

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： $\mu_i^{Ideal}(l) = \mu_i^*(g) + RT \ln x_i$

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

$a_i = \gamma_i x_i$ 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



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）

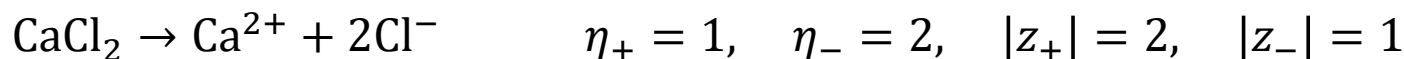
4-1 電解質溶液の化学ポテンシャルと活量

◎ 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



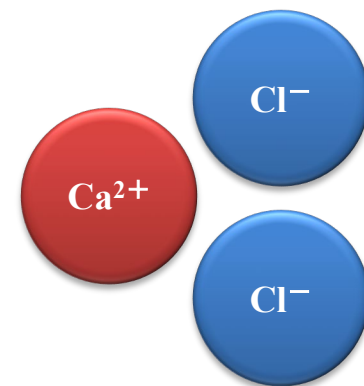
・電解質の電気的性質（電気的中性）



・電解質の種類

強電解質 (strong electrolyte) : $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

弱電解質 (weak electrolyte) : $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$
(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) $\eta_+ = 2, \quad \eta_- = 3, \quad |z_+| = 3, \quad |z_-| = 2$

•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

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

(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示

水(溶媒)

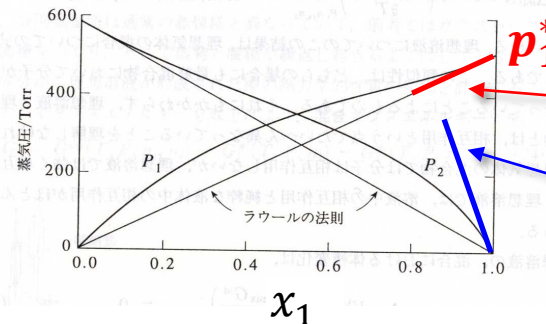
$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Real}}(\text{l}) = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^*(\text{g}) + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4-1-1)$$

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4-1-2)$$

•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

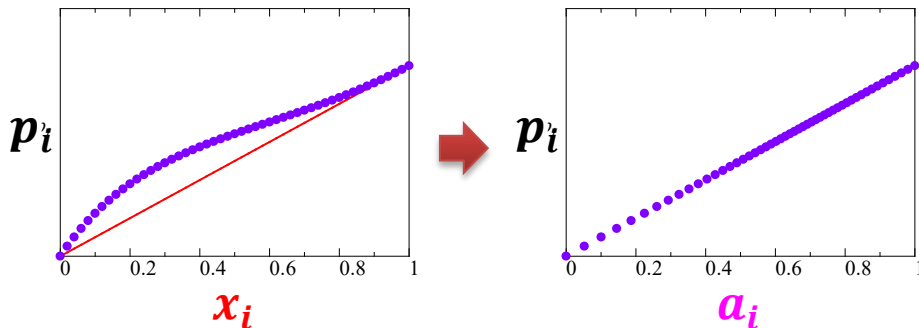
溶質について活量係数と標準状態を定義するときの問題点は、 $x_{\text{B}} \rightarrow 1$ (純粋な溶質に対応)ではなく、 $x_{\text{B}} \rightarrow 0$ で理想希薄溶液の振舞い(ヘンリーの法則)に近づくことである。



$$p_1 = x_1 p_1^*$$

$$p_2 = K_2 x_2$$

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)



$$p_2 = K_2 x_2 \quad (2-8-9)$$

$$p_{\text{MX}} = K_{\text{MX}} x_{\text{MX}} \quad (4-1-3)$$

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

(2-9-4)の導出手順(2章の復習)

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

等温条件下

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

$$\mu_i(p_i) = \mu_i^\ominus + RT \ln p_i \quad (2-2-12)$$

標準状態を基準

状態1: p_i
状態0: $p_i^\ominus = 1 \text{ bar}$

2章

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} \leftarrow V = \frac{n_i RT}{p_i}$$

気相を完全気体

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

4章

状態1: $p_{\text{H}_2\text{O}}$
状態0: $p_{\text{H}_2\text{O}}^*$

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

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}(p_{\text{H}_2\text{O}}) = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^* + RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^*} \quad (4-1-4)$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^* + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4-1-1)$$

$$p_i = a_i p_i^* \quad (2-9-6)$$

ラウールの法則: $p_i = x_i p_i^*$
($x_i \approx 1$ で成り立つ)

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

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

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

?

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

溶質

状態1: p_{MX}
 状態0: p_{MX}^*

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

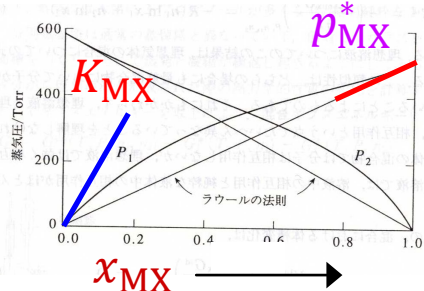
$$\mu_{MX}(p_{MX}) = \mu_{MX}^* + RT \ln \frac{p_{MX}}{p_{MX}^*} \quad (4-1-5)$$

$$\mu_{MX} = \mu_{MX}^* + RT \ln \frac{K_{MX} a_{MX}}{p_{MX}^*}$$

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

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

※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、 $p_{MX}^* = K_{MX} \rightarrow \mu_{MX}^\ominus = \mu_{MX}^* \rightarrow$ 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

$$\mu_{MX} =$$

(4-1-7)
 (5E·9)

比較

溶媒(水)の化学ポテンシャル

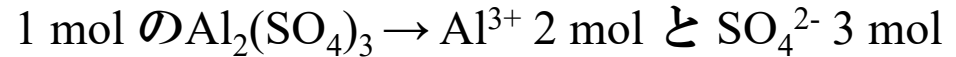
$$\mu_{H_2O}^{\text{Real}}(l) = \mu_{H_2O}^*(g) + RT \ln a_{H_2O} \quad (4-1-1)$$

・イオンの化学ポテンシャル

強電解質 (CaCl₂ など) → 電離する・粒子の数が増える



1 mol の MX から
 $M^{z_+|+}$ は η_+ mol、 $X^{z_-|-}$ は η_- mol 生成



イオンの化学ポテンシャル: μ_+ , μ_-

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

μ は G の部分モル量なので、

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$$

2成分系

化学式から求めた電解質の化学ポテンシャル

$$\mu_{MX} =$$

(4-1-8)

1 mol

電解質の化学ポテンシャル

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

↓ 溶質の表記の変更

各イオンの化学ポテンシャル

$$\mu_+ = \mu_+^\ominus + RT \ln a_+$$

$$\mu_- =$$

(4-1-9)

μ_+, μ_- と μ_{MX} の関係を調べる

電解質

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

イオン

$$\begin{aligned} \mu_+ &= \mu_+^{\ominus} + RT \ln a_+ \\ \mu_- &= \mu_-^{\ominus} + RT \ln a_- \end{aligned} \quad (4-1-9)$$

$$\begin{aligned} M_{\eta_+} X_{\eta_-} &\rightarrow \eta_+ M^{|z_+|+} + \eta_- X^{|z_-|-} \\ \mu_{MX} &= \eta_+ \mu_+ + \eta_- \mu_- \quad (4-1-8) \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

電解質の活量

$$a_{MX} = \quad (4-1-11)$$

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？

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

電解質

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

イオン

$$\begin{aligned} \mu_+ &= \mu_+^{\ominus} + RT \ln a_+ \\ \mu_- &= \mu_-^{\ominus} + RT \ln a_- \end{aligned} \quad (4-1-9)$$

