2章　溶液の化学(基礎編)

p.187-234
5章

<u>2章の目標</u>

・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

・化学ポテンシャルの理解
　この講義の中心である化学ポテンシャルμと濃度の関係
　1章でμは圧力pと温度Tの関数を理解 → 2章では濃度の関数でもあることを理解する

・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 溶液の体積：部分モル体積（Partial Molar Volume）

液体（Liquid）：純物質　例）水など
溶液（Solution）：混合物　例）ショ糖水溶液・塩化ナトリウム水溶液など

＊話をシンプルにする　→　圧力 1 atm・温度25 ℃で一定でこの節は考える

問題1：水 100 mL + 水100 mL = 200 mL ?
問題2：エタノール 100 mL + 水100 mL = 200 mL ?

水 49 mol +（882 mL）
- 水 1 mol → ΔV = 18 mL
- 水 19 mol → ΔV = (18 × 19) mL

$$\boxed{\Delta V = 18 \times \Delta n}$$

一般化

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

水の場合：18 mL mol^{-1}

対比

エタノール 49 mol +（2852 mL）
- 水 1 mol → ΔV = 14 mL
- 水 19 mol → ΔV = (16 × 19) mL

溶液：1 molあたりの体積が組成で変わる！

$$dV = \boxed{} \qquad (2\text{-}1\text{-}2)$$

例：A = 水　B = エタノール

(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

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\mathrm{Water}}}\right)_{p,T,n_{\mathrm{Ethanol}}} dn_{\mathrm{Water}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\mathrm{A}}}\right)_{p,T,n_{\mathrm{B}}} dn_{\mathrm{A}} \quad (2\text{-}1\text{-}2)'$$

問題2-1 (2-1-2)' は、エタノールを加えた際の変化を考えていない。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) $$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\mathrm{A}}}\right)_{p,T,n_{\mathrm{B}}} dV + \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{p,T,n_{\mathrm{A}}} dV$$

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

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

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

p.189-191

2成分系の一般式

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{P,T,n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{P,T,n_A} dn_B \qquad (2\text{-}1\text{-}3)\ (5A\cdot 2)$$

表記を簡潔にすると

$$dV = \overline{V_A}dn_A + \overline{V_B}dn_B \qquad (2\text{-}1\text{-}4)\ (5A\cdot 2)$$

部分モル体積 (2-1-5) (5A・1)

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

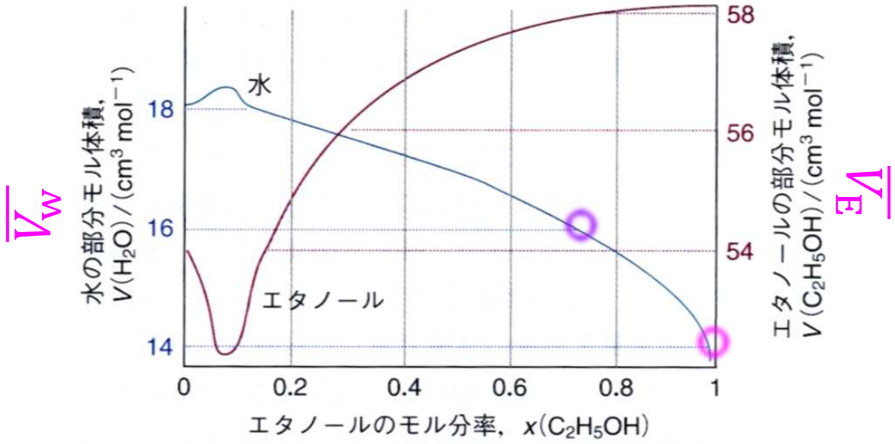


図 5A・1　25 °C における水とエタノールの部分モル体積．縦軸の目盛の違いに留意せよ（水は左側，エタノールは右側である）．

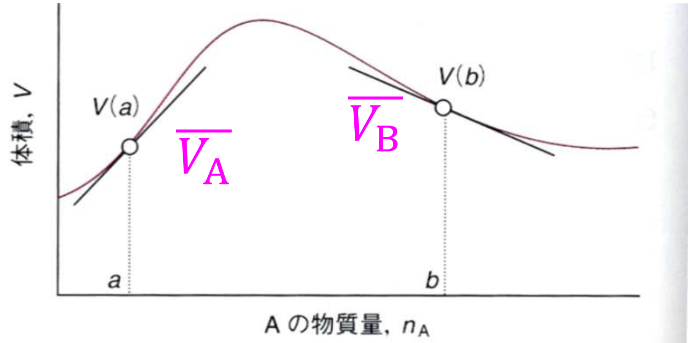


図 5A・2　物質の部分モル体積は，混合物の全体積を組成に対してプロットしたときの勾配である．組成 a, b で異なる勾配を示しているが，部分モル体積は組成とともに変化するのが普通である．b における部分モル体積が負になっている点に留意しよう．このときには，混合物の全体積は A の添加に伴い減少する．

部分モル体積は「傾き」（図5A・2）

•多成分系の場合（C成分系）

多成分系の一般式

$$dV = \sum_i^C \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}} dn_i = \sum_i^C \overline{V_i}\, dn_i \qquad (2\text{-}1\text{-}6)\ (5A\cdot 2)$$

イメージ

問題1：水 100 mL + 水100 mL = 200 mL ?
問題2：エタノール 100 mL + 水100 mL = 200 mL ?

