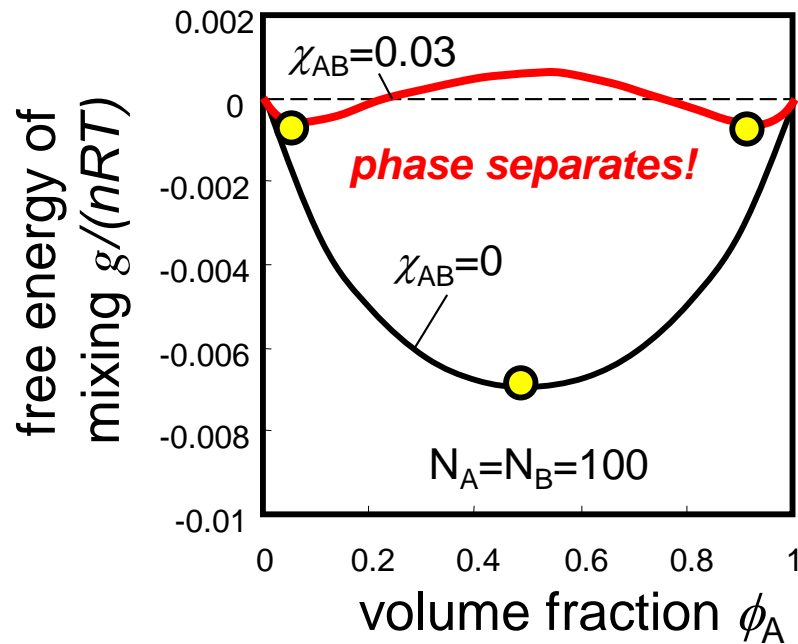


工業反応装置特論

講義時間:6限
場所 :8-1A
担当 :山村

MIX OR DEMIX – FREE ENERGY OF MIXING



● 平衡組成 ($\frac{dg}{d\phi} = 0$ を満たす)

— 平衡組成が1つ → 均一溶液

— 平衡組成が2つ(以上) → 相分離

SINGLE COMPONENT IDEAL GAS

Gibbs Free Energy (G) at two different pressures

$$G(p) = G(p^\oplus) + \int_{p^\oplus}^p V(p) dp \quad (1)$$

IDEAL GAS

equation of state

$$pV = nRT \quad (2)$$

Substituting Eq. (1) to Eq. (2) gives

$$G(p) = G(p^\oplus) + nRT \int_{p^\oplus}^p \frac{1}{p} dp = G(p^\oplus) + nRT \ln\left(\frac{p}{p^\oplus}\right) \quad (3)$$

Chemical potential

$$\mu \equiv \frac{\partial G}{\partial n} = \mu^\oplus + RT \ln\left(\frac{p}{p^\oplus}\right) \quad (4)$$

μ^\oplus : 標準状態 (圧力 p^\oplus) での化学ポテンシャル

IDEAL GAS MIXTURE (1)

混合前

$$G^i = n_A \mu_A^i + n_B \mu_B^i$$

$$= n_A \left\{ \mu^\oplus + RT \ln \left(\frac{p}{p^\oplus} \right) \right\} + n_B \left\{ \mu^\oplus + RT \ln \left(\frac{p}{p^\oplus} \right) \right\}$$

混合後

$$G^f = n_A \mu_A^f + n_B \mu_B^f$$

$$= n_A \left\{ \mu^\oplus + RT \ln \left(\frac{p_A}{p^\oplus} \right) \right\} + n_B \left\{ \mu^\oplus + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\oplus} \right) \right\}$$