電解質の活量

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

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？ → **平均を扱う**

・平均化学ポテンシャル (1 mol の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} 2 \text{ mol}$ と $\text{SO}_4^{2-} 3 \text{ mol} \rightarrow \eta = 5 \text{ mol}$)

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

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

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

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

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

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

活量も平均値を求めよう！

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

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

$$\begin{aligned} \mu_+ &= \mu_+^\ominus + RT \ln a_+ \\ \mu_- &= \mu_-^\ominus + RT \ln a_- \end{aligned} \quad (4-1-9)$$

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

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

• 平均活量

(4-1-14)は幾何平均

平均活量

$$= (a_+^{\eta_+} a_-^{\eta_-})^{\frac{1}{\eta}} \quad (4-1-15)$$

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

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

問題4-2 Na_2SO_4 の平均活量を選びなさい

$$(1) a_{\pm} = a_{\text{Na}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (2) a_{\pm} = (a_{\text{Na}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}})^3$$

$$(3) a_{\pm} = (a_{\text{Na}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}})^{\frac{1}{3}} \quad (4) a_{\pm} = (a_{\text{Na}^+} a_{\text{SO}_4^{2-}})^{\frac{1}{3}}$$

平均

• 算術平均: $\frac{a + b + c + \dots}{N}$

• 幾何平均: $\sqrt[N]{abc \dots}$

幾何平均: 指数・対数を扱うとき

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \mu_+ &= \mu_+^\ominus + RT \ln a_+ \\ \mu_- &= \mu_-^\ominus + RT \ln a_- \end{aligned} \quad (4-1-9)$$

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

$$a_{\text{MX}} = a_{\pm}^{\eta} \quad (4-1-16)$$

平均活量

$$a_{\pm} = (a_+^{\eta_+} a_-^{\eta_-})^{\frac{1}{\eta}} \quad (4-1-15)$$

・ 平均活量係数と平均質量モル濃度

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

$$a_+ = \gamma_+ m_+ \quad a_- = \gamma_- m_- \quad (4-1-17)$$

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

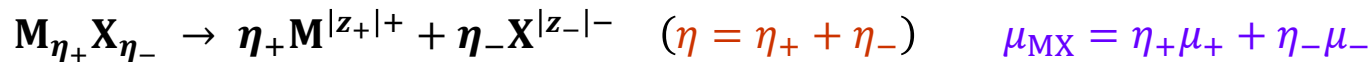
平均活量係数

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\eta_+} \gamma_-^{\eta_-})^{\frac{1}{\eta}} \quad (4-1-19)$$

平均質量モル濃度

$$m_{\pm} = (m_+^{\eta_+} m_-^{\eta_-})^{\frac{1}{\eta}} \quad (4-1-20)$$

ここまでをまとめると



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

平均活量

$$a_{\pm} = a_{\text{MX}}^{\frac{1}{\eta}} = (a_+^{\eta_+} a_-^{\eta_-})^{\frac{1}{\eta}}$$

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

平均活量係数

$$\gamma_{\pm} = \gamma_{\text{MX}}^{\frac{1}{\eta}} = (\gamma_+^{\eta_+} \gamma_-^{\eta_-})^{\frac{1}{\eta}}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$$

平均質量モル濃度

$$m_{\pm} = m_{\text{MX}}^{\frac{1}{\eta}} = (m_+^{\eta_+} m_-^{\eta_-})^{\frac{1}{\eta}}$$

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

平均化学ポテンシャル

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

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

$$\frac{\mu_{\text{MX}}}{\eta} = \mu_{\pm}$$

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

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

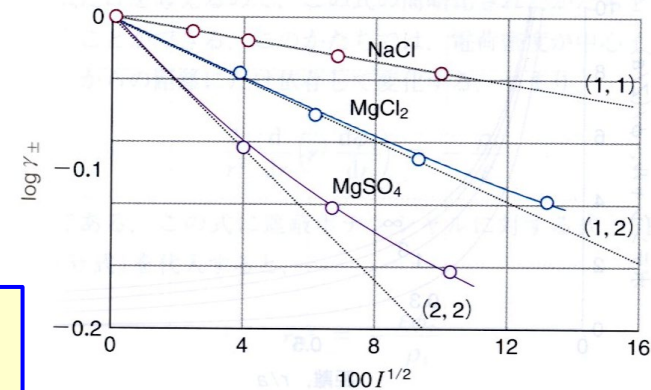


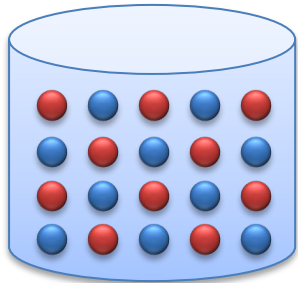
図 5F・2 デバイーヒュッケルの極限法則の実験的な検証。
中程度のイオン強度では著しいずれが見られるが、 $I \rightarrow 0$ の極限の勾配は理論とよく一致するので、質量モル濃度の非常に低いところでは使える。



理想溶液： $\gamma = 1$
($\log \gamma = 0$)

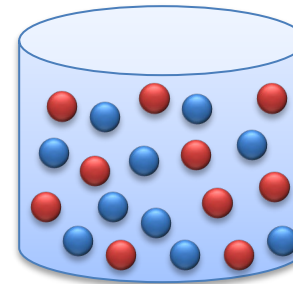
Debye-Hückel極限理論の仮定

- 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



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

● Cation
● Anion

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

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

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

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

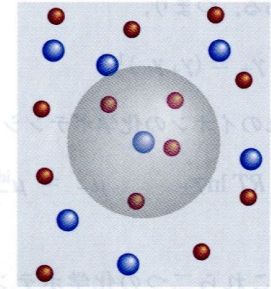


図 5F・1 デバイーヒュッケル理論の基礎になっている考え方は、アニオンはカチオンのまわりに見いだされる傾向にあり、カチオンはアニオンのまわりに見いだされる傾向があるというものである(そのような局所的に密集した領域を円で囲んで表してある)。イオンは絶えず動くので、この図はその運動のスナップショットの一つである。この理論が適用できる溶液は、ここに示した画よりもはるかに希薄なものである。

- ③ 理想溶液からのずれ：電氣的相互作用に起因

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

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

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G = w_{\text{el}} = \int_0^{Ze} \phi_{\text{Atmosphere}}(0) dQ \quad (1\text{個あたり}) \\ \overline{w_{\text{el}}} = \mu_i(\text{real}) - \mu_i(\text{ideal}) = RT \ln \gamma_i \quad (1\text{molあたり}) \end{array} \right\} \ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \int_0^{Ze} \phi(0) dQ$$

- 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

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

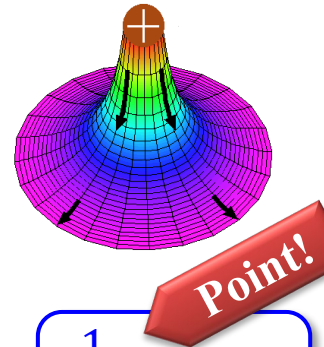
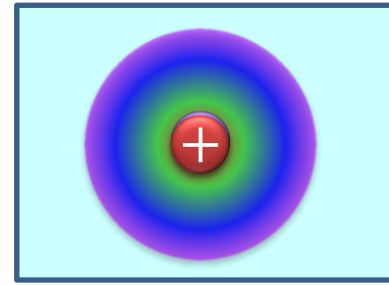
- ⑥ Debye-Hückelの極限法則の拡張

