

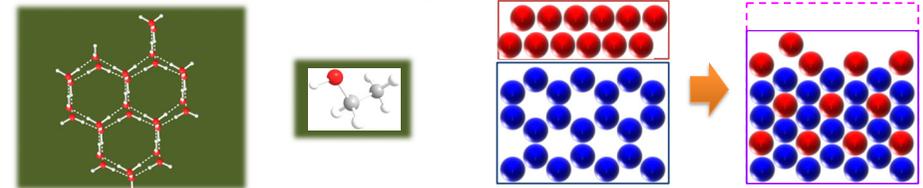
2章の目標

- 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

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 + 水100 mL = 200 mL ?
 水は水の構造が残っている } ほとんどの割合で、 $V_{sol} \neq V_{water} + V_{ethanol}$
 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 (882 mL)
 { 水を 2 mol 加えると、体積は 36 mL 増える

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

一般化

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

水の場合

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

① 単一成分の場合

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

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

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 mL 増える (2852 mL)
 { 水を 19 mol 加えると、体積は (16 × 19) mL 増える

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

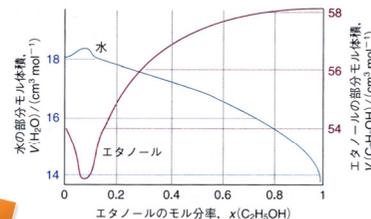


図 5A・1 25 °C における水とエタノールの部分モル体積。縦軸の目盛の違いに留意せよ(水は左側、エタノールは右側である)。

混合物になると $\left(\frac{\partial V}{\partial n_W} \right)_{p,T,n_E}$ は一定でない

組成(モル分率)で異なる

$\left(\frac{\partial V}{\partial n_W} \right)_{p,T,n_E}$ は図5A・1の青線

(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

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

問題2-1

(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) $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{p,T,n_A} dn_B$
- (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) $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B} \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{p,T,n_A} dn_A dn_B$
- (4) $dV = \left(\frac{\partial n_A}{\partial V} \right)_{p,T,n_B} \left(\frac{\partial n_B}{\partial V} \right)_{p,T,n_A} dV$

2成分系の一般式

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{P,T,n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{P,T,n_A} dn_B \quad (2-1-3)$$

$$(5A \cdot 2)$$

表記を簡潔にすると

$$dV = \bar{V}_A dn_A + \bar{V}_B dn_B \quad (2-1-4)$$

$$(5A \cdot 2)$$

部分モル体積

$$(2-1-5)$$

$$(5A \cdot 1)$$

*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

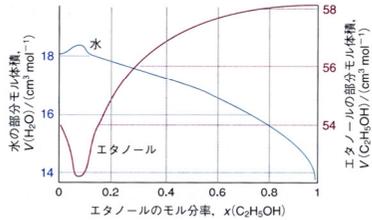
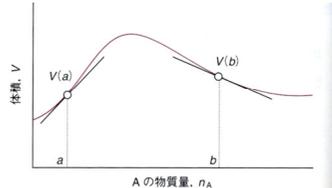


図5A-1 25°Cにおける水とエタノールの部分モル体積。縦軸の目盛の違いに留意せよ(水は左側、エタノールは右側である)。



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 C成分系の場合

多成分系の一般式

$$dV = \sum_{i,j}^c \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{i \neq j}} dn_i = \sum_i^c \bar{V}_i dn_i \quad (2-1-6)$$

・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)

$$dV = \bar{V}_A dn_A + \bar{V}_B dn_B \quad (2-1-4)$$

手順

- ① 図5A・1の横軸は x_B → 物質量をモル分率へ変換
- ② V_m が出てくる → \bar{V}_A を V_m で表す
- ③ モル分率を x_B だけでまとめる

① (2-1-4)を n でわる ($n = n_A + n_B$ は一定) → モル分率

$$d\left(\frac{V}{n}\right) = \bar{V}_A d\left(\frac{n_A}{n}\right) + \bar{V}_B d\left(\frac{n_B}{n}\right)$$

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{V}{n_A + n_B} \quad (2-1-8)$$

$$x_i = \frac{n_i}{n} \quad (1-5-8)$$

$$dV_m = \bar{V}_A dx_A + \bar{V}_B dx_B \quad (2-1-9)$$

V_m : 1 molあたりの体積
→ 2頁後の図になる

$$\bar{V}_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{P,T,n_B} \quad (2-1-5)$$

$$\bar{V}_A = \left(\frac{\partial}{\partial n_A}(n_A + n_B)V_m\right)_{P,T,n_B} \quad (2-1-10)$$

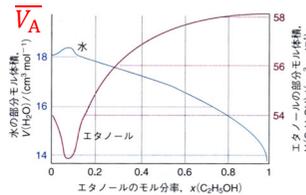


図5A-1 25°Cにおける水とエタノールの部分モル体積。縦軸の目盛の違いに留意せよ(水は左側、エタノールは右側である)。

② \bar{V}_A を V_m で表す

$$\bar{V}_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{P,T,n_B} \quad (2-1-5)$$

$$\bar{V}_A = \left(\frac{\partial}{\partial n_A}(n_A + n_B)V_m\right)_{P,T,n_B}$$

部分モル体積を用いた(2-1-4)から、重要な関係式(2-1-7)が得られる

$$dV = \bar{V}_A dn_A + \bar{V}_B dn_B \quad (2-1-4)$$

*体積の増減を議論
 dn_A と dn_B は独立



\bar{V}_A と \bar{V}_B が一定として積分

$$V = \bar{V}_A n_A + \bar{V}_B n_B \quad (5A \cdot 3)$$

微分

$$dV = \bar{V}_A dn_A + n_A d\bar{V}_A + \bar{V}_B dn_B + n_B d\bar{V}_B$$

Gibbs-Duhemの式

$$(2-1-7)$$

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

・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、 $n_A d\bar{V}_A + n_B d\bar{V}_B + n_C d\bar{V}_C = 0$ が成り立つ。
- (2) 3成分系の場合、1つ部分モル体積の変化が分かれば、他の2つの変化が分かる
- (3) N成分系の場合、 $\sum_i n_i d\bar{V}_i = 0$ 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ると、N個すべての部分モル体積の変化が分からない

③ モル分率を x_B だけでまとめる

$$\bar{V}_A = V_m + (n_A + n_B) \left(\frac{\partial V_m}{\partial n_A}\right)_{P,T,n_B} \quad (2-1-10)$$

$$\frac{dy}{dx} = \left(\frac{dy}{dz}\right) \left(\frac{dz}{dx}\right)$$

x_A でも良いが、後のことを考えて x_B

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial n_A}\right)_{P,T,n_B} = \left(\frac{dV_m}{dx_B}\right) \left(\frac{dx_B}{dn_A}\right)_{P,T,n_B}$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

$$\left(\frac{\partial x_B}{\partial n_A}\right)_{P,T,n_B} = \left(\frac{\partial}{\partial n_A} \frac{n_B}{n_A + n_B}\right)_{P,T,n_B}$$

$$\left(\frac{\partial x_B}{\partial n_A}\right)_{P,T,n_B} = -\frac{n_B}{(n_A + n_B)^2} = -\frac{1}{n_A + n_B} x_B$$

$$\bar{V}_A = V_m - (n_A + n_B) \frac{1}{n_A + n_B} x_B \left(\frac{dV_m}{dx_B}\right) \rightarrow \bar{V}_A = \dots \quad (2-1-11)$$

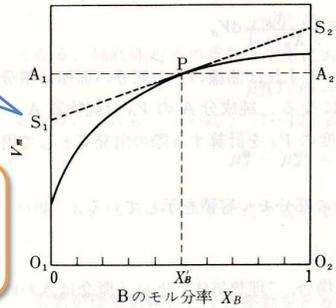
$$\bar{V}_A = V_m - x_B \left(\frac{dV_m}{dx_B} \right) \quad (2-1-11)$$

$$V_m = \left(\frac{dV_m}{dx_B} \right) x_B + \bar{V}_A \quad (2-1-12)$$

$y = ax + b$ の形

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 \bar{V}_A がわかる。

Aの部分モル体積



Bの部分モル体積

図7・1 切片法による部分モル容積の決定。破線は、モル分率 x_B の関数として表わした V_m 曲線の特定の x_B における接線である。切片 O_1S_1 から V_A 、すなわち x_B における A の部分モル容積、が得られ、切片 O_2S_2 から V_B 、すなわち x_B における B の部分モル容積が得られる。

部分モル体積は、
混合する液体の
体積比で変わる

* 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

$$dV = \bar{V}_A dn_A + \bar{V}_B dn_B \quad (2-1-4)$$

1 + 1 ≠ 2 の量は、体積だけではない

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

部分モル体積

$$\bar{V}_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{P,T,n_B} \quad (2-1-5)$$

Gibbs-Duhemの式

$$\sum_i n_i d\bar{V}_i = 0 \quad (2-1-8)$$

部分モルエンタルピー

$$\bar{H}_A = \quad (2-2-1)$$

Gibbs-Duhemの式

$$\sum_i n_i d\bar{H}_i = 0 \quad (2-2-3)$$

部分モルエントロピー

$$\bar{S}_A = \left(\frac{\partial S}{\partial n_A} \right)_{P,T,n_B} \quad (2-2-2)$$

Gibbs-Duhemの式

$$\sum_i n_i d\bar{S}_i = 0 \quad (2-2-4)$$

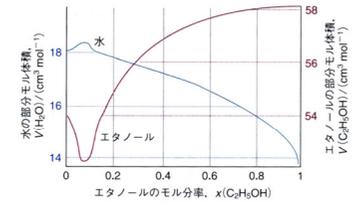


図5A・1 25°Cにおける水とエタノールの部分モル体積。縦軸の目盛の遠くに留意せよ (水は左側、エタノールは右側である)。

部分モルGibbsの自由エネルギー

p.191-193

$$\bar{G}_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{P,T,n_B} \quad (2-2-5)$$

$$\bar{G}_A = \quad (2-2-6)$$

右辺は、どこかで見たような...