ただし $p = p_A + p_B$

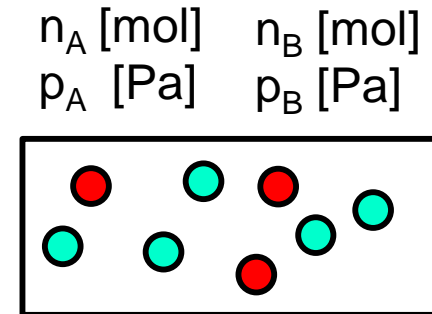
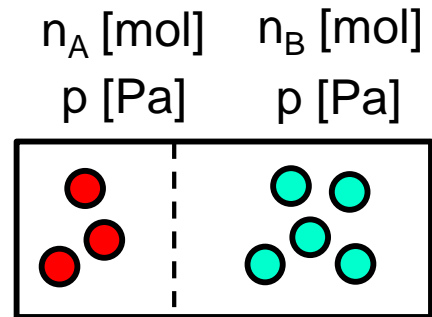
混合前後の差 (混合自由エネルギー)

$$\Delta G_{mix} \equiv G^f - G^i = n_A RT \ln \left(\frac{p_A}{p} \right) + n_B RT \ln \left(\frac{p_B}{p} \right)$$

理想気体なら $\frac{p_A}{p} = \frac{P_A}{P_A + P_B} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = y_A$ なので

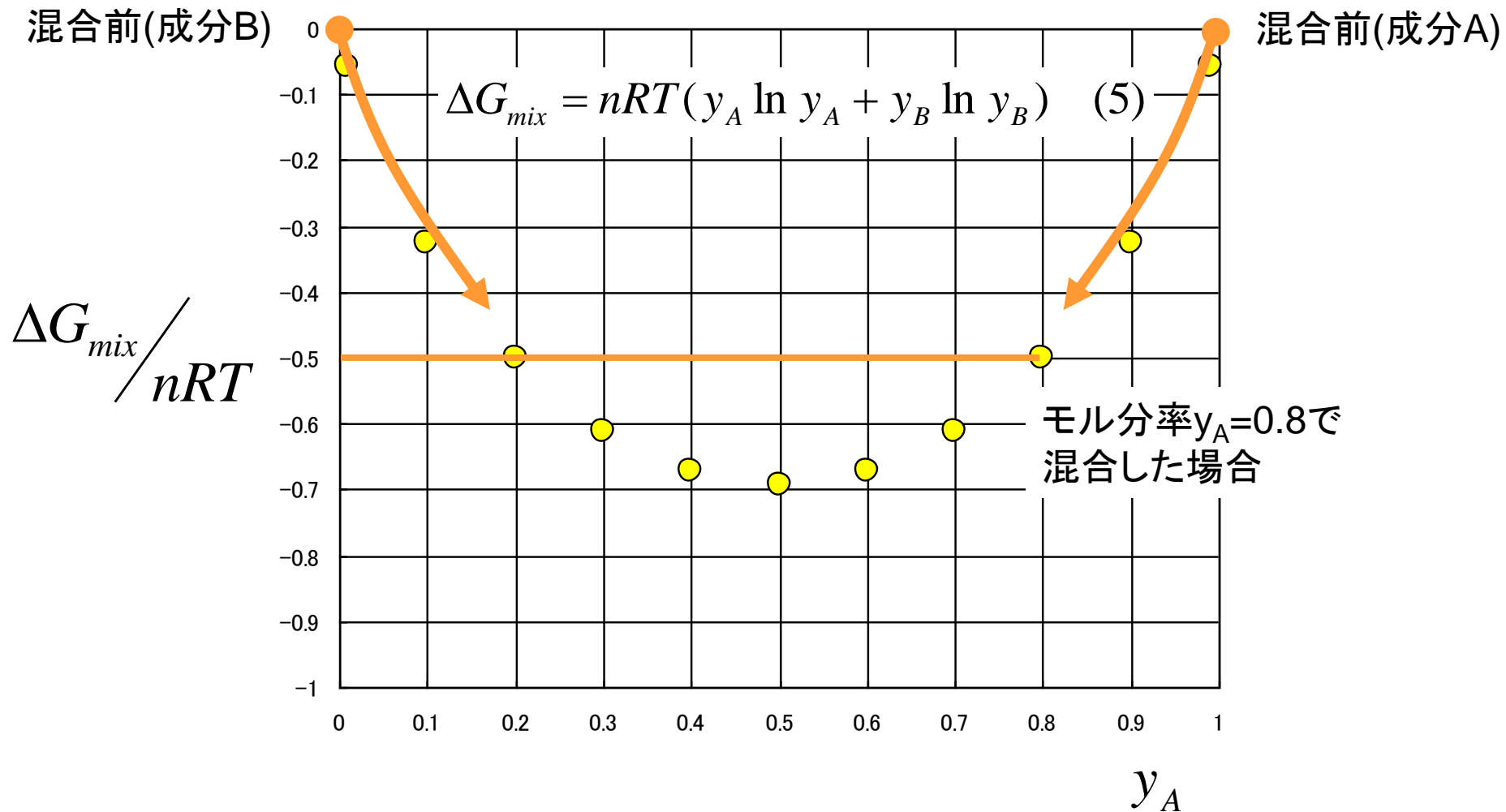
$$\therefore \Delta G_{mix} = (ny_A)RT \ln y_A + (ny_B)RT \ln y_B$$