液体 (Liquid)

水 49 mol + (882 mL)
- 水 1 mol → $\Delta V = 18$ mL
- 水 19 mol → $\Delta V = (18 \times 19)$ mL

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

液体：1 molあたりの体積が一定！

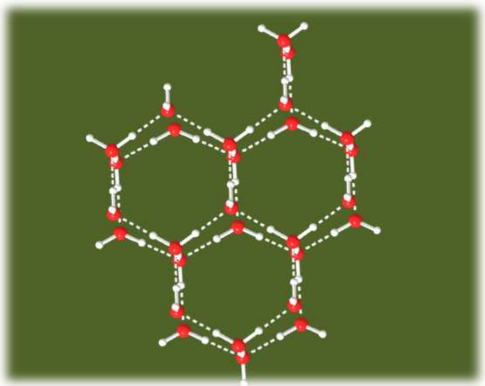
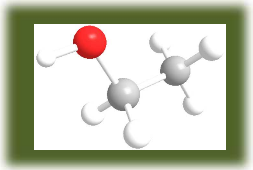
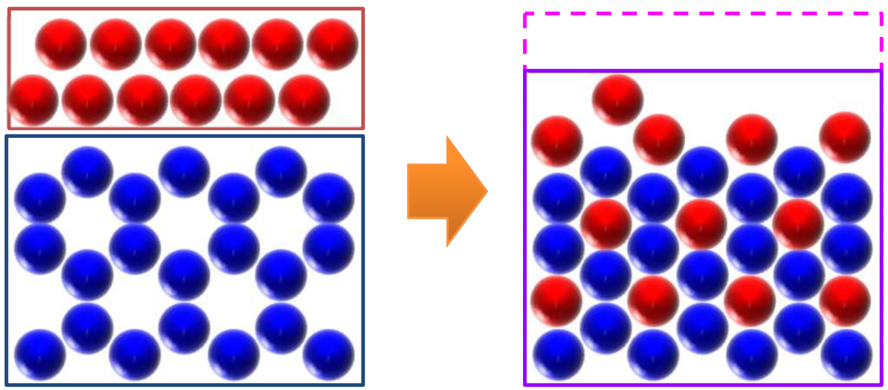
溶液 (Solution)

エタノール 49 mol + (2852 mL)
- 水 1 mol → $\Delta V = 14$ mL
- 水 19 mol → $\Delta V = (16 \times 19)$ mL

$$\Delta V \neq 18 \times \Delta n$$

溶液：1 molあたりの体積が組成で変わる！

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
} ほとんどの割合で、$V_{sol} \neq V_{water} + V_{ethanol}$

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

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

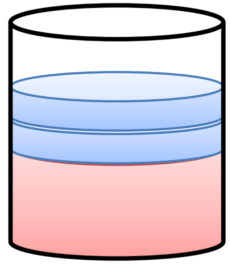
$\overline{V_A}$と$\overline{V_B}$が一定として積分

$$V = \overline{V_A}n_A + \overline{V_B}n_B \qquad (5A\cdot 3)$$

微分

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

＊体積の増減を議論
dn_Aとdn_Bは独立



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、$n_A d\overline{V_A} + n_B d\overline{V_B} + n_C d\overline{V_C} = 0$ 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、 $\sum_i^N n_i d\overline{V_i} = 0$ 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

例題 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，

$$v = 1002.93 + 54.6664x - 0.36394x^2 + 0.028256x^3$$

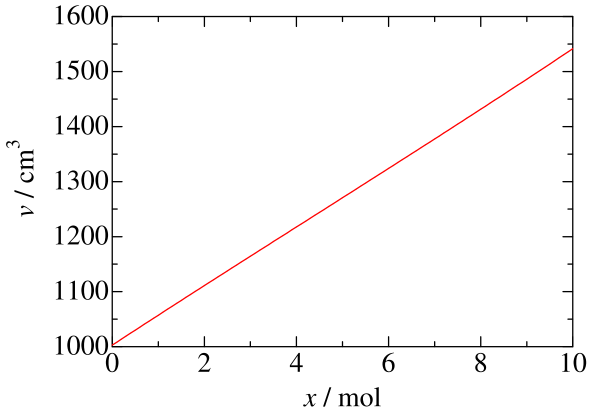
で再現できる．ここで，$v = V/\mathrm{cm}^3$，$x = n_\mathrm{E}/\mathrm{mol}$，$n_\mathrm{E}$ は含まれるエタノールの物質量である．エタノールの部分モル体積を求めよ．

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．

$$V_\mathrm{J} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_\mathrm{J}}\right)_{p,T,n'} \quad \text{定義 部分モル体積} \quad (5A·1)$$

