4 イオンの活量（電解質溶液）

4章のロードマップ

2章　理想溶液： $\mu_i^{Ideal}(\mathrm{l}) = \mu_i^*(\mathrm{g}) + RT\ln x_i$

実在溶液： $\mu_i^{Real}(\mathrm{l}) = \mu_i^*(\mathrm{g}) + RT\ln \gamma_i x_i = \mu_i^*(\mathrm{g}) + RT\ln a_i$

$a_i = \gamma_i x_i$　　非電解質：マルグレスの式 $\gamma_i = \exp\left(\frac{w}{RT}x_j^2\right)$　w：相互作用エネルギー
分子間力

3章までは、溶質が1種類の系を扱ってきた

電解質（塩）：電離する
→ 溶質が2種類以上($M^{n+} + X^{n-}$) & イオン間相互作用がクーロン力

4章　電解質の基礎的な内容を扱う

○ 粒子の個数が増える & 陽イオン・陰イオンを分けて測定できない

$M_{\eta_+}X_{\eta_-} \rightarrow \eta_+ M^{|z_+|+} + \eta_- X^{|z_-|-}$　　$[Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}]$

1 mol の$Al_2(SO_4)_3$　→　Al^{3+} 2 mol と SO_4^{2-} 3 mol　計 5 mol

平均化学ポテンシャル$\mu_\pm$・平均活量$a_\pm$など（4-1節）

○ 粒子間にクーロン力が働く →マルグレスの式では厳しい

Debye-Hückelの極限理論 $\ln\gamma_\pm = -A|Z_+Z_-|\sqrt{I}$　(4-2節)

4-1 電解質溶液の化学ポテンシャルと活量

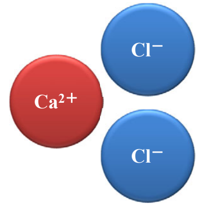
◎ 電解質溶液：陽イオン・陰イオンだけの溶液を作れない
陽イオン・陰イオンの活量等を独立に求められない　➡ 平均活量

・電解質の一般表記

$M_{\eta_+}X_{\eta_-} \rightarrow \eta_+ M^{|z_+|+} + \eta_- X^{|z_-|-}$

$CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$　　$\eta_+ = 1,\quad \eta_- = 2,\quad |z_+| = 2,\quad |z_-| = 1$

・電解質の電気的性質（電気的中性）



・電解質の種類

強電解質（strong electrolyte）：$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$
弱電解質（weak electrolyte）：$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$
（電離度αが関係してくる）

問題4-1　硫酸アルミニウムの数値として正しいものを選びなさい

(1) $\eta_+ = 2,\quad \eta_- = 4,\quad |z_+| = 4,\quad |z_-| = 2$

(2) $\eta_+ = 3,\quad \eta_- = 2,\quad |z_+| = 2,\quad |z_-| = 3$

(3) $\eta_+ = 2,\quad \eta_- = 3,\quad |z_+| = 2,\quad |z_-| = 3$

(4) $\eta_+ = 2,\quad \eta_- = 3,\quad |z_+| = 3,\quad |z_-| = 2$

---

p.230

・電解質MXの化学ポテンシャル

★「電解質MXを溶質」「溶媒を水」に限定して話を展開する

実在溶液　$\mu_i^{\mathrm{Real}}(\mathrm{l}) = \mu_i^*(\mathrm{g}) + RT\ln a_i$　(2-9-4)

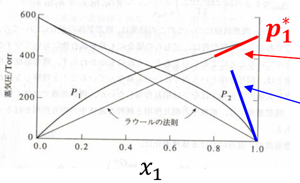
(2-9-4)は溶媒の化学ポテンシャルなので、ここでは以下の様に表せる

水（溶媒）　$\mu_{H_2O}^{\mathrm{Real}}(\mathrm{l}) = \mu_{H_2O}^*(\mathrm{g}) + RT\ln a_{H_2O}$　(4-1-1)　　$a_{H_2O} = \gamma_{H_2O}x_{H_2O}$　(4-1-2)

・溶質の化学ポテンシャルを導く（電解質：溶質に限定）

5E・2 溶質の活量

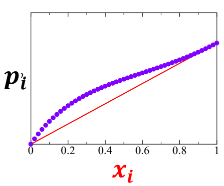
溶質について活量係数と標準状態を定義するときの問題点は，$x_B \rightarrow 1$（純粋な溶質に対応）ではなく，$x_B \rightarrow 0$ で理想希薄溶液の振舞い（ヘンリーの法則）に近づくことである．

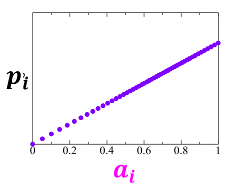


$p_1 = x_1 p_1^*$

$p_2 = K_2 x_2$

溶媒はラウールの法則に従う（理想溶液） ⟷ 溶質はヘンリーの法則に従う（理想希薄溶液）





$p_2 = K_2 x_2$　(2-8-9)

$p_{MX} = K_{MX}x_{MX}$　(4-1-3)

---

p.230

$\mu_i^{\mathrm{Real}}(\mathrm{l}) = \mu_i^*(\mathrm{g}) + RT\ln a_i$　(2-9-4)

(2-9-4)の導出手順（2章の復習）

$d\mu_i = \overline{V}_i dp - \overline{S}_i dT$　(2-2-10)

↓ 等温条件下

$d\mu_i = \overline{V}_i dp$

$\overline{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}$　←　$V = \frac{n_i RT}{p_i}$　気相を完全気体

$d\mu_i = \frac{RT}{p_i}dp$　→　$\int_{\mathrm{State\ 0}}^{\mathrm{State\ 1}} d\mu_i = \int_{\mathrm{State\ 0}}^{\mathrm{State\ 1}} \frac{RT}{p_i}dp$

$\mu_i(p_i) = \mu_i^{\ominus} + RT\ln p_i$　(2-2-12)　← 標準状態を基準　状態1：p_i　状態0：$p_i^{\ominus} = 1\ \mathrm{bar}$　2章

4章　状態1：p_{H_2O}　状態0：$P_{H_2O}^*$
純液体($x_i = 1$)を基準（ラウールの法則が成り立つ）
基準に溶質が溶けたモル分率x_iの溶液へ変化と考える

$\mu_{H_2O}(p_{H_2O}) = \mu_{H_2O}^* + RT\ln\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^*}$　(4-1-4)　→　$\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^* + RT\ln a_{H_2O}$　(4-1-1)

$p_i = a_i p_i^*$　(2-9-6)　　ラウールの法則：$p_i = x_i p_i^*$
（$x_i \approx 1$ で成りたつ）

溶質　状態1：p_{MX}　状態0：P_{MX}^*
純物質（固体：$x_j = 1$）を基準（ヘンリーの法則は成り立たない）
溶媒が加わったモル分率x_jの溶液と考える

$\mu_{MX}(p_{MX}) = \mu_{MX}^* + RT\ln\frac{p_{MX}}{p_{MX}^*}$　(4-1-5)　—　$p_{MX} = a_{MX}K_{MX}$　(2-9-7)　→　?

ヘンリーの法則：$p_{MX} = x_{MX}K_{MX}$　← $x_{MX} \approx 0$ で成り立つ

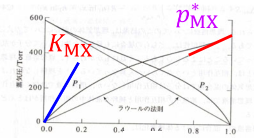
溶質　状態1: p_{MX}　状態0: P^*_{MX}

$p_{MX} = K_{MX}a_{MX}$ (2-9-7)

$$\mu_{MX}(p_{MX}) = \mu^*_{MX} + RT\ln\frac{p_{MX}}{p^*_{MX}} \quad (4\text{-}1\text{-}5)$$

$$\mu_{MX} = \mu^*_{MX} + RT\ln\frac{K_{MX}a_{MX}}{p^*_{MX}}$$

ヘンリーの法則: $p_{MX} = K_{MX}x_{MX}$　← $x_{MX} \approx 0$ で成り立つ



ラウールの法則
$p_{MX} = x_{MX}p^*_{MX}$

$$\mu_{MX} = \mu^*_{MX} + RT\ln\frac{K_{MX}}{p^*_{MX}} + RT\ln a_{MX}$$

p^*_{MX}とK_{MX}は溶質の性質 → (4-1-6)を**溶質の標準化学ポテンシャル**$\mu_{MX}^{\ominus}$と定める

$$\mu_{MX}^{\ominus} = \mu^*_{MX} + RT\ln\frac{K_{MX}}{p^*_{MX}} \quad (4\text{-}1\text{-}6)\ (5E\cdot 7)$$

※ここで $\mu_{MX}^{\ominus}$ は、純物質の標準化学ポテンシャルではない
理想溶液の場合、$p^*_{MX} = K_{MX}$ → $\mu_{MX}^{\ominus} = \mu^*_{MX}$ → 純物質の標準化学ポテンシャル

溶質の化学ポテンシャル　$\mu_{MX} = \boxed{\quad\quad}$　(4-1-7) (5E・9)

比較　溶媒(水)の化学ポテンシャル　$\mu^{Real}_{H_2O}(l) = \mu^*_{H_2O}(g) + RT\ln a_{H_2O}$　(4-1-1)

・イオンの化学ポテンシャル

強電解質($CaCl_2$など) → 電離する・粒子の数が増える

$M_{\eta_+}X_{\eta_-} \to \eta_+M^{|z_+|+} + \eta_-X^{|z_-|-}$ ➡ 1 molのMXから $M^{|z_+|+}$は η_+ mol、$X^{|z_-|-}$は η_- mol生成

1 mol の$Al_2(SO_4)_3$ → Al^{3+} 2 mol と SO_4^{2-} 3 mol

イオンの化学ポテンシャル: μ_+, μ_-

μ は G の部分モル量なので、

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,j\neq i} = \mu_i \quad (2\text{-}2\text{-}6)$$

➡ $G = \mu_1n_1 + \mu_2n_2$　2成分系

化学式から求めた電解質の化学ポテンシャル　$\mu_{MX} = \boxed{\quad\quad}$　(4-1-8)　1 mol

電解質の化学ポテンシャル　$\mu_{MX} = \mu_{MX}^{\ominus} + RT\ln a_{MX}$　(4-1-7)

溶質の表記の変更

各イオンの化学ポテンシャル
$\mu_+ = \mu_+^{\ominus} + RT\ln a_+$
$\mu_- = \boxed{\quad\quad}$　(4-1-9)

μ_+, μ_- と μ_{MX} の関係を調べる

$M_{\eta_+}X_{\eta_-} \to \eta_+M^{|z_+|+} + \eta_-X^{|z_-|-}$
$\mu_{MX} = \eta_+\mu_+ + \eta_-\mu_-$　(4-1-8)

電解質　$\mu_{MX} = \mu_{MX}^{\ominus} + RT\ln a_{MX}$　(4-1-7)

イオン　$\mu_+ = \mu_+^{\ominus} + RT\ln a_+$　$\mu_- = \mu_-^{\ominus} + RT\ln a_-$　(4-1-9)

$$\mu_{MX}^{\ominus} + RT\ln a_{MX} = \eta_+(\mu_+^{\ominus} + RT\ln a_+) + \eta_-(\mu_-^{\ominus} + RT\ln a_-)$$

$$\mu_{MX}^{\ominus} + RT\ln a_{MX} = (\eta_+\mu_+^{\ominus} + \eta_-\mu_-^{\ominus}) + (\eta_+RT\ln a_+ + \eta_-RT\ln a_-)$$

$$\mu_{MX}^{\ominus} = \eta_+\mu_+^{\ominus} + \eta_-\mu_-^{\ominus} \quad (4\text{-}1\text{-}10)$$

$RT\ln a_{MX} = RT(\eta_+\ln a_+ + \eta_-\ln a_-)$ → $\ln a_{MX} = \ln a_+^{\eta_+} + \ln a_-^{\eta_-} = \ln(a_+^{\eta_+}a_-^{\eta_-})$

電解質の活量　$a_{MX} = \boxed{\quad\quad}$　(4-1-11)

実験:陽イオンのみの溶液は作れない
→ 陽イオン・陰イオンの活量を別々に決められない → どうしよう?