$$= nRT(y_A \ln y_A + y_B \ln y_B) \quad (5) \quad \text{ただし } y_i \text{ はガス成分 } i \text{ のモル分率}$$



Negligible interaction
between molecules

IDEAL GAS MIXTURE (2)



混合自由エネルギーが減少するよう混合が進行

IDEAL LIQUID MIXTURE (1)

平衡状態では $\mu(\text{liquid}) = \mu(\text{gas})$

混合前の液体A

$$G_A^i(\text{liquid}) = n_A \left\{ \mu^\ominus + RT \ln\left(\frac{p_A^*}{p^\ominus}\right) \right\}$$

p_A^* : 純成分Aの飽和蒸気圧

同様に

$$G_B^i(\text{liquid}) = n_B \left\{ \mu^\ominus + RT \ln\left(\frac{p_B^*}{p^\ominus}\right) \right\}$$

$$G^i = n_A \left\{ \mu^\ominus + RT \ln\left(\frac{p_A^*}{p^\ominus}\right) \right\} + n_B \left\{ \mu^\ominus + RT \ln\left(\frac{p_B^*}{p^\ominus}\right) \right\}$$

混合後

$$G^f = n_A \left\{ \mu^\ominus + RT \ln\left(\frac{p_A}{p^\ominus}\right) \right\} + n_B \left\{ \mu^\ominus + RT \ln\left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right) \right\}$$

混合前後の差 (混合自由エネルギー)

$$\Delta G_{mix} \equiv G^f - G^i = n_A RT \ln\left(\frac{p_A}{p_A^*}\right) + n_B RT \ln\left(\frac{p_B}{p_B^*}\right)$$

IDEAL LIQUID MIXTURE (2)

成分間の相互作用がない (*Raoult*の法則が成り立つ) なら
液中の成分*i*のモル分率 x_i を用いて

$$\frac{p_A}{p_A^*} = x_A, \quad \frac{p_B}{p_B^*} = x_B$$

$$\therefore \Delta G_{mix} = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B$$

$n(=n_A + n_B)$ で除すと

$$\frac{\Delta G_{mix}}{nRT} = x_A RT \ln x_A + x_B RT \ln x_B \quad (6)$$

理想気体と同じ関数形 (1つの平衡組成を持つ)

POLYMER BLEND (1)

高分子内のセグメント単位で混合すると考える。

高分子成分Aのセグメント数を N_A とすると、

1つのセグメントに含まれる（混合に関与する）

分子のモル数は n_A / N_A なので

混合前の液体Aの自由エネルギーは

$$G_A^i(\text{liquid}) = \frac{n_A}{N_A} \left\{ \mu^\oplus + RT \ln\left(\frac{p_A^*}{p^\oplus}\right) \right\}$$