① $n_E = x,\ V = v$

② 部分モル体積＝傾き



微分を実行

解答 エタノールの部分モル体積 V_E は，

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

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

① $n_E = x,\ V = v$

である．すると，

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x} = 54.6664 - 2(0.36394)x + 3(0.028256)x^2$$

② 微分を実行

部分モル体積

から結果として，

$$V_\mathrm{E}/(\mathrm{cm}^3\,\mathrm{mol}^{-1}) = 54.6664 - 0.72788x + 0.084768x^2$$

が得られる．この関数を図 5A·3 に示した．

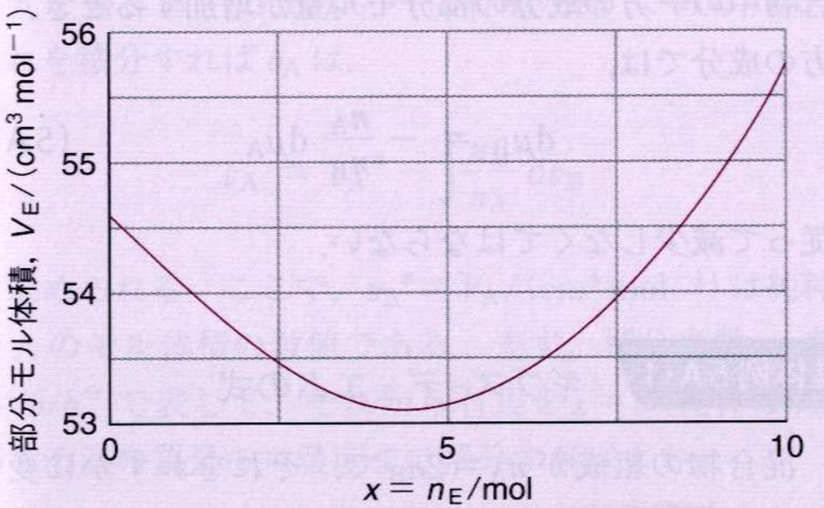


図 5A·3 エタノールの部分モル体積．例題 5A·1 の多項式で表現されたものを示す．

2-2 部分モル量

$$dV = \overline{V_A}\,dn_A + \overline{V_B}\,dn_B \qquad (2\text{-}1\text{-}4)\ (5A\cdot2)$$

1 + 1 ≠ 2 の量は、体積だけでない

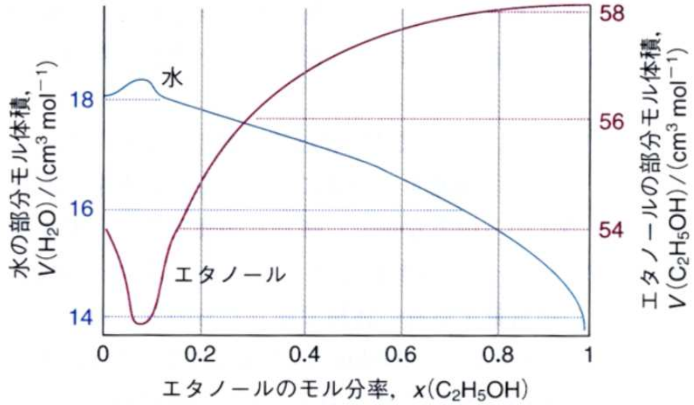


図 5A・1 25 °C における水とエタノールの部分モル体積. 縦軸の目盛の違いに留意せよ（水は左側, エタノールは右側である）.

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

$$\overline{V_A} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B} \qquad (2\text{-}1\text{-}5)$$

Gibbs-Duhemの式

$$\sum_i n_i d\overline{V_i} = 0 \qquad (2\text{-}1\text{-}8)$$

・部分モルエンタルピー

$$\overline{H_A} = \boxed{\qquad\qquad} \qquad (2\text{-}2\text{-}1)$$

Gibbs-Duhemの式

$$\sum_i n_i d\overline{H_i} = 0 \qquad (2\text{-}2\text{-}3)$$

・部分モルエントロピー

$$\overline{S_A} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B} \qquad (2\text{-}2\text{-}2)$$

Gibbs-Duhemの式

$$\sum_i n_i d\overline{S_i} = 0 \qquad (2\text{-}2\text{-}4)$$

・部分モルGibbsの自由エネルギー

$$\overline{G_A} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B} \quad (2\text{-}2\text{-}5)$$

→

$$\overline{G_A} = \boxed{} \quad (2\text{-}2\text{-}6)$$

右辺は、どこかで見たような・・・

部分モル量をまとめると

$$\mathrm{d}V = \overline{V_A}\mathrm{d}n_A + \overline{V_B}\mathrm{d}n_B \quad (2\text{-}1\text{-}4)$$

→

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

$$V = \overline{V_A}n_A + \overline{V_B}n_B \quad (5\mathrm{A}\cdot 3)$$

→

$$G = \boxed{} \quad (2\text{-}2\text{-}8)$$

＊ (2-2-5), (2-2-6) → ＊μ は n に依存しない

Gibbs-Duhemの式

$$\sum_i n_i \mathrm{d}\overline{V_i} = 0 \quad (2\text{-}1\text{-}8)$$

→

$$\sum_i n_i \mathrm{d}\mu_i = \boxed{} \quad (2\text{-}2\text{-}9)\ (5\mathrm{A}\cdot 12\mathrm{b})$$