部分モル量をまとめると

$$dV = \bar{V}_A dn_A + \bar{V}_B dn_B \quad (2-1-4)$$

$$dG = \quad (2-2-7)$$

$$V = \bar{V}_A n_A + \bar{V}_B n_B \quad (5A・3)$$

$$G = \quad (2-2-8)$$

Gibbs-Duhemの式

$$\sum_i n_i d\bar{V}_i = 0 \quad (2-1-8)$$

$$\sum_i n_i d\mu_i = \quad (2-2-9) \quad (5A・12b)$$

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

$$dG = Vdp - SdT \quad (1-1-5)$$

n_i で割ると

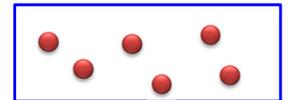
$$d\mu_i = \bar{V}_i dp - \bar{S}_i dT \quad (2-2-10)$$

1章では、1成分系を扱った

p.166

1成分の閉鎖系 → n は一定: $G = G(p, T)$

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

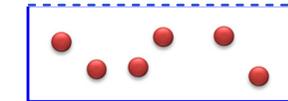


閉鎖系

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

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

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

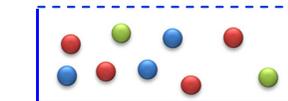


1成分開放系

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

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

$$+ \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2,n_3,\dots} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1,n_3,\dots} dn_2 + \dots$$



多成分開放系

$$dG = Vdp - SdT + \quad (2-2-11) \quad (5A・6)$$

化学熱力学の基本式

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簡単まとめておこう

1成分の相変化の場合 (1章)



$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} \equiv \mu \quad (1-2-4)$$

物質が Δn 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



赤分子	3個	→	0個
青分子	0個	→	3個
Δn_R			-3
Δn_B			+3
ΔG			$-3\mu_R + 3\mu_B$

Point!

$$\Delta n_R = -\Delta n_B = \Delta n$$

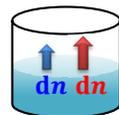
$$\Delta G = \mu_R \Delta n_R + \mu_B \Delta n_B = (\mu_R - \mu_B) \Delta n$$

$$\frac{\Delta G}{\Delta n} = \mu_R - \mu_B = \Delta \mu$$

$$\mu = \frac{G}{n} = G_m$$

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)



$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j \neq i}} \equiv \mu_i \quad (2-2-11) \quad (5A \cdot 5)$$

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

定義や意味は、1成分と変わらない

例) 赤分子が青分子に化学変化



赤分子	3個	→	1個
青分子	1個	→	5個
Δn_R			-2
Δn_B			+4
ΔG			$-2\mu_R + 4\mu_B$

Point!

$$\Delta n_R = -\Delta n_B$$

$$\Delta G = \mu_R \Delta n_R + \mu_B \Delta n_B$$

これ以上の式変形に意味がない

$\mu = G_m$ は1成分系の相変化のみ

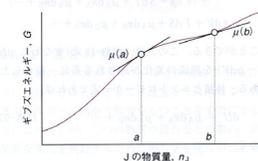


図 5A-4 物質の化学ポテンシャルは、混合物のギブズエネルギーの当該の物質数に対する勾配である。組成 a, b で勾配が異なるように、化学ポテンシャルは組成とともに変化するが普通である。この例では、いずれの点でも化学ポテンシャルは正となる。

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!

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

等温条件下

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

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j \neq i}} \quad (2-2-11) \quad (5A \cdot 5)$$

$$V = \frac{n_i RT}{p_i}$$

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j \neq i}} \quad (2-1-5)$$

$$d\mu_i =$$

積分する

等温条件下
分圧 $p_{i0} \rightarrow p_{i1}$

$$\int_{p_{i0}}^{p_{i1}} d\mu_i = \int_{p_{i0}}^{p_{i1}} \frac{RT}{p_i} dp$$

$p_{i0} = p_i^\ominus = 1 \text{ bar}$ とすると
 $\mu_i(p_i^\ominus) = \mu_i^\ominus$
 $p_{i1} \rightarrow p_i$

$$\mu_i(p_i) - \mu_i^\ominus = RT \ln \frac{p_i}{p_i^\ominus}$$

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln p_i \quad (2-2-12) \quad (5A \cdot 14b)$$

μ_i^\ominus : 標準化学ポテンシャル

比較

$$G(p) = G^\ominus + nRT \ln p \quad (1-1-6)$$

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、 $\sum_i n_i d\mu_i = 0$ 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?

解決

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

$$\bar{H}_A = \left(\frac{\partial H}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B} \quad (2-2-1)$$

$$\neq \mu_A = \left(\frac{\partial H}{\partial n_A}\right)_{p,S,n_B} \quad (5A \cdot 11)$$

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。(シロ糖水溶液など)
AとBの分子量を M_A, M_B とする

密度 $\rho(\text{g cm}^{-3}) = \frac{w(\text{g})}{v(\text{cm}^3)} = \frac{w_A + w_B}{v} = \frac{n_A M_A + n_B M_B}{v}$ (2-3-1)

密度: 溶液 1 cm^3 (mL) に含まれる溶質の質量(g)

モル濃度 $C_B(\text{mol dm}^{-3}) = \frac{n_B(\text{mol})}{V(\text{dm}^3)}$ (1-5-3)

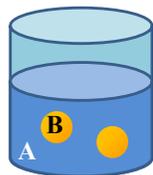
モル濃度: 溶液 1 L (dm^3) に含まれる溶質の物質質量 (mol)

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

$\rho = \frac{n_A M_A + n_B M_B}{1000V} = \frac{n_A M_A + n_B M_B}{1000 \frac{n_B}{C_B}}$

移項すると

$n_A M_A = 1000 \rho \frac{n_B}{C_B} - n_B M_B \rightarrow n_A = \frac{1000 \rho - M_B C_B}{M_A C_B} n_B$ (2-3-2)

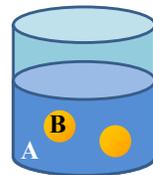


$n_A = \frac{1000 \rho - M_B C_B}{M_A C_B} n_B$ (2-3-2)

$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$ (1-5-8)

モル分率

$x_B = \frac{n_B}{\frac{1000 \rho - M_B C_B}{M_A C_B} n_B + n_B} = \frac{M_A C_B}{1000 \rho - M_B C_B + M_A C_B}$ (2-3-3)



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_B が小さいので、 $1000 \rho_A \gg |(M_A - M_B) C_B|$ の関係が成り立つ。

以上の近似より(2-3-3)は、

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

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

・質量モル濃度、モル分率、モル濃度の関係

質量モル濃度 $m_B(\text{mol kg}^{-1}) = \frac{n_B(\text{mol})}{w_A(\text{kg})} = \frac{n_B(\text{mol})}{\frac{n_A M_A}{1000}(\text{kg})}$ (2-3-5)

質量モル濃度: 溶媒 1 kg に含まれる溶質の物質質量 (mol)

モル分率 $x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$ (1-5-8)

$n_A = \frac{1000}{m_B M_A} n_B$

$\frac{n_A M_A}{1000} = \frac{n_B}{m_B}$

$x_B = \frac{n_B}{\frac{1000}{m_B M_A} n_B + n_B} = \frac{m_B M_A}{1000 + m_B M_A}$ (2-3-6)

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、

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

比較

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

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。

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

* 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 → モル濃度 = 質量モル濃度

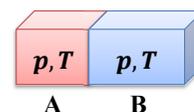
2-4 完全気体の混合 溶液の話の前に、完全気体(理想気体)の混合を見ておこう (よく知っていることで理解しておく)