混合前の混合物の自由エネルギーは

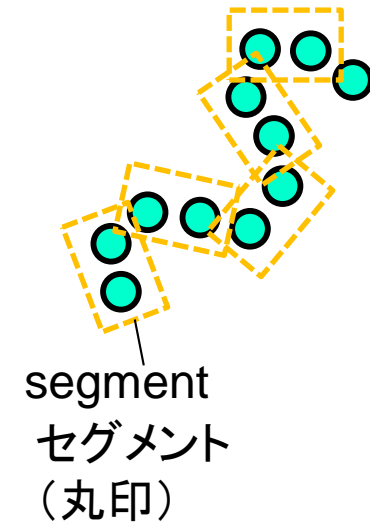
$$G^i = \frac{n_A}{N_A} \left\{ \mu^\oplus + RT \ln\left(\frac{p_A^*}{p^\oplus}\right) \right\} + \frac{n_B}{N_B} \left\{ \mu^\oplus + RT \ln\left(\frac{p_B^*}{p^\oplus}\right) \right\}$$

混合後

$$G^f = \frac{n_A}{N_A} \left\{ \mu^\oplus + RT \ln\left(\frac{p_A}{p^\oplus}\right) \right\} + \frac{n_B}{N_B} \left\{ \mu^\oplus + RT \ln\left(\frac{p_B}{p^\oplus}\right) \right\}$$

混合前後の差（混合自由エネルギー）

$$\Delta G_{mix} \equiv G^f - G^i = \frac{n_A}{N_A} RT \ln\left(\frac{p_A}{p_A^*}\right) + \frac{n_B}{N_B} RT \ln\left(\frac{p_B}{p_B^*}\right)$$



POLYMER BLEND (2)

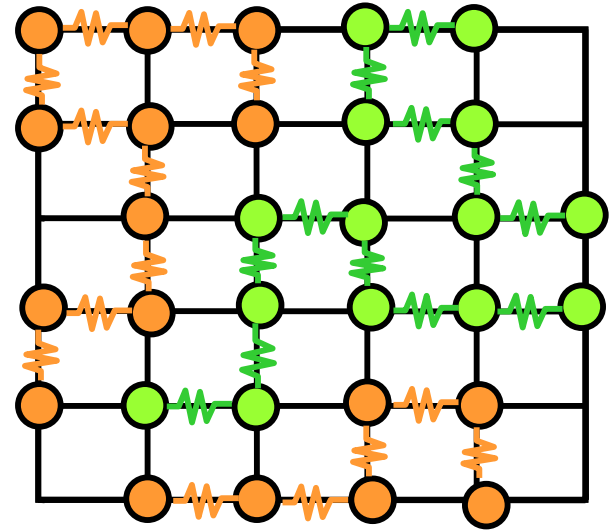
Raoultの法則が成り立つなら
液中の成分*i*のモル分率 x_i を用いて

$$\frac{p_A}{p_A^*} = x_A, \quad \frac{p_B}{p_B^*} = x_B$$

$$\therefore \Delta G_{mix} = \frac{n_A}{N_A} RT \ln x_A + \frac{n_B}{N_B} RT \ln x_B$$

$n(=n_A + n_B)$ で除すと

$$\Delta G_{mix} / nRT = \frac{x_A}{N_A} RT \ln x_A + \frac{x_B}{N_B} RT \ln x_B \quad (7)$$



相互作用項の導入(1)

成分間の相互作用が両成分の濃度（モル分率）の積に比例すると考える。

$$\text{成分A-成分A間} \quad \chi_{AA}x_A^2$$

$$\text{成分B-成分B間} \quad \chi_{BB}x_B^2$$

$$\text{成分A-成分B間} \quad \chi_{AB}x_Ax_B$$

ここで比例定数 χ_{ij} を相互作用パラメータ（またはカイパラメータ）と呼ぶ。

定性的に考えると相分離が生じるには次の条件が必要

$$\chi_{AA} < 0 \quad \text{同種成分間の引力}$$

$$\chi_{BB} < 0 \quad \text{同種成分間の引力}$$

$$\chi_{AB} > 0 \quad \text{異種成分間の斥力}$$

相互作用項の導入(2)