$M_{\eta_+}X_{\eta_-} \to \eta_+M^{|z_+|+} + \eta_-X^{|z_-|-}$　($\eta = \eta_+ + \eta_-$)　$\mu_{MX} = \eta_+\mu_+ + \eta_-\mu_-$　(4-1-8)

電解質　$\mu_{MX} = \mu_{MX}^{\ominus} + RT\ln a_{MX}$　(4-1-7)

イオン　$\mu_+ = \mu_+^{\ominus} + RT\ln a_+$　$\mu_- = \mu_-^{\ominus} + RT\ln a_-$　(4-1-9)

電解質の活量　$a_{MX} = a_+^{\eta_+}a_-^{\eta_-}$　(4-1-11)

実験:陽イオンのみの溶液は作れない
→ 陽イオン・陰イオンの活量を別々に決められない → どうしよう? → **平均を扱う**

・平均化学ポテンシャル　(1 mol の$Al_2(SO_4)_3$ → Al^{3+} 2 mol と SO_4^{2-} 3 mol → $\eta = 5$ mol)

溶液中では電離により、1 mol の MX から η mol のイオンが生成する
→ (4-1-8)の右辺は η mol 扱っている → (4-1-8)の両辺を η で割る → 平均値 $\mu_\pm$

電解質　$\mu_{MX} = \mu_{MX}^{\ominus} + RT\ln a_{MX}$　(4-1-7)

$$\mu_\pm = \frac{\mu_{MX}}{\eta} \quad (4\text{-}1\text{-}12)$$

$$\mu_\pm = \frac{\mu_{MX}^{\ominus}}{\eta} + \frac{1}{\eta}RT\ln a_{MX}$$

$\mu_\pm^{\ominus} = \boxed{\quad\quad}$　(4-1-13)

$$\mu_\pm = \mu_\pm^{\ominus} + RT\ln(a_+^{\eta_+}a_-^{\eta_-})^{\frac{1}{\eta}} \quad (4\text{-}1\text{-}14)$$

活量も平均値を求めよう!

$$\mathrm{M}_{\eta_+}\mathrm{X}_{\eta_-} \rightarrow \eta_+\mathrm{M}^{|z_+|+} + \eta_-\mathrm{X}^{|z_-|-} \quad (\eta = \eta_+ + \eta_-) \qquad \mu_{\mathrm{MX}} = \eta_+\mu_+ + \eta_-\mu_- \quad (4\text{-}1\text{-}8)$$

$$\mu_{\mathrm{MX}} = \mu_{\mathrm{MX}}^{\ominus} + RT\ln a_{\mathrm{MX}} \quad (4\text{-}1\text{-}7)$$

$$\mu_+ = \mu_+^{\ominus} + RT\ln a_+ \qquad \mu_- = \mu_-^{\ominus} + RT\ln a_- \quad (4\text{-}1\text{-}9)$$

$$\mu_\pm = \mu_\pm^{\ominus} + RT\ln\left(a_+^{\eta_+}a_-^{\eta_-}\right)^{\frac{1}{\eta}} \quad (4\text{-}1\text{-}14)$$

$$a_{\mathrm{MX}} = a_+^{\eta_+}a_-^{\eta_-} \quad (4\text{-}1\text{-}11)$$

・平均活量　(4-1-14)は幾何平均

平均活量　$\boxed{} = \left(a_+^{\eta_+}a_-^{\eta_-}\right)^{\frac{1}{\eta}} \quad (4\text{-}1\text{-}15)$

$$\mu_\pm = \mu_\pm^{\ominus} + RT\ln a_\pm \quad (4\text{-}1\text{-}15)$$

$$\boxed{} = a_{\mathrm{MX}} \quad (4\text{-}1\text{-}16)$$

問題4-2　Na_2SO_4 の平均活量を選びなさい

(1) $a_\pm = a_{\mathrm{Na}^+}^2 a_{\mathrm{SO_4^{2-}}}$　(2) $a_\pm = \left(a_{\mathrm{Na}^+}^2 a_{\mathrm{SO_4^{2-}}}\right)^3$

(3) $a_\pm = \left(a_{\mathrm{Na}^+}^2 a_{\mathrm{SO_4^{2-}}}\right)^{\frac{1}{3}}$　(4) $a_\pm = \left(a_{\mathrm{Na}^+} a_{\mathrm{SO_4^{2-}}}^2\right)^{\frac{1}{3}}$

平均
- ・算術平均：$\dfrac{a+b+c+\cdots}{N}$
- ・幾何平均：$\sqrt[N]{abc\cdots}$

幾何平均：指数・対数を扱うとき

$$e^{\frac{m}{2}(v_a^2+v_b^2)} = e^{\frac{m}{2}v_a^2}e^{\frac{m}{2}v_b^2}$$

$$\mathrm{M}_{\eta_+}\mathrm{X}_{\eta_-} \rightarrow \eta_+\mathrm{M}^{|z_+|+} + \eta_-\mathrm{X}^{|z_-|-} \quad (\eta = \eta_+ + \eta_-) \qquad \mu_{\mathrm{MX}} = \eta_+\mu_+ + \eta_-\mu_- \quad (4\text{-}1\text{-}8)$$

$$\mu_{\mathrm{MX}} = \mu_{\mathrm{MX}}^{\ominus} + RT\ln a_{\mathrm{MX}} \quad (4\text{-}1\text{-}7) \Rightarrow \mu_\pm = \mu_\pm^{\ominus} + RT\ln a_\pm \quad (4\text{-}1\text{-}15)$$

$$\mu_+ = \mu_+^{\ominus} + RT\ln a_+ \qquad \mu_- = \mu_-^{\ominus} + RT\ln a_- \quad (4\text{-}1\text{-}9)$$

$$a_{\mathrm{MX}} = a_+^{\eta_+}a_-^{\eta_-} \quad (4\text{-}1\text{-}11) \qquad a_{\mathrm{MX}} = a_\pm^{\eta} \quad (4\text{-}1\text{-}16)$$

平均活量　$a_\pm = \left(a_+^{\eta_+}a_-^{\eta_-}\right)^{\frac{1}{\eta}} \quad (4\text{-}1\text{-}15)$

・平均活量係数と平均質量モル濃度

$$a_{\mathrm{MX}} = \gamma_{\mathrm{MX}}m_{\mathrm{MX}} \Rightarrow a_+ = \gamma_+m_+ \quad a_- = \gamma_-m_- \quad (4\text{-}1\text{-}17)$$

$$a_\pm = \left(a_+^{\eta_+}a_-^{\eta_-}\right)^{\frac{1}{\eta}} = \left(\gamma_+^{\eta_+}m_+^{\eta_+}\gamma_-^{\eta_-}m_-^{\eta_-}\right)^{\frac{1}{\eta}} = \left(\gamma_+^{\eta_+}\gamma_-^{\eta_-}\right)^{\frac{1}{\eta}}\left(m_+^{\eta_+}m_-^{\eta_-}\right)^{\frac{1}{\eta}} = \boxed{} \quad (4\text{-}1\text{-}18)$$

平均活量係数　$\gamma_\pm = \left(\gamma_+^{\eta_+}\gamma_-^{\eta_-}\right)^{\frac{1}{\eta}} \quad (4\text{-}1\text{-}19)$

平均質量モル濃度　$m_\pm = \left(m_+^{\eta_+}m_-^{\eta_-}\right)^{\frac{1}{\eta}} \quad (4\text{-}1\text{-}20)$

ここまでをまとめると

$$\mathrm{M}_{\eta_+}\mathrm{X}_{\eta_-} \rightarrow \eta_+\mathrm{M}^{|z_+|+} + \eta_-\mathrm{X}^{|z_-|-} \quad (\eta = \eta_+ + \eta_-) \qquad \mu_{\mathrm{MX}} = \eta_+\mu_+ + \eta_-\mu_-$$

$a_{\mathrm{MX}} = \gamma_{\mathrm{MX}}m_{\mathrm{MX}}$

平均活量　$a_\pm = a_{\mathrm{MX}}^{\frac{1}{\eta}} = \left(a_+^{\eta_+}a_-^{\eta_-}\right)^{\frac{1}{\eta}}$

$a_+ = \gamma_+m_+$　$a_- = \gamma_-m_-$

$a_\pm = \gamma_\pm m_\pm$

平均活量係数　$\gamma_\pm = \gamma_{\mathrm{MX}}^{\frac{1}{\eta}} = \left(\gamma_+^{\eta_+}\gamma_-^{\eta_-}\right)^{\frac{1}{\eta}}$

平均質量モル濃度　$m_\pm = m_{\mathrm{MX}}^{\frac{1}{\eta}} = \left(m_+^{\eta_+}m_-^{\eta_-}\right)^{\frac{1}{\eta}}$

$\mu_{\mathrm{MX}} = \mu_{\mathrm{MX}}^{\ominus} + RT\ln a_{\mathrm{MX}}$

平均化学ポテンシャル　$\mu_\pm = \mu_\pm^{\ominus} + RT\ln a_\pm$

$\mu_+ = \mu_+^{\ominus} + RT\ln a_+$　$\mu_- = \mu_-^{\ominus} + RT\ln a_-$

$\dfrac{\mu_{\mathrm{MX}}}{\eta} = \mu_\pm$

$$\begin{aligned}\mu_{\mathrm{MX}} &= \eta\mu_\pm \\ &= \eta\mu_\pm^{\ominus} + \eta RT\ln a_\pm \\ &= \eta\mu_\pm^{\ominus} + \eta RT\ln\gamma_\pm + \eta RT\ln m_\pm\end{aligned}$$

4-2 Debye-Hückelの極限法則 (Debye-Hückel Limiting Law)

◎ 電解質溶液の場合、静電的相互作用が大きい
→ 理想溶液ではない
→ 活量で考える必要がある
→ 活量係数を理解することが重要
→ Debye-Hückelの極限理論

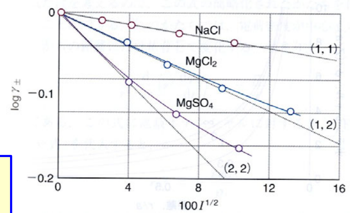
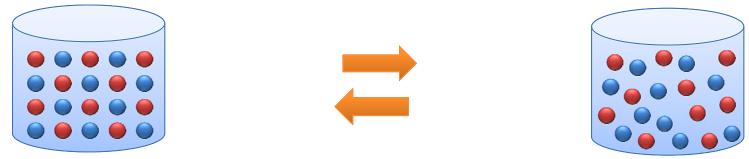


図 5F·2　デバイ–ヒュッケルの極限法則の実験的な検証. 中程度のイオン強度では著しいずれが見られるが, $I \rightarrow 0$ の極限の勾配は理論とよく一致するので, 質量モル濃度の非常に低いところでは使える.

