2章 溶液の化学(基礎編)

p.187-234

2章の目標

・部分モル量の理解

溶液Aと溶液Bを混合したとき、混合後の体積は単純な足し算にならない 単純な足し算にならない量は他にもある。溶液中の分子間相互作用の理解

• 理想溶液の理解

この講義の中心 理想溶液の理解 → 実在溶液の理解 溶液化学の基礎理想溶液の概念を使って残りの講義が展開

・活量と活量係数の理解

紙の上の化学とビーカーの中の化学の違いを理解する

・エンタルピー、エントロピー、自由エネルギーの復習 自然科学を理解するには、H,S,Gの概念が必要不可欠 分子間相互作用を理解する

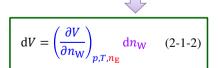
p.189-191

$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right) dn \quad (2-1-1)$ ① 単一成分の場合

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_{\rm W}}\right)_{p,T} = 18$$

② 2成分系の場合

エタノールが 49 molある 「水を 1 mol 加えると、体積は(14 × 1) mL 増える (2852 mL)| 水を 19 mol 加えると、体積は (16 × 19) mL 増える



混合物になると は一定でない

組成(モル分率)で異なる

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_{\mathrm{W}}}\right)_{p,T,\mathbf{n_{\mathrm{E}}}}$$
 は図5A・1の青線の値

(2-1-2)は、エタノールの変化を考えていない

一般式を求めよう

図 5A·1 25°C における水とエタノールの部分モル体積、 縦軸の目盛の違いに留意せよ(水は左側、エタノールは右

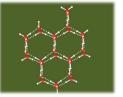
2-1 **部分モル体積(Partial Molar Volume)** 1+1≠2の量の理解

エタノール 100 mL + 100 mL = 200 mL?

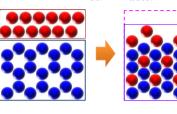
水は氷の構造が残っている

エタノールと水は水素結合を形成









どうやって、溶液の体積を表そう 話をシンプルにする → 圧力 1 atm・温度25 °C で一定

① 単一成分の場合

水が 49 molある 「水を 1 mol 加えると、体積は 18 mL 増える 水を 2 mol 加えると、体積は 36 mL 増える (882 mL)



$$\Delta V = 18 \times \Delta n$$



$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{p,T} dn \quad (2-1-1)$$

水の場合
$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_{\rm W}}\right)_{p,T} = 18$$

p.189-191

p.189-191

$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{W}}\right)_{v.T,n_{R}} dn_{W} \quad (2-1-2)$

(2-1-2)は、エタノールの変化を考えていなかった。水とエタノールのような2成分 が均一に混合している系(AB2成分系)の体積変化の一般式として考えられる 式を選びなさい

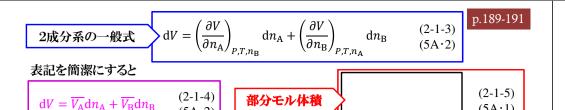
(1)
$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{A}}\right)_{p,T,n_{B}} dV + \left(\frac{\partial V}{\partial n_{B}}\right)_{p,T,n_{A}} dV$$

(2)
$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{A}}\right)_{p,T,n_{B}} dn_{A} + \left(\frac{\partial V}{\partial n_{B}}\right)_{p,T,n_{A}} dn_{B}$$

(3)
$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\rm A}}\right)_{p,T,n_{\rm B}} \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\rm B}}\right)_{p,T,n_{\rm A}} dn_{\rm A} dn_{\rm B}$$

(4)
$$dV = \left(\frac{\partial V_{A}}{\partial n_{A}}\right)_{p,T,n_{B}} dn_{A} + \left(\frac{\partial V_{B}}{\partial n_{B}}\right)_{p,T,n_{A}} dn_{B}$$





*教科書では、バーがない。混乱しないために講義ではバーを入れる。 (他の教科書には入っていることが多い)

 $(5A \cdot 2)$

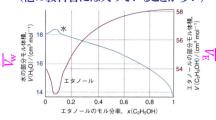
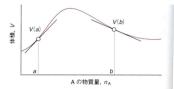


図5A·1 25°C における水とエタノールの部分モル体積 縦軸の目盛の違いに留意せよ(水は左側、エタノールは右



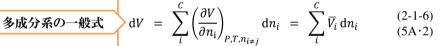
 $(5A \cdot 1)$

部分モル体積は 「傾き」

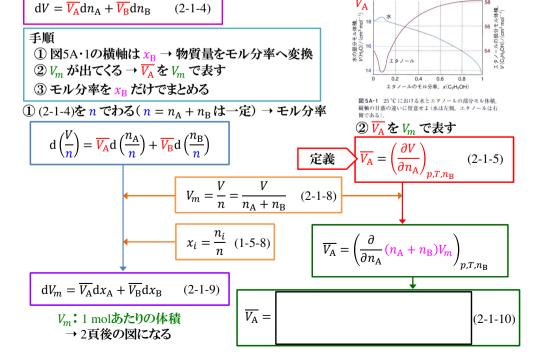
(図5A·2)

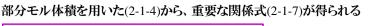
図5A·2 物質の部分モル体積は、混合物の全体積を組成 に対してプロットしたときの勾配である。組成 a.b で異 なる勾配を示しているが、部分モル体積は組成とともに変 化するのが普通である。 b における部分モル体積が負に なっている点に留意しよう. このときには、混合物の全体 積は A の添加に伴い減少する

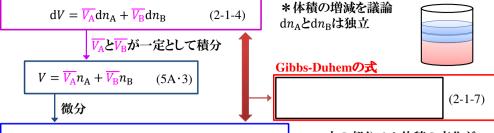
③ С成分系の場合



・部分モル体積の求め方 (教科書は例題に多項式があるだけ → 実験から求める式を導く)







 $dV = \overline{V_A} dn_A + n_A d\overline{V_A} + \overline{V_B} dn_B + n_B d\overline{V_B}$

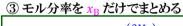
一方の部分モル体積の変化が 分かれば、他方の変化も分かる

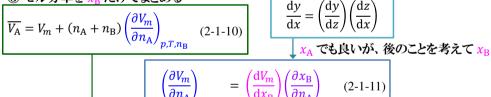
p.192-193

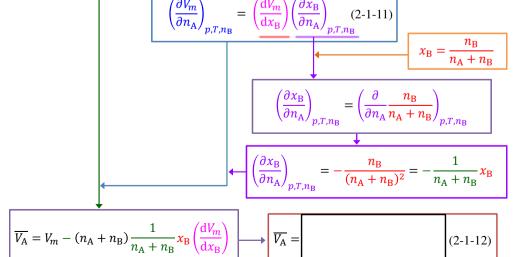
・多成分系のGibbs-Duhemの式

問題2-2 正しいものをすべて選びなさい

- (1) 3成分系の場合、 $n_A d\overline{V_A} + n_R d\overline{V_B} + n_C d\overline{V_C} = 0$ が成り立つ。
- (2) 3成分系の場合、1成分の部分モル体積の変化が分かれば、 他の2つそれぞれの変化が分かる
- (3) N成分系の場合、 $n_i d\overline{V_i} = 0$ が成り立つ。
- (4) N成分系の場合、(N-1)個の成分の部分モル体積の変化が分からないと、 N個すべての部分モル体積の変化が分からない

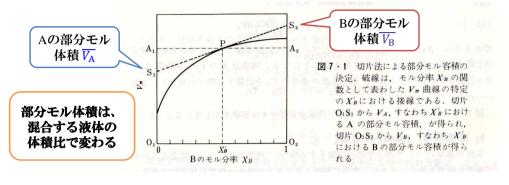






つまり、横軸にモル分率 x_B 、縦軸にモル体積 V_m をとると、

切片から部分モル体積VAがわかる。



*多項式で表せる場合(例題5A・1)、具体的な数値計算ができる

2-2 部分モル量

 $dV = \overline{V_A} dn_A + \overline{V_B} dn_B \qquad (2-1-4)$

1+1≠2の量は、体積だけでない

示量変数:体積や質量に依存する

自由エネルギー、エンタルピー、エントロピーなど

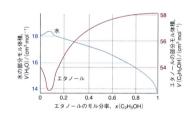
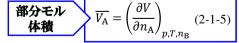


図5A・1 25°Cにおける水とエタノールの部分モル体積。 縦軸の目盛の違いに留意せよ(水は左側,エタノールは右



Gibbs-Duhemの式 $\sum_{i} n_{i} d\overline{V}_{i} = 0 \quad (2-1-8)$

部分モルエンタルピー

 $\overline{H_{A}} =$ (2-2-1)

・部分モルエントロピー

 $\overline{S_{A}} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_{A}}\right)_{n,T,n_{B}} \tag{2-2-2}$



 $\sum_{i} n_{i} d\overline{H_{i}} = 0 \qquad (2-2-3)$

Gibbs-Duhemの式

$$\sum_{i} n_{i} d\overline{S}_{i} = 0 \qquad (2-2-4)$$

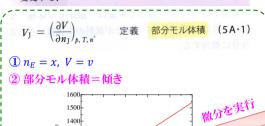
列題 5A・1 部分モル体積を求める

1.000 kg の水を含む水/エタノール混合物の 25 °C における全体積の測定値は、次の多項式。

 $v = 1002.93 + 54.6664x - 0.36394x^2 + 0.028256x^2$

で再現できる。ここで、 $v = V/\text{cm}^3$ 、 $x = n_E/\text{mol}$ 、 n_E は含まれるエタノールの物質量である。エタノールの部分モル体積を求めよ。

解法 (5A·1)式の定義を利用するにあたり、単位が 影響されないように気をつけて微分変数を n から x に 変更する



解答 エタノールの部分モル体積 V_E は、

 $V_{E} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{E}}\right)_{p, T, n_{W}} = \left(\frac{\partial \left(V/\text{cm}^{3}\right)}{\partial \left(n_{E}/\text{mol}\right)}\right)_{p, T, n_{W}} \text{cm}^{3} \, \text{mol}^{-1}$ $= \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{p, T, n_{W}} \text{cm}^{3} \, \text{mol}^{-1}$

である。すると、 ① $n_E = x$, V = v

 $\frac{dv}{dx} = 54.6664 - 2(0.36394)x + 3(0.028256)x^2$

から結果として、
② 微分を実行
・ 部分エル体

 $V_{\rm E}/({\rm cm}^3\,{\rm mol}^{-1}) = 54.6664 - 0.727\,88\,x + 0.084\,768\,x^2$

が得られる. この関数を図5A·3に示した.

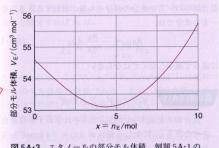


図5A·3 エタノールの部分モル体積. 例題5A·1の 多項式で表現されたものを示す.

p.191-193

・部分モルGibbsの自由エネルギー

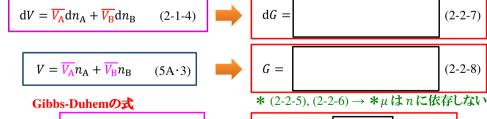
 $\overline{G_{A}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{A}}\right)_{p,T,n_{B}} \qquad (2-2-5)$ $\overline{G_{A}} = \boxed{ (2-2-6)}$

右辺は、どこかで見たような・・・

部分モル量をまとめると

E 1300

1200



 $\sum_{i} n_{i} d\overline{V_{i}} = \mathbf{0} \quad (2-1-8)$ $\sum_{i} n_{i} d\mu_{i} = \tag{2-2-9} \quad (5A \cdot 12b)$

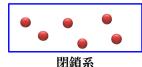
具体例 $5A \cdot 1$ 混合物が $n_A = 2n_B$ の組成のとき、 μ_A が+1 J mol^{-1} 変化したとき、 μ_B は-2 J mol^{-1} 変化している。

 $\mathbf{d}G = V\mathbf{d}p - S\mathbf{d}T \qquad (1-1-5)$ \mathbf{n}_i で割ると $\mathbf{d}\mu_i = \overline{V_i}\mathbf{d}p - \overline{S_i}\mathbf{d}T \quad (2-2-10)$

p.194

1成分の閉鎖系 $\rightarrow n$ は一定: G = G(p,T)

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT = Vdp - SdT \qquad (1-1-5)$$



1成分の開放系 \rightarrow 系の物質量が変化 $\rightarrow n$ は変数 G = G(p,T,n)

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} dn$$

$$dG = Vdp - SdT + \mu dn \quad (1-2-5)$$

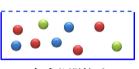


1成分開放系

多成分の開放系 $\rightarrow n_1, n_2, \cdots$ が変数 $G = G(p, T, n_1, n_2, n_3, \cdots)$

$$\begin{split} \mathrm{d}G &= \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} \mathrm{d}T \\ &+ \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2,n_3,\cdots} \mathrm{d}n_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1,n_3,\cdots} \mathrm{d}n_2 + \cdots \end{split}$$





多成分開放系

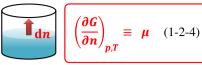
化学熱力学の基本式

p.191-193

化学ポテンシャルとGibbsの自由エネルギーの関係

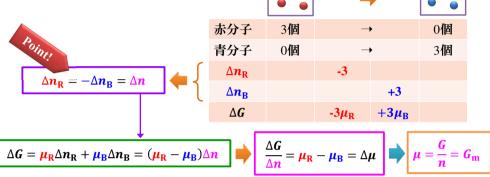
化学ポテンシャルは分かりにくいので、1章の復習を兼ねてここでまとめておこう

1成分の相変化の場合(1章の復習)



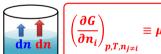
物質が ∆n だけ変化したときに 系全体のG がどれだけ変化するか = 1 mol**あたりの**Gの変化量

例) 赤分子(気体)が青分子(液体)に変化



1成分の相変化(「減るモル」と「増えるモル」が等しい): 化学ポテンシャルは、物質1 molのGibbsの自由エネルギー

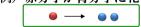
2成分の変化の場合(新しい内容)

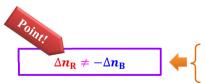


(2-2-11) $(5A \cdot 5)$

成分iの物質が Δn_i だけ変化したときに 系全体のG がどれだけ変化するか

例) 赤分子が青分子に化学変化

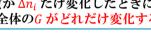




 $\Delta G = \mu_{\rm R} \Delta n_{\rm R} + \mu_{\rm R} \Delta n_{\rm R}$

これ以上の式変形に意味がない

 $\mu = G_{\rm m}$ は1成分系の相変化のみ



定義や意味は、1成分のときと変わらない

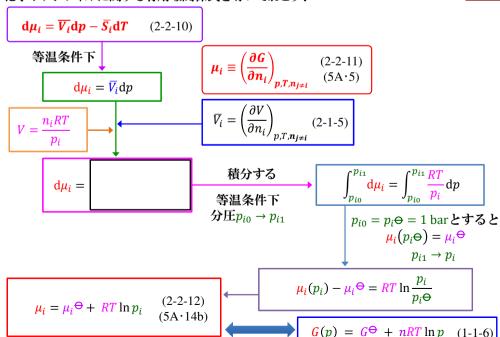
	赤分子	3個	\rightarrow		1個
	青分子	1個	\rightarrow		5個
	$\Delta n_{ m R}$		-2		
	$\Delta n_{ m B}$			+4	
	ΔG		$-2\mu_{ m R}$	$+4\mu_{\mathrm{B}}$	

J の物質量、n.i

図5A·4 物質の化学ポテンシャルは、混合物のギブズエ ネルギーの当該の物質量に対する勾配である、組成 a,bで 勾配が異なるように、化学ポテンシャルは組成とともに変 化するのが普通である。この例では、いずれの点でも化学 ポテンシャルは正となる.

化学ポテンシャルに関する有用な関係式を導いておこう!

μ_i⊖:標準化学ポテンシャル



比較

問題2-3 正しいものをすべて選びなさい

- (1) 化学ポテンシャルは、1 molあたりのGibbsの自由エネルギーと同じである
- (2) 化学ポテンシャルは、部分モルGibbsの自由エネルギーである
- (3) N成分系の場合、 $n_i d\mu_i = 0$ が成り立つ。
- (4) 化学ポテンシャルは、各物質で一定値を持つ



2-3 濃度の復習 ◎ モル分率とモル濃度や重量モル濃度の関係を理解しておこう

話を簡単にするために、A(溶媒)とB(溶質)の2成分系を考える。(ショ糖水溶液など)

密度
$$\rho(g \text{ cm}^{-3}) = \frac{w(g)}{v(\text{cm}^{3})} = \frac{w_{A} + w_{B}}{v} = \frac{n_{A}M_{A} + n_{B}M_{B}}{v}$$
 (2-3-1)

密度:溶液 1 cm3 (mL) に含まれる溶質の質量(g)

モル濃度
$$C_{\rm B}({\rm mol~dm^{-3}}) = \frac{n_{\rm B}({\rm mol})}{V({\rm dm^3})}$$
 (1-5-3)

モル濃度: 溶液 1 L (dm³) に含まれる溶質の物質量 (mol)

$$v = 1000V \text{ (1dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3\text{)}$$

$$\rho = \frac{n_{\rm A} M_{\rm A} + n_{\rm B} M_{\rm B}}{1000 V} = \frac{n_{\rm A} M_{\rm A} + n_{\rm B} M_{\rm B}}{1000 \frac{n_{\rm B}}{C_{\rm B}}}$$

移項すると

$$n_{\rm A}M_{\rm A} = 1000 \rho \frac{n_{\rm B}}{C_{\rm B}} - n_{\rm B}M_{\rm B} \rightarrow n_{\rm A} = \frac{1000 \rho - M_{\rm B}C_{\rm B}}{M_{\rm A}C_{\rm B}} n_{\rm B}$$
 (2-3-2)

問題2-3 正しいものをすべて選びなさい

- (1) 化学ポテンシャルは、1 molあたりのGibbsの自由エネルギーと同じである
- (2) 化学ポテンシャルは、部分モルGibbsの自由エネルギーである
- (3) N成分系の場合、 $n_i d\mu_i = 0$ が成り立つ。
- (4) 化学ポテンシャルは、各物質で一定値を持つ

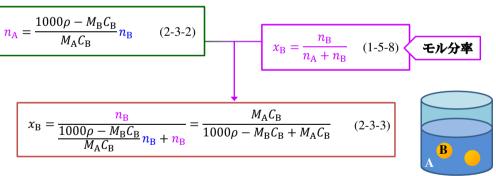


疑問1:2種類以上の成分の場合、Gibbsの自由エネルギーはどのように表せる?

疑問2: 開放系の場合、Gibbsの自由エネルギーはどのように表せる?

教科書の広い意味での化学ポテンシャルは、混乱の元なので飛ばします

$$\overline{H_{A}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_{A}}\right)_{p,T,n_{B}} \qquad (2-2-1) \qquad \neq \qquad \boxed{\mu_{A} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_{A}}\right)_{p,S,n_{B}}} \qquad (5A\cdot11)$$



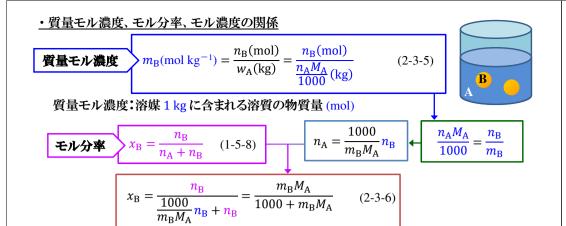
ここで、希薄溶液の場合、溶液の密度は、溶媒の密度で近似できる ($\rho = \rho_A$)。 また、 C_R が小さいので、 $1000\rho_A \gg |(M_A - M_R)C_R|$ の関係が成り立つ。

以上の近似より(2-3-3)は、

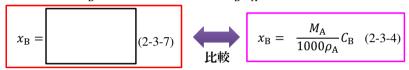


つまり、希薄溶液では、モル分率がモル濃度に比例することが分かる。

密度ρ_Aは圧力や温度で変化 → 圧力・温度変化の実験ではモル濃度は適さない



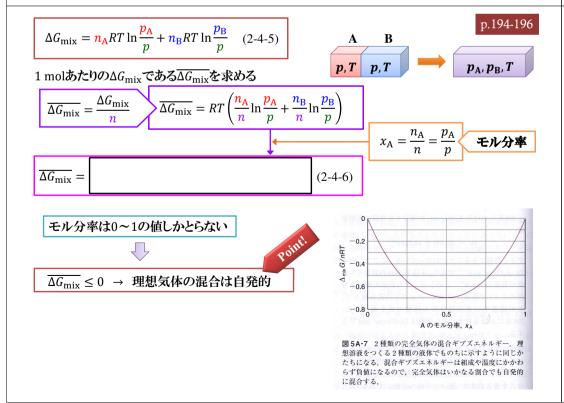
こここで、希薄溶液の場合、 m_B が小さいので、 $1000 \gg m_B M_A$ が成り立つ。よって、

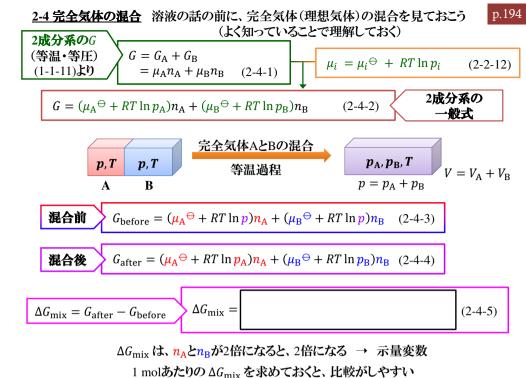


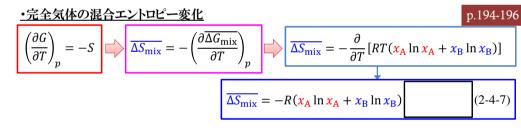
希薄溶液では、モル分率が質量モル濃度に比例することが分かる。

質量モル濃度は温度・圧力に依存しない → 温度・圧力を変える実験:質量モル濃度を使う

*水溶液では、 $\rho_A \approx 1$ なので、(2-3-4)と(2-3-7)が等しくなる \rightarrow モル濃度=質量モル濃度





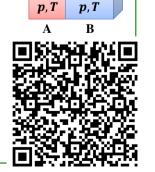


・完全気体の混合エンタルピー変化



問題2-4 正しいものをすべて選びなさい

- (1) 完全気体は、どんな温度でも混合する
- (2) 完全気体が混合する際、発熱し、エンタルピーが下がる
- (3) 完全気体が混合する際、吸熱し、エンタルピーが上がる
- (4) 完全気体が混合する際、エントロピーは必ず増大する

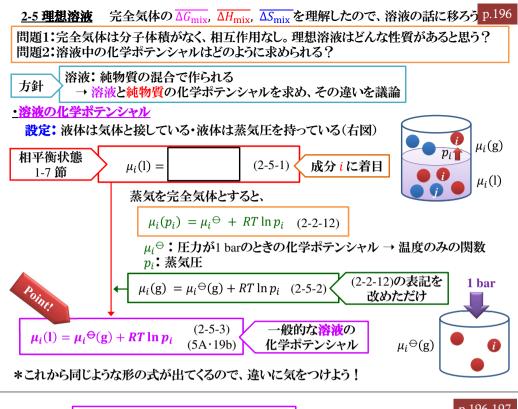


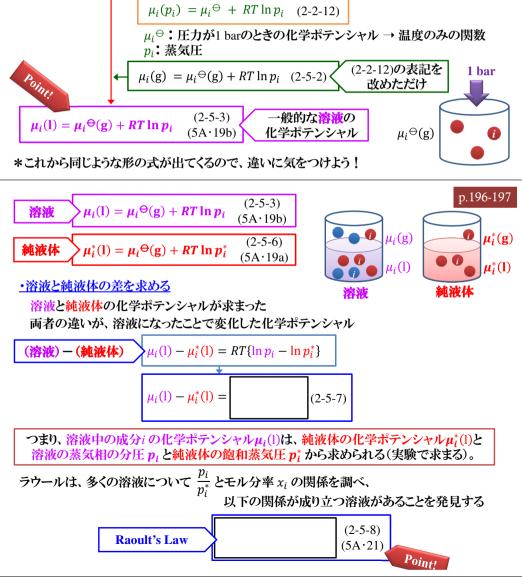
(2-5-5)

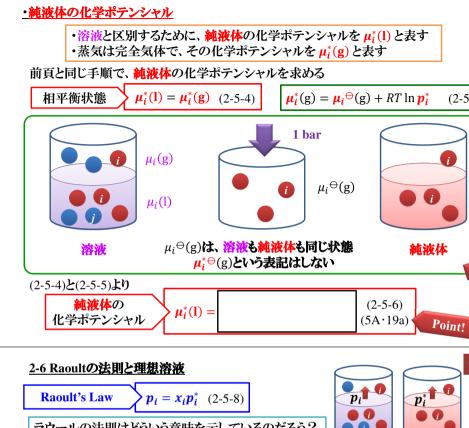
 $\mu_i^*(\mathbf{g})$

 $\mu_i^*(1)$

p.196-197



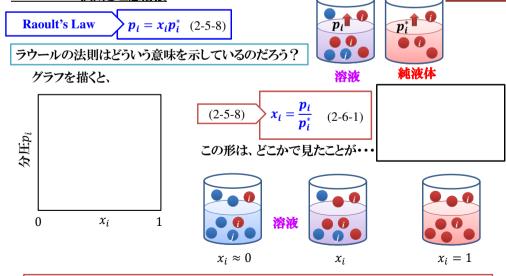




 $\mu_i(1) = \mu_i \Theta(\mathbf{g}) + RT \ln p_i$

(2-5-3)

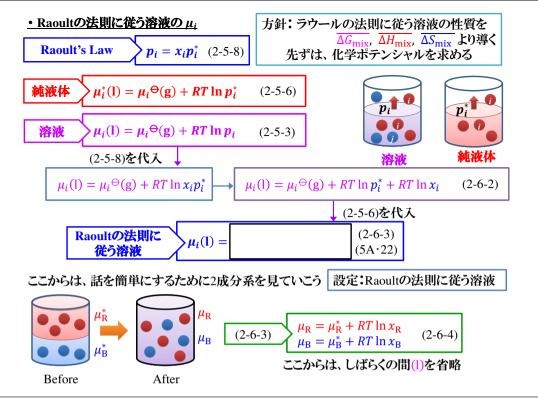
(5A · 19b)

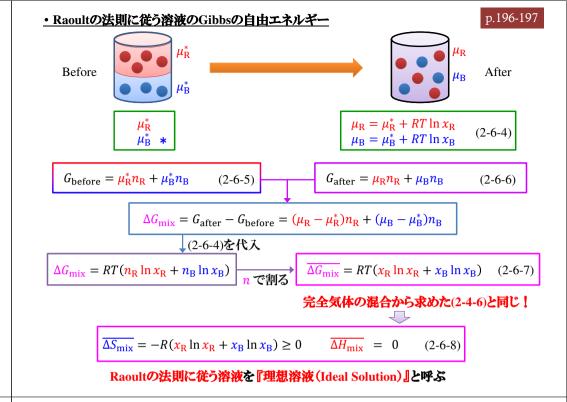


(2-6-1) → 他の成分考えず、成分 i の蒸気圧からモル分率が求まることを示している

さて、「他の成分を考えず」ということは何を意味しているのだろうか?

これを明らかにするために、 $\overline{\Delta G_{\text{mix}}}$, $\overline{\Delta H_{\text{mix}}}$, $\overline{\Delta S_{\text{mix}}}$ を求めてみよう!





ここまでを整理してまとめておこう!

問題2-5 3. 以下の選択肢の中から純液体の化学ポテンシャルを選びなさい

4. 以下の選択肢の中から理想溶液の化学ポテンシャルを選びなさい

【選択肢】

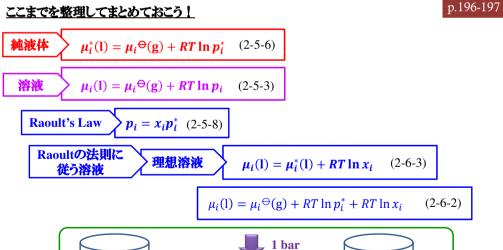
- (1) $\mu_i^* = \mu_i \ominus + RT \ln p_i$
- (2) $\mu_i^* = \mu_i \ominus + RT \ln p_i^*$
- $(3) \mu_i^* = \mu_i \ominus + RT \ln x_i$

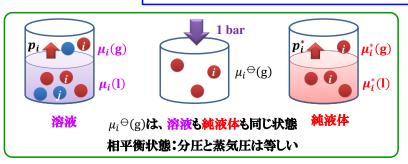
- $(4) \mu_i = \mu_i \ominus + RT \ln p_i$
- $(5) \mu_i = \mu_i \ominus + RT \ln p_i^*$
- (6) $\mu_i = \mu_i \ominus + RT \ln x_i$

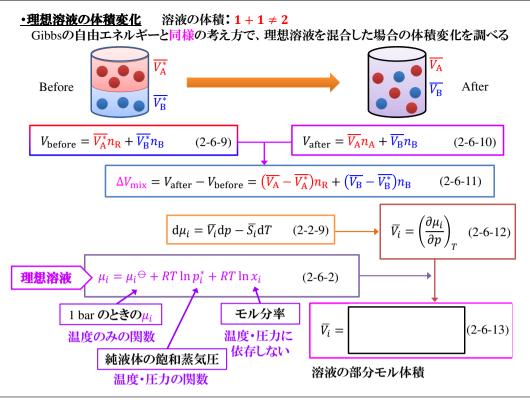
- $(7) \mu_i = \mu_i^* + RT \ln p_i$
- (8) $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln p_i^*$
- $(9) \mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$
- 5. ラウールの法則を説明しているものをすべて選びなさい
- (1) 純液体の蒸気圧はその成分のモル分率に比例する
- (2) 溶液の蒸気圧はその成分のモル分率に比例する
- (3) ラウールの法則を満たす溶液を理想溶液という
- (4) ラウールの法則に従う溶液は、混合時に熱変化がない
- (5) ラウールの法則に従う溶液は、 低温(T≠0)にすると均一な溶液ではなくなる

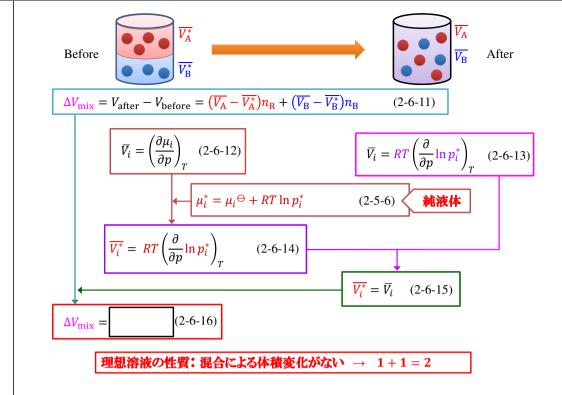


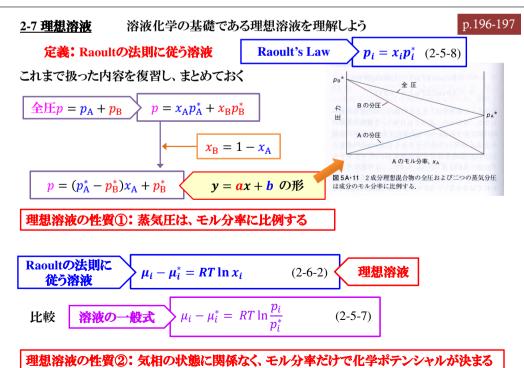
ここまでを整理してまとめておこう!



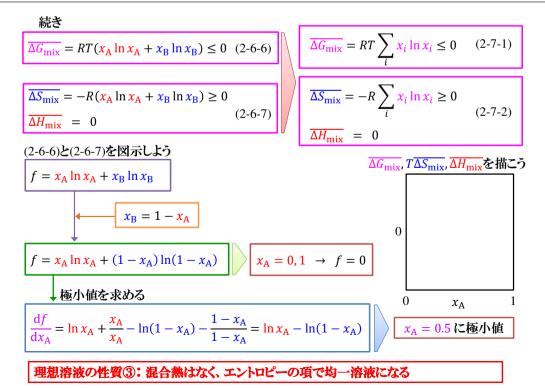








気相が理想気体である必要がない



理想溶液では混合熱が発生しない。しかし、実際の溶液では混合によって発熱する場合と 吸熱する場合がある。なぜ発熱したり吸熱するのか、分子間相互作用の観点から考えよう。

問題2-6 以下の説明文に入る用語を下記の語群から選びなさい (赤文字が問題番号。同じ単語を2回用いても良い)。

分子Aからなる純液体と分子Bからなる純液体がある。

両者を混合した。

混合熱が発熱の場合、溶液のエンタルピーは、混合前の

各純液体の合計に比べ、 3 なっている。エンタルピーが

なった分、系は外界に熱を放出する。

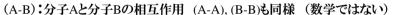
なったのは、(A-B)間の相互作用(引力的)の大きさが、 エンタルピーが

なったからである。 (A-A)や(B-B)間より

理想溶液の場合、分子間相互作用の大きさに関しては、 の表現が適している。

【選択肢】

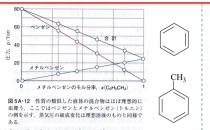
- (1) 小さく (2) 大きく (3) 等しく
- $(4) 2 \times (A-B) > (A-A) + (B-B)$
- $(5) 2 \times (A-B) = (A-A) + (B-B)$
- $(6) 2 \times (A-B) < (A-A) + (B-B)$





完全気体・・・分子間相互作用なし 理想溶液・・・混合溶液中と純液体中の分子間相互作用が同じ

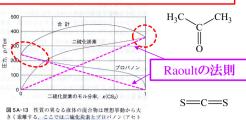
理想溶液の性質②: 分子間相互作用が(溶質-溶媒)と(溶媒-溶媒)で等しい



理想溶液として振る舞っている 全濃度範囲でラウールの法則が 成り立つ系は少ない

溶媒中にあるときとほとんど変わらない環境にある。

方、溶質分子(赤色球)は純粋な溶質中にあるときとは全



非理想溶液(Non-Ideal Solution)

希薄溶液: ラウールの法則が成り立つ

*ここでは着目している分子が溶媒

理想溶液:分子間相互作用が純液体中と同じ



希釈溶液

溶質●:周りが ○ 理想溶液から外れる 溶媒〇:周りが ○ 理想溶液に近づく

希釈溶液: ●の場合、周りが必ず ○ → 一定の分子間力が ● に働いている

溶質に関する法則がある?

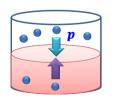
2-8 Henryの法則 溶液に対する溶質の性質

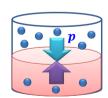
高校で習うヘンリーの法則:『温度が一定ならば、気体の 水への溶解度は、水に接している気体の圧力(分圧)に 比例する。』・・・①

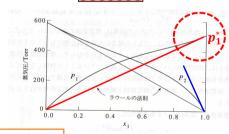
 $\mathbf{w_i} = \mathbf{k_i} \mathbf{p_i} \ (2-8-1)$

w:溶解度 k:定数 p:分圧

Henryの法則は、希薄な溶液で成り立つ。







● 成分1

高校の Henryの法則

分圧大→溶解度大(溶質のモル分率大)

平衡状態: 分圧=蒸気圧

溶質のモル分率大 → 蒸気圧大

Henryの法則

Henryの法則:

『溶質の蒸気圧はそのモル分率に比例する』・・・②

(2-8-2) $p_i =$ $(5A \cdot 23)$

Henryの法則: 気相から見た表現と溶液から見た表現がある

 $k_i \neq K_i$

p.197-198

○成分2

Gibbs-Duhemの式を用い、Raourtの法則からHenryの法則を導く

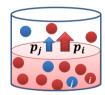
・Raourtの法則とHenryの法則に関連があることを示す

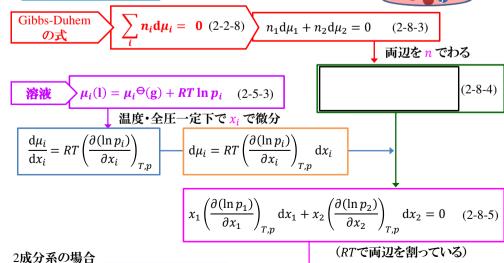
 $dx_1 = -dx_2$ (2-8-6)

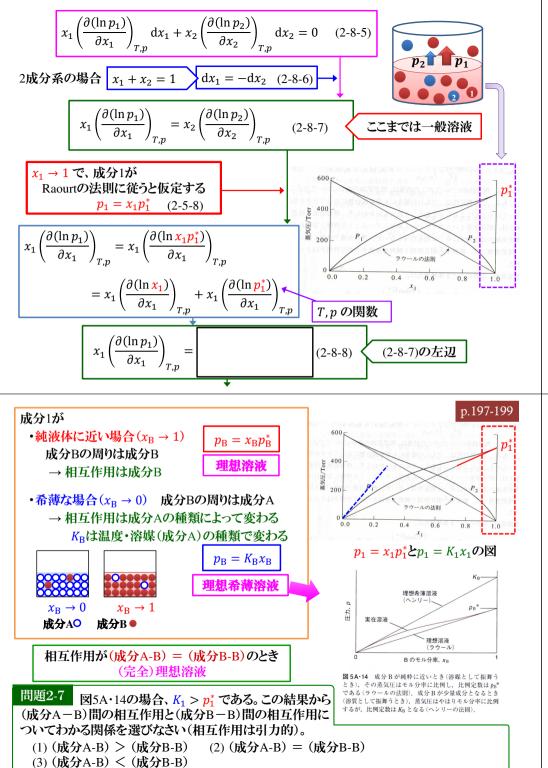
・理想希薄溶液 (Ideal-Dilute Solution) の導入

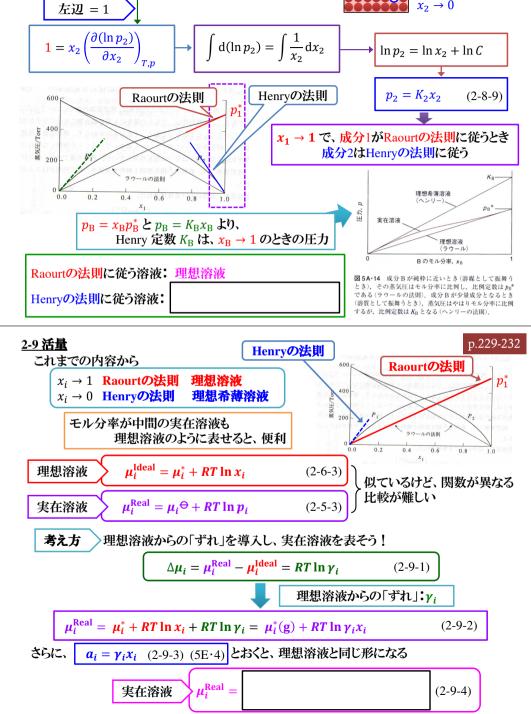
設定:2成分系で考える

 $x_1 + x_2 = 1$





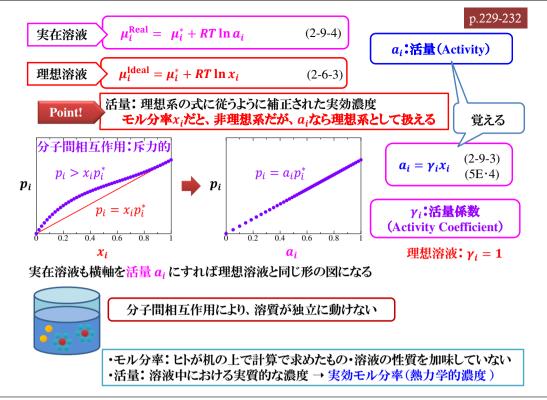


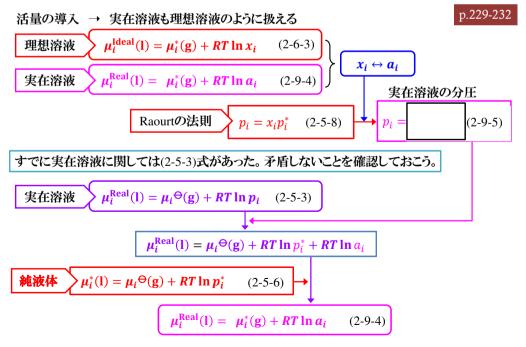


(2-8-7)

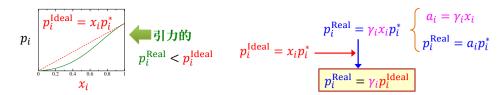
成分1 •

成分2 ()





以上より、(2-5-3)も(2-9-4)も実在溶液の化学ポテンシャルを表している

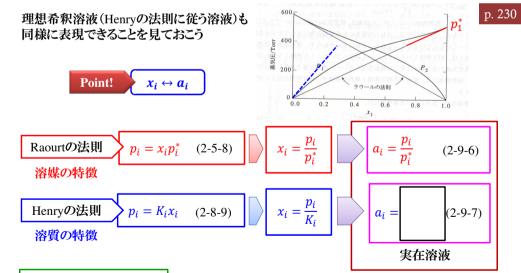


問題2-8 3. 活量について正しいものを選びなさい

- (1)活量は、モル濃度の別名で、mol dm-3 の単位を持つ
- (2) 活量とは、実効モル分率である
- (3) 活量とは、実在溶液を理想溶液に変換する試薬である
- (4) 活量は、熱力学濃度で、化学ポテンシャルと比例関係にある



- 4. 希薄溶液の活量係数について正しいものをすべて選びなさい
- (1) 溶質の活量係数が 1 のとき、その溶液は理想溶液である
- (2) 溶質の活量係数が1のとき、その溶液は実在溶液(非理想溶液)である
- (3) 溶質-溶媒間の相互作用が引力的な場合、活量係数は1より大きい
- (4) 溶質-溶媒間の相互作用が引力的な場合、活量係数は1より小さい
- (5) 溶質-溶媒間の相互作用が引力的か場合、活量係数は負になる



活量・活量係数の注意

- 活量はモル分率だけではない
- ・モル濃度や質量モル濃度などでも使うことがある

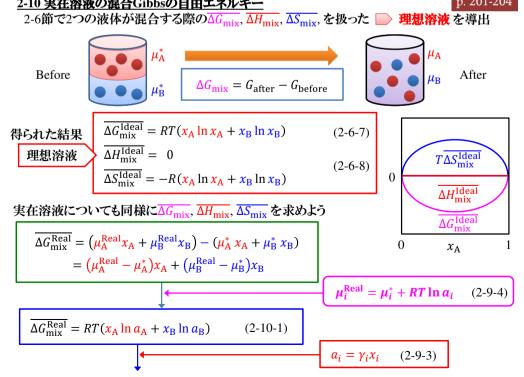
 $a_i = \gamma_i x_i$ $a_i = \gamma_i c_i$ $a_i = \gamma_i m_i$

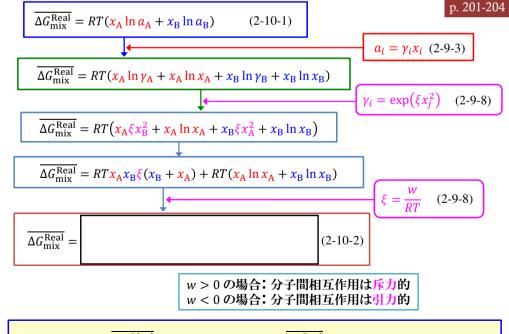
活量係数の値と単位が異なる→数値を調べる際はどんな濃度を使っているのか確認する

単位の確認が必要!

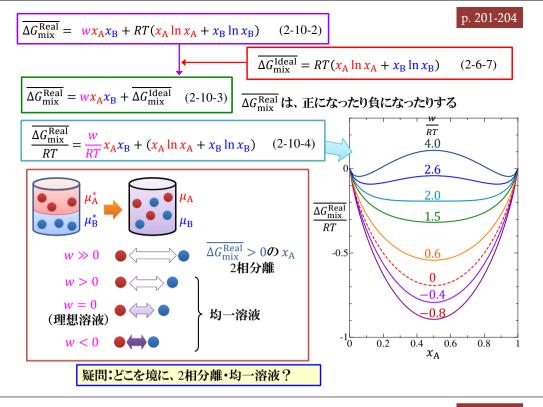
p. 232,233 ・マルグレスの式(Margules Equation) モル分率:温度変化しない $a_i = \gamma_i x_i \quad (2-9-3)$ → 活量係数に相互作用や温度の項がある 活量係数の一般式:実験を完全に再現できる式はない 実在気体のvan der Waals状態方程式のように、 マルグレスの式 活量係数に物理的意味を持たせる関係式がある ・デバイーヒュッケルの極限法則 (2-9-8) $\gamma_i = \exp(\xi x_j^2) = \exp\left(\frac{w}{RT}x_j^2\right)$ Margulesの式 $(5E \cdot 7)$ $p_i = a_i p_i^*$ (2-9-5)w>0の場合:分子間相互作用は斥力的 $a_i = \gamma_i x_i \quad (2-9-3)$ → 蒸気圧が理想溶液より上がる w < 0 の場合: 分子間相互作用は引力的 → 蒸気圧が理想溶液より下がる w > 0高温:分子間相互作用が小さくなる p_i → 理想溶液に近づく (2-9-8)の分母大 $\rightarrow \nu_i \rightarrow 1$ w < 00.2 0.4 0.6 0.8 p. 201-204 2-10 実在溶液の混合Gibbsの自由エネルギー 2-6節で2つの液体が混合する際の ΔG_{mix} , ΔH_{mix} , ΔS_{mix} , を扱った **理想溶液** を導出







疑問: 理想溶液の $\Delta G_{miv}^{Ideal} < 0$ 。実在溶液の場合、 $\Delta G_{miv}^{Real} > 0$ になる条件はある?



p. 203-204

 $\overline{G^E}$: 過剰Gibbsの自由エネルギー

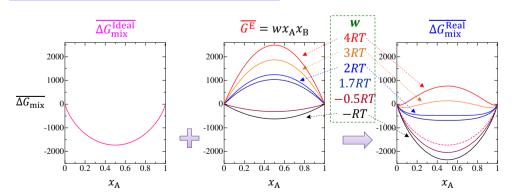
 $x_A = \frac{1}{2}$ の極値は、

$$\overline{\Delta G_{\text{mix}}^{\text{Real}}} = w x_{\text{A}} x_{\text{B}} + \overline{\Delta G_{\text{mix}}^{\text{Ideal}}} \quad (2-10-3)$$

さて、(2-10-3)式を見返してみよう

☆ 式変形すると、理想溶液と実在溶液の差が求まる

$$\overline{G^{E}} = \overline{\Delta G_{\text{mix}}^{\text{Real}}} - \overline{\Delta G_{\text{mix}}^{\text{Ideal}}} = w x_{\text{A}} x_{\text{B}}$$
 (2-10-4)



 $0 < w \le 2RT$: 理想溶液より $\overline{\Delta G_{\text{mix}}^{\text{Real}}}$ は大きいが(分子間相互作用が斥力的)、 $\overline{\Delta G_{\text{mix}}^{\text{Real}}} < 0$ となり、組成にかかわらず均一溶液が得られる

疑問:分子間相互作用が斥力的なのに、なぜ均一な溶液になる?本当に斥力的?

疑問:どこを境に、 $\frac{\overline{\Delta G_{\text{mix}}^{\text{Real}}}}{RT} = \frac{w}{RT} x_{\text{A}} x_{\text{B}} + (x_{\text{A}} \ln x_{\text{A}} + x_{\text{B}} \ln x_{\text{B}}) \quad (2-10-4)$ 2相分離•均一溶液? 方針:微分して極値を調べる $x_{\rm R} = 1 - x_{\Delta}$ w RT $f = \frac{\overline{\Delta G_{\text{mix}}^{\text{Real}}}}{RT}$ 4.0 2.6 $= \frac{W}{DT} x_{A} (1 - x_{A}) + \{x_{A} \ln x_{A} + (1 - x_{A}) \ln(1 - x_{A})\}$ $\frac{\Delta G_{\rm mix}^{\rm Real}}{RT}$ 2.0 1.5 $\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x_{A}} = \frac{w}{RT}(1 - 2x_{A}) + \left\{\ln x_{A} + \frac{x_{A}}{x_{A}} - \ln(1 - x_{A}) - \frac{1 - x_{A}}{1 - x_{A}}\right\}$ $= \frac{w}{RT}(1 - 2x_{A}) + \ln x_{A} - \ln(1 - x_{A})$ (2-10-5) $\frac{d^2 f}{dx_A^2} = -2 \frac{w}{RT} + \frac{1}{x_A} + \frac{1}{1 - x_A} = -2 \frac{w}{RT} + \frac{1}{x_A (1 - x_A)}$ $x_{A} = \frac{1}{2}$ に極値 (2-10-6)

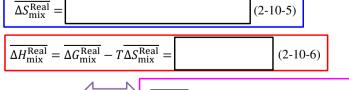
疑問:分子間相互作用が斥力的なのに、なぜ均一な溶液になる?本当に斥力的? 相互作用を調べる → 実在溶液の混合モルエンタルピー変化

方針
対一になる駆動力を調べる→実在溶液の混合モルエントロピー変化
均一になる駆動力を調べる→実在溶液の混合モルエントロピー変化

使う関係式
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \qquad \overline{\Delta G_{\text{mix}}^{\text{Real}}} = \overline{\Delta H_{\text{mix}}^{\text{Real}}} + T \overline{\Delta S_{\text{mix}}^{\text{Real}}}$$
 (2-4節・2-6節と同じ手順)

$$\overline{\Delta G_{\text{mix}}^{\text{Real}}} = w x_{\text{A}} x_{\text{B}} + RT(x_{\text{A}} \ln x_{\text{A}} + x_{\text{B}} \ln x_{\text{B}})$$
 (2-10-2)

T で微分し、符号を反転 → $\Delta S_{
m mix}^{
m Real}$







相分離に関する

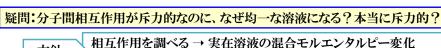
詳細は3章

比較
$$\overline{\Delta S_{\text{mix}}^{\text{Ideal}}} = -R(x_{\text{A}} \ln x_{\text{A}} + x_{\text{B}} \ln x_{\text{B}})$$
 $\overline{\Delta H_{\text{mix}}^{\text{Ideal}}} = 0$ (2-6-8)

を境に上に凸と下に凸が分かれる

問題2-10 w < 0 の場合、2つの純液体を混合すると、どのような現象が観測される?

(1)発熱 (2)吸熱 (3)何も起こらない



方針 均一になる駆動力を調べる→実在溶液の混合モルエントロピー変化

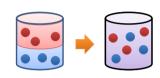
使う関係式
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{n} = -S \qquad \overline{\Delta G_{\text{mix}}^{\text{Real}}} = \overline{\Delta H_{\text{mix}}^{\text{Real}}} + T\overline{\Delta S_{\text{mix}}^{\text{Real}}}$$

(2-4節・2-6節と同じ手順)

$$\overline{\Delta G_{\text{mix}}^{\text{Real}}} = w x_{\text{A}} x_{\text{B}} + RT(x_{\text{A}} \ln x_{\text{A}} + x_{\text{B}} \ln x_{\text{B}}) \qquad (2-10-2)$$

T で微分し、符号を反転 $\rightarrow \Delta S_{min}^{Real}$





比較
$$\overline{\Delta S_{\text{mix}}^{\text{Ideal}}} = -R(x_{\text{A}} \ln x_{\text{A}} + x_{\text{B}} \ln x_{\text{B}})$$
 $\overline{\Delta H_{\text{mix}}^{\text{Ideal}}} = 0$ (2-6-8)

問題2-10 w < 0 の場合、2つの純液体を混合すると、どのような現象が観測される?

(1) 発熱 (2) 吸熱 (3) 何も起こらない

p. 203-204

実在溶液は、混合によって熱の出入りがある。 $\overline{\Delta H_{mix}^{Real}} \neq 0 \rightarrow \overline{H^E} \neq 0$

マルグレスの式に従う場合、 $\overline{S^E} = 0$

分子の熱運動により、均一に混合する

混合による分子間相互作用の差: 同種分子間 ≈ 異種分子間

このような溶液を正則溶液と呼ぶ

•正則溶液(Regular Solution)

正則溶液

混合エントロピーは理想的($\overline{S^E} = 0$) 混合エンタルピーは0でない($\overline{H^E} \neq 0$)

混合により発熱・吸熱を伴う理想溶液とも言える

右図でCH,Cl,やCCl4の TSV が0に近い

→正則溶液に近い

 $CHCl_3 \mathcal{O}TS_V^E$ は小さい & $(\Delta H_M < 0)$

→ 溶液が純溶媒中より秩序的になっている (CH,IとCHCl。間の相互作用が大きい)



60 CH₃I - CH₂Cl₂ ΔH_M CH3I-CHCl3 CH₃I - CCl CH₃Iのモル分率 図7・15 298 K における CH3I+クロロメ タンの過剰熱力学関数

ここまでをまとめよう! (新しい式もある)

活量の導入 \rightarrow 実在溶液を理想溶液と同じ形で扱うことができる $\alpha_i = \gamma_i x_i$

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

マルグレスの式に活量係数が従う場合 $\gamma_i = \exp(\xi x_i^2) = \exp(\frac{w}{p_T} x_i^2)$

$$\gamma_i = \exp(\xi x_j^2) = \exp\left(\frac{w}{RT}x_j^2\right) \quad (2-9-8)$$

$$\overline{\Delta G_{\text{mix}}^{\text{Real}}} = w x_{\text{A}} x_{\text{B}} + RT(x_{\text{A}} \ln x_{\text{A}} + x_{\text{B}} \ln x_{\text{B}}) \qquad (2-10-2)$$

$$\overline{G^{E}} = w x_{A} x_{B} \qquad (2-10-4)$$

$$\overline{\Delta S_{\text{mix}}^{\text{Real}}} = -R(x_{\text{A}} \ln x_{\text{A}} + x_{\text{B}} \ln x_{\text{B}}) \qquad (2-10-5)$$

$$\overline{S^{E}} = 0 \tag{2-10-7}$$

$$\overline{\Delta H_{\text{mix}}^{\text{Real}}} = w x_{\text{A}} x_{\text{B}} \qquad (2-10-6)$$

$$\overline{H^{\rm E}} = w x_{\rm A} x_{\rm B} \qquad (2-10-8)$$

過剰熱力学量

 $\sum n_i d\overline{V_i} = 0$

$$\overline{X^{\rm E}} = \overline{\Delta X_{\rm mix}^{\rm Real}} - \overline{\Delta X_{\rm mix}^{\rm Ideal}}$$
 (2-10-9)

マルグレスの式

部分モル

純液体

- ・2つの液体が均一にならない(2相分離)ことがあることを再現できる
- ・混合によるエントロピー変化は理想溶液と同じ
- ・液体の混合により発熱や吸熱反応が起こる
- ・混合熱(希釈熱)から、分子間相互作用の大きさの変化 w を見積もることができる
- *注意: すべての溶液の活量係数がマルグレスの式に従うわけではない

混合エントロピー変化が理想溶液と同じ → そういう液体を特別な名前で呼ぼう!

2章 のまとめ 溶液の化学(基礎編)

体積
$$\overline{V_{\rm A}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\rm A}}\right)_{p,T,n_{\rm B}}$$
 Gibbs-Duhemの式 $\overline{G_{\rm A}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\rm A}}\right)_{p,T,n_{\rm B}} = \mu_{\rm A}$ 溶液 $\mu_i(1) = \mu_i \Theta({\bf g}) + RT \ln p_i$

潛被
$$\mu_i(1) = \mu_i \circ (g) + RT \ln p_i$$



 $\mu_i(1) = \mu_i^*(1) + RT \ln x_i$ 理想溶液

理想溶液の性質①:蒸気圧は、モル分率に比例する

 $\mu_i^*(\mathbf{l}) = \mu_i \Theta(\mathbf{g}) + RT \ln p_i^*$

理想溶液の性質②: 気相の状態に関係なく、モル分率だけで化学ポテンシャルが決まる

理想溶液の性質③: 混合熱はなく、エントロピーの項で均一溶液になる

理想溶液の性質④: 分子間相互作用が(溶質-溶媒)と(溶媒-溶媒)で等しい