例として $\chi_{AA} = \chi_{BB} = 0$ の場合を考える。

式(6)に対して相互作用項を加えると

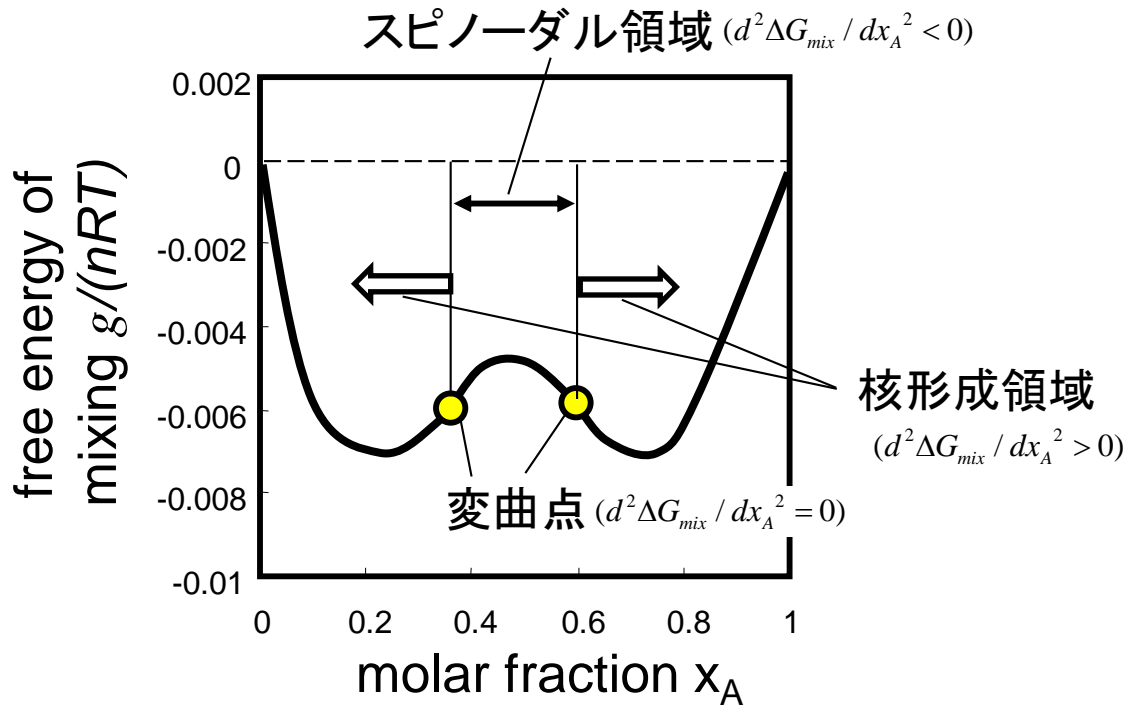
$$\frac{\Delta G_{mix}}{nRT} = x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \chi_{AB} x_A x_B \quad (7)$$