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

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)

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]

$$\phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{Q_1}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1}{r} \quad (4-2-1) \quad (5F \cdot 14)$$

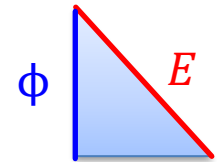
$$[1 \text{ V} = 1 \text{ J C}^{-1}]$$

Point!
 $\frac{1}{r}$ の関数

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

$$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$$



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}]

$$\mathbf{E} = -\text{grad } \phi = -\nabla \phi = -\frac{d\phi}{dr} \quad (4-2-2)$$

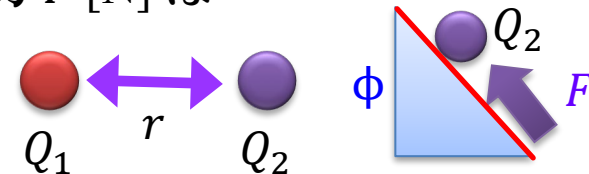
$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1}{r^2} = \frac{\phi}{r} \quad (4-2-3)$$

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

$$F = Q_2 E \quad (4-2-4)$$

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r^2} \quad (4-2-5)$$



① Poissonの微分方程式 (Gaussの定理の導出)

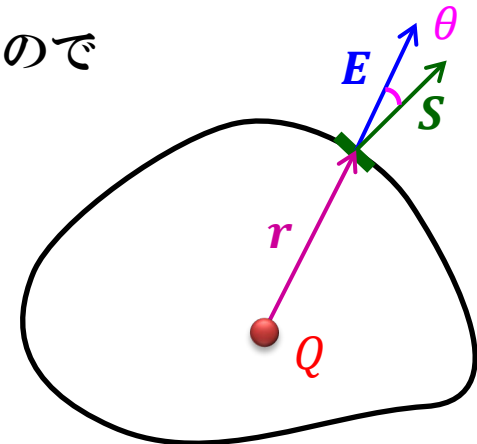
電解質溶液中でイオンは電場を作る。電場は電位 ϕ の勾配なので

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

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**電磁力線の数**で表される。
 面積 dS の素片を通る**電磁力線の数**は、

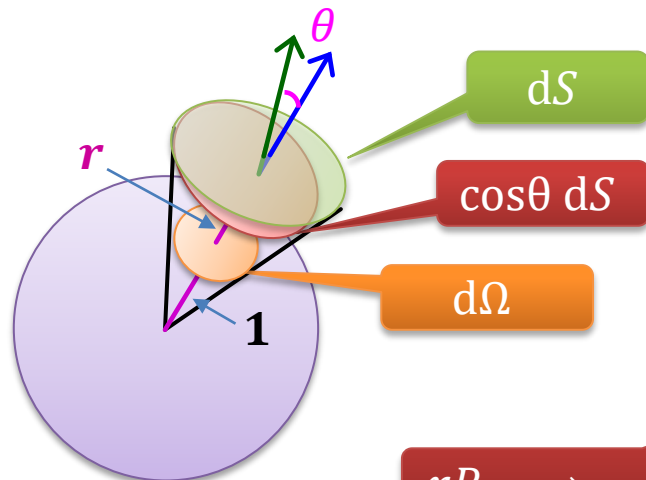
電磁力線の数

$$\mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = E \cos \theta dS \quad (4-2-6)$$

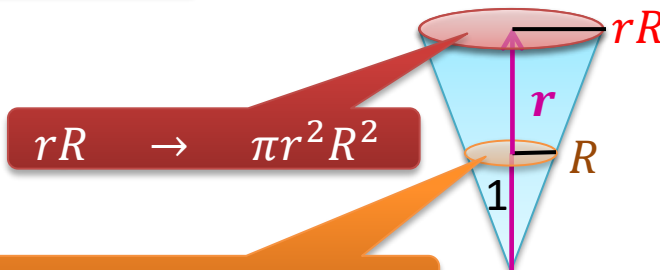


2次元のイメージ

扱う物理量は3次元 → 立体角 $d\Omega$ (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

$$d\Omega =$$

$$(4-2-7)$$

よって、(4-2-6)は、

$$\mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = E r^2 d\Omega \quad (4-2-10)$$

右辺の電場の大きさ =
 点電荷 Q が作る電場の大きさ

電気力線の数

$$\mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = E r^2 d\Omega \quad (4-2-10)$$

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

(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)

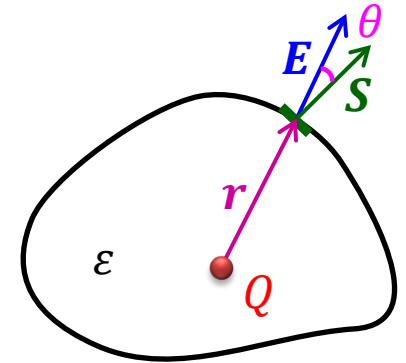
電気力線の数

$$\mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = \frac{Q}{4\pi\epsilon} d\Omega \quad (4-2-11)$$

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

$$\int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = \frac{Q}{4\pi\epsilon} \int d\Omega \quad (4-2-12)$$



2次元のイメージ

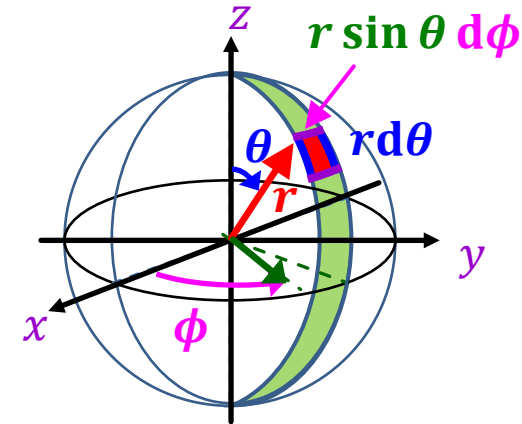
仮定⑥ 溶媒は誘電率 ϵ の一様な媒体

→ 等方的な空間

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

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) $2\pi^2$



極座標

$d\Omega$: $r = 1$ のときの面積

電気力線の総数

$$\int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = \frac{Q}{4\pi\epsilon} \int d\Omega \quad (4-2-12)$$

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

$$\int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = \frac{Q}{\epsilon} \quad (4-2-14)$$

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

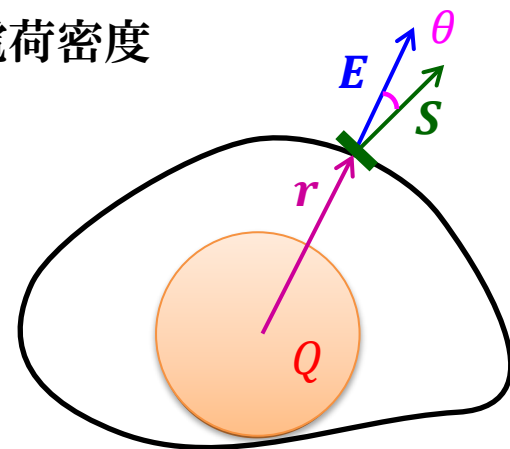
$$Q = \int \rho dV \quad (4-2-15)$$

ρ ：電荷密度

$$\int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = \frac{Q}{\epsilon} = \int \frac{\rho}{\epsilon} dV \quad (4-2-16)$$

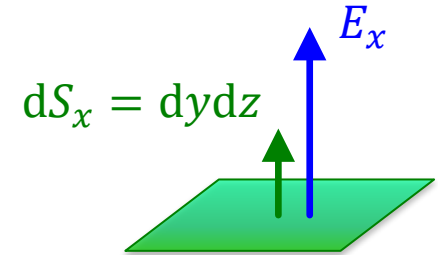
Gaussの法則

(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

$$\int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = \frac{Q}{\varepsilon} = \int \frac{\rho}{\varepsilon} dV \quad (4-2-16) \quad \text{Gaussの法則}$$