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

$$n_A\Delta\mu_A + n_B\Delta\mu_B = 0$$
$$2n_B\Delta\mu_A + n_B\Delta\mu_B = 0$$

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T \quad (1\text{-}1\text{-}5)$$

$\xrightarrow{n_i\text{で割ると}}$

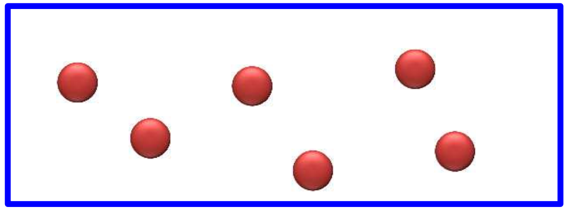
$$\mathrm{d}\mu_i = \overline{V_i}\mathrm{d}p - \overline{S_i}\mathrm{d}T \quad (2\text{-}2\text{-}10)$$

Gibbsエネルギー のまとめ　1章では、主に1成分系を扱った

1成分の閉鎖系 → n は一定： $G = G(p, T)$

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T \qquad (1\text{-}1\text{-}5)$$

（化学熱力学で扱った式）



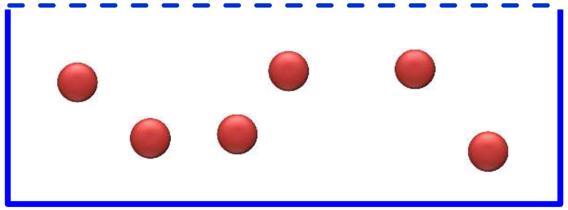
閉鎖系

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

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} \mathrm{d}n$$

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T + \boldsymbol{\mu}\mathrm{d}n \qquad (1\text{-}2\text{-}5)$$

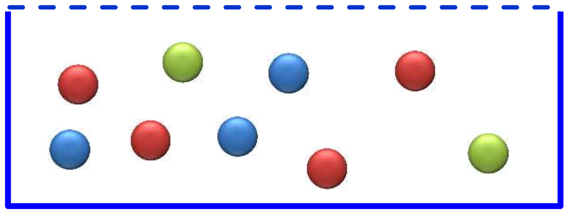
（1章で扱った式）



1成分開放系

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

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



多成分開放系

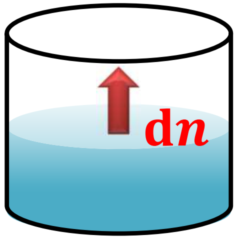
$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T + \boxed{\qquad\qquad} \qquad \begin{matrix}(2\text{-}2\text{-}11)\\(5\text{A}\cdot 6)\end{matrix}$$

化学熱力学の基本式

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！

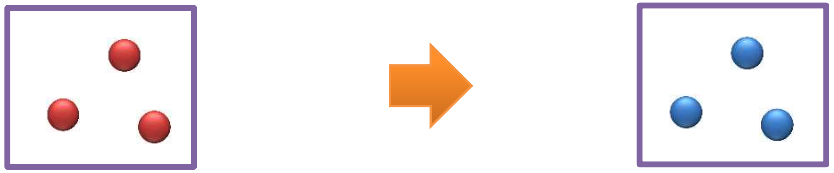
1成分の相変化の場合（1章の復習）



$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} \equiv \mu \qquad \text{(2-2-11)} \quad \text{(5A·5)}$$

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		$-3\mu_R$	$+3\mu_B$	

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

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

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

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

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

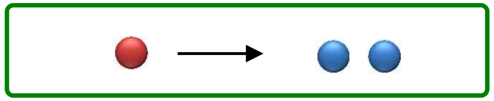
2成分の変化の場合（新しい内容）

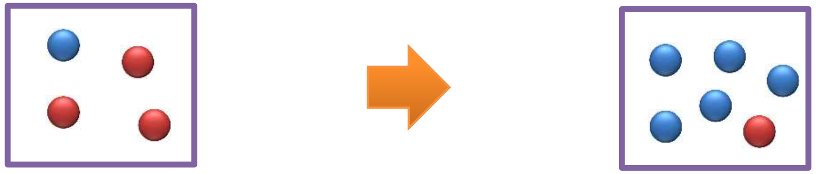
$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}} \equiv \mu_i \qquad (2\text{-}2\text{-}11)\ (5\mathrm{A}\cdot 5)$$

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成分のときと変わらない

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		$-2\mu_\mathrm{R}$	$+4\mu_\mathrm{B}$	

Point!

$\Delta n_\mathrm{R} \neq -\Delta n_\mathrm{B}$

$$\Delta G = \mu_\mathrm{R}\Delta n_\mathrm{R} + \mu_\mathrm{B}\Delta n_\mathrm{B}$$

これ以上の式変形に意味がない

Point!