Debye-Hückel極限理論の仮定
① イオンは、完全に解離している
② イオンは剛体球で、ある平均的な大きさを持つ
　→ ある距離までしか近づかない
③ イオン間の相互作用はクーロン力
④ (熱エネルギー) > (クーロンエネルギー)
　→ 下図のようにランダムに分布
⑤ イオンの周りのイオン分布はボルツマン分布に従う
⑥ 溶媒は誘電率εの一様な媒体

理想溶液：$\gamma = 1$
（$\log\gamma = 0$）



Cation
Anion

静電相互作用
→ イオンは秩序よく均一に配列しようとする

熱振動
→ 無秩序になろうとする

1

Debye-Hückelの極限法則の導出手順

このスライドの手順に従い次のスライドから導出を行っていく（32頁にわたる）

① Poissonの微分方程式を解く → 静電ポテンシャルφを求める

$$\nabla^2\phi = \frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}r}\right) = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad \rightarrow \quad \phi = \frac{\alpha}{r}\exp(-br)$$

Debye長・イオン雰囲気

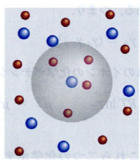


図5F·1 デバイ–ヒュッケル理論の基礎になっている考え方は，アニオンはカチオンのまわりに見いだされる傾向にあり，カチオンはアニオンのまわりに見いだされる傾向があるというものである（そのような局所的に密集した領域を円で囲んで表してある）．イオンは絶え間なく動いているので，この図はその運動のスナップショットの一つである．この理論が適用できる溶液は，ここに示した画よりもはるかに希薄なものである．

積分定数αを求める

$$\alpha = \frac{z_i e\exp(ba)}{4\pi\varepsilon(ab+1)}$$

②ポテンシャルの分離

$$\phi = \phi_{\text{Center Ion}} + \phi_{\text{Atmosphere}}$$

③ 理想溶液からのずれ：電気的相互作用に起因

$$\Delta G = w_{\mathrm{el}} = \int_0^{Ze}\phi_{\text{Atmosphere}}(0)\mathrm{d}Q \quad \text{（1個あたり）}$$

$$\overline{w_{\mathrm{el}}} = \mu_i(\text{real}) - \mu_i(\text{ideal}) = RT\ln\gamma_i \quad \text{（1molあたり）}$$

$$\ln\gamma_i = \frac{1}{RT}\int_0^{Ze}\phi(0)\mathrm{d}Q$$

④**イオン強度**を導入 $I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 m_i$

⑤ Debye-Hückelの極限法則

$$\ln\gamma_\pm = -A|z_+z_-|\sqrt{I}$$

$$\left[A = \frac{F^3}{8\pi N_{\mathrm{A}}}\left(\frac{2\rho}{(\varepsilon_0\varepsilon_r)^3R^3T^3}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$$

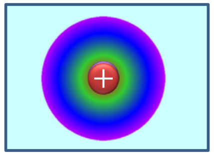
⑥ Debye-Hückelの極限法則の拡張

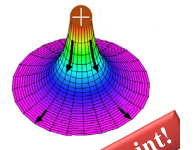
教科書の順番
5F·1 (a) ⑤④
5F·1 (b) ⑥
5F·2 (a) ③
5F·2 (b) ②
根拠5F·1 ①

2

イオンの電荷と電位・電場 電磁気学の基本を押さえておこう！

・分子：分子間力（弱い相互作用）
・イオン：クーロン力（強い相互作用）
→ **電場**を作る





電位φ（Electric Potential） ＝ 静電ポテンシャル（Electrostatic Potential）

Point! $\frac{1}{r}$ の関数

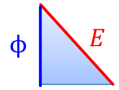
電荷Q_1が周りに作る静電的なエネルギー（無限遠 0 V）：単位 [V]

$$\phi = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}\frac{Q_1}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{Q_1}{r} \quad (4\text{-}2\text{-}1)\ (5\text{F}\cdot 14)$$

$[1\ \mathrm{V} = 1\ \mathrm{J\ C^{-1}}]$

ε_0：真空の誘電率（Permittivity of Vacuum） ε_r：媒体の誘電率

$\varepsilon_0 = 8.854\times10^{-12}\ \mathrm{C^2\ J^{-1}\ m^{-1}}$ $\quad \varepsilon = \varepsilon_0\varepsilon_r$



電場E（Electric Field）

電荷Q_1が周りに作る静電的な力が 1 C のQ_2に働く力：単位 [N C^{-1} or V m^{-1}]

$$\boldsymbol{E} = -\mathrm{grad}\ \phi = -\boldsymbol{\nabla}\phi = -\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}r} \quad (4\text{-}2\text{-}2)$$

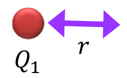
$$\boldsymbol{E} = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{Q_1}{r^2} = \frac{\phi}{\boldsymbol{r}} \quad (4\text{-}2\text{-}3)$$

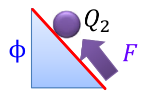
クーロンの法則（Coulomb's Law）

電荷Q_1とQ_2が距離rだけ離れている場合、電荷間に働く力F [N] は

$$F = Q_2E \quad (4\text{-}2\text{-}4)$$

$$F = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{Q_1Q_2}{r^2} \quad (4\text{-}2\text{-}5)$$



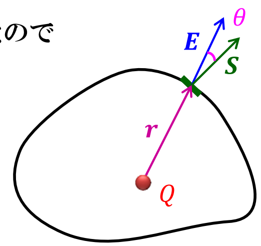


3

① Poissonの微分方程式（Gaussの定理の導出）

電解質溶液中でイオンは電場を作る。電場は電位 φ の勾配なので

$$\boldsymbol{E} = -\mathrm{grad}\ \phi = -\boldsymbol{\nabla}\phi \quad (4\text{-}2\text{-}2)$$

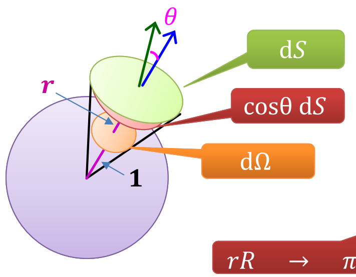


2次元のイメージ

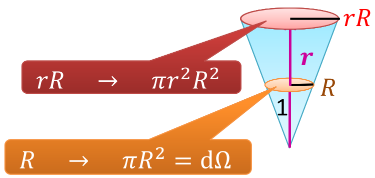
ここで、**点電荷Q**を取り囲む閉じた表面Sを考える（右図）
電場の強さは、単位面積あたりの**電気力線の数**で表される。
面積 dS の素片を通る**電気力線の数**は、

電気力線の数 $\quad \boldsymbol{E}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S} = E\cos\theta\ \mathrm{d}S \quad (4\text{-}2\text{-}6)$

扱う物理量は3次元 → 立体角 dΩ （距離1の面積） を考え、dS を書き換える



右上図の3次元



左図を横から見た図

$$\mathrm{d}\Omega = \boxed{} \quad (4\text{-}2\text{-}7)$$

よって、(4-2-6)は、

$$\boldsymbol{E}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S} = Er^2\mathrm{d}\Omega \quad (4\text{-}2\text{-}10)$$

右辺の電場の大きさ ＝
点電荷 Q が作る電場の大きさ

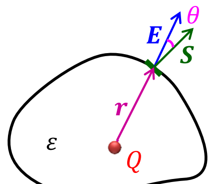
4

電気力線の数 $\quad \boldsymbol{E}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S} = Er^2\mathrm{d}\Omega \quad (4\text{-}2\text{-}10)$

$$E = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{Q}{r^2} \quad (4\text{-}2\text{-}3)$$

(4-2-10)の右辺の電場の大きさ ＝ 点電荷 Q が作る電場の大きさ(4-2-3)

電気力線の数 $\quad \boldsymbol{E}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S} = \frac{Q}{4\pi\varepsilon}\mathrm{d}\Omega \quad (4\text{-}2\text{-}11)$



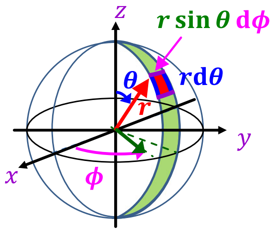
2次元のイメージ

全空間について積分する → **電気力線の総数**が求まる

電気力線の総数 $\quad \int\boldsymbol{E}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{S} = \frac{Q}{4\pi\varepsilon}\int\mathrm{d}\Omega \quad (4\text{-}2\text{-}12)$

仮定⑥ 溶媒は誘電率εの一様な媒体 ➡ 等方的な空間

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\mathrm{d}\Omega = \int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\int_0^{\pi}\sin\theta\ \mathrm{d}\theta = \boxed{} \quad (4\text{-}2\text{-}13)$$



極座標

dΩ：$r = 1$のときの面積

問題4-3 (4-2-13)の積分結果を選びなさい

(1) 0 (2) 1 (3) 2 (4) π (5) 2π (6) 4π (7) $2\pi^2$

電気力線の総数

$$\int \boldsymbol{E}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} = \frac{Q}{4\pi\varepsilon}\int \mathrm{d}\Omega \qquad (4\text{-}2\text{-}12)$$

$$\int \mathrm{d}\Omega = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \mathrm{d}\Omega = 4\pi \qquad (4\text{-}2\text{-}13)$$

$$\int \boldsymbol{E}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} = \frac{Q}{\varepsilon} \qquad (4\text{-}2\text{-}14)$$

Gaussの法則

(4-2-14)は点電荷の場合

Gaussの法則：任意の閉曲面を貫く電気力線の総数(電束) = 曲面内の全電

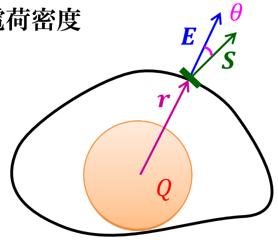
溶液中：1個のイオンの回りに対イオンが分布
→ **電荷 Q が分布している場合**を扱う

$$Q = \int \rho \mathrm{d}V \qquad (4\text{-}2\text{-}15)$$

ρ：電荷密度

$$\int \boldsymbol{E}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} = \frac{Q}{\varepsilon} = \int \frac{\rho}{\varepsilon}\mathrm{d}V \qquad (4\text{-}2\text{-}16)$$