また式(7)に対して同様に相互作用を考慮すると

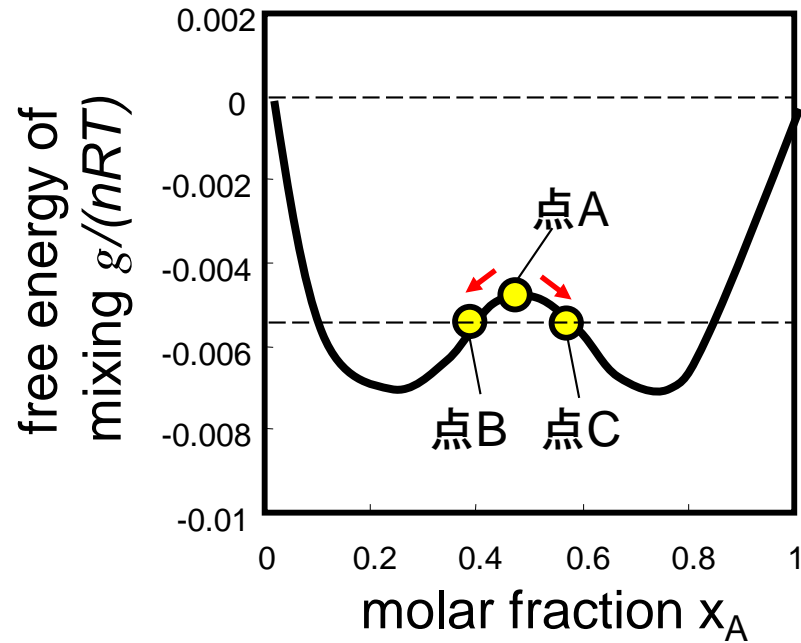
*Flory-Huggins*式と呼ばれる次式で表される

$$\frac{\Delta G_{mix}}{nRT} = \frac{x_A}{N_A} RT \ln x_A + \frac{x_B}{N_B} RT \ln x_B + \chi_{AB} x_A x_B \left(\equiv \frac{g}{RT} \right) \quad (8)$$

相図(1)



相図(2):スピノーダル分解

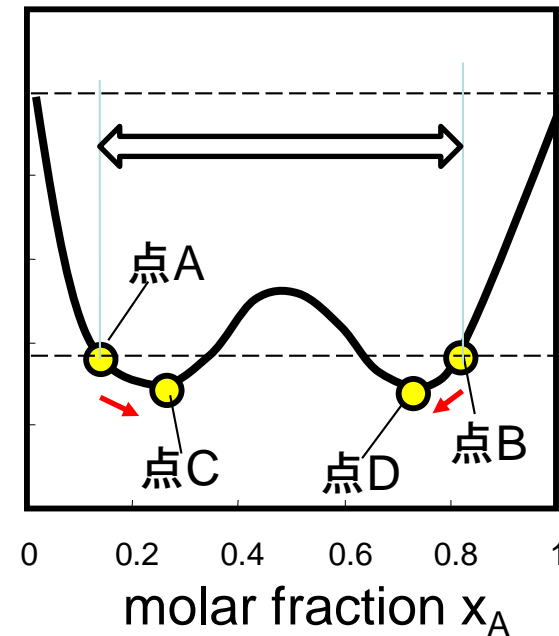
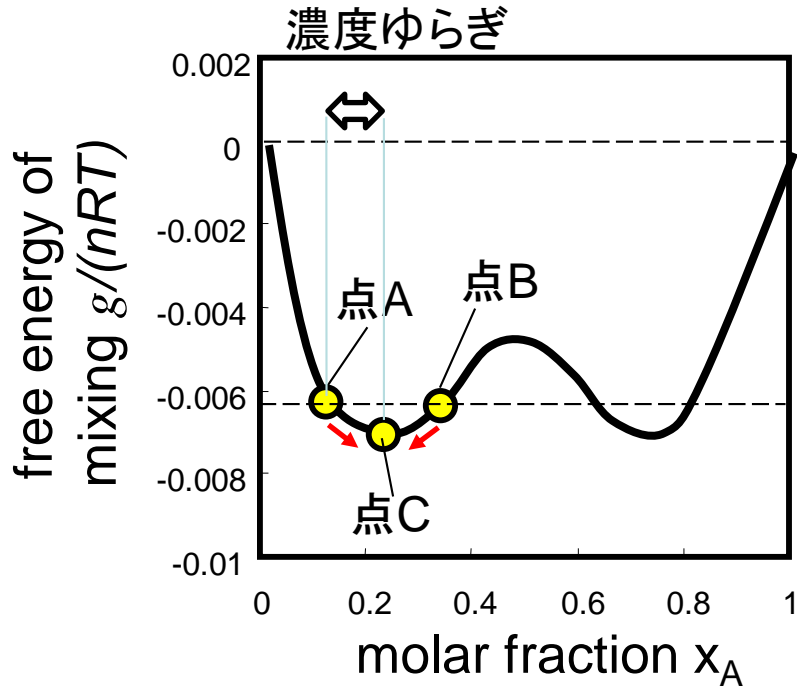


点Aの混合自由エネルギーが
点B(点C)のそれよりも高いので
点B,Cへ向かって自発的に相分離が進行
(スピノーダル分解と呼ばれる)

相図(3): 核形成

①濃度ゆらぎが小さな場合

②濃度ゆらぎが大きな場合



濃度ゆらぎが小さければ均一混合

濃度ゆらぎがある臨界値以上に大きければ相分離 ⇒ 海島構造

Chemical Potential (1)

平衡状態の組成は成分A、Bの化学ポテンシャルが等しい条件から算出できる

$$\mu_A = \mu_B$$

N成分系中の成分iの化学ポテンシャルの基準状態からの差は次式で定義される (Nauman&Balsara, 1989)。ただしここではモル分率の代わりに体積分率 ϕ で表す。

$$\frac{\mu_i - \mu^\oplus}{RT} \equiv \gamma + \frac{\partial \gamma}{\partial \phi_i} - \sum_{j=1}^N \phi_j \frac{\partial \gamma}{\partial \phi_j}$$

$$\text{ただし } \frac{\partial \gamma}{\partial \phi_i} = \frac{\partial}{\partial \phi_i} \left(\frac{G}{RT} \right) - \nabla \cdot \frac{\partial}{\partial \nabla \phi_i} \left(\frac{G}{RT} \right)$$

2成分系では

$$\frac{\mu_A - \mu^\oplus}{RT} \equiv \gamma + \frac{\partial \gamma}{\partial \phi_A} - \left(\phi_A \frac{\partial \gamma}{\partial \phi_A} + \phi_B \frac{\partial \gamma}{\partial \phi_B} \right)$$

$$\frac{\mu_B - \mu^\oplus}{RT} \equiv \gamma + \frac{\partial \gamma}{\partial \phi_B} - \left(\phi_A \frac{\partial \gamma}{\partial \phi_A} + \phi_B \frac{\partial \gamma}{\partial \phi_B} \right)$$

Chemical Potential (2)

G は均一混合時の自由エネルギー g と、界面が存在することによる増加 ΔG の和で表される一般的な自由エネルギーである。

$$\frac{G}{RT} = \frac{g}{RT} + \Delta G$$

Flory-Huggins式が成り立つ2成分高分子ブレンドでは、界面の寄与を無視して

$$G = g$$

$$\frac{g}{RT} = \frac{\phi_A \ln \phi_A}{N_A} + \frac{\phi_B \ln \phi_B}{N_B} + \chi_{AB} \phi_A \phi_B \quad (7)$$

高分子が溶け合っているなら界面の濃度勾配はないので

$$\frac{\partial}{\partial \nabla \phi_i} \left(\frac{G}{RT} \right) = 0 \quad \text{ただし } i = A, B$$

従って

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \phi_i} = \frac{\partial}{\partial \phi_i} \left(\frac{G}{RT} \right) = \frac{\partial}{\partial \phi_i} \left(\frac{g}{RT} \right) \quad \therefore \gamma = \frac{g}{RT}$$

Chemical Potential (3)

これを用いると成分Aについて

$$\frac{\mu_A - \mu^\oplus}{RT} = \frac{g}{RT} + \frac{d}{d\phi_A} \left(\frac{g}{RT} \right) - \phi_A \frac{d}{d\phi_A} \left(\frac{g}{RT} \right) - \phi_B \frac{d}{d\phi_B} \left(\frac{g}{RT} \right)$$

同様に成分Bについて

$$\frac{\mu_B - \mu^\oplus}{RT} = \frac{g}{RT} + \frac{d}{d\phi_B} \left(\frac{g}{RT} \right) - \phi_A \frac{d}{d\phi_A} \left(\frac{g}{RT} \right) - \phi_B \frac{d}{d\phi_B} \left(\frac{g}{RT} \right)$$

$$\therefore \frac{\mu_A - \mu_B}{RT} = \frac{d}{d\phi_A} \left(\frac{g}{RT} \right) - \frac{d}{d\phi_B} \left(\frac{g}{RT} \right)$$

$\phi_A + \phi_B = 1$ が成り立つことに注意すれば

$$\frac{d}{d\phi_B} \left(\frac{g}{RT} \right) = \frac{d}{d(1-\phi_A)} \left(\frac{g}{RT} \right) = -\frac{d}{d\phi_A} \left(\frac{g}{RT} \right)$$

$$\therefore \frac{\mu_A - \mu_B}{RT} = 2 \frac{d}{d\phi_A} \left(\frac{g}{RT} \right)$$

平衡状態では成分A、Bの化学ポテンシャルは等しいから

$$\frac{d}{d\phi_A} \left(\frac{g}{RT} \right) = 0 \quad (8)$$

Chemical Potential (4)

平衡組成の求め方

(8)に(7)を代入すると

$$\frac{d}{d\phi_A} \left(\frac{\phi_A \ln \phi_A}{N_A} + \frac{\phi_B \ln \phi_B}{N_B} + \chi_{AB} \phi_A \phi_B \right) = 0$$

$\phi_B = 1 - \phi_A$ を用いて微分すると

$$\frac{\ln \phi_A}{N_A} + \frac{\phi_A}{N_A} \cdot \frac{1}{\phi_A} - \frac{\ln \phi_B}{N_B} - \frac{1 - \phi_A}{N_B} \cdot \frac{1}{1 - \phi_A} + \chi_{AB} (1 - 2\phi_A) = 0 \quad (9)$$

混合物の N_A, N_B, χ_{AB} を与えて式(9)を解けば平衡組成 ϕ_A が決まる

In the Flory–Huggins theory, the free energy of mixing in immiscible blends of polymer A and polymer B is expressed as a function of molar fraction of polymer A, x_A , as:

$$\frac{\Delta G_{mix}}{nRT} \left(\equiv \frac{g}{RT} \right) = \frac{x_A}{N_A} \ln x_A + \frac{x_B}{N_B} \ln x_B + \chi_{AB} x_A x_B, \quad x_B = 1 - x_A \quad (1)$$

The first and second terms of right hand side of Eq. (1) represent the free energy in ideal solution, and the third term represents the repulsive molecular interactions between polymer A and B. N_A and N_B in Eq. (1) represent the number of segments in polymer A and B, and χ_{AB} denotes the interaction parameter, which is assumed to a constant.

Q1. Derive Eq. (2) for the molar fraction x_A that satisfies $dg/dx_A = 0$.

$$\chi_{AB} = \frac{1}{2x_A - 1} \left(\frac{1 + \ln x_A}{N_A} - \frac{1 + \ln x_B}{N_B} \right) \quad (2)$$

Q2. Derive Eq. (3) for the molar fraction x_A that satisfies $d^2g/dx_A^2 = 0$.

$$\chi_{AB} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{N_A} \frac{1}{x_A} + \frac{1}{N_B} \frac{1}{x_B} \right) \quad (3)$$

Q3. Plot $\chi_{AB} - x_A$ curve (which is called “spinodal curve”) from Eq. (2) and $\chi_{AB} - x_A$ curve (which is called “binodal curve”) from Eq. (3) in case of $N_A = N_B = 100$.