$\mu = G_\mathrm{m}$ は1成分系の相変化のみ
μ：部分モルGibbsエネルギー
（相変化でも同じ！）

部分モルと体積と関係づけると理解しやすい

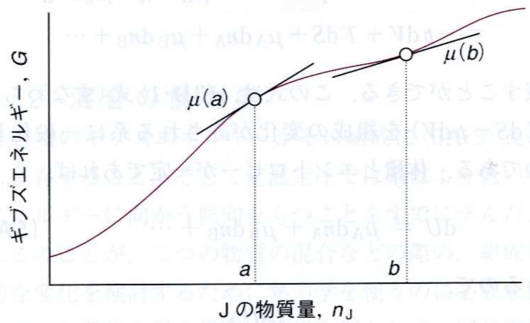


図5A・4　物質の化学ポテンシャルは，混合物のギブズエネルギーの当該の物質量に対する勾配である．組成 a, b で勾配が異なるように，化学ポテンシャルは組成とともに変化するのが普通である．この例では，いずれの点でも化学ポテンシャルは正となる．

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！

1章 (1-1-6)式の導出と同じ手順

$$\mathrm{d}\mu_i = \overline{V}_i \mathrm{d}p - \overline{S}_i \mathrm{d}T \qquad (2\text{-}2\text{-}10)$$

等温条件下

$$\mathrm{d}\mu_i = \overline{V}_i \mathrm{d}p$$

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

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

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

$$\mathrm{d}\mu_i = \boxed{}$$

積分する

等温条件下

分圧$p_{i0} \rightarrow p_{i1}$

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

$p_{i0} = p_i{}^{\ominus} = 1\ \mathrm{bar}$とすると

$\mu_i(p_i{}^{\ominus}) = \mu_i{}^{\ominus}$

$p_{i1} \rightarrow p_i$

$$\mu_i(p_i) - \mu_i{}^{\ominus} = RT \ln \frac{p_i}{p_i{}^{\ominus}} \qquad (2\text{-}2\text{-}12)\ (5\text{A}\cdot 14\text{a})$$

$$\mu_i = \mu_i{}^{\ominus} + RT \ln p_i \qquad (2\text{-}2\text{-}13)\ (5\text{A}\cdot 14\text{b})$$

$\mu_i{}^{\ominus}$：標準化学ポテンシャル

比較

（nで微分・積分）

$$G(p) = G^{\ominus} + nRT \ln p \qquad (1\text{-}1\text{-}6)$$

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、相変化以外でも1 molあたりのGibbsエネルギーに等しい

(2) 化学ポテンシャルは、部分モルGibbsエネルギーである

(3) N成分系の場合、 $\sum_{i}^{N} n_i \mathrm{d}\mu_i = 0$ 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（温度変化しない）

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

教科書192p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

$$\overline{H_\mathrm{A}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_\mathrm{A}}\right)_{p,T,n_\mathrm{B}} \qquad (2\text{-}2\text{-}1)$$

$\neq$

$$\mu_\mathrm{A} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_\mathrm{A}}\right)_{p,S,n_\mathrm{B}} \qquad (5\mathrm{A}\cdot 11)$$

ここまでの復習のポイント：化学ポテンシャルは部分モルGibbsエネルギー

化学ポテンシャルの定義
（1章と同じ）

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

部分モル体積

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

$\boldsymbol{\mu_i}$ と $\overline{V_i}$ の偏微分の形から部分モル量を理解しよう

・部分モル量：$\mathbf{1+1\neq 2}$ の量　　Gibbsエネルギー・体積・エンタルピー・エントロピー

※エンタルピー・エントロピーは講義で深く扱いませんでしたが、上と同じです

$$\overline{H_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}} \qquad \bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}$$

・部分モル量の性質：Gibbs-Duhemの式

$$\boldsymbol{\sum_i n_i \mathrm{d}\overline{X_i} = 0 \qquad X = V, G, H, S}$$

⇒

$$\sum_i n_i \mathrm{d}\bar{G}_i = \boldsymbol{\sum_i n_i \mathrm{d}\mu_i = 0} \qquad (2\text{-}2\text{-}9)\ (5\text{A}\cdot 12\text{b})$$

物理的な意味：2成分系の場合：一方の変化が分かればもう一方の変化量が分かる

・復習問題（解く解かないは任意です）

復習問題2-1　**他成分系の化学ポテンシャルの基本事項をまとめておきましょう**

1. 下記の説明文の中から「間違っている内容」を選びなさい　**【レベル1】**

(1) $\mu_i = \left(\dfrac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}$ である　(2) $\mu_i = \bar{G}_i$ である（部分モルGibbsエネルギー）

(3) $\mu_i = G_{\mathrm{im}}$ である（i成分のモルGibbsエネルギー）　(4) μ_i は $p, T, n_{j\neq i}$ の関数である

2. N成分全体 or i成分についての記述の中から「間違っている内容」を選びなさい　**【レベル2】**

(1) $\displaystyle\sum_i^N n_i \mathrm{d}\mu_i = 0$ である　(2) $\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T + \displaystyle\sum_i^N n_i \mathrm{d}\mu_i$ である