Gaussの法則

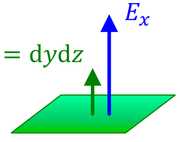


(4-2-16)：左辺が面積積分、右辺が体積積分 → 揃えたい

・Poissonの微分方程式の導出

$$\int \boldsymbol{E}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} = \frac{Q}{\varepsilon} = \int \frac{\rho}{\varepsilon}\mathrm{d}V \qquad (4\text{-}2\text{-}16)$$

Gaussの法則



(4-2-16)：左辺が面積積分、右辺が体積積分 → 揃えたい

微分と積分の関係より、(4-2-17)の関係が成り立つ

$$\int \left(\frac{\partial E_x}{\partial x}\right)_{y,z} \mathrm{d}x = E_x \qquad (4\text{-}2\text{-}17)$$

$$\mathrm{d}V = \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \qquad (4\text{-}2\text{-}18)$$

$$\iiint \left(\frac{\partial E_x}{\partial x}\right)_{y,z} \mathrm{d}V \Leftarrow \iiint \left(\frac{\partial E_x}{\partial x}\right)_{y,z} \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = \iint E_x \mathrm{d}y\mathrm{d}z \Rightarrow \int E_x \mathrm{d}S_x \qquad (4\text{-}2\text{-}19)$$

$\mathrm{d}S_x$：右上図のように大きさが $\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ で、方向が x

y, z方向も同様に求められ、

$$\iiint \left(\frac{\partial E_y}{\partial y}\right)_{x,z} \mathrm{d}V = \int E_y \mathrm{d}S_y \qquad (4\text{-}2\text{-}20)$$

$$\iiint \left(\frac{\partial E_z}{\partial z}\right)_{x,y} \mathrm{d}V = \int E_z \mathrm{d}S_z \qquad (4\text{-}2\text{-}21)$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\boldsymbol{i}\cdot E_x\boldsymbol{i} = \left(\frac{\partial E_x}{\partial x}\right)_{y,z} \qquad E_x\boldsymbol{i}\cdot \mathrm{d}S_x\boldsymbol{i} = E_x\mathrm{d}S_x \qquad (4\text{-}2\text{-}22)$$

(4-2-22)の関係を用いると(4-2-19)～(4-2-21)をまとめることができる

$$\iiint \left(\frac{\partial E_x}{\partial x}\right)_{y,z} \mathrm{d}V = \int E_x \mathrm{d}S_x \qquad (4\text{-}2\text{-}19)$$

$$\iiint \left(\frac{\partial E_y}{\partial y}\right)_{x,z} \mathrm{d}V = \int E_y \mathrm{d}S_y \qquad (4\text{-}2\text{-}20)$$

$$\iiint \left(\frac{\partial E_z}{\partial z}\right)_{x,y} \mathrm{d}V = \int E_z \mathrm{d}S_z \qquad (4\text{-}2\text{-}21)$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\boldsymbol{i}\cdot E_x\boldsymbol{i} = \left(\frac{\partial E_x}{\partial x}\right)_{y,z} \qquad E_x\boldsymbol{i}\cdot \mathrm{d}S_x\boldsymbol{i} = E_x\mathrm{d}S_x \qquad (4\text{-}2\text{-}22)$$

$$\boldsymbol{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x}\boldsymbol{i} + \frac{\partial}{\partial y}\boldsymbol{j} + \frac{\partial}{\partial z}\boldsymbol{k}$$

(4-2-22)の関係を用いると
(4-2-19)～(4-2-21)を
まとめることができる

Gaussの法則

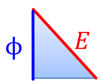
$$\int \boldsymbol{E}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} = \int \frac{\rho}{\varepsilon}\mathrm{d}V \qquad (4\text{-}2\text{-}16)$$

$$\boxed{} = \int \boldsymbol{E}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} \qquad (4\text{-}2\text{-}23)$$

$$\int \boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{E}\,\mathrm{d}V = \int \boldsymbol{E}\cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} = \int \frac{\rho}{\varepsilon}\mathrm{d}V$$

$$\boxed{} \qquad (4\text{-}2\text{-}24)$$

$$\boldsymbol{E} = -\mathrm{grad}\,\phi = -\boldsymbol{\nabla}\phi \qquad (4\text{-}2\text{-}2)$$



$$\mathrm{div}\,\mathrm{grad}\,\phi = \boldsymbol{\nabla}^2\phi$$

$$-\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{\nabla}\phi = -\boldsymbol{\nabla}^2\phi = \frac{\rho}{\varepsilon} \qquad (4\text{-}2\text{-}25)$$

Poissonの式

Poissonの式

$$-\boldsymbol{\nabla}^2\phi = \frac{\rho}{\varepsilon} \qquad (4\text{-}2\text{-}25)$$

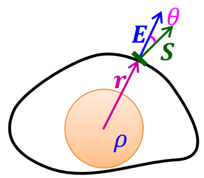
$$\boldsymbol{\nabla}^2 = \boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{\nabla}$$

問題4-4 $\boldsymbol{\nabla}^2$として正しいものを選びなさい

(1) $3\dfrac{\partial}{\partial x}$　(2) $3\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}$　(3) ∂^2

(4) $\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial y^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial z^2}$　(5) $\dfrac{\partial^2}{\partial x\partial y}+\dfrac{\partial^2}{\partial y\partial z}+\dfrac{\partial^2}{\partial z\partial x}$

(6) $\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial y^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial z^2}+2\left(\dfrac{\partial^2}{\partial x\partial y}+\dfrac{\partial^2}{\partial y\partial z}+\dfrac{\partial^2}{\partial z\partial x}\right)$

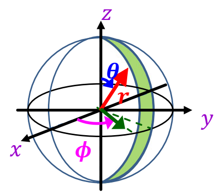


$$Q = \int \rho \mathrm{d}V$$

仮定④ 熱運動→電荷密度は方向に依存しない

極座標が便利

$$x = r\sin\theta\cos\phi$$
$$y = r\sin\theta\sin\phi$$
$$z = r\cos\theta$$



極座標

$$\boldsymbol{\nabla}^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) \qquad (4\text{-}2\text{-}26)$$

等方的な空間

$$\boldsymbol{\nabla}^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2}\cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

$$-\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\phi}{\partial r}\right) = \frac{\rho}{\varepsilon} \qquad (4\text{-}2\text{-}27)$$

これを解く

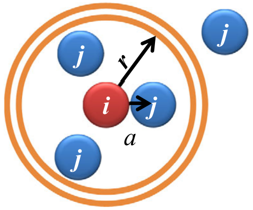
Debye-Hückelの極限法則の導出手順

このスライドの手順に従い次のスライドから導出を行っていく（32頁にわたる）

① Poissonの微分方程式を解く → 静電ポテンシャルϕを求める

$$\nabla^2\phi = \frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}r}\right) = -\frac{\rho}{\varepsilon} \rightarrow \phi = \frac{\alpha}{r}\exp(-br)$$

Debye長・イオン雰囲気



積分定数αを求める

$$\alpha = \frac{z_i e \exp(ba)}{4\pi\varepsilon(ab+1)}$$

②ポテンシャルの分離

$$\phi = \phi_{\text{Center Ion}} + \phi_{\text{Atmosphere}}$$

③ 理想溶液からのずれ：電気的相互作用に起因

$$\Delta G = w_{\text{el}} = \int_0^{Ze}\phi_{\text{Atmosphere}}(0)\mathrm{d}Q \quad (1個あたり)$$

$$\overline{w_{\text{el}}} = \mu_i(\text{real}) - \mu_i(\text{ideal}) = RT\ln\gamma_i \quad (1\text{mol}あたり)$$

$$\ln\gamma_i = \frac{1}{RT}\int_0^{Ze}\phi(0)\mathrm{d}Q$$

④イオン強度を導入 $I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 m_i$

⑤ Debye-Hückelの極限法則

$$\ln\gamma_\pm = -A|z_+z_-|\sqrt{I} \qquad \left[A = \frac{F^3}{8\pi N_A}\left(\frac{2\rho}{(\varepsilon_0\varepsilon_r)^3R^3T^3}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$$

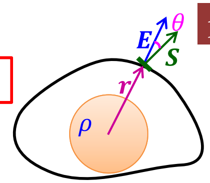
⑥ Debye-Hückelの極限法則の拡張

教科書の順番	
5F･1 (a)	⑤④
5F･1 (b)	⑥
5F･2 (a)	③
5F･2 (b)	②
根拠5F･1	①

・Poissonの式を解く

Poissonの式 $\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\phi}{\partial r}\right) = -\frac{\rho}{\varepsilon}$ (4-2-27) 解きたい式

等方的な場

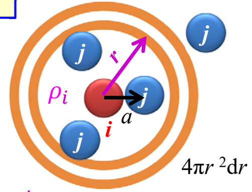


等方的な場

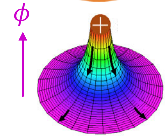
方針 (4-2-27) を解く → 密度 ρ を電位ϕで表す

仮定⑤イオンの周りのイオン分布はボルツマン分布に従う

ある距離 r における対イオンの存在確率をボルツマン分布で考える

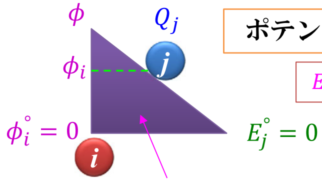


Boltzmann分布 $\frac{c_j}{c_j^\circ} = \boxed{\quad}$ (B･25a) p.16



c_j ：ある距離におけるイオンjのモル濃度

c_j° ：十分遠く、大量の溶媒に囲まれている位置のモル濃度



ポテンシャルϕ_iに電荷Q_jがある ➡ $E_j = \phi_i Q_j$ (4-2-28)

$E = mgh$ に対応（$h \rightarrow \phi_i, m \rightarrow Q_j$） E_j ：エネルギー

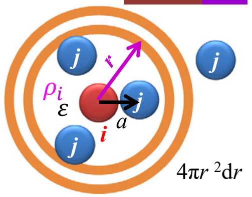
(B･25a) $\frac{c_j}{c_j^\circ} = \exp\left(-\frac{\phi_i Q_j}{kT}\right)$ (4-2-29)

対イオンは電荷が反転 → エネルギー反転

Poissonの式 $\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\phi_i}{\partial r}\right) = -\frac{\rho_i}{\varepsilon}$ (4-2-27) 解きたい式

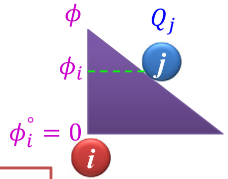
方針 電荷密度 ρ を電位ϕで表す

$\frac{c_j}{c_j^\circ} = \exp\left(-\frac{\phi_i Q_j}{kT}\right)$ (4-2-29)



c_j ：ある距離におけるイオンjのモル濃度

c_j° ：十分遠く、大量の溶媒に囲まれている位置のモル濃度



電荷密度 ρ：濃度×電荷 $\rho_j = c_j N_A Q_j$ (4-2-30)

1 mol = N_A個 ある距離における電荷密度 ρ_j

$$\rho_j = Q_j c_j^\circ N_A \exp\left(-\frac{\phi_i Q_j}{kT}\right) \quad (4\text{-}2\text{-}31) \qquad \left[\rho_i = \sum_j \rho_j\right]$$

電荷密度 ρ を電位ϕで表すことができた ➡「解きたい式を解こう！」の前に exp に着目する

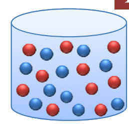
仮定④ 静電相互作用のエネルギー $\phi_i Q_j$ << 熱エネルギー kT

expが展開できる

$$e^{ax} = 1 + ax + \frac{1}{2!}(ax)^2 + \frac{1}{3!}(ax)^3 + \cdots$$

$$\rho_i = \sum_j \rho_j = \sum_j Q_j c_j^\circ N_A \exp\left(-\frac{\phi_i Q_j}{kT}\right) \quad (4\text{-}2\text{-}31)$$

仮定④ $\phi_i Q_j << kT$



expが展開できる

$$e^{ax} = 1 + ax + \frac{1}{2}(ax)^2 + \frac{1}{3!}(ax)^3 + \cdots$$

$$\rho_i = \sum_j c_j^\circ N_A Q_j\left[1 - \frac{Q_j\phi_i}{kT} + \frac{1}{2}\left(\frac{Q_j\phi_i}{kT}\right)^2 \cdots\right] = N_A\sum_j c_j^\circ Q_j - N_A\sum_j\frac{c_j^\circ Q_j^2\phi_i}{kT} + \cdots \quad (4\text{-}2\text{-}32)$$

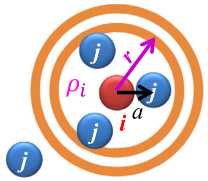
$M_{\eta_+}X_{\eta_-} \rightarrow \eta_+M^{|z_+|+} + \eta_-X^{|z_-|-}$ イオン1個の電荷：$Q_j = z_j e$ [C] (4-2-33)

$c_j^\circ Q_j$ ： 電荷 Q_j は＋と－があり中性 → $\sum_j c_j^\circ Q_j = \boxed{\quad}$ $CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$

$$\sum_j\frac{c_j^\circ Q_j^2\phi_i}{kT} = \frac{e^2\phi_i}{kT}\sum_j c_j^\circ z_j^2$$

ϕ_i ：イオン i が作る電位

c_j°, z_j ：イオン j の濃度・価数



$\phi_i Q_j << kT$ → 3次以降は無視

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial \phi_i}{\partial r}\right) = -\frac{\rho_i}{\varepsilon} \quad (4\text{-}2\text{-}27)$$ 解きたい式

$$\rho_i = N_{\mathrm{A}}\sum_j c_j^{\circ} Q_j - N_{\mathrm{A}}\sum_j \frac{c_j^{\circ} Q_j^2 \phi_i}{kT} + \cdots \quad (4\text{-}2\text{-}32)$$

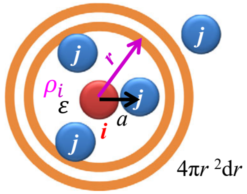
$\phi_i Q_j << kT \rightarrow$ 3次以降は無視

$$\sum_j c_j^{\circ} Q_j = 0$$

$$\sum_j \frac{c_j^{\circ} Q_j^2 \phi_i}{kT} = \frac{e^2\phi_i}{kT}\sum_j c_j^{\circ} z_j^2$$

$$\rho_i = -\frac{e^2\phi_i}{kT} N_{\mathrm{A}}\sum_j c_j^{\circ} z_j^2 \quad (4\text{-}2\text{-}33)$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial \phi_i}{\partial r}\right) = \frac{e^2\phi_i}{\varepsilon kT} N_{\mathrm{A}}\sum_j c_j^{\circ} z_j^2 \quad (4\text{-}2\text{-}34)$$



イオン i 以外の部分を定数とする

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}\phi_i}{\mathrm{d}r}\right) = b^2\phi_i \quad \left(b^2 = \frac{e^2}{\varepsilon kT} N_{\mathrm{A}}\sum_j c_j^{\circ} z_j^2\right) \quad (4\text{-}2\text{-}35)$$

b^2：教科書ではr_{D}^{-2}

$U = r\phi_i \quad (4\text{-}2\text{-}36)$ 微分方程式を解くための変数置換

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}\phi_i}{\mathrm{d}r}\right) = b^2\phi_i \quad (4\text{-}2\text{-}35) \qquad \left(b^2 = \frac{e^2}{\varepsilon kT} N_{\mathrm{A}}\sum_j c_j^{\circ} z_j^2\right)$$

$U = r\phi_i \quad (4\text{-}2\text{-}36)$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\frac{U}{r}\right) = b^2\frac{U}{r} \quad (4\text{-}2\text{-}37)$$

左辺 $\dfrac{1}{r^2}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\dfrac{U}{r}\right) = \dfrac{1}{r^2}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r\dfrac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r} - U\right) = \dfrac{1}{r^2}\left(\dfrac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r} + r\dfrac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}r^2} - \dfrac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}\right) = \dfrac{1}{r}\dfrac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}r^2}$

(4-2-37)

問題4-5 (4-2-37)の微分方程式の一般解を選びなさい　＊α, β は積分定数

(1) $U = \dfrac{1}{b^2}$　(2) $U = \dfrac{r^2}{b^2}$

(3) $U = \alpha\cos(-br) + \beta\sin(br)$　(4) $U = \alpha\exp(-br) + \beta\exp(br)$

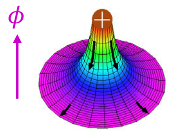
(4-2-37)の一般解 $U =$ (4-2-38)

解きたい式 $$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}\phi_i}{\mathrm{d}r}\right) = b^2\phi_i \quad (4\text{-}2\text{-}35) \qquad \left(b^2 = \frac{e^2}{\varepsilon kT} N_{\mathrm{A}}\sum_j c_j^{\circ} z_j^2\right)$$

$$U = \alpha\exp(-br) + \beta\exp(br) \quad (4\text{-}2\text{-}38)$$

$U = r\phi_i \quad (4\text{-}2\text{-}36)$

解きたい式の一般解 $$\phi_i = \frac{\alpha}{r}\exp(-br) + \frac{\beta}{r}\exp(br) \quad (4\text{-}2\text{-}39)$$



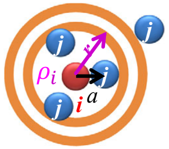
問題4-6 (4-2-39)の第2項が0 ($\beta = 0$) になる理由として正しいものを選びなさい($b > 0$)

(1) $r \rightarrow 0$ で電位ϕ_iは α になるから　(2) $r \rightarrow 0$ で電位ϕ_iは 0 になるから

(3) $r \rightarrow \infty$で電位ϕ_iは α になるから　(4) $r \rightarrow \infty$ で電位ϕ_iは 0 になるから

解きたい式の一般解 $$\phi_i = \frac{\alpha}{r}\exp(-br) \quad (4\text{-}2\text{-}40)$$

クーロンポテンシャル $$\phi = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{Q_1}{r} \quad (4\text{-}2\text{-}1)\ (5\mathrm{F}\cdot 14)$$



電解質溶液中の静電ポテンシャル

電解質溶液中：イオン i が作るポテンシャルϕ_iは、クーロンポテンシャルに $\exp(-br)$ をかけたもの

Point!

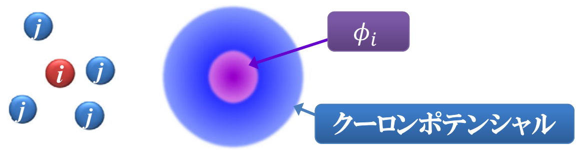
・Debye長（Debye Length）　（Poissonの式の解の考察）

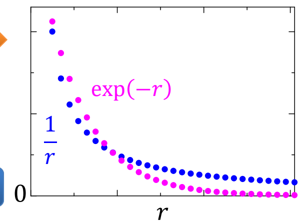
$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial \phi}{\partial r}\right) = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (4\text{-}2\text{-}27)$$ Poissonの式の解 $$\phi_i = \frac{\alpha}{r}\exp(-br) \quad (4\text{-}2\text{-}40)$$

電解質溶液中：イオン i が作るポテンシャルϕ_i＝クーロンポテンシャル× $\exp(-br)$

疑問：イオン i が作るポテンシャルϕ_iに $\exp(-br)$ の項があるとどんな影響がある？

$\dfrac{1}{r}$ と $\exp(-r)$ を比べると$\exp(-r)$の方が早く 0 になる





Point!

溶液中：イオン i が作るポテンシャルϕ_iは短い範囲にしか及ばない　疑問解決

$\exp(-br)$ の影響

疑問：$\exp(-br)$は何？

$\left(b^2 = \dfrac{e^2}{\varepsilon kT} N_{\mathrm{A}}\sum_j c_j^{\circ} z_j^2\right)$ ➡ bの大きさ ＝ $c_j^{\circ} z_j^2$の大きさ（イオン j の濃度と電荷の大きさ）

イオン j がない（$c_j^{\circ} = 0$）→ $b = 0$ → $\exp(-br) = 1$ → 遠くまでイオンi のϕ_iが影響

Poissonの式の解 $\phi_i = \dfrac{\alpha}{r}\exp(-br)$ (4-2-40) $\left(b^2 = \dfrac{e^2}{\varepsilon kT}N_A\sum_j c_j^\circ z_j^2\right)$

疑問：$\exp(-br)$は何？

(4-2-40) b^{-1}は、長さの次元をもつ（expの中は、無次元）

Point!

Debye長 b^{-1}：イオン雰囲気の厚さ、つまり静電相互作用が強くはたらく長さ

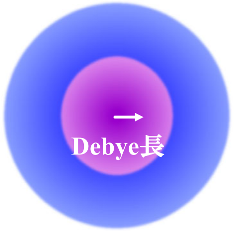


表 10・7 298 K の水溶液中の Debye の長さ (nm)（イオン雰囲気の有効半径）

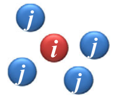
濃度 / mol·dm⁻³ ＼ 塩の型	1:1	1:2	2:2	1:3
10^{-1}	0.96	0.55	0.48	0.39
10^{-2}	3.04	1.76	1.52	1.24
10^{-3}	9.6	5.55	4.81	3.93
10^{-4}	30.4	17.6	15.2	12.4

＊Debye長は ϕ_i が0になる長さではない　静電相互作用が強くはたらく長さ

$\left(b^2 = \dfrac{e^2}{\varepsilon kT}N_A\sum_j c_j^\circ z_j^2\right)$ ➡ bの大きさ ＝ $c_j^\circ z_j^2$の大きさ（イオン j の濃度と電荷の大きさ）

bが大きい → Debye長短い → 対イオン j がイオン i の電場を打ち消す　疑問解決

Point!



電解質溶液のイメージを作っておきましょう！

＊教科書(5F･16)は後でまとめる

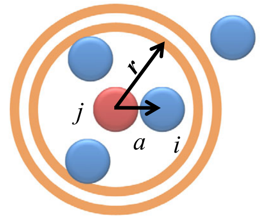
Debye-Hückelの極限法則の導出手順

現在地の確認

① Poissonの微分方程式を解く → 静電ポテンシャル ϕ を求める

$$\nabla^2\phi = \frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}r}\right) = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad \rightarrow \quad \phi = \frac{\alpha}{r}\exp(-br)$$

Debye長・イオン雰囲気



積分定数αを求める

$$\alpha = \frac{z_i e\exp(ba)}{4\pi\varepsilon(ab+1)}$$

②ポテンシャルの分離

$$\phi = \phi_{\text{Center Ion}} + \phi_{\text{Atmosphere}}$$

③ 理想溶液からのずれ：電気的相互作用に起因

$$\Delta G = w_{\text{el}} = \int_0^{Ze}\phi_{\text{Atmosphere}}(0)\mathrm{d}Q \quad \text{(1個あたり)}$$

$$\overline{w_{\text{el}}} = \mu_i(\text{real}) - \mu_i(\text{ideal}) = RT\ln\gamma_i \quad \text{(1molあたり)}$$

$$\ln\gamma_i = \frac{1}{RT}\int_0^{Ze}\phi(0)\mathrm{d}Q$$

④イオン強度を導入　$I = \dfrac{1}{2}\sum_i z_i^2 m_i$

⑤ Debye-Hückelの極限法則

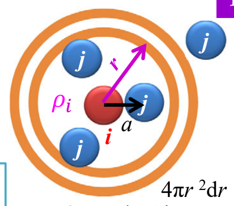
$$\ln\gamma_\pm = -A|z_+z_-|\sqrt{I} \qquad \left[A = \frac{F^3}{8\pi N_A}\left(\frac{2\rho}{(\varepsilon_0\varepsilon_r)^3R^3T^3}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$$

⑥ Debye-Hückelの極限法則の拡張

教科書の順番
5F･1 (a)　⑤④
5F･1 (b)　⑥
5F･2 (a)　③
5F･2 (b)　②
根拠5F･1 ①

・Poissonの式の解(4-2-40)の積分定数αを定める

Poissonの式の解 $\phi_i = \dfrac{\alpha}{r}\exp(-br)$ (4-2-40) $\left(b^2 = \dfrac{e^2}{\varepsilon kT}N_A\sum_j c_j^\circ z_j^2\right)$



イオン雰囲気（イオン雲）

積分定数αを求める

方針
イオンiの電荷とそれ以外のイオンの総電荷
　符号：反転　　絶対値：等しい
電荷は電荷密度×体積で求めることができる

仮定② イオンは剛体球 → ある距離までしか近づかない（aより入れない）

半径rの体積：$\displaystyle\int r^2\mathrm{d}r\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\int_0^{\pi}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta = \int 4\pi r^2\mathrm{d}r$ (4-2-41)

イオンiとそれ以外の電荷の関係式

$$\int_a^\infty \rho_i 4\pi r^2\mathrm{d}r = -z_i e \quad (4\text{-}2\text{-}42)$$

電荷密度

$$\rho_i = -\frac{e^2\phi_i}{kT}\sum_j c_j^\circ z_j^2 \quad (4\text{-}2\text{-}33)$$

b^2でおきかえると

$$\rho_i = -\varepsilon b^2\phi_i \quad (4\text{-}2\text{-}43)$$

$$4\pi\varepsilon b^2\int_a^\infty \phi_i r^2\mathrm{d}r = z_i e \quad (4\text{-}2\text{-}44)$$

(4-2-40)を使うと

$$4\pi\varepsilon b^2\int_a^\infty \phi_i r^2\mathrm{d}r = z_i e \quad (4\text{-}2\text{-}44)$$

$$\phi_i = \frac{\alpha}{r}\exp(-br) \quad (4\text{-}2\text{-}40)$$

$$4\pi\varepsilon b^2\alpha\int_a^\infty r\exp(-br)\,\mathrm{d}r = z_i e$$

部分積分

$$(fg)' = f'g + fg' \quad \rightarrow \quad \int fg' = fg - \int f'g$$

$$\int_a^\infty r\exp(-br)\,\mathrm{d}r = \boxed{}$$

$$= -\left[\frac{r}{b}\exp(-br)\right]_a^\infty - \left[\frac{1}{b^2}\exp(-br)\right]_a^\infty$$

$$= \frac{a}{b}\exp(-ba) + \frac{1}{b^2}\exp(-ba)$$

$$= \frac{ab+1}{b^2}\exp(-ba)$$

$$4\pi\varepsilon\alpha(ab+1)\exp(-ba) = z_i e \quad \rightarrow \quad \alpha = \frac{z_i e}{4\pi\varepsilon(ab+1)}\exp(ba) \quad (4\text{-}2\text{-}45)$$

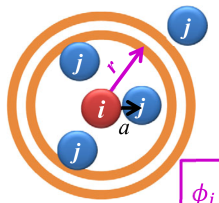
Poissonの式の解 $\phi_i = \dfrac{\alpha}{r}\exp(-br)$ (4-2-40)

$\alpha = \dfrac{z_i e}{4\pi\varepsilon(ab+1)}\exp(ba)$ (4-2-45)

$\phi_i = \dfrac{z_i e}{4\pi\varepsilon r}\dfrac{\exp(ba)}{ab+1}\exp(-br)$ (4-2-46)

② Poissonの式の解(4-2-46)の考察（ポテンシャルの分離） p.238・240

ポテンシャルを中心イオン i が作るものと周りのイオンが作るものに分けてみよう！



イオン雰囲気

方針　周りのイオンが作るポテンシャル $\phi_{\mathrm{Atmosphere}}$ は静電相互作用している部分（イオンiが1個だけなら理想溶液）
→ $\phi_{\mathrm{Atmosphere}}$ に理想溶液からのずれが含まれている
→周りのイオンが作るポテンシャルを求める

$\phi_i = \phi_{\mathrm{Central\ Ion}} + \phi_{\mathrm{Atmosphere}}$ (4-2-47)

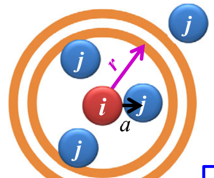
Debye長と同じイメージ

問題4-7 $\phi_{\mathrm{Central\ Ion}}$は(4-2-46)で$b=0$のときの項である。$\phi_{\mathrm{Central\ Ion}}$を選びなさい

(1) 0　(2) 1　(3) $\dfrac{z_i e}{4\pi\varepsilon r}$　(4) ∞

$\phi_{\mathrm{Central\ Ion}} = \boxed{}$ (4-2-48)

Poissonの式の解 $\phi_i = \dfrac{z_i e}{4\pi\varepsilon r}\dfrac{\exp(ba)}{ab+1}\exp(-br)$ (4-2-46)



イオン雰囲気

$\phi_i = \phi_{\mathrm{Central\ Ion}} + \phi_{\mathrm{Atmosphere}}$ (4-2-47)

$\phi_{\mathrm{Central\ Ion}} = \dfrac{z_i e}{4\pi\varepsilon r}$ (4-2-48)

$\phi_{\mathrm{Atmosphere}} = \dfrac{z_i e}{4\pi\varepsilon r}\left\{\dfrac{\exp(ba)}{ab+1}\exp(-br) - 1\right\}$ (4-2-49)

Debye長： 10 nm程度(10^{-8} m)　→　$b \sim 10^8\ \mathrm{m}^{-1}$
イオン半径 a ： 0.1 nm = 10^{-10} m 程度　➡ $ab \ll 1$

$\phi_{\mathrm{Atmosphere}} = \dfrac{z_i e}{4\pi\varepsilon}\left\{\dfrac{\exp(-br)}{r} - \dfrac{1}{r}\right\}$ (4-2-50)

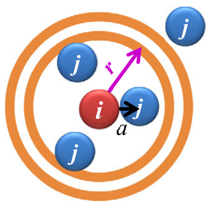
中心位置でのポテンシャルは

Point!　電荷の絶対値がイオンiに等しい

$\phi_{\mathrm{Atmosphere}}(0) = \dfrac{z_i e}{4\pi\varepsilon}\lim_{r\to 0}\left\{\dfrac{\exp(-br)}{r} - \dfrac{1}{r}\right\} = \dfrac{z_i e}{4\pi\varepsilon}\lim_{r\to 0}\left\{\dfrac{1 - br + \frac{1}{2}b^2r^2 + \cdots}{r} - \dfrac{1}{r}\right\} = -\dfrac{z_i e}{4\pi\varepsilon}b$ (4-2-51)

中心イオンの電荷が$z_i e$より(4-2-51)の分だけ小さいように見える

Poissonの式の解 $\phi_i = \dfrac{z_i e}{4\pi\varepsilon r}\dfrac{\exp(ba)}{ab+1}\exp(-br)$ (4-2-46)

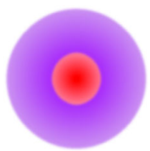


イオン雰囲気

$\phi_i = \phi_{\mathrm{Central\ Ion}} + \phi_{\mathrm{Atmosphere}}$ (4-2-47)

$\phi_{\mathrm{Central\ Ion}} = \dfrac{z_i e}{4\pi\varepsilon r}$ (4-2-48)

$\phi_{\mathrm{Atmosphere}}(0) = -\dfrac{z_i e}{4\pi\varepsilon}b$ (4-2-51)



対イオンがいない場合（$b=0$）：中心イオンiのみ → 理想溶液
対イオンが近傍にいるとき：イオン雰囲気を形成
中心イオンの電荷は$\phi_{\mathrm{Atmosphere}}(0)$の分、小さくなる

中心イオンiの電荷をQとおく

表2A・1　いろいろな仕事 a)

仕事のタイプ	dw	注	単位 b)
膨　張	$-p_{\mathrm{ex}}\,\mathrm{d}V$	p_{ex} は外圧 dV は体積変化	Pa m^3
表面拡張	$\gamma\,\mathrm{d}\sigma$	γ は表面張力 dσ は面積変化	N m^{-1} m^2
伸　張	$f\,\mathrm{d}l$	f は張力 dl は長さの変化	N m
電　気	$\phi\,\mathrm{d}Q$	ϕ は電気ポテンシャル dQ は電荷の変化	V C
	$Q\,\mathrm{d}\phi$	dϕ は電位差 Q は移動した電荷	V C

・化学熱力学の復習

Gibbsの自由エネルギー：
体積膨張以外の仕事に使えるエネルギー

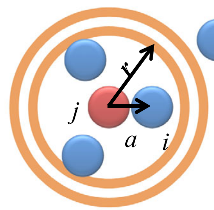
等温・等圧条件下　$\mathrm{d}G = \boxed{}$ (4-2-52)

w_{el}：電気的な仕事

Debye-Hückelの極限法則の導出手順
現在地の確認

① Poissonの微分方程式を解く → 静電ポテンシャルφを求める

$\nabla^2\phi = \dfrac{1}{r^2}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\dfrac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}r}\right) = -\dfrac{\rho}{\varepsilon}$　→　$\phi = \dfrac{\alpha}{r}\exp(-br)$



積分定数αを求める　Debye長・イオン雰囲気

$\alpha = \dfrac{z_i e\exp(ba)}{4\pi\varepsilon(ab+1)}$

②ポテンシャルの分離
$\phi = \phi_{\mathrm{Center\ Ion}} + \phi_{\mathrm{Atmosphere}}$

③ 理想溶液からのずれ：電気的相互作用に起因

$\Delta G = w_{\mathrm{el}} = \int_0^{Ze}\phi_{\mathrm{Atmosphere}}(0)\mathrm{d}Q$　(1個あたり)

$\overline{w_{\mathrm{el}}} = \mu_i(\mathrm{real}) - \mu_i(\mathrm{ideal}) = RT\ln\gamma_i$　(1molあたり)

$\ln\gamma_i = \dfrac{1}{RT}\int_0^{Ze}\phi(0)\mathrm{d}Q$

④イオン強度を導入　$I = \dfrac{1}{2}\sum_i z_i^2 m_i$

⑤ Debye-Hückelの極限法則

$\ln\gamma_\pm = -A|z_+z_-|\sqrt{I}$　$\left[A = \dfrac{F^3}{8\pi N_A}\left(\dfrac{2\rho}{(\varepsilon_0\varepsilon_r)^3R^3T^3}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$

⑥ Debye-Hückelの極限法則の拡張

教科書の順番
5F・1 (a)　⑤④
5F・1 (b)　⑥
5F・2 (a)　③
5F・2 (b)　②
根拠5F・1 ①

③ 静電相互作用による理想溶液からのずれ（活量係数 γ を求める）

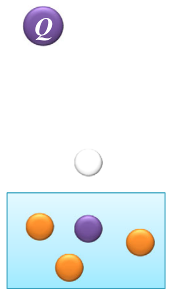
p.240
25

理想溶液からのずれ $dG = \delta w_{\mathrm{el}}$ (4-2-52)

表 2A・1 いろいろな仕事[a)]

仕事のタイプ	$\mathrm{d}w$	注	単位[b)]
膨　張	$-p_{\mathrm{ex}}\,\mathrm{d}V$	p_{ex} は外圧 $\mathrm{d}V$ は体積変化	$\mathrm{Pa\,m^3}$
表面拡張	$\gamma\,\mathrm{d}\sigma$	γ は表面張力 $\mathrm{d}\sigma$ は面積変化	$\mathrm{N\,m^{-1}\,m^2}$
伸　張	$f\,\mathrm{d}l$	f は張力 $\mathrm{d}l$ は長さの変化	N m
電　気	$\phi\,\mathrm{d}Q$	ϕ は電気ポテンシャル $\mathrm{d}Q$ は電荷の変化	V C
	$Q\,\mathrm{d}\phi$	$\mathrm{d}\phi$ は電位差 Q は移動した電荷	V C

$\delta w_{\mathrm{el}} = \phi \mathrm{d}Q$ (4-2-53)



Gは状態関数 → 1つのイオンを電荷0の状態で溶液に入れてから、電荷を0から ze まで変化させる

（電荷$Q = 0 \to \delta w_{\mathrm{el}} = 0$ つまり、理想溶液）

よって、イオン雰囲気内に電荷をおくのに必要な仕事は
（イオン雰囲気の電荷の絶対値は中心イオンiに等しいが、符号は反転）

(4-2-53) → $\Delta G = w_{\mathrm{el}} = \int_0^{z_i e} \phi_{\mathrm{Atmosphere}}(0)\mathrm{d}Q$ (4-2-54)

$\phi_{\mathrm{Atmosphere}}(0) = -\dfrac{z_i e}{4\pi\varepsilon} b = -\dfrac{Q}{4\pi\varepsilon} b$ (4-2-51)'

---

p.238
26

理想溶液からのずれ $\Delta G = w_{\mathrm{el}} = \int_0^{z_i e} \phi_{\mathrm{Atmosphere}}(0)\mathrm{d}Q$ (4-2-54)

$\phi_{\mathrm{Atmosphere}}(0) = -\dfrac{z_i e}{4\pi\varepsilon} b = -\dfrac{Q}{4\pi\varepsilon} b$ (4-2-51)'

$\Delta G = w_{\mathrm{el}} = -\dfrac{b}{4\pi\varepsilon}\int_0^{z_i e} Q\mathrm{d}Q = \boxed{} = -\dfrac{z_i^2 e^2}{8\pi\varepsilon} b$ (4-2-55)

イオン1個あたりの仕事

理想溶液 $\mu_i^{\mathrm{Ideal}} = \mu_i^* + RT\ln x_i$ (2-6-3)

実在溶液 $\mu_i^{\mathrm{Real}} = \mu_i^* + RT\ln a_i$ (2-9-4)

$a_i = \gamma_i x_i$ (2-9-3)

化学ポテンシャル：部分モルGibbsの自由エネルギー（1 molあたり）
w_{el}：理想溶液からのずれ

$\overline{w_{\mathrm{el}}} = \mu_i^{\mathrm{Real}} - \mu_i^{\mathrm{Ideal}} = \boxed{}$ (4-2-56)

$RT\ln\gamma_i = -\dfrac{z_i^2 e^2}{8\pi\varepsilon} b N_{\mathrm{A}}$ (4-2-57)

---

p.236
27

$RT\ln\gamma_i = -\dfrac{z_i^2 e^2}{8\pi\varepsilon} b N_{\mathrm{A}}$ (4-2-57) → $\ln\gamma_i = -\dfrac{z_i^2 F^2}{8\pi\varepsilon RT N_{\mathrm{A}}} b$ (4-2-58)

$e N_{\mathrm{A}} = F$

F：Faraday定数

$\left(b^2 = \dfrac{e^2}{\varepsilon kT} N_{\mathrm{A}} \sum_j c_j^{\circ} z_j^2\right)$

$\ln\gamma_i = -\dfrac{z_i^2 F^2}{8\pi\varepsilon RT N_{\mathrm{A}}}\sqrt{\dfrac{e^2}{\varepsilon kT} N_{\mathrm{A}} \sum_j c_j z_j^2}$ (4-2-59)

モル濃度→質量モル濃度

$x_{\mathrm{B}} = \dfrac{M_{\mathrm{A}}}{1000} m_{\mathrm{B}}$ (2-3-7)

$x_{\mathrm{B}} = \dfrac{M_{\mathrm{A}}}{1000\rho_{\mathrm{A}}} c_{\mathrm{B}}$ (2-3-4)

$c = \rho m$ (4-2-60)

$e = \dfrac{F}{N_{\mathrm{A}}}$

$N_{\mathrm{A}} k = R$

$\ln\gamma_i = -\dfrac{z_i^2 F^3}{8\pi\varepsilon RT N_{\mathrm{A}}}\sqrt{\dfrac{\rho}{\varepsilon RT}\sum_j z_j^2 m_j}$ (4-2-61)

活量係数は、「質量モル濃度×電荷²」に依存する。イオン強度を理解しておこう！

---

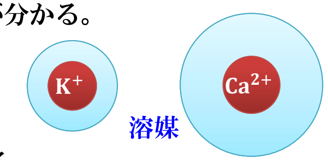
④ イオン強度

p.236
28

$\ln\gamma_i = -\dfrac{z_i^2 F^3}{8\pi\varepsilon RT N_{\mathrm{A}}}\sqrt{\dfrac{\rho}{\varepsilon RT}\sum_j z_j^2 m_j}$ (4-2-61)

(4-2-61)より、活量係数は $\sum_i z_i^2 m_i$ に依存していることが分かる。

そこで、これをイオン強度(ionic strength) と呼ぶ。



$I = \dfrac{1}{2}\sum_i z_i^2 m_i$ (4-2-62) (5F・9)

教科書では単位がないことを示すために$b_i^{\ominus} = 1$で割っている

電荷z_iが大きいほど溶媒を引きつける

イオン強度：電荷の重みを付けた濃度
強電解質の希薄溶液におけるイオンの活量係数と濃度の関係を調べるために導入
LewisとRandallは、強電解質の活量係数がイオン種に依存せず、Iで表せることを発見

問題4-8 例を参考にして下記の物質のイオン強度を求めなさい

例） 1 mol kg⁻¹ の$\mathrm{CaCl_2}$のイオン強度：$I = \frac{1}{2}[\underbrace{(+2)^2 \times 1}_{\mathrm{Ca^{2+}}} + \underbrace{2 \times (-1)^2 \times 1}_{2\mathrm{Cl^-}}] = 3$

3. 1 mol kg⁻¹ の$\mathrm{La_2(SO_4)_3}$のイオン強度

4. 2 mol kg⁻¹ の$\mathrm{La_2(SO_4)_3}$のイオン強度

＊イオン強度と質量モル濃度の関係：$I = km$ （表5F・1 $b^{\ominus} = 1\ \mathrm{mol\ kg^{-1}}$）

⑤ Debye-Hückelの極限法則の導出

$$\ln\gamma_i = -\frac{z_i^2F^3}{8\pi\varepsilon RTN_A}\sqrt{\frac{\rho}{\varepsilon RT}\sum_j z_j^2 m_j} \qquad (4\text{-}2\text{-}61)$$

$$I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 m_i \qquad (4\text{-}2\text{-}62)\ (5F\cdot 9)$$

$$\ln\gamma_i = -\frac{z_i^2F^3}{8\pi\varepsilon RTN_A}\sqrt{\frac{\rho}{\varepsilon RT}2I} = -\frac{z_i^2F^3}{8\pi N_A}\sqrt{\frac{\rho}{\varepsilon^3R^3T^3}2I} \qquad (4\text{-}2\text{-}62)$$

電解質溶液では、平均活量係数が求められるので、(4-2-62)を $\gamma_\pm$ に変換する

平均活量係数 $\gamma_\pm = (\gamma_+^{\eta+}\gamma_-^{\eta-})^{\frac{1}{\eta}}$ (4-1-19)

$\eta = \eta^+ + \eta^-$

$M_{\eta_+}X_{\eta_-} \rightarrow \eta_+M^{|z_+|+} + \eta_-X^{|z_-|-}$

$$\ln\gamma_\pm = \frac{\eta^+\ln\gamma_+}{\eta^+ + \eta^-} + \frac{\eta^-\ln\gamma_-}{\eta^+ + \eta^-} \qquad (4\text{-}2\text{-}63)$$

$$\ln\gamma_\pm = -\frac{z_+^2\eta^+ + z_-^2\eta^-}{\eta^+ + \eta^-}\frac{F^3}{8\pi N_A}\sqrt{\frac{\rho}{\varepsilon^3R^3T^3}2I} \qquad (4\text{-}2\text{-}64)$$

$$\ln\gamma_\pm = -\frac{z_+^2\eta^+ + z_-^2\eta^-}{\eta^+ + \eta^-}\frac{F^3}{8\pi N_A}\sqrt{\frac{\rho}{\varepsilon^3R^3T^3}2I} \qquad (4\text{-}2\text{-}64)$$

$M_{\eta_+}X_{\eta_-} \rightarrow \eta_+M^{|z_+|+} + \eta_-X^{|z_-|-}$

ここで、$|z_+\eta^+| = |z_-\eta^-|$ なので、
$\{Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}\}$

$$\frac{z_+^2\eta^+ + z_-^2\eta^-}{\eta^+ + \eta^-} = \frac{|z_+(z_-\eta^-)| + |z_-(z_+\eta^+)|}{\eta^+ + \eta^-} = \boxed{}$$

$$\ln\gamma_\pm = -|z_+z_-|\frac{F^3}{8\pi N_A}\sqrt{\frac{\rho}{\varepsilon^3R^3T^3}2I} \qquad (4\text{-}2\text{-}65)$$

Debye-Hückelの極限法則

(4-2-66)
(5F・8)

$$\left[A = \frac{F^3}{8\pi N_A}\left(\frac{2\rho}{(\varepsilon_0\varepsilon_r)^3R^3T^3}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$$

$\varepsilon = \varepsilon_0\varepsilon_r$

Debye-Hückelの極限法則の導出手順
振り返り

① Poissonの微分方程式を解く → 静電ポテンシャルϕを求める

$$\nabla^2\phi = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\phi}{dr}\right) = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad \rightarrow \quad \phi = \frac{\alpha}{r}\exp(-br)$$

Debye長・イオン雰囲気

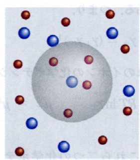


図 5F・1 デバイ–ヒュッケル理論の基礎になっている考え方は，アニオンはカチオンのまわりに見いだされる傾向にあり，カチオンはアニオンのまわりに見いだされる傾向があるというものである（そのような局所的に密集した領域を円で囲んで表してある）．イオンは絶え間なく動いているので，この図はその運動のスナップショットの一つである．この理論が適用できる溶液は，ここに示した画よりもはるかに希薄なものである．

積分定数αを求める

$$\alpha = \frac{z_i e\exp(ba)}{4\pi\varepsilon(ab+1)}$$

②ポテンシャルの分離

$$\phi = \phi_{\text{Center Ion}} + \phi_{\text{Atmosphere}}$$

③ 理想溶液からのずれ：電気的相互作用に起因

$$\Delta G = w_{el} = \int_0^{Ze}\phi_{\text{Atmosphere}}(0)dQ \qquad (1個あたり)$$

$$\overline{w_{el}} = \mu_i(\text{real}) - \mu_i(\text{ideal}) = RT\ln\gamma_i \qquad (1molあたり)$$

$$\ln\gamma_i = \frac{1}{RT}\int_0^{Ze}\phi(0)dQ$$

④イオン強度を導入 $\quad I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 m_i$

⑤ Debye-Hückelの極限法則

$$\ln\gamma_\pm = -A|z_+z_-|\sqrt{I} \qquad \left[A = \frac{F^3}{8\pi N_A}\left(\frac{2\rho}{(\varepsilon_0\varepsilon_r)^3R^3T^3}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$$

⑥ Debye-Hückelの極限法則の拡張

教科書の順番
5F・1 (a) ⑤④
5F・1 (b) ⑥
5F・2 (a) ③
5F・2 (b) ②
根拠5F・1 ①

$$\ln\gamma_\pm = -A|z_+z_-|\sqrt{I} \qquad (4\text{-}2\text{-}66)\ (5F\cdot 8)$$

$$\left[A = \frac{F^3}{8\pi N_A}\left(\frac{2\rho}{(\varepsilon_0\varepsilon_r)^3R^3T^3}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$$

ここで、Aには定数が含まれている。

$F = 96490\ \text{Cmol}^{-1}$ $\quad N_A = 6.02\times10^{23}$ $\quad \pi = 3.14$ $\quad \varepsilon = \varepsilon_0\varepsilon_r$

$\varepsilon_0 = 8.854\times10^{-12}\ \text{Fm}^{-1}$ $\quad R = 8.314\ \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ $\quad \ln = 2.303\log$

298.15 Kの水：$\rho = 0.997\ \text{g cm}^{-3}$、$\varepsilon_r = 78.54$

具体例 5F・4 デバイ–ヒュッケル定数

25.00 °C の水について定数 A を求めるために，$\rho = 0.9971\ \text{g cm}^{-3}$ と $\varepsilon = 78.54\varepsilon_0$ を用いると，

$$A = \frac{(9.649\times10^4\ \text{C mol}^{-1})^3}{4\pi\times(6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1})\ln 10} \times\left(\frac{(997.1\ \text{kg m}^{-3})\times(1\ \text{mol kg}^{-1})}{2\times(78.54\times8.854\times10^{-12}\ \text{J}^{-1}\text{C}^2\text{m}^{-1})^3\times(8.3145\ \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1})^3\times(298.15\ \text{K})^3}\right)^{1/2}$$

$= 0.5086$

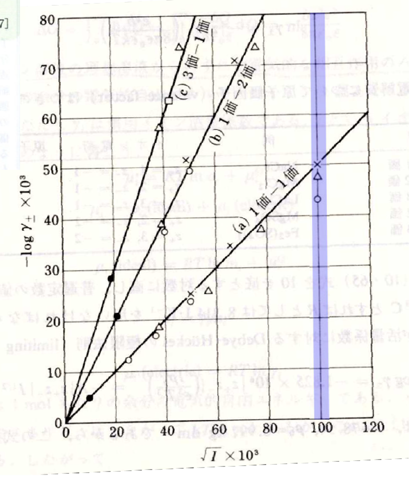
を得る．

自習問題 5F・4 25 °C のエタノールの定数 A を $\varepsilon_r = 25.3$，$\rho = 0.789\ \text{g cm}^{-3}$ を用いて求めよ．

[答：2.47]

よって、希薄水溶液では

$$\log\gamma_\pm = -0.5087|z_+z_-|\sqrt{I} \qquad (4\text{-}2\text{-}67)$$



右図のように、Debye-Hückelの極限法則は、希薄溶液では、よく実験結果を再現できる。

＊ $\gamma_\pm$がイオンの価数の組み合わせだけで決まる（イオンの種類に依存しない）

＊ Debye-Hückelの極限法則は $I < 0.01$の希薄溶液でしか成り立たない

⑥ 拡張Debye-Hückel則（Extended Debye-Hückel Law）

Debye-Hückel極限法則　$\ln\gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I}$　(4-2-66)

$$\left[A = \frac{e^3 N_A^2}{8\pi}\left(\frac{2\times10^3\rho}{(\varepsilon_0\varepsilon)^3 R^3 T^3}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$$

具体例 5F・1　極限法則

25 °C の 5.0 mmol kg^{-1} の KCl(aq) の平均活量係数を計算するために，$I = \frac{1}{2}(b_+ + b_-)/b^{\ominus} = b/b^{\ominus}$ と書く．ここで，b は溶液の質量モル濃度である（$b_+ = b_- = b$）．次に，(5F・8) 式から，

$$\log\gamma_{\pm} = -0.509\times(5.0\times10^{-3})^{1/2} = -0.03\cdots$$

である．したがって，$\gamma_{\pm} = 0.92$ である．実験値は 0.927 である．

自習問題 5F・1　25 °C の 1.00 mmol kg^{-1} の $CaCl_2$(aq) のイオン強度と平均活量係数を計算せよ．

［答：0.003，0.880］

希薄溶液でしか適用できない

$A > 0 \rightarrow \gamma_{\pm} < 1$
引力的相互作用
濃度増加により
$\gamma_{\pm}$は小さくなる

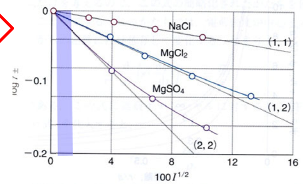


図 5F・2　デバイ−ヒュッケルの極限法則の実験的な検証．中程度のイオン強度では著しいずれが見られるが，$I \rightarrow 0$ の極限の勾配は理論とよく一致するので，質量モル濃度の非常に低いところでは使える．

拡張Debye-Hückel則

$$\ln\gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}} \qquad \begin{array}{c}(4\text{-}2\text{-}68)\\(5\text{F・}11\text{a})\end{array}$$

デービスの式（Davies Equation）

$$\ln\gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}} + CI \qquad \begin{array}{c}(4\text{-}2\text{-}69)\\(5\text{F・}11\text{b})\end{array}$$

B, C ：実験値　　**広い範囲まで一致する**

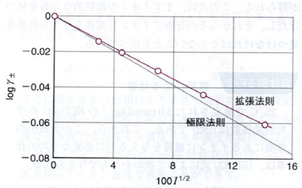


図 5F・3　デービスの式は極限法則よりも質量モル濃度の広い範囲にわたって実験結果と一致するが（ここで，1,1−電解質について示したように），質量モル濃度がもっと高くなると合わなくなる．

4 章のまとめ
イオンの活量（電解質溶液）

理想溶液：$\mu_i^{Ideal}(\mathrm{l}) = \mu_i^*(\mathrm{g}) + RT\ln x_i$
実在溶液：$\mu_i^{Real}(\mathrm{l}) = \mu_i^*(\mathrm{g}) + RT\ln a_i$

$a_i = \gamma_i x_i$

非電解質溶液　$\gamma_i = \exp\left(\frac{w}{RT}x_j^2\right)$

$$\ln\gamma_i = \frac{w}{RT}x_j^2$$

マルグレスの式
w：相互作用エネルギー

電解質溶液　$\ln\gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I}$

Debye-Hückelの極限法則

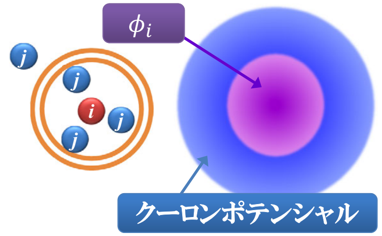
イオン強度　$I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 m_i$

$$\left[A = \frac{F^3}{8\pi N_A}\left(\frac{2\rho}{(\varepsilon_0\varepsilon_r)^3 R^3 T^3}\right)^{\frac{1}{2}}\right]$$

平均活量　$a_{\pm} = a_{\mathrm{MX}}^{\frac{1}{\eta}} = \left(a_+^{\eta_+}a_-^{\eta_-}\right)^{\frac{1}{\eta}}$

平均活量係数　$\gamma_{\pm} = \gamma_{\mathrm{MX}}^{\frac{1}{\eta}} = \left(\gamma_+^{\eta_+}\gamma_-^{\eta_-}\right)^{\frac{1}{\eta}}$

平均化学ポテンシャル　$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{\ominus} + RT\ln a_{\pm}$



Debye長・イオン雰囲気