(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

$$\int \left(\frac{\partial E_x}{\partial x} \right)_{y,z} dx = E_x \quad (4-2-17)$$

$$dV = dx dy dz \quad (4-2-18)$$

$$dV = dx dy dz = dS_x dx$$

$$\iiint \left(\frac{\partial E_x}{\partial x} \right)_{y,z} dV \Leftarrow \iiint \left(\frac{\partial E_x}{\partial x} \right)_{y,z} dx dy dz = \iint E_x dy dz \Rightarrow \int E_x dS_x \quad (4-2-19)$$

dS_x ：右上図のように大きさが $dydz$ で、方向が x

y, z 方向も同様に求められ、

$$\iiint \left(\frac{\partial E_y}{\partial y} \right)_{x,z} dV = \int E_y dS_y \quad (4-2-20)$$

$$\iiint \left(\frac{\partial E_z}{\partial z} \right)_{x,y} dV = \int E_z dS_z \quad (4-2-21)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} \cdot E_x \mathbf{i} = \left(\frac{\partial E_x}{\partial x} \right)_{y,z} \quad (4-2-22)$$

$$E_x \mathbf{i} \cdot d\mathbf{S}_x \mathbf{i} = E_x dS_x$$

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

$$\iiint \left(\frac{\partial E_x}{\partial x} \right)_{y,z} dV = \int E_x dS_x \quad (4-2-19)$$

$$\iiint \left(\frac{\partial E_y}{\partial y} \right)_{x,z} dV = \int E_y dS_y \quad (4-2-20)$$

$$\iiint \left(\frac{\partial E_z}{\partial z} \right)_{x,y} dV = \int E_z dS_z \quad (4-2-21)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} \cdot E_x \mathbf{i} = \left(\frac{\partial E_x}{\partial x} \right)_{y,z} \quad (4-2-22)$$

$$E_x \mathbf{i} \cdot d\mathbf{S}_x \mathbf{i} = E_x dS_x$$

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

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

Gaussの法則

$$\int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = \int \frac{\rho}{\varepsilon} dV \quad (4-2-16)$$

$$= \int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} \quad (4-2-23)$$

$$\int \nabla \cdot \mathbf{E} dV = \int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = \int \frac{\rho}{\varepsilon} dV$$

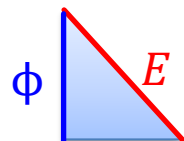
(4-2-24)

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

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

Poissonの式

$$\text{div grad } \phi = \nabla^2 \phi$$



Poissonの式

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

$$\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla$$

問題4-4 ∇^2 として正しいものを選びなさい

- (1) $3 \frac{\partial}{\partial x}$ (2) $3 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ (3) ∂^2
- (4) $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ (5) $\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2}{\partial z \partial x}$
- (6) $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + 2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} + \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} \right)$

仮定④ 熱運動→電荷密度は方向に依存しない

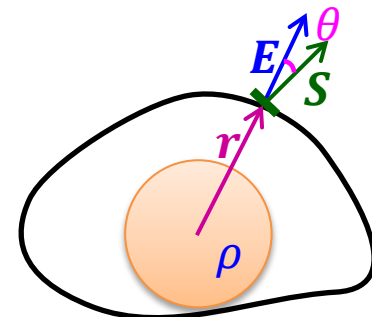
極座標が便利

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

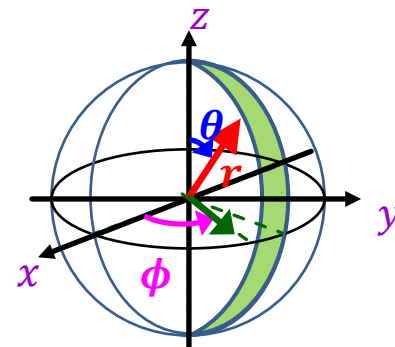
$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (4-2-26)$$

↑ 等方的な空間

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



$$Q = \int \rho dV$$



極座標

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

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

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

→ 静電ポテンシャル ϕ を求める

$$\rightarrow \phi = \frac{\alpha}{r} \exp(-br)$$

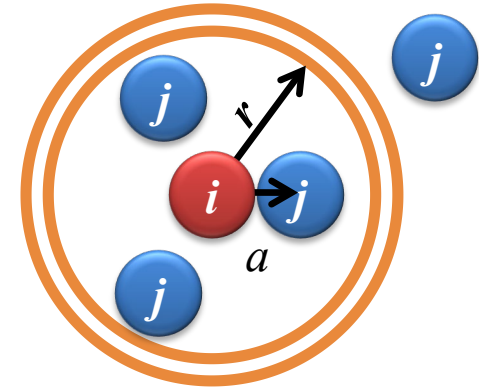
積分定数 α を求める

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

② ポテンシャルの分離

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

Debye長・イオン雰囲気



③ 理想溶液からのずれ：電氣的相互作用に起因

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

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

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

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

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

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

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

⑥ Debye-Hückelの極限法則の拡張

Poissonの式

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

解きたい式

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

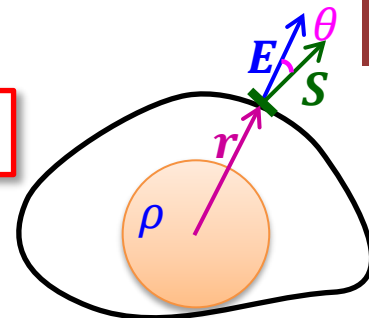
$$\frac{c_j}{c_j^\circ} =$$

(B・25a)

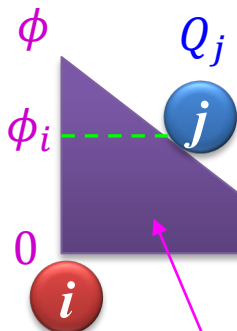
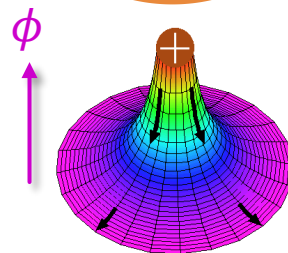
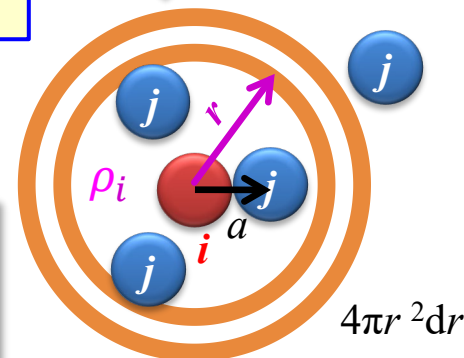
p.16

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



等方的な場



ポテンシャル ϕ_i に電荷 Q_j がある

$$E_j = \phi_i Q_j \quad (4-2-28)$$

$E = mgh$ に対応 ($h \rightarrow \phi_i, m \rightarrow Q_j$)

E_j : エネルギー

(B・25a)