(3) $\mathrm{d}\mu_i = \bar{V}_i \mathrm{d}p - \bar{S}_i \mathrm{d}T$ である　(4) $\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT\ln p_i$ である

3. 部分モル量 $\bar{X}_i$ の説明として「間違っている」ものを選びなさい　**【レベル3】**

(1) $\bar{X}_i = \left(\dfrac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}$ である

(2) **部分モル量は水-エタノールのように組み合わせが定まっても両者の割合が異なると $\bar{X}_i$ も異なる**

(3) **G, H, S, V, T は X として扱える（部分モル量として扱う）**

(4) **部分モル量 $\bar{X}_i$ は 成分i の増減（微少量）が系にどれだけの変化をもたらすのかという寄与度（影響度）を表している**

・復習問題（解く解かないは任意です）

復習問題2-2

以下の章末問題を解いて Gibbs-Duhemの式 に慣れましょう。
下記設問に答えなさい　【レベル2】

$$\sum_i n_i \mathrm{d}\mu_i = 0 \qquad (2\text{-}2\text{-}9)\ (5\mathrm{A}\cdot 12\mathrm{b})$$

5A·3(a)　$n_\mathrm{A} = 0.10 n_\mathrm{B}$ で，組成の微小変化が μ_A に $\delta\mu_\mathrm{A} = +12\ \mathrm{J\ mol^{-1}}$ だけの変化をもたらすとき，μ_B はどれだけ変化するか．

1. (2-2-9)式を2成分系で表した式を選びなさい

(1) $n_\mathrm{A}\mathrm{d}\mu_\mathrm{A} = n_\mathrm{B}\mathrm{d}\mu_\mathrm{B} = 0$　(2) $n_\mathrm{A}\mathrm{d}\mu_\mathrm{A} = -n_\mathrm{B}\mathrm{d}\mu_\mathrm{B} = 0$　(3) $n_\mathrm{A}\mathrm{d}\mu_\mathrm{A} = n_\mathrm{B}\mathrm{d}\mu_\mathrm{B}$

(4) $n_\mathrm{A}\mathrm{d}\mu_\mathrm{A} = -n_\mathrm{B}\mathrm{d}\mu_\mathrm{B}$　(5) $\mathrm{d}\mu_\mathrm{A} = \mathrm{d}\mu_\mathrm{B}$　(6) $\mathrm{d}\mu_\mathrm{A} = -\mathrm{d}\mu_\mathrm{B}$

2. μ_B の変化量を選びなさい

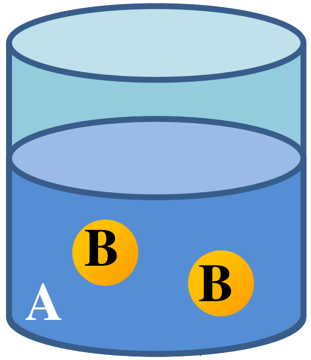
(1) $+1.2\ \mathrm{J\ mol^{-1}}$　(2) $-1.2\ \mathrm{J\ mol^{-1}}$

(3) $+12\ \mathrm{J\ mol^{-1}}$　(4) $-12\ \mathrm{J\ mol^{-1}}$

(5) $+120\ \mathrm{J\ mol^{-1}}$　(6) $-120\ \mathrm{J\ mol^{-1}}$

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)
AとBの分子量を$M_{\mathrm{A}}, M_{\mathrm{B}}$とする



密度

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

密度：溶液 1 cm^3 (mL) の質量(g)

モル濃度

$$C_{\mathrm{B}}(\mathrm{mol\ dm^{-3}}) = \frac{n_{\mathrm{B}}(\mathrm{mol})}{V(\mathrm{dm^3})} \qquad (1\text{-}5\text{-}3)$$

モル濃度：溶液 1 L (dm^3) に含まれる溶質の物質量 (mol)

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

$$\rho = \frac{n_{\mathrm{A}}M_{\mathrm{A}} + n_{\mathrm{B}}M_{\mathrm{B}}}{1000V} = \frac{n_{\mathrm{A}}M_{\mathrm{A}} + n_{\mathrm{B}}M_{\mathrm{B}}}{1000\,\dfrac{n_{\mathrm{B}}}{C_{\mathrm{B}}}}$$

移項すると

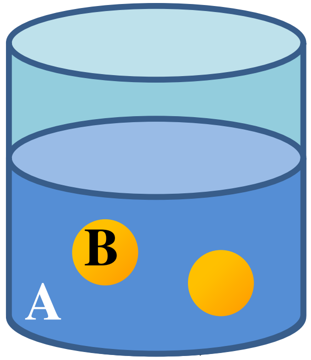
$$n_{\mathrm{A}}M_{\mathrm{A}} = 1000\rho\frac{n_{\mathrm{B}}}{C_{\mathrm{B}}} - n_{\mathrm{B}}M_{\mathrm{B}} \quad \rightarrow \quad n_{\mathrm{A}} = \frac{1000\rho - M_{\mathrm{B}}C_{\mathrm{B}}}{M_{\mathrm{A}}C_{\mathrm{B}}}n_{\mathrm{B}} \qquad (2\text{-}3\text{-}2)$$

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

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

モル分率

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



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。

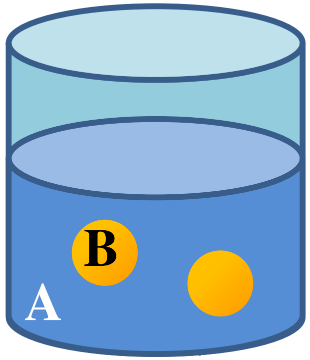
以上の近似より (2-3-3)は、

$$x_B = \boxed{\qquad\qquad} \qquad (2\text{-}3\text{-}4)$$

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

$$m_{\mathrm{B}}(\mathrm{mol\ kg^{-1}}) = \frac{n_{\mathrm{B}}(\mathrm{mol})}{w_{\mathrm{A}}(\mathrm{kg})} = \frac{n_{\mathrm{B}}(\mathrm{mol})}{\frac{n_{\mathrm{A}} M_{\mathrm{A}}}{1000}(\mathrm{kg})} \qquad (2\text{-}3\text{-}5)$$

質量モル濃度：溶媒 1 kg に含まれる溶質の物質量 (mol)

$$\frac{n_{\mathrm{A}} M_{\mathrm{A}}}{1000} = \frac{n_{\mathrm{B}}}{m_{\mathrm{B}}}$$

$$n_{\mathrm{A}} = \frac{1000}{m_{\mathrm{B}} M_{\mathrm{A}}} n_{\mathrm{B}}$$

モル分率

$$x_{\mathrm{B}} = \frac{n_{\mathrm{B}}}{n_{\mathrm{A}} + n_{\mathrm{B}}} \qquad (1\text{-}5\text{-}8)$$

$$x_{\mathrm{B}} = \frac{n_{\mathrm{B}}}{\frac{1000}{m_{\mathrm{B}} M_{\mathrm{A}}} n_{\mathrm{B}} + n_{\mathrm{B}}} = \frac{m_{\mathrm{B}} M_{\mathrm{A}}}{1000 + m_{\mathrm{B}} M_{\mathrm{A}}} \qquad (2\text{-}3\text{-}6)$$

こここで、希薄溶液の場合、m_{B}が小さいので、$1000 \gg m_{\mathrm{B}} M_{\mathrm{A}}$ が成り立つ。よって、

$$x_{\mathrm{B}} = \boxed{\qquad\qquad} \qquad (2\text{-}3\text{-}7)$$

比較

$$x_{\mathrm{B}} = \frac{M_{\mathrm{A}}}{1000\rho_{\mathrm{A}}} C_{\mathrm{B}} \qquad (2\text{-}3\text{-}4)$$

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。

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、$\rho_{\mathrm{A}} \approx 1$ 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

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

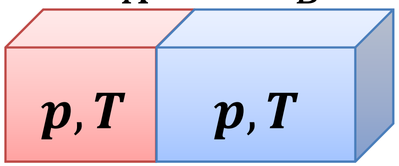
$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT\ln p_i \quad (2\text{-}2\text{-}13)\ (5A\cdot 14b)$$

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

2成分系の一般式

V_A　V_B

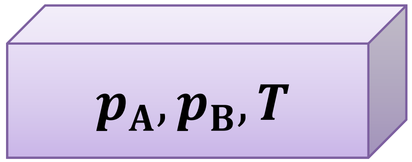
p, T：等しい



A　**B**

完全気体AとBの混合

等温過程



$V = V_A + V_B$

$p = p_A + p_B$　（p_A, p_B：分圧）

混合前

$$G_{\text{before}} = (\mu_A^{\ominus} + RT\ln p)n_A + (\mu_B^{\ominus} + RT\ln p)n_B \quad (2\text{-}4\text{-}3)\ (5A\cdot 15a)$$

混合後

$$G_{\text{after}} = (\mu_A^{\ominus} + RT\ln p_A)n_A + (\mu_B^{\ominus} + RT\ln p_B)n_B \quad (2\text{-}4\text{-}4)\ (5A\cdot 15b)$$

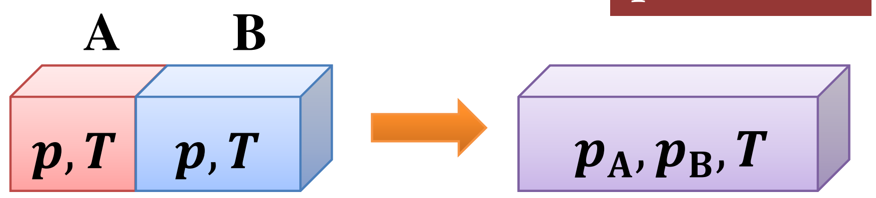
$$\Delta_{\text{mix}}G = G_{\text{after}} - G_{\text{before}}$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = \boxed{} \quad (2\text{-}4\text{-}5)\ (5A\cdot 15c)$$

$\Delta_{\text{mix}}G$ 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 $\Delta_{\text{mix}}G$ を求めておくと、比較がしやすい

$$\Delta_{\mathrm{mix}}G = n_A RT \ln\frac{p_A}{p} + n_B RT \ln\frac{p_B}{p} \qquad \text{(2-4-5)}\ \text{(5A・15c)}$$



1 molあたりのΔG_{mix}である$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}}G}$を求める

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}}G} = \frac{\Delta_{\mathrm{mix}}G}{n}$$

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}}G} = RT\left(\frac{n_A}{n}\ln\frac{p_A}{p} + \frac{n_B}{n}\ln\frac{p_B}{p}\right)$$

$$x_A = \frac{n_A}{n} = \frac{p_A}{p}$$

モル分率

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}}G} = \boxed{} \qquad \text{(2-4-6)}\ \text{(5A・16)}$$

$$x_A + x_B = 1$$

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}}G} = RT[x_A \ln x_A + (1 - x_A)\ \ln(1 - x_A)]$$

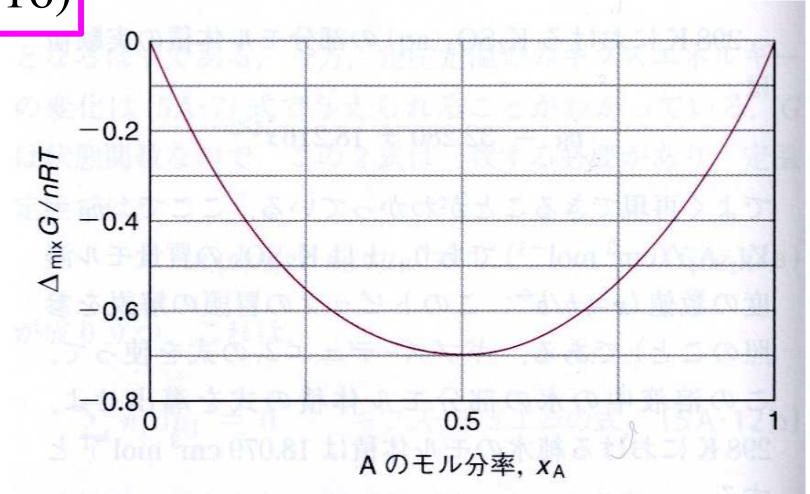
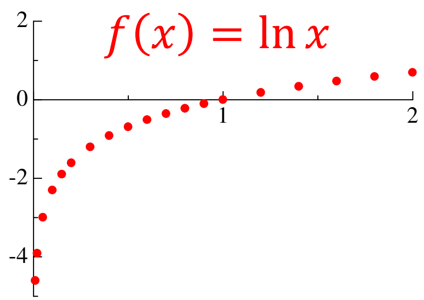


図 5A・7　2 種類の完全気体の混合ギブズエネルギー．理想溶液をつくる 2 種類の液体でものちに示すように同じかたちになる．混合ギブズエネルギーは組成や温度にかかわらず負値になるので，完全気体はいかなる割合でも自発的に混合する．

モル分率は0～1の値しかとらない



$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}}G} \le 0$ → 理想気体の混合：すべてのx_Aで自発的

Point!

・完全気体の混合エントロピー変化

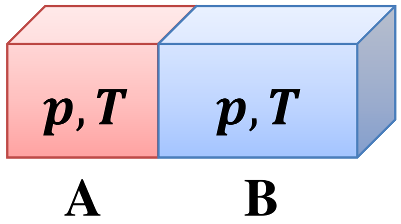
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \;\Rightarrow\; \overline{\Delta_{\mathrm{mix}} S} = -\left(\frac{\partial \overline{\Delta_{\mathrm{mix}} G}}{\partial T}\right)_p \;\Rightarrow\; \overline{\Delta_{\mathrm{mix}} S} = -\frac{\partial}{\partial T}\left[RT\left(x_{\mathrm{A}} \ln x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}} \ln x_{\mathrm{B}}\right)\right]$$

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} S} = -R\left(x_{\mathrm{A}} \ln x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}} \ln x_{\mathrm{B}}\right) \boxed{\quad} 0 \qquad (2\text{-}4\text{-}7)$$

・完全気体の混合エンタルピー変化

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} G} = \overline{\Delta_{\mathrm{mix}} H} - T\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} S} \;\Rightarrow\; \overline{\Delta_{\mathrm{mix}} H} = \boxed{\quad} \qquad (2\text{-}4\text{-}8)$$

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、発熱も吸熱も起こらない

(5) 完全気体が混合する際、エントロピーは必ず増大する

(6) 完全気体が混合する際、エントロピーは必ず減少する

•完全気体の混合エントロピー変化

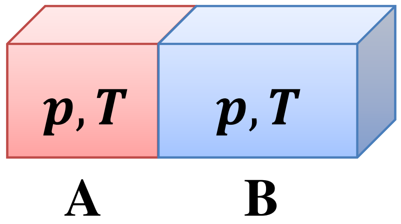
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \Rightarrow \overline{\Delta_{\mathrm{mