T} = \frac{k_B}{m_1} \left\{ \ln \frac{y}{1-y} + \ln x \right\} \dots (16)$$

となる。

平衡状態の溶質の化学ポテンシャルの表式(6)と比べてみると、(16)式は、 y に関する修正項が単に付加されただけの形ではなく、 x については(6)式と異なる表現になっていることが分かる。これは、非平衡状態のため、 $N=\text{const.}$ でなくなったことによる。(16)式より、化学ポテンシャルへの寄与は x と y で同等でなく、両者で重みが異なることが分かる。

非平衡状態のときは、(16)式のように x と y に応じて化学ポテンシャルが決められ、その値に応じて溶質の拡散の方向が決定される。例えば、非平衡の度合いが大きく、(16)式の第一項の差が支配的になるような系では、濃度（正確にはモル分率）勾配による拡散よりも、空間当りの粒子数の勾配による拡散が支配的になるであろうし、非平衡の度合いが小さい場合は、その逆になるであろう。また(16)式と同様に非平衡状態のときの溶媒についての化学ポテンシャルの表式を書き下せば、 y に関しては溶質のそれと全く同じ項が現れる。これは即ち、空間当りの粒子数の勾配に対しては溶質も溶媒も同等に動くことを意味し、これまでの研究で用いられた仮定と合致する(2)。

(16)式の優れた点は、濃度（正確にはモル分率）勾配による拡散と、空間当りの粒子数の勾配による拡散を同時に考慮した上で、溶質の拡散を評価できる点である。これまでの研究では、この2つの拡散を別々のものとし、個々に評価していた(2)。

5. まとめ

揮発中の非平衡状態の溶液における化学ポテンシャルを、非平衡状態において状態数が増大する効果を用い、混合のエントロピーを修正することにより求めた。これにより、空間当りの粒子数と溶液中の各成分のモル分率の両方の影響を化学ポテンシャル中に組み込むことが可能になった。これによって、空間当りの粒子数の勾配による拡散と、濃度（モル分率）勾配による拡散を同時に考慮した溶質の拡散を評価することが可能になると期待される。

6. 今後の課題

化学ポテンシャルの値が修正を受ければ、当然拡散の大きさの見積もりも変わってくる。これまでの溶液の蒸発過程の研究では、空間当りの粒子数の勾配による拡散と濃度の拡散を別々のものとして扱い、それぞれに拡散係数を与える形をとっていた(2)。しかし、より正確な溶液の蒸発過程という非平衡系の拡散を扱うには、両者を同時に記述する拡散係数があった方がよい。(16)式の表式は、空

間当りの粒子数とモル分率を両方同時に考慮した化学ポテンシャルを与えているので、それを可能にする可能性がある。この変更された化学ポテンシャルをどう拡散係数に反映させるかは、今後の課題である。

また、従来の平衡系での議論との整合性は良いか、即ち非平衡系と平衡系を同等の形式で論じているかということについては、少しきちんと考えてみる必要がある。具体的には、4.における状態数の数え方は、従来の平衡系での議論と同等のものになっているかどうか等である。この点についても、今後の課題としたい。

●参考文献

- (1) 北原和夫、非平衡系の統計力学、岩波書店 (1997)
- (2) H. Kagami, R. Miyagawa, A. Kawata, D. Nakashima, S. Kobayashi, T. Kitano, K. Takeshita, H. Kubota, T. Ohmi, Photomask and Next-Generation Lithography Mask Technology IX (2002 Yokohama) (PROCEEDINGS OF SPIE), 252(2002).
- (3) 田崎晴明、熱力学 = 現代的な視点から、培風館

●英文タイトル

A chemical potential of a solute in solution under non- equilibrium state (under vaporization)

●英文要約

Though chemical potentials of solutes and a solvent in solution have already been solved in case of equilibrium state using a various thermodynamic or statistical mechanical methods, those in case of non-equilibrium state have never been discussed. Because the number of states in non- equilibrium state is larger than that in equilibrium state under same pressure and temperature, chemical potentials have to be changed in compliance with the difference of the number of states. In this paper, a chemical potential of a solute in solution is solved in non- equilibrium state taking increase of the number of states in non- equilibrium state into account and modifying mixing entropy. The modified chemical potential includes not only terms concerned with the mole fraction of a solute in solution but also a term concerned with the number of molecules per volume. Because using the modified chemical potential both diffusion by a gradient of the number of particles per volume and that by a gradient of concentration (the mole fraction) can be taken simultaneously into account, diffusion of a solute in solution may be evaluated more correctly.