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

対イオンは電荷が反転 → エネルギー反転

Poissonの式

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

解きたい式

方針

電荷密度 ρ を電位 ϕ で表す

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

 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 $\times$ 電荷

$$\rho_j = c_j N_A Q_j \quad (4-2-30)$$

1 mol = N_A 個ある距離における電荷密度 ρ_j

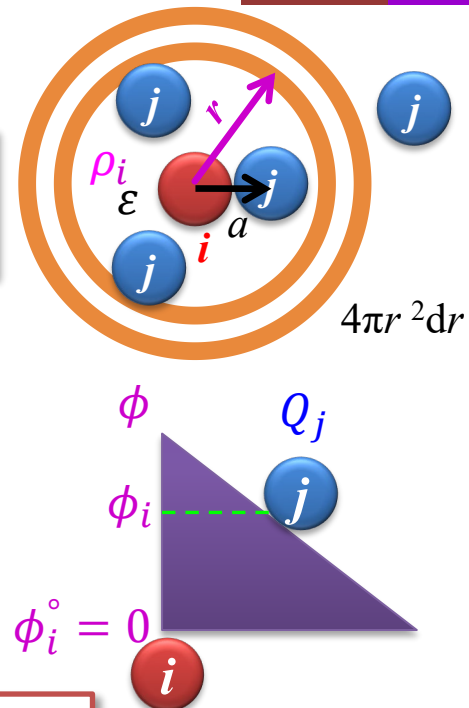
$$\rho_j = Q_j c_j^\circ N_A \exp \left(-\frac{\phi_i Q_j}{kT} \right) \quad (4-2-31) \quad \left[\rho_i = \sum_j \rho_j \right]$$

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 $\phi_i Q_j \ll$ 熱エネルギー kT

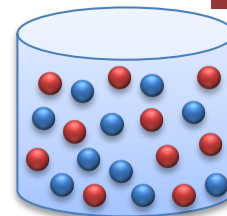
exp が展開できる

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



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

仮定④ $\phi_i Q_j \ll kT$



expが展開できる

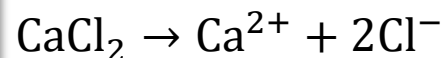
$$e^{ax} = 1 + ax + \frac{1}{2}(ax)^2 + \frac{1}{3!}(ax)^3 + \dots$$

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



イオン1個の電荷： $Q_j = z_j e$ [C] (4-2-33)

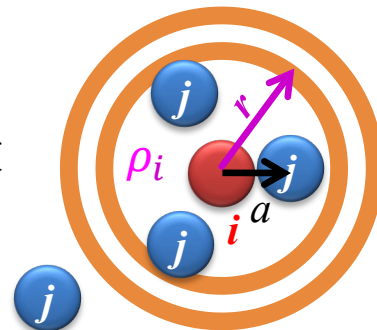
$c_j^\circ Q_j$: 電荷 Q_j は+と-があり中性 $\rightarrow \sum_j c_j^\circ Q_j =$



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

ϕ_i : イオン i が作る電位
 c_j°, z_j : イオン j の濃度・価数

$\phi_i Q_j \ll kT \rightarrow 3\text{次以降は無視}$



$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi_i}{\partial r} \right) = -\frac{\rho_i}{\epsilon} \quad (4-2-27)$$

解きたい式

$$\rho_i = N_A \sum_j c_j^\circ Q_j - N_A \sum_j \frac{c_j^\circ Q_j^2 \phi_i}{kT} + \dots \quad (4-2-32)$$

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

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

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

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

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi_i}{\partial r} \right) = \frac{e^2 \phi_i}{\epsilon kT} N_A \sum_j c_j^\circ z_j^2 \quad (4-2-34)$$

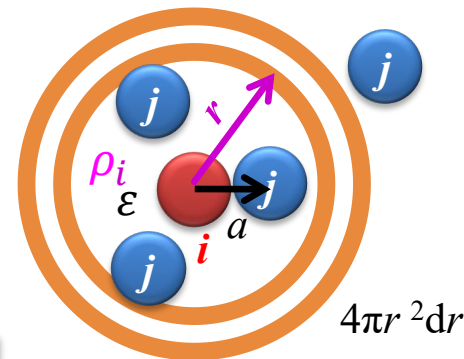
イオン i 以外の部分を定数とする

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi_i}{dr} \right) = b^2 \phi_i \quad \left(b^2 = \frac{e^2}{\epsilon kT} N_A \sum_j c_j^\circ z_j^2 \right) \quad (4-2-35)$$

b^2 : 教科書では r_D^{-2}

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

微分方程式を解くための変数置換



$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi_i}{dr} \right) = b^2 \phi_i \quad (4-2-35)$$

$$\left(b^2 = \frac{e^2}{\epsilon k T} N_A \sum_j c_j^\circ z_j^2 \right)$$

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

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

左辺

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dU}{dr} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dU}{dr} - U \right) = \frac{1}{r^2} \left(\frac{dU}{dr} + r \frac{d^2 U}{dr^2} - \frac{dU}{dr} \right) = \frac{1}{r} \frac{d^2 U}{dr^2}$$

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

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

(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

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi_i}{dr} \right) = b^2 \phi_i \quad (4-2-35)$$

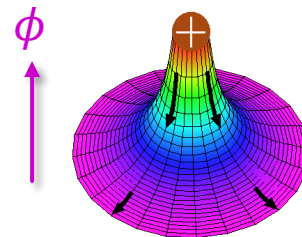
$$\left(b^2 = \frac{e^2}{\epsilon k T} N_A \sum_j c_j z_j^2 \right)$$

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

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

解きたい式の一般解

$$\phi_i = \frac{\alpha}{r} \exp(-br) + \frac{\beta}{r} \exp(br) \quad (4-2-39)$$



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

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

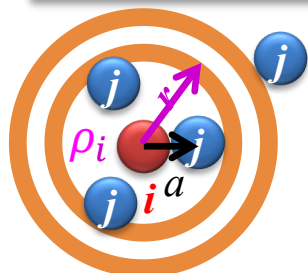
クーロンポテンシャル

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

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!



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

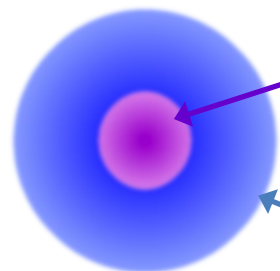
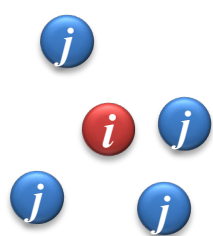
Poissonの式
の解

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

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 $\times \exp(-br)$

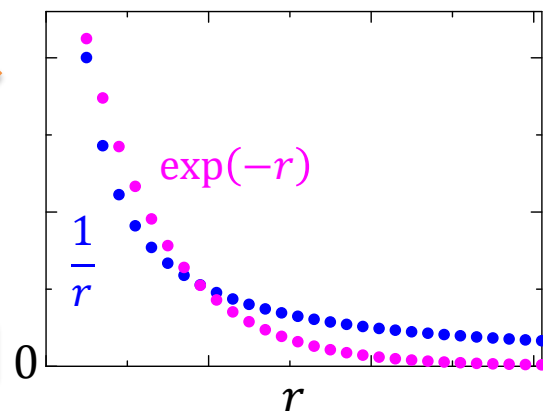
疑問：イオン i が作るポテンシャル ϕ_i に $\exp(-br)$ の項があるとどんな影響がある？

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



ϕ_i

クーロンポテンシャル



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

疑問： $\exp(-br)$ は何？

$\exp(-br)$ の影響

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

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

Poissonの式
の解

$$\phi_i = \frac{\alpha}{r} \exp(-br) \quad (4-2-40) \quad \left(b^2 = \frac{e^2}{\epsilon kT} N_A \sum_j c_j^\circ z_j^2 \right)$$