2成分系のG (等温・等圧) (1-1-11)より

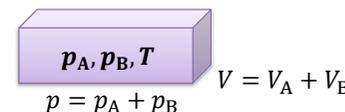
$G = G_A + G_B = \mu_A n_A + \mu_B n_B$ (2-4-1)

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

$G = (\mu_A^\ominus + RT \ln p_A) n_A + (\mu_B^\ominus + RT \ln p_B) n_B$ (2-4-2)



理想気体AとBの混合 等温過程



混合前 $G_{\text{before}} = (\mu_A^\ominus + RT \ln p) n_A + (\mu_B^\ominus + RT \ln p) n_B$ (2-4-3)

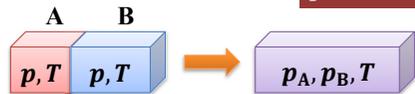
混合後 $G_{\text{after}} = (\mu_A^\ominus + RT \ln p_A) n_A + (\mu_B^\ominus + RT \ln p_B) n_B$ (2-4-4)

$\Delta G_{\text{mix}} = G_{\text{after}} - G_{\text{before}}$ (2-4-5)

ΔG_{mix} は、 n_A と n_B が2倍になると、2倍になる → 示量変数 1 molあたりの ΔG_{mix} を求めておくと、比較がしやすい

$$\Delta G_{\text{mix}} = n_A RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p} \quad (2-4-5)$$

p.194-196



1 molあたりの ΔG_{mix} である $\overline{\Delta G_{\text{mix}}}$ を求める

$$\overline{\Delta G_{\text{mix}}} = \frac{\Delta G_{\text{mix}}}{n} \Rightarrow \overline{\Delta G_{\text{mix}}} = RT \left(\frac{n_A}{n} \ln \frac{p_A}{p} + \frac{n_B}{n} \ln \frac{p_B}{p} \right)$$

$$x_A = \frac{n_A}{n} = \frac{p_A}{p} \quad \text{モル分率}$$

$$\overline{\Delta G_{\text{mix}}} = \quad (2-4-6)$$

Point!

モル分率は0~1の値しかとらない

•完全気体の混合エントロピー変化

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \Rightarrow \overline{\Delta S_{\text{mix}}} = - \left(\frac{\partial \overline{\Delta G_{\text{mix}}}}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \overline{\Delta S_{\text{mix}}} = - \frac{\partial}{\partial T} [RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)]$$

$$\overline{\Delta S_{\text{mix}}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (2-4-7)$$

•完全気体の混合エンタルピー変化

$$\overline{\Delta G_{\text{mix}}} = \overline{\Delta H_{\text{mix}}} - T \overline{\Delta S_{\text{mix}}} \Rightarrow \overline{\Delta H_{\text{mix}}} \quad (2-4-8)$$

•完全気体の混合エントロピー変化

p.194-196

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \Rightarrow \overline{\Delta S_{\text{mix}}} = - \left(\frac{\partial \overline{\Delta G_{\text{mix}}}}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \overline{\Delta S_{\text{mix}}} = - \frac{\partial}{\partial T} [RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)]$$

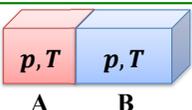
$$\overline{\Delta S_{\text{mix}}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (2-4-7)$$

•完全気体の混合エンタルピー変化

$$\overline{\Delta G_{\text{mix}}} = \overline{\Delta H_{\text{mix}}} - T \overline{\Delta S_{\text{mix}}} \Rightarrow \overline{\Delta H_{\text{mix}}} \quad (2-4-8)$$

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



$$\Delta G_{\text{mix}} = n_A RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p} \quad (2-4-5)$$

p.194-196



1 molあたりの ΔG_{mix} である $\overline{\Delta G_{\text{mix}}}$ を求める

$$\overline{\Delta G_{\text{mix}}} = \frac{\Delta G_{\text{mix}}}{n} \Rightarrow \overline{\Delta G_{\text{mix}}} = RT \left(\frac{n_A}{n} \ln \frac{p_A}{p} + \frac{n_B}{n} \ln \frac{p_B}{p} \right)$$

$$x_A = \frac{n_A}{n} = \frac{p_A}{p} \quad \text{モル分率}$$

$$\overline{\Delta G_{\text{mix}}} = \quad (2-4-6)$$

Point!

モル分率は0~1の値しかとらない

$\overline{\Delta G_{\text{mix}}} \leq 0 \rightarrow$ 理想気体の混合は自発的

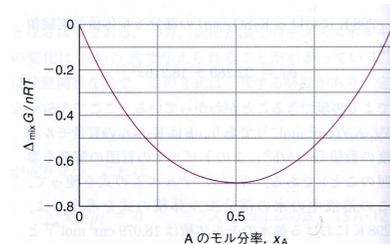


図 5A-7 2種類の完全気体の混合ギブズエネルギー。理想溶液をつくる2種類の液体でものちに示すように同じかたちになる。混合ギブズエネルギーは組成や温度にかかわらず負値になるので、完全気体はいかなる割合でも自発的に混合する。

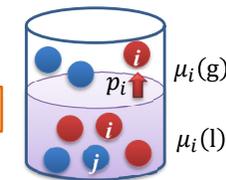
2-5 理想溶液 完全気体の $\overline{\Delta G_{\text{mix}}}$ 、 $\overline{\Delta H_{\text{mix}}}$ 、 $\overline{\Delta S_{\text{mix}}}$ を理解したので、溶液の話に移ろう p.196

- 問題1: 理想気体は分子体積がなく、相互作用なし。理想溶液はどんな性質があると思う?
 問題2: 溶液中の化学ポテンシャルはどのように求められる?

方針 溶液: 純物質の混合で作られる
 \rightarrow 溶液と純物質の化学ポテンシャルを求め、その違いを議論

•溶液の化学ポテンシャル

設定: 液体は気体と接している・液体は蒸気圧を持っている(右図)



$$\text{相平衡状態 1-7 節} \quad (2-5-1) \quad \text{成分 } i \text{ に着目}$$

蒸気を理想気体とすると、

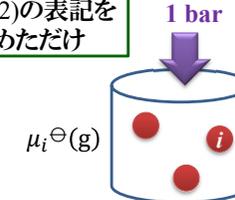
$$\mu_i(p_i) = \mu_i^\ominus + RT \ln p_i \quad (2-2-12)$$

μ_i^\ominus : 圧力が1 barのときの化学ポテンシャル \rightarrow 温度のみの関数
 p_i : 蒸気圧

$$\mu_i(g) = \mu_i^\ominus(g) + RT \ln p_i \quad (2-5-2) \quad \text{(2-2-12)の表記を改めただけ}$$

Point!

$$\mu_i(l) = \mu_i^\ominus(g) + RT \ln p_i \quad (2-5-3) \quad \text{一般的な溶液の化学ポテンシャル} \quad (5A-19b)$$



*これから同じような形の式が出てくるので、違いに気をつけよう!

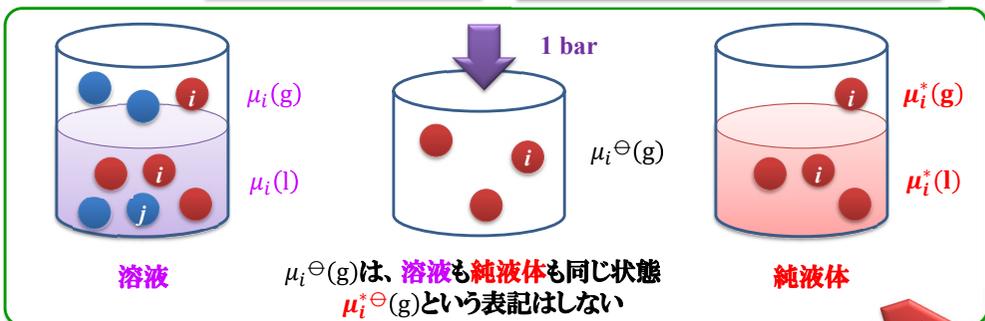
溶液 $\mu_i(l) = \mu_i^\ominus(g) + RT \ln p_i$ (2-5-3)

・純液体の化学ポテンシャル

・溶液と区別するために、純液体の化学ポテンシャルを $\mu_i^*(l)$ と表す
 ・蒸気は理想気体で、その化学ポテンシャルを $\mu_i^*(g)$ と表す

前頁と同じ手順で、純液体の化学ポテンシャルを求める

相平衡状態 $\mu_i^*(l) = \mu_i^*(g)$ (2-5-4) $\mu_i^*(g) = \mu_i^\ominus(g) + RT \ln p_i^*$ (2-5-5)



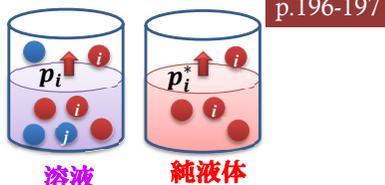
(2-5-4)と(2-5-5)より

純液体の化学ポテンシャル $\mu_i^*(l) =$ (2-5-6) (5A・19a)

Point!

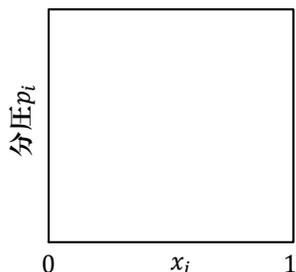
2-6 Raoultの法則と理想溶液

Raoult's Law $p_i = x_i p_i^*$ (2-5-8)



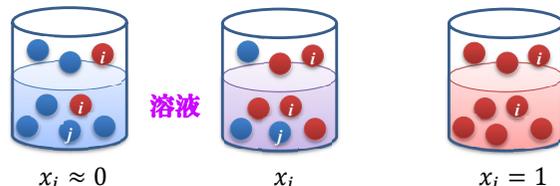
ラウールの法則はどういう意味を示しているのだろうか?

グラフを描くと、



(2-5-8) $x_i = \frac{p_i}{p_i^*}$ (2-6-1)

この形は、どこかで見たことが...



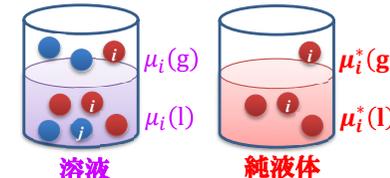
(2-6-1) → 他の成分考えず、成分 i の蒸気圧からモル分率が求まることを示している

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、 ΔG_{mix} , ΔH_{mix} , ΔS_{mix} を求めてみよう!

溶液 $\mu_i(l) = \mu_i^\ominus(g) + RT \ln p_i$ (2-5-3) (5A・19b)

純液体 $\mu_i^*(l) = \mu_i^\ominus(g) + RT \ln p_i^*$ (2-5-6) (5A・19a)



・溶液と純液体の差を求める

溶液と純液体の化学ポテンシャルが求まった
 両者の違いが、溶液になったことで変化した化学ポテンシャル

(溶液) - (純液体) $\mu_i(l) - \mu_i^*(l) = RT \{\ln p_i - \ln p_i^*\}$

$\mu_i(l) - \mu_i^*(l) =$ (2-5-7)

つまり、溶液中の成分 i の化学ポテンシャル $\mu_i(l)$ は、純液体の化学ポテンシャル $\mu_i^*(l)$ と溶液の蒸気相の分圧 p_i と純液体の飽和蒸気圧 p_i^* から求められる(実験で求める)。

ラウールは、多くの溶液について $\frac{p_i}{p_i^*}$ とモル分率 x_i の関係を調べ、以下の関係が成り立つ溶液があることを発見する

Raoult's Law

(2-5-8) (5A・21)

Point!

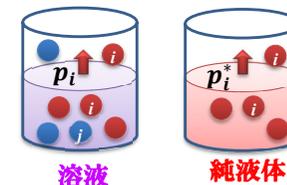
・Raoultの法則に従う溶液の μ_i

方針: ラウールの法則に従う溶液の性質を ΔG_{mix} , ΔH_{mix} , ΔS_{mix} より導く
 まずは、化学ポテンシャルを求める

Raoult's Law $p_i = x_i p_i^*$ (2-5-8)

純液体 $\mu_i^*(l) = \mu_i^\ominus(g) + RT \ln p_i^*$ (2-5-6)

溶液 $\mu_i(l) = \mu_i^\ominus(g) + RT \ln p_i$ (2-5-3)



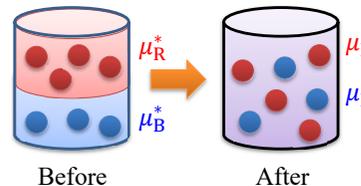
(2-5-8)を代入

$\mu_i(l) = \mu_i^\ominus(g) + RT \ln x_i p_i^*$ → $\mu_i(l) = \mu_i^\ominus(g) + RT \ln p_i^* + RT \ln x_i$ (2-6-2)

(2-5-6)を代入

Raoultの法則に従う溶液 $\mu_i(l) =$ (2-6-3) (5A・22)

ここからは、話を簡単にするために2成分系を見ていこう 設定: Raoultの法則に従う溶液



(2-6-3) $\mu_R = \mu_R^* + RT \ln x_R$
 $\mu_B = \mu_B^* + RT \ln x_B$ (2-6-4)

ここからは、しばらくの間(1)を省略



$$\begin{matrix} \mu_R^* \\ \mu_B^* \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} \mu_R = \mu_R^* + RT \ln x_R \\ \mu_B = \mu_B^* + RT \ln x_B \end{matrix} \quad (2-6-4)$$

$$G_{\text{before}} = \mu_R^* n_R + \mu_B^* n_B \quad (2-6-5)$$

$$G_{\text{after}} = \mu_R n_R + \mu_B n_B \quad (2-6-6)$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = G_{\text{after}} - G_{\text{before}} = (\mu_R - \mu_R^*) n_R + (\mu_B - \mu_B^*) n_B$$

(2-6-4)を代入

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT(n_R \ln x_R + n_B \ln x_B)$$

nで割る

$$\overline{\Delta G_{\text{mix}}} = RT(x_R \ln x_R + x_B \ln x_B) \quad (2-6-7)$$

理想気体の混合から求めた(2-4-6)と同じ!

$$\overline{\Delta S_{\text{mix}}} = -R(x_R \ln x_R + x_B \ln x_B) \geq 0 \quad \overline{\Delta H_{\text{mix}}} = 0 \quad (2-6-8)$$

Raoultの法則に従う溶液を『理想溶液 (Ideal Solution)』と呼ぶ

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) ラウールの法則: 「純液体の蒸気圧はその成分のモル分率に比例する」
- (2) ラウールの法則: 「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 ($T \neq 0$) 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!

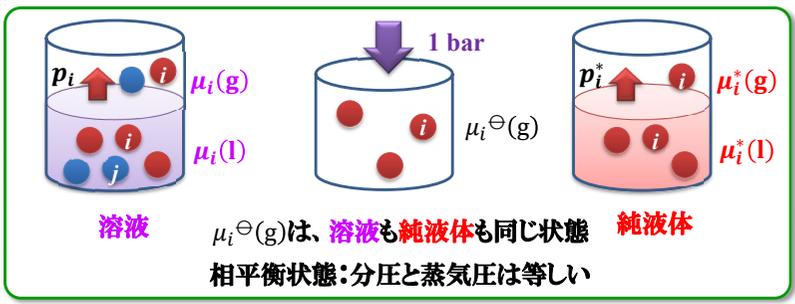
純液体 $\mu_i^*(l) = \mu_i^\ominus(g) + RT \ln p_i^*$ (2-5-6)

溶液 $\mu_i(l) = \mu_i^\ominus(g) + RT \ln p_i$ (2-5-3)

Raoult's Law $p_i = x_i p_i^*$ (2-5-8)

Raoultの法則に従う溶液 理想溶液 $\mu_i(l) = \mu_i^*(l) + RT \ln x_i$ (2-6-3)

$$\mu_i(l) = \mu_i^\ominus(g) + RT \ln p_i^* + RT \ln x_i \quad (2-6-2)$$



•理想溶液の体積変化 溶液の体積: $1 + 1 \neq 2$

Gibbsの自由エネルギーと動揺の考え方で、理想溶液を混合した場合の体積変化を調べる



$$V_{\text{before}} = \overline{V}_A^* n_A + \overline{V}_B^* n_B \quad (2-6-9)$$

$$V_{\text{after}} = \overline{V}_A n_A + \overline{V}_B n_B \quad (2-6-10)$$

$$\Delta V_{\text{mix}} = V_{\text{after}} - V_{\text{before}} = (\overline{V}_A - \overline{V}_A^*) n_A + (\overline{V}_B - \overline{V}_B^*) n_B \quad (2-6-11)$$

$$d\mu_i = \overline{v}_i dp - \overline{s}_i dT \quad (2-2-9)$$

$$\overline{v}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T \quad (2-6-12)$$

理想溶液 $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln p_i^* + RT \ln x_i$ (2-6-2)

1 bar のときの μ_i
温度のみの関数

モル分率
温度・圧力に
依存しない

純液体の飽和蒸気圧
温度・圧力の関数

$$\overline{v}_i = \quad (2-6-13)$$

溶液の部分モル体積



$$\Delta V_{\text{mix}} = V_{\text{after}} - V_{\text{before}} = (\bar{V}_A - \bar{V}_A^*)n_R + (\bar{V}_B - \bar{V}_B^*)n_B \quad (2-6-11)$$

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T \quad (2-6-12)$$

$$\bar{V}_i = RT \left(\frac{\partial}{\partial p} \ln p_i^*\right)_T \quad (2-6-13)$$

$$\mu_i^* = \mu_i^\ominus + RT \ln p_i^* \quad (2-5-6) \quad \text{純液体}$$

$$\bar{V}_i^* = RT \left(\frac{\partial}{\partial p} \ln p_i^*\right)_T \quad (2-6-14)$$

$$\bar{V}_i^* = \bar{V}_i \quad (2-6-15)$$

$$\Delta V_{\text{mix}} = \quad (2-6-16)$$

理想溶液の性質①: 混合による体積変化がない → 1 + 1 = 2

定義: Raoultの法則に従う溶液 **Raoult's Law** $p_i = x_i p_i^*$ (2-5-8)

これまで扱った内容を復習し、まとめておく

全圧 $p = p_A + p_B$ $p = x_A p_A^* + x_B p_B^*$

$x_B = 1 - x_A$

$p = (p_A^* - p_B^*)x_A + p_B^*$ $y = ax + b$ の形

図 5A・11 2成分理想混合物の全圧および二つの蒸気分圧は成分のモル分率に比例する。

理想溶液の性質①: 蒸気圧は、モル分率に比例する

Raoultの法則に従う溶液 $\mu_i - \mu_i^* = RT \ln x_i$ (2-6-2) **理想溶液**

比較 **溶液の一般式** $\mu_i - \mu_i^* = RT \ln \frac{p_i}{p_i^*}$ (2-5-7)

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
気相が理想気体である必要がない

続き

$$\Delta \bar{G}_{\text{mix}} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \leq 0 \quad (2-6-6)$$

$$\Delta \bar{G}_{\text{mix}} = RT \sum_i x_i \ln x_i \leq 0 \quad (2-7-1)$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{mix}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \geq 0 \quad (2-6-7)$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{mix}} = -R \sum_i x_i \ln x_i \geq 0 \quad (2-7-2)$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{mix}} = 0$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{mix}} = 0$$

(2-6-6)と(2-6-7)を図示しよう

$f = x_A \ln x_A + x_B \ln x_B$

$x_B = 1 - x_A$

$f = x_A \ln x_A + (1 - x_A) \ln(1 - x_A)$ $x_A = 0, 1 \rightarrow f = 0$

極小値を求める

$$\frac{df}{dx_A} = \ln x_A + \frac{x_A}{x_A} - \ln(1 - x_A) - \frac{1 - x_A}{1 - x_A} = \ln x_A - \ln(1 - x_A)$$

$x_A = 0.5$ に極小値

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。

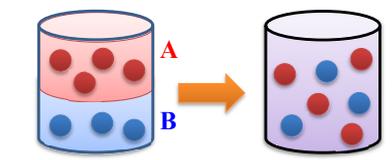
問題2-6 以下の説明文に入る用語を下記の語群から選びなさい (赤字が問題番号。同じ単語を2回用いても良い)。

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、溶液のエントルピーは、混合前の各純液体の合計に比べ、**3** になっている。エントルピーが **3** になった分、系は外界に熱を放出する。エントルピーが **3** になったのは、(A-B)間の相互作用(引力的)の大きさが、(A-A)や(B-B)間より **4** になったからである。

理想溶液の場合、分子間相互作用の大きさに関しては、**5** 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) $2 \times (A-B) < (A-A) + (B-B)$



(A-B): 分子Aと分子Bの相互作用 (A-A), (B-B)も同様 数学ではない

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④: 分子間相互作用が(溶質-溶媒)と(溶媒-溶媒)で等しい

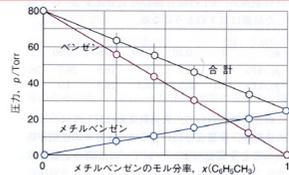


図 5A-12 性質の類似した液体の混合物はほぼ理想的に振舞う。ここではベンゼンとメチルベンゼン(トルエン)の例を示す。蒸気圧の組成変化は理想溶液のものと同様である。

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

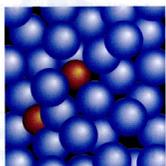


図 5A-15 希薄溶液においては、溶媒分子(青色球)は純溶媒中にあるときとほとんど変わらない環境にある。一方、溶質分子(赤色球)は純粋な溶質中にあるときとは全く似ていない環境にある。

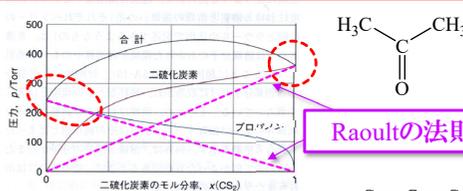


図 5A-13 性質の異なる液体の混合物は理想挙動から大きく乖離する。ここでは二酸化炭素とプロパン(アセトン)の例を示す。

Raoultの法則

非理想溶液(Non-Ideal Solution)

希薄溶液: ラウールの法則が成り立つ

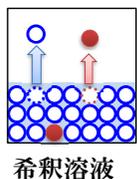
*ここでは着目している分子が溶媒

理想溶液: 分子間相互作用が純液体中と同じ

溶質●: 周りが理想溶液から外れる
溶媒○: 周りが理想溶液に近づく

希積溶液: ●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?

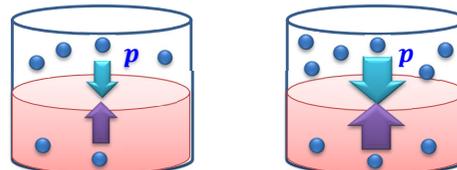


希積溶液

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

$w_i = k_i p_i$ (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。



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

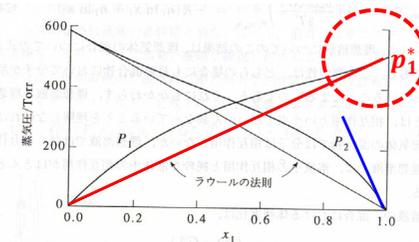
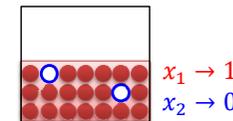
Henryの法則: 『溶質の蒸気圧はそのモル分率に比例する』...②

$p_i =$ (2-8-2) (5A-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

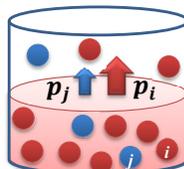
$k_i \neq K_i$

● 成分1 ○ 成分2



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

- Raoultの法則とHenryの法則に関連があることを示す
- 理想希薄溶液(Ideal-Dilute Solution)の導入



設定: 2成分系で考える

Gibbs-Duhemの式 $\sum_i n_i d\mu_i = 0$ (2-2-8) $n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$ (2-8-3)

両辺をnでわる

溶液 $\mu_i(l) = \mu_i^\ominus(g) + RT \ln p_i$ (2-5-3) (2-8-4)

温度・全圧一定下で x_i で微分

$\frac{d\mu_i}{dx_i} = RT \left(\frac{\partial(\ln p_i)}{\partial x_i} \right)_{T,p}$ $d\mu_i = RT \left(\frac{\partial(\ln p_i)}{\partial x_i} \right)_{T,p} dx_i$

$x_1 \left(\frac{\partial(\ln p_1)}{\partial x_1} \right)_{T,p} dx_1 + x_2 \left(\frac{\partial(\ln p_2)}{\partial x_2} \right)_{T,p} dx_2 = 0$ (2-8-5)

(RTで両辺を割っている)

2成分系の場合

$x_1 + x_2 = 1$ $dx_1 = -dx_2$ (2-8-6)

$x_1 \left(\frac{\partial(\ln p_1)}{\partial x_1} \right)_{T,p} dx_1 + x_2 \left(\frac{\partial(\ln p_2)}{\partial x_2} \right)_{T,p} dx_2 = 0$ (2-8-5)

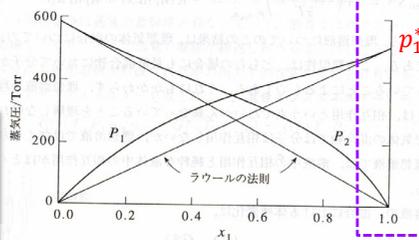
2成分系の場合 $x_1 + x_2 = 1$ $dx_1 = -dx_2$ (2-8-6)

$x_1 \left(\frac{\partial(\ln p_1)}{\partial x_1} \right)_{T,p} = x_2 \left(\frac{\partial(\ln p_2)}{\partial x_2} \right)_{T,p}$ (2-8-7)

ここまでは一般溶液

$x_1 \rightarrow 1$ で、成分1がRaoultの法則に従うと仮定する $p_1 = x_1 p_1^*$ (2-5-8)

$x_1 \left(\frac{\partial(\ln p_1)}{\partial x_1} \right)_{T,p} = x_1 \left(\frac{\partial(\ln x_1 p_1^*)}{\partial x_1} \right)_{T,p}$
 $= x_1 \left(\frac{\partial(\ln x_1)}{\partial x_1} \right)_{T,p} + x_1 \left(\frac{\partial(\ln p_1^*)}{\partial x_1} \right)_{T,p}$



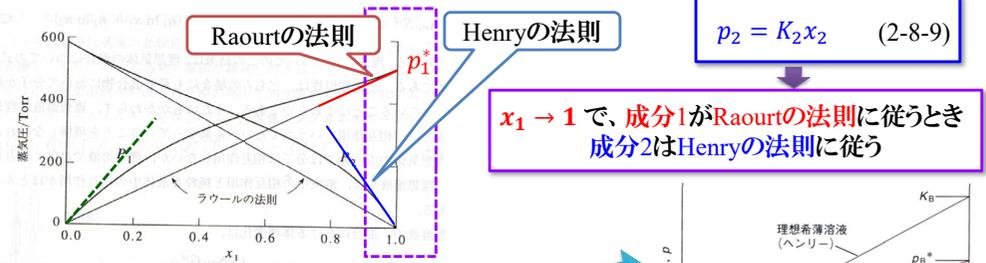
T, p の関数

$x_1 \left(\frac{\partial(\ln p_1)}{\partial x_1} \right)_{T,p} =$ (2-8-8) (2-8-7)の左辺

$$x_1 \left(\frac{\partial(\ln p_1)}{\partial x_1} \right)_{T,p} = x_2 \left(\frac{\partial(\ln p_2)}{\partial x_2} \right)_{T,p} \quad (2-8-7)$$

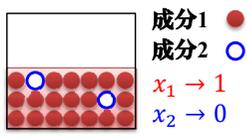
左辺 = 1

$$1 = x_2 \left(\frac{\partial(\ln p_2)}{\partial x_2} \right)_{T,p} \rightarrow \int d(\ln p_2) = \int \frac{1}{x_2} dx_2 \rightarrow \ln p_2 = \ln x_2 + \ln C$$



$p_B = x_B p_B^*$ と $p_B = K_B x_B$ より、Henry 定数 K_B は、 $x_B \rightarrow 1$ のときの圧力

Raoultの法則に従う溶液：
Henryの法則に従う溶液：



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

$x_1 \rightarrow 1$ で、成分1がRaoultの法則に従うとき成分2はHenryの法則に従う

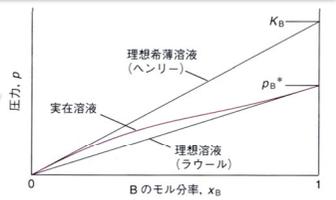
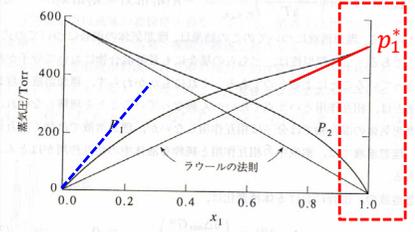


図5A-14 成分Bが純粋に近いとき(溶媒として振舞うとき)、その蒸気圧はモル分率に比例し、比例定数は p_B^* である(ラウールの法則)。成分Bが少量成分となるとき(溶質として振舞うとき)、蒸気圧はやはりモル分率に比例するが、比例定数は K_B となる(ヘンリーの法則)。

成分1が

- 純液体に近い場合 ($x_B \rightarrow 1$)
 - 成分Bの周りには成分B
 - 相互作用は成分B
 - $p_B = x_B p_B^*$
 - 理想溶液
- 希薄な場合 ($x_B \rightarrow 0$)
 - 成分Bの周りには成分A
 - 相互作用は成分Aの種類によって変わる
 - K_B は温度・溶媒(成分A)の種類で変わる
 - $p_B = K_B x_B$
 - 理想希薄溶液



$p_1 = x_1 p_1^*$ と $p_1 = K_1 x_1$ の図

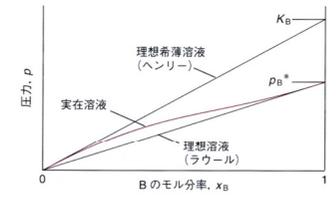


図5A-14 成分Bが純粋に近いとき(溶媒として振舞うとき)、その蒸気圧はモル分率に比例し、比例定数は p_B^* である(ラウールの法則)。成分Bが少量成分となるとき(溶質として振舞うとき)、蒸気圧はやはりモル分率に比例するが、比例定数は K_B となる(ヘンリーの法則)。

相互作用が(成分A-B) = (成分B-B) のとき
(完全)理想溶液

問題2-7 図5A-14の場合、 $K_1 > p_1^*$ である。この結果から(成分A-B)間の相互作用と(成分B-B)間の相互作用についてわかる関係を選びなさい(相互作用は引力的)。

- (成分A-B) > (成分B-B)
- (成分A-B) = (成分B-B)
- (成分A-B) < (成分B-B)

2-9 活量

これまでの内容から

$x_i \rightarrow 1$ Raoultの法則 理想溶液
 $x_i \rightarrow 0$ Henryの法則 理想希薄溶液

モル分率が中間の実在溶液も理想溶液のように表せると、便利

理想溶液 $\mu_i^{ideal} = \mu_i^* + RT \ln x_i$ (2-6-3)
実在溶液 $\mu_i^{real} = \mu_i^\ominus + RT \ln p_i$ (2-5-3)

似ているけど、関数が異なる
比較が難しい

考え方 理想溶液からの「ずれ」を導入し、実在溶液を表そう!

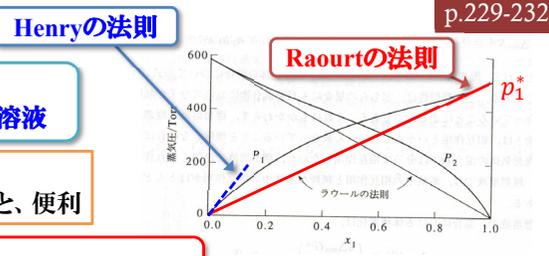
$$\Delta \mu_i = \mu_i^{real} - \mu_i^{ideal} = RT \ln \gamma_i \quad (2-9-1)$$

理想溶液からの「ずれ」: γ_i

$$\mu_i^{real} = \mu_i^* + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i = \mu_i^*(g) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (2-9-2)$$

さらに、 $a_i = \gamma_i x_i$ (2-9-3) (5E-4) とおくと、理想溶液と同じ形になる

実在溶液 $\mu_i^{real} =$ (2-9-4)



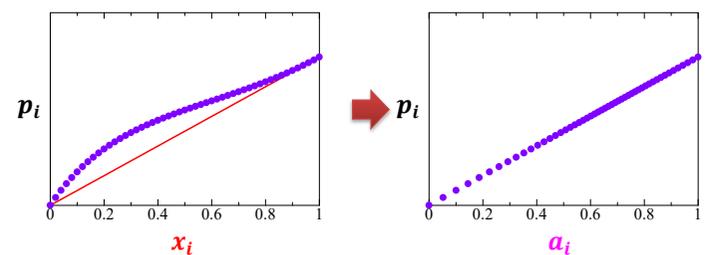
実在溶液 $\mu_i^{real} = \mu_i^* + RT \ln a_i$ (2-9-4)

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

Point! 活量: 理想系の式に従うように補正された実効濃度
モル分率 x_i だと、非理想系だが、 a_i なら理想系として扱える

a_i : 活量(Activity)

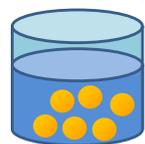
覚える



$$a_i = \gamma_i x_i \quad (2-9-3) \quad (5E-4)$$

γ_i : 活量係数 (Activity Coefficient)

実在溶液も横軸を活量 a_i にすれば理想溶液と同じ形の図になる



分子間相互作用により、溶質が独立に動けない
(希薄溶液では相互作用を無視できる)

・モル分率: ヒトが机の上で計算で求めたもの・溶液の性質を加味していない
・活量: 溶液中における実質的な濃度 → 実効モル分率(熱力学的濃度)

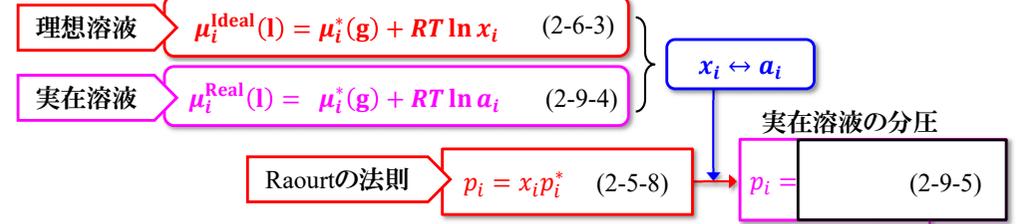
問題2-8 3. 活量について正しいものを選びなさい

- (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

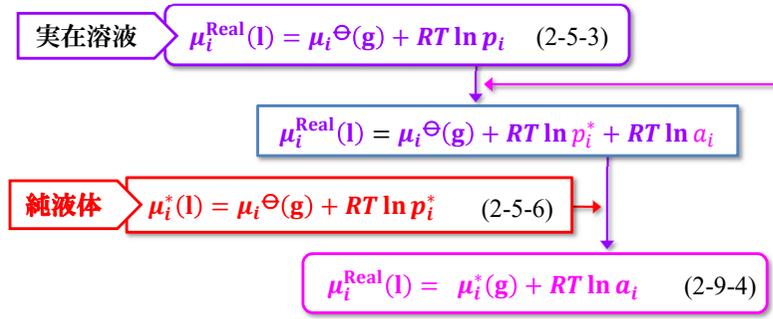
4. 希薄溶液の活量係数について正しいものすべてを選びなさい

- (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斥力的かは、活量係数から分からない

活量の導入 → 実在溶液も理想溶液のように扱える

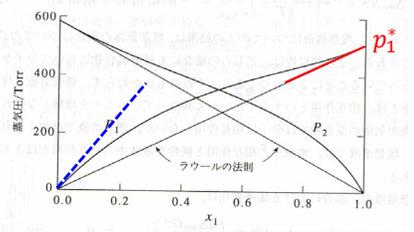


すでに実在溶液に関しては(2-5-3)式があった。矛盾しないことを確認しておこう。

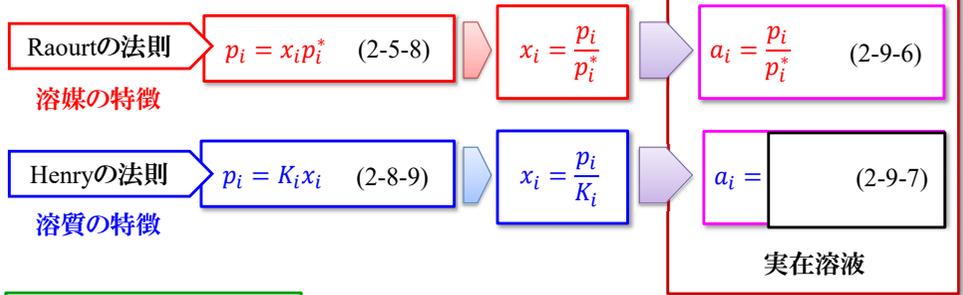


以上より、(2-5-3)も(2-9-4)も実在溶液の化学ポテンシャルを表している

理想希釈溶液 (Henryの法則に従う溶液)も同様に表現できることを見ておこう



Point! $x_i \leftrightarrow a_i$



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!

・マルグレスの式(Margules Equation)

$a_i = \gamma_i x_i$ (2-9-3) モル分率:温度変化しない
→ 活量係数に相互作用や温度の項がある

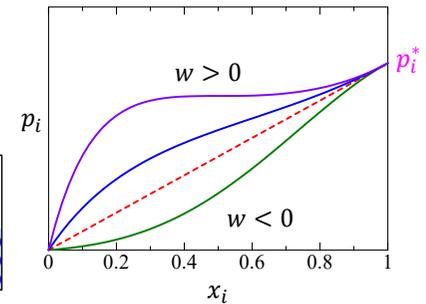
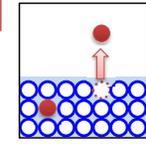
活量係数の一般式:実験を完全に再現できる式はない

実在気体のvan der Waals状態方程式のように、活量係数に物理的意味を持たせる関係式がある →
• マルグレスの式
• デバイーヒュッケルの極限法則

Margulesの式 $\gamma_i = \exp(\xi x_j^2) = \exp\left(\frac{w}{RT} x_j^2\right)$ (2-9-8) (5E-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 → 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

高温: 分子間相互作用が小さくなる → 理想溶液に近づく
(2-9-8)の分母大 → $\gamma_i \rightarrow 1$



問題2-9 マルグレスの式から分かることをすべて選びなさい

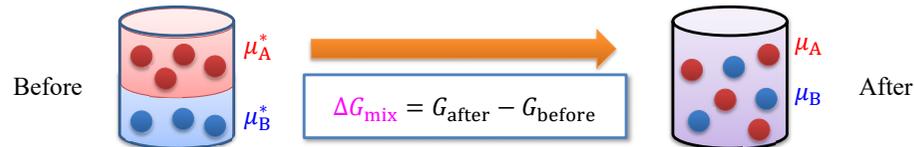
- (1) 活量係数は負の値を持つこともある
- (2) 活量係数は0~1の間しかとらない
- (3) 活量係数は高温ほど1に近づく
- (4) 活量係数は $w < 0$ のとき、温度が低いほど小さくなる
- (5) 活量係数は $w > 0$ のとき、温度が低いほど小さくなる
- (6) 分子間力が理想溶液より引力的な場合、活量係数は1より大きくなる

$$\gamma_i = \exp(\xi x_j^2) = \exp\left(\frac{w}{RT} x_j^2\right) \quad (2-9-8) \quad (5E\cdot7)$$

- (1) 指数関数の形から、負にはならない
- (2) ξ が大きいと1を超える
- (5) 指数関数の形から、 $w > 0$ のときは低温ほど活量係数は大きくなる。
 $w > 0$ のとき、斥力的な相互作用。低温ほど影響が大きくなる
- (6) 引力的な場合、 $w > 0$ となる。活量係数は1より小さくなる

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 $\overline{\Delta G}_{mix}$, $\overline{\Delta H}_{mix}$, $\overline{\Delta S}_{mix}$ を扱った \Rightarrow 理想溶液を導出

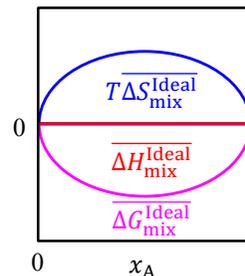


得られた結果

$$\overline{\Delta G}_{mix}^{Ideal} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (2-6-7)$$

$$\overline{\Delta H}_{mix}^{Ideal} = 0 \quad (2-6-8)$$

$$\overline{\Delta S}_{mix}^{Ideal} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$



実在溶液についても同様に $\overline{\Delta G}_{mix}$, $\overline{\Delta H}_{mix}$, $\overline{\Delta S}_{mix}$ を求めよう

$$\begin{aligned} \overline{\Delta G}_{mix}^{Real} &= (\mu_A^{Real} x_A + \mu_B^{Real} x_B) - (\mu_A^* x_A + \mu_B^* x_B) \\ &= (\mu_A^{Real} - \mu_A^*) x_A + (\mu_B^{Real} - \mu_B^*) x_B \end{aligned}$$

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

$$\overline{\Delta G}_{mix}^{Real} = RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B) \quad (2-10-1)$$

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

$$\overline{\Delta G}_{mix}^{Real} = RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B) \quad (2-10-1)$$

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

$$\overline{\Delta G}_{mix}^{Real} = RT(x_A \ln \gamma_A + x_A \ln x_A + x_B \ln \gamma_B + x_B \ln x_B)$$

$$\gamma_i = \exp(\xi x_j^2) \quad (2-9-8)$$

$$\overline{\Delta G}_{mix}^{Real} = RT(x_A \xi x_B^2 + x_A \ln x_A + x_B \xi x_A^2 + x_B \ln x_B)$$

$$\overline{\Delta G}_{mix}^{Real} = RT x_A x_B \xi (x_B + x_A) + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\xi = \frac{w}{RT} \quad (2-9-8)$$

$$\overline{\Delta G}_{mix}^{Real} = \quad (2-10-2)$$

$w > 0$ の場合: 分子間相互作用は斥力的
 $w < 0$ の場合: 分子間相互作用は引力的

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

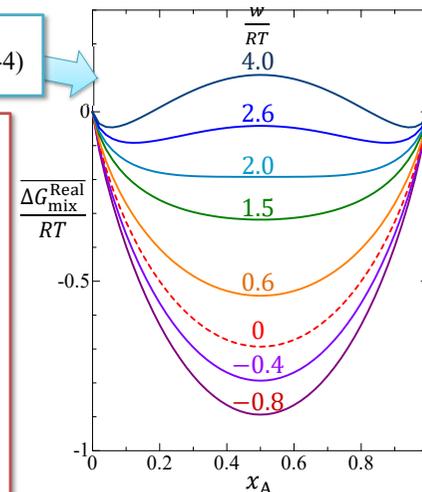
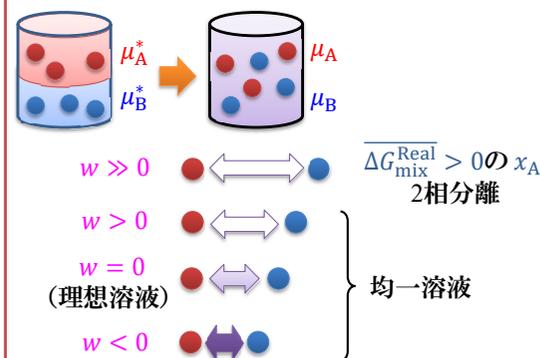
$$\overline{\Delta G}_{mix}^{Real} = w x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (2-10-2)$$

$$\overline{\Delta G}_{mix}^{Ideal} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (2-6-7)$$

$$\overline{\Delta G}_{mix}^{Real} = w x_A x_B + \overline{\Delta G}_{mix}^{Ideal} \quad (2-10-3)$$

$\overline{\Delta G}_{mix}^{Real}$ は、正になったり負になったりする

$$\frac{\overline{\Delta G}_{mix}^{Real}}{RT} = \frac{w}{RT} x_A x_B + (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (2-10-4)$$

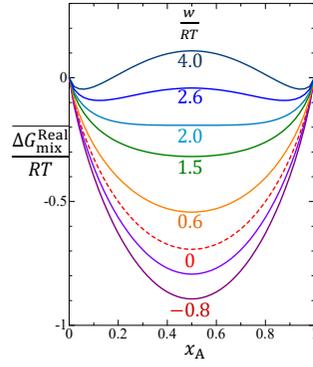


疑問: どこを境に、2相分離・均一溶液?

疑問:どこを境に、
2相分離・均一溶液?

$$\frac{\Delta G_{mix}^{Real}}{RT} = \frac{w}{RT} x_A x_B + (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (2-10-4)$$

方針:微分して極値を調べる



$$f = \frac{\Delta G_{mix}^{Real}}{RT} = \frac{w}{RT} x_A (1-x_A) + \{x_A \ln x_A + (1-x_A) \ln(1-x_A)\}$$

$$\frac{df}{dx_A} = \frac{w}{RT} (1-2x_A) + \left\{ \ln x_A + \frac{x_A}{x_A} - \ln(1-x_A) - \frac{1-x_A}{1-x_A} \right\}$$

$$= \frac{w}{RT} (1-2x_A) + \ln x_A - \ln(1-x_A) \quad (2-10-5)$$

$$\frac{d^2 f}{dx_A^2} = -2 \frac{w}{RT} + \frac{1}{x_A} + \frac{1}{1-x_A} = -2 \frac{w}{RT} + \frac{1}{x_A(1-x_A)} \quad (2-10-6)$$

$x_A = \frac{1}{2}$ に極値

$x_A = \frac{1}{2}$ の極値は、
を境に上に凸と下に凸が分かれる
相分離に関する詳細は3章

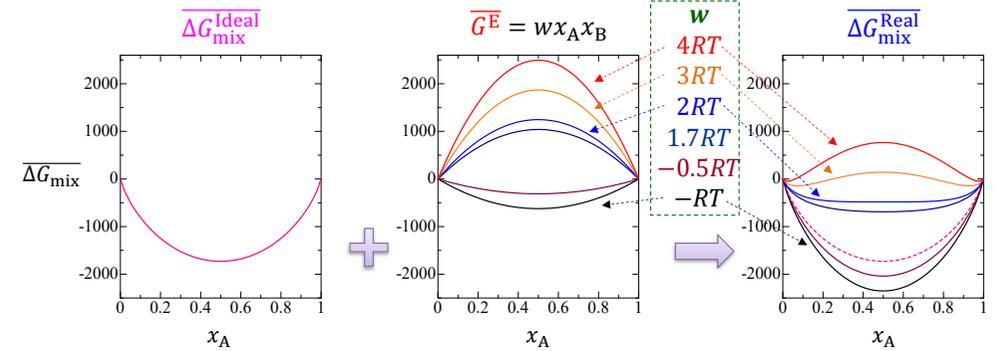
さて、(2-10-3)式を見返してみよう

$$\Delta G_{mix}^{Real} = w x_A x_B + \Delta G_{mix}^{Ideal} \quad (2-10-3)$$

式変形すると、理想溶液と実在溶液の差が求まる

$$\overline{G^E} = \Delta G_{mix}^{Real} - \Delta G_{mix}^{Ideal} = w x_A x_B \quad (2-10-4)$$

$\overline{G^E}$: 過剰Gibbsの自由エネルギー



$0 < w \leq 2RT$: 理想溶液より ΔG_{mix}^{Real} は大きい(分子間相互作用が斥力的)、
 $\Delta G_{mix}^{Real} < 0$ 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: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?

方針: 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
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 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \Delta G_{mix}^{Real} = \Delta H_{mix}^{Real} + T \Delta S_{mix}^{Real} \quad (2-4節・2-6節と同じ手順)$

$$\Delta G_{mix}^{Real} = w x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (2-10-2)$$

Tで微分し、符号を反転 → ΔS_{mix}^{Real}

$$\Delta S_{mix}^{Real} = \quad (2-10-5)$$

$$\Delta H_{mix}^{Real} = \Delta G_{mix}^{Real} - T \Delta S_{mix}^{Real} = \quad (2-10-6)$$

比較 $\Delta S_{mix}^{Ideal} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad \Delta H_{mix}^{Ideal} = 0 \quad (2-6-8)$

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) 体積膨張 (4) 体積収縮 (5) 凝固

ここまでをまとめよう!(新しい式もある)

活量の導入 → 実在溶液を理想溶液と同じ形で扱うことができる $a_i = \gamma_i x_i \quad (2-9-3)$

マルグレスの式に活量係数が従う場合 $\gamma_i = \exp(\xi x_j^2) = \exp\left(\frac{w}{RT} x_j^2\right) \quad (2-9-8)$

$$\Delta G_{mix}^{Real} = w x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (2-10-2)$$

$$\overline{G^E} = w x_A x_B \quad (2-10-4)$$

$$\Delta S_{mix}^{Real} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (2-10-5)$$

$$\overline{S^E} = 0 \quad (2-10-7)$$

$$\Delta H_{mix}^{Real} = w x_A x_B \quad (2-10-6)$$

$$\overline{H^E} = w x_A x_B \quad (2-10-8)$$

過剰熱力学量

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

マルグレスの式

- 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と呼ぼう!

•正則溶液(Regular Solution)

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 \approx 異種分子間

このような溶液を**正則溶液**と呼ぶ

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CH₂Cl₂やCCl₄のTS_V^Eが0に近い

→ 正則溶液に近い

CHCl₃の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

(CH₃IとCHCl₃間の相互作用が大きい)

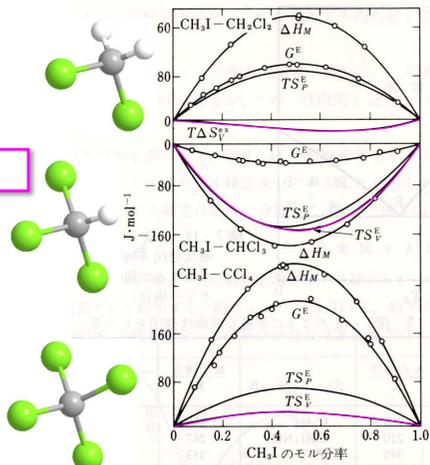


図7・15 298 KにおけるCH₃I+クロロメタンの過剰熱力学関数

2章のまとめ
溶液の化学(基礎編)

部分モル
体積

$$\overline{V}_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B}$$

Gibbs-Duhemの式

$$\sum_i n_i d\overline{V}_i = 0$$

化学ポテンシャル

$$\overline{G}_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B} = \mu_A$$

溶液

$$\mu_i(l) = \mu_i^\ominus(g) + RT \ln p_i$$

Raoult's Law

$$p_i = x_i p_i^*$$

純液体

$$\mu_i^*(l) = \mu_i^\ominus(g) + RT \ln p_i^*$$

理想溶液

$$\mu_i(l) = \mu_i^*(l) + RT \ln x_i$$

理想溶液の性質①: 蒸気圧は、モル分率に比例する

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

Raoultの法則

$$p_i = x_i p_i^*$$

$$x_i = \frac{p_i}{p_i^*}$$

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^*}$$

Raoultの法則

Henryの法則

$$p_i = K_i x_i$$

$$x_i = \frac{p_i}{K_i}$$

$$a_i = \frac{p_i}{K_i}$$

Henryの法則

$$a_i = \gamma_i x_i$$

実在溶液

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

理想溶液

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

$x_i \rightarrow 1$ Raoultの法則 理想溶液
 $x_i \rightarrow 0$ Henryの法則 理想希薄溶液

Margulesの式

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

$$\overline{\Delta G_{mix}^{Ideal}} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\overline{\Delta H_{mix}^{Ideal}} = 0$$

$$\overline{\Delta S_{mix}^{Ideal}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\overline{\Delta G_{mix}^{Real}} = w x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\overline{\Delta H_{mix}^{Real}} = w x_A x_B$$

$$\overline{\Delta S_{mix}^{Real}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