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

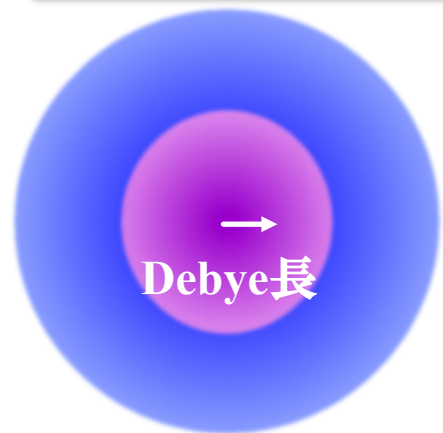


表 10・7 298 K の水溶液中の Debye の長さ (nm) (イオン雰囲気の有効半径)

塩 の 型 濃度 / mol・dm ⁻³	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

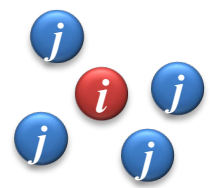
* Debye長は ϕ_i が0になる長さではない 静電相互作用が強くはたらく長さ

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

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

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

→

$$\phi = \frac{\alpha}{r} \exp(-br)$$

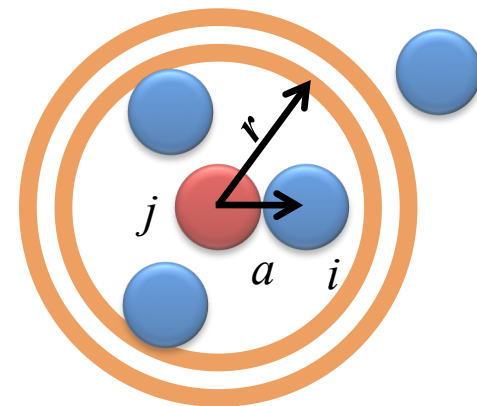
Debye長・イオン雰囲気

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：電氣的相互作用に起因

$$\left. \begin{aligned} \Delta G = w_{\text{el}} &= \int_0^{Ze} \phi_{\text{Atmosphere}}(0) dQ \quad (1\text{個あたり}) \\ \overline{w_{\text{el}}} &= \mu_i(\text{real}) - \mu_i(\text{ideal}) = RT \ln \gamma_i \quad (1\text{molあたり}) \end{aligned} \right\} \ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \int_0^{Ze} \phi(0) dQ$$

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

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

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

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

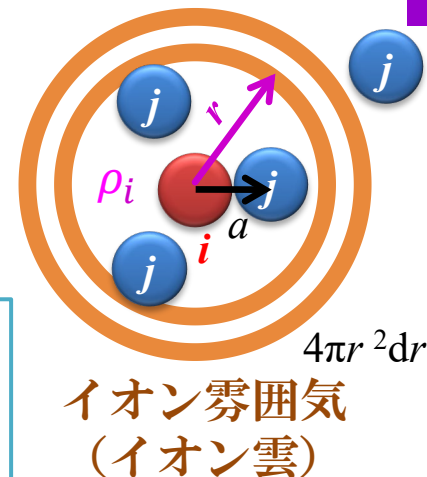
5F・2 (a) ③

5F・2 (b) ②

根拠5F・1 ①

Poissonの式
の解

$$\phi_i = \frac{\alpha}{r} \exp(-br) \quad (4-2-40) \quad \left(b^2 = \frac{e^2}{\epsilon kT} N_A \sum_j c_j^\circ z_j^2 \right)$$



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 $\times$ 体積で求めることができる

仮定② イオンは剛体球 $\rightarrow$ 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： $\int r^2 dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta = \int 4\pi r^2 dr \quad (4-2-41)$

イオン i とそれ以外の
の電荷の関係式

$$\int_a^\infty \rho_i 4\pi r^2 dr = -z_i e \quad (4-2-42)$$

電荷密度

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

b^2 でおきかえると

$$\rho_i = -\epsilon b^2 \phi_i \quad (4-2-43)$$

$$4\pi \epsilon b^2 \int_a^\infty \phi_i r^2 dr = z_i e \quad (4-2-44)$$

(4-2-40)を使うと

$$4\pi\epsilon b^2 \int_a^\infty \phi_i r^2 dr = z_i e \quad (4-2-44)$$

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

$$4\pi\epsilon b^2 \alpha \int_a^\infty r \exp(-br) dr = z_i e$$

部分積分

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

$$\int_a^\infty r \exp(-br) dr =$$

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

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

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

$$4\pi\epsilon\alpha(ab + 1) \exp(-ba) = z_i e$$

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

Poissonの式
の解

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

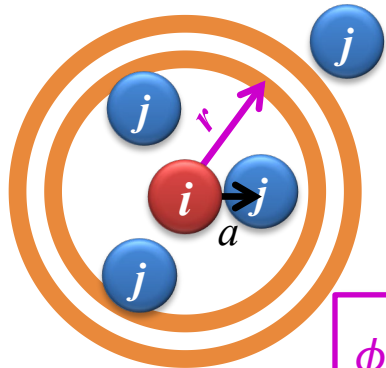
$$\alpha = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon(ab + 1)} \exp(ba) \quad (4-2-45)$$

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

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！



方針

周りのイオンが作るポテンシャル $\phi_{\text{Atmosphere}}$ 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)
 → $\phi_{\text{Atmosphere}}$ 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

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

Debye長と同じイメージ

イオン雰囲気

問題4-7

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

(1) 0

(2) 1

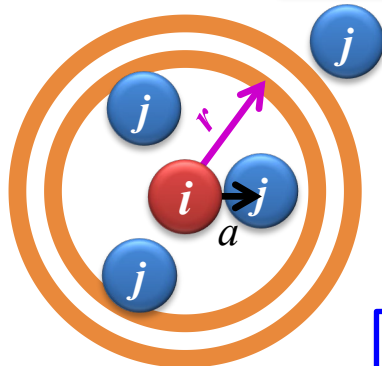
(3) $\frac{z_i e}{4\pi\epsilon r}$

(4) ∞

$$\phi_{\text{Central Ion}} = \quad (4-2-48)$$

Poissonの式
の解

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



イオン雰囲気

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

$$\phi_{\text{Central Ion}} = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon r} \quad (4-2-48)$$

$$\phi_{\text{Atmosphere}} = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon r} \left\{ \frac{\exp(ba)}{ab + 1} \exp(-br) - 1 \right\} \quad (4-2-49)$$

Debye長: 10 nm程度(10^{-8} m) $\rightarrow b \sim 10^8 \text{ m}^{-1}$

イオン半径 a : 0.1 nm = 10^{-10} m 程度

$\Rightarrow ab \ll 1$

$$\phi_{\text{Atmosphere}} = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon} \left\{ \frac{\exp(-br)}{r} - \frac{1}{r} \right\} \quad (4-2-50)$$

中心位置でのポテンシャルは

電荷の絶対値がイオン*i*に等しい

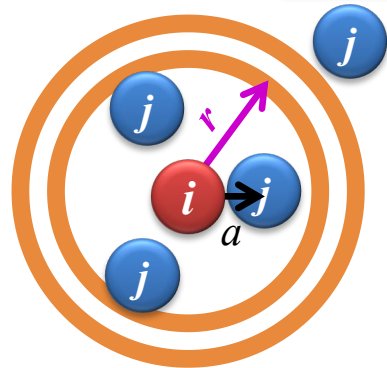
Point!

$$\phi_{\text{Atmosphere}}(0) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon} \lim_{r \rightarrow 0} \left\{ \frac{\exp(-br)}{r} - \frac{1}{r} \right\} = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon} \lim_{r \rightarrow 0} \left\{ \frac{1 - br + \frac{1}{2} b^2 r^2 + \dots}{r} - \frac{1}{r} \right\} = -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon} b \quad (4-2-51)$$

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

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



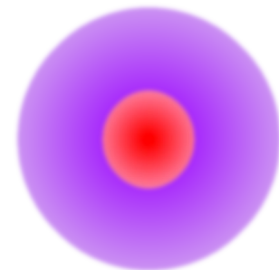
イオン雰囲気

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

$$\phi_{\text{Central Ion}} = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon r} \quad (4-2-48)$$

$$\phi_{\text{Atmosphere}}(0) = -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon} b \quad (4-2-51)$$

対イオンがない場合 ($b = 0$) : 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 $\phi_{\text{Atmosphere}}(0)$ の分、小さくなる



中心イオン*i*の電荷を*Q*とおく

・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

$dG =$

$$(4-2-52)$$

w_{el} : 電氣的な仕事

表 2A・1 いろいろな仕事^{a)}

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

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

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

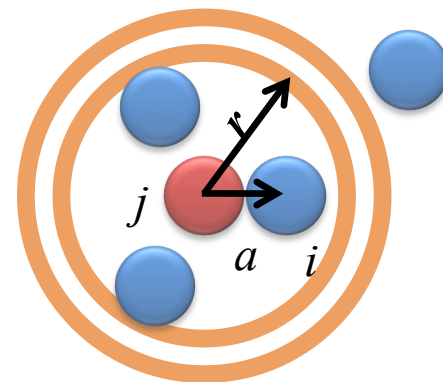
積分定数 α を求める

Debye長・イオン雰囲気

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

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：電氣的相互作用に起因

$$\left. \begin{aligned} \Delta G = w_{\text{el}} &= \int_0^{ze} \phi_{\text{Atmosphere}}(0) dQ \quad (1\text{個あたり}) \\ \overline{w_{\text{el}}} &= \mu_i(\text{real}) - \mu_i(\text{ideal}) = RT \ln \gamma_i \quad (1\text{molあたり}) \end{aligned} \right\} \ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \int_0^{ze} \phi(0) dQ$$

- 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

$$\ln \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad \left[A = \frac{F^3}{8\pi N_A} \left(\frac{2\rho}{(\epsilon_0 \epsilon_r)^3 R^3 T^3} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

- 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)

理想溶液からのずれ

$$dG = \delta w_{el} \quad (4-2-52)$$

表 2A・1 いろいろな仕事^{a)}

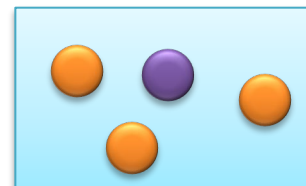
仕事の タイプ	dw	注	単位 ^{b)}
膨 張	$-p_{ex} dV$	p_{ex} は外圧 dV は体積変化	Pa m^3
表面拡張	$\gamma d\sigma$	γ は表面張力 $d\sigma$ は面積変化	$\text{N m}^{-1} \text{m}^2$
伸 張	$f dl$	f は張力 dl は長さの変化	N m
電 気	ϕdQ	ϕ は電気ポテンシャル dQ は電荷の変化	V C
	$Q d\phi$	$d\phi$ は電位差 Q は移動した電荷	V C

$$\delta w_{el} = \phi dQ \quad (4-2-53)$$

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

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

Q



よって、イオン雰囲気内に電荷をおくのに必要な仕事は
(イオン雰囲気中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)

$$\Delta G = w_{el} = \int_0^{z_i e} \phi_{\text{Atmosphere}}(0) dQ \quad (4-2-54)$$

$$\phi_{\text{Atmosphere}}(0) = -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon} b = -\frac{Q}{4\pi\epsilon} b \quad (4-2-51)'$$

理想溶液からのずれ

$$\Delta G = w_{\text{el}} = \int_0^{z_i e} \phi_{\text{Atmosphere}}(0) dQ \quad (4-2-54)$$

$$\phi_{\text{Atmosphere}}(0) = -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon} b = -\frac{Q}{4\pi\epsilon} b \quad (4-2-51)'$$

$$\Delta G = w_{\text{el}} = -\frac{b}{4\pi\epsilon} \int_0^{z_i e} Q dQ = \boxed{} = -\frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon} b \quad (4-2-55)$$

イオン1個あたりの仕事

理想溶液

$$\mu_i^{\text{Ideal}} = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (2-6-3)$$

実在溶液

$$\mu_i^{\text{Real}} = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad (2-9-4)$$

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

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

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

$$RT \ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon} b N_A \quad (4-2-57)$$

$$RT \ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon} b N_A \quad (4-2-57)$$

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi\epsilon RT N_A} b \quad (4-2-58)$$

$$e N_A = F$$

F : Faraday定数

$$\left(b^2 = \frac{e^2}{\epsilon k T} N_A \sum_j c_j^\circ z_j^2 \right)$$

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi\epsilon RT N_A} \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon k T} N_A \sum_j c_j^\circ z_j^2} \quad (4-2-59)$$

モル濃度 → 質量モル濃度

$$x_B = \frac{M_A}{1000} m_B \quad (2-3-7)$$

$$x_B = \frac{M_A}{1000 \rho_A} c_B \quad (2-3-4)$$

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

$$e = \frac{F}{N_A}$$

$$N_A k = R$$

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 F^3}{8\pi\epsilon RT N_A} \sqrt{\frac{\rho}{\epsilon RT} \sum_j z_j^2 m_j} \quad (4-2-61)$$

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

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 F^3}{8\pi\epsilon RT N_A} \sqrt{\frac{\rho}{\epsilon RT} \sum_j z_j^2 m_j} \quad (4-2-61)$$

(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。

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

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 CaCl_2 のイオン強度： $I = \frac{1}{2} \left[\underbrace{(+2)^2 \times 1}_{\text{Ca}^{2+}} + \underbrace{2 \times (-1)^2 \times 1}_{2\text{Cl}^-} \right] = 3$

3. 1 mol kg^{-1} の $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ のイオン強度

4. 2 mol kg^{-1} の $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ 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 $b^\ominus = 1 \text{ mol kg}^{-1}$)

⑤ Debye-Hückelの極限法則の導出

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 F^3}{8\pi\epsilon RT N_A} \sqrt{\frac{\rho}{\epsilon RT} \sum_j z_j^2 m_j} \quad (4-2-61)$$

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

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

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

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\eta^+} \gamma_-^{\eta^-})^{\frac{1}{\eta}} \quad (4-1-19)$$

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

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



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

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

$$\mathbf{M}_{\eta_+} \mathbf{X}_{\eta_-} \rightarrow \eta_+ \mathbf{M}^{|z_+|+} + \eta_- \mathbf{X}^{|z_-|-}$$

ここで、 $|z_+ \eta^+| = |z_- \eta^-|$ なので、
 $\{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}\}$

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

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

Debye-Hückelの極限法則

$$(4-2-66)$$

$$(5F \cdot 8)$$

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

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$$

Debye-Hückelの極限法則の導出手順 振り返り

30

① Poissonの微分方程式を解く → 静電ポテンシャル ϕ を求める

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

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

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

Debye長・イオン雰囲気

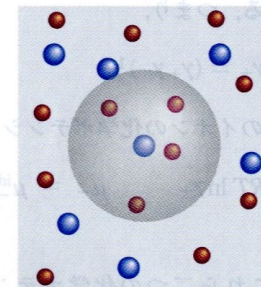


図 5F・1 デバイーヒュッケル理論の基礎になっている考え方は、アニオンはカチオンのまわりに見いだされる傾向にあり、カチオンはアニオンのまわりに見いだされる傾向があるというものである（そのような局所的に密集した領域を円で囲んで表してある）。イオンは絶え間なく動いているので、この図はその運動のスナップショットの一つである。この理論が適用できる溶液は、ここに示した画よりもはるかに希薄なものである。

③ 理想溶液からのずれ：電氣的相互作用に起因

$$\left. \begin{aligned} \Delta G = w_{\text{el}} &= \int_0^{ze} \phi_{\text{Atmosphere}}(0) dQ \quad (1\text{個あたり}) \\ \overline{w_{\text{el}}} &= \mu_i(\text{real}) - \mu_i(\text{ideal}) = RT \ln \gamma_i \quad (1\text{molあたり}) \end{aligned} \right\} \ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \int_0^{ze} \phi(0) dQ$$

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

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

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

$$\ln \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I} \quad (4-2-66)$$

$$(5F \cdot 8)$$

ここで、 A には定数が含まれている。

$$F = 96490 \text{ C mol}^{-1}$$

$$N_A = 6.02 \times 10^{23}$$

$$\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$$

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\pi = 3.14$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$$

$$\ln = 2.303 \log$$

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

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、

$$A = \frac{(9.649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1})^3}{4\pi \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \ln 10} \times \left(\frac{(997.1 \text{ kg m}^{-3}) \times (1 \text{ mol kg}^{-1})}{2 \times (78.54 \times 8.854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1})^3 \times (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})^3 \times (298.15 \text{ K})^3} \right)^{1/2}$$

$$= 0.5086$$

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]

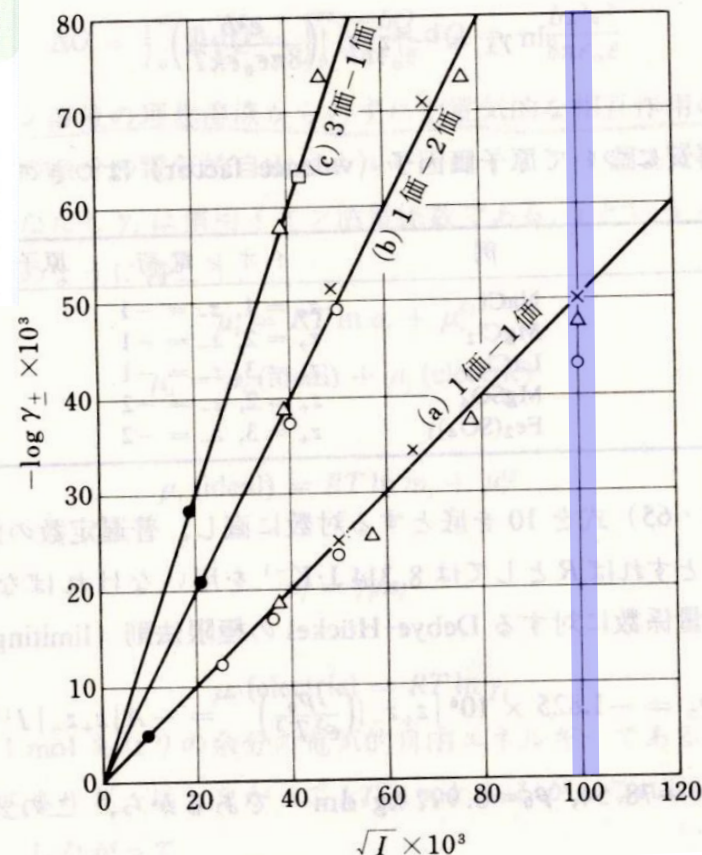
よって、希薄水溶液では

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

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

$$\ln \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I} \quad (4-2-66)$$

$$\left[A = \frac{e^3 N_A^2}{8\pi} \left(\frac{2 \times 10^3 \rho}{(\epsilon_0 \epsilon)^3 R^3 T^3} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

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、 $I = \frac{1}{2}(b_+ + b_-)/b^{\circ} = b/b^{\circ}$ 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、

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 \times (5.0 \times 10^{-3})^{1/2} = -0.03\cdots$$

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 CaCl₂(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

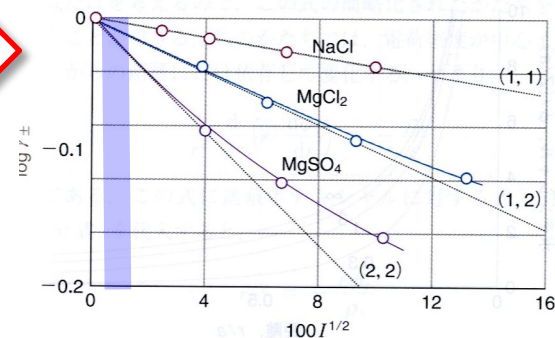


図 5F・2 デバイーヒュッケルの極限法則の実験的な検証。中程度のイオン強度では著しいずれが見られるが、 $I \rightarrow 0$ の極限の勾配は理論とよく一致するので、質量モル濃度の非常に低いところでは使える。

拡張Debye-Hückel則

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

デービスの式 (Davies Equation)

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

B, C : 実験値

広い範囲まで一致する

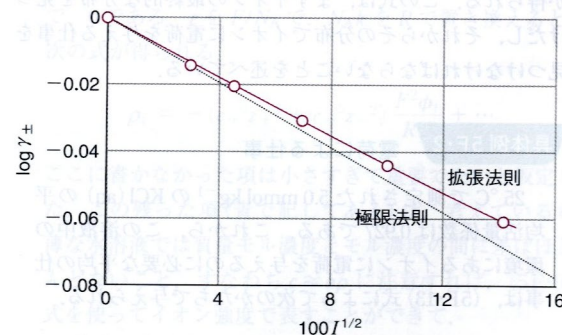


図 5F・3 デービスの式は極限法則よりも質量モル濃度の広い範囲にわたって実験結果と一致するが(ここで、1,1-電解質について示したように)、質量モル濃度がもっと高くなると合わなくなる。

4章のまとめ イオンの活量（電解質溶液）

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

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

$$a_i = \gamma_i x_i$$

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

平均活量

$$a_{\pm} = a_{MX}^{\frac{1}{\eta}} = (a_+^{\eta} a_-^{\eta})^{\frac{1}{\eta}}$$

平均活量係数

$$\gamma_{\pm} = \gamma_{MX}^{\frac{1}{\eta}} = (\gamma_+^{\eta} \gamma_-^{\eta})^{\frac{1}{\eta}}$$

平均化学ポテンシャル

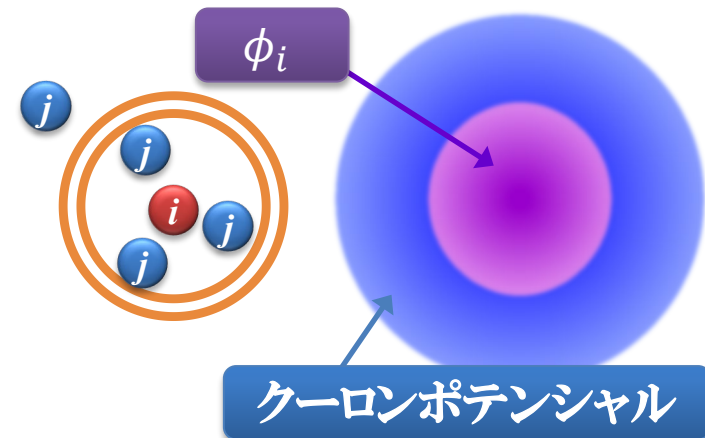
$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{\ominus} + RT \ln a_{\pm}$$

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 $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i$

$$\left[A = \frac{F^3}{8\pi N_A} \left(\frac{2\rho}{(\epsilon_0 \epsilon_r)^3 R^3 T^3} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$



Debye長・イオン雰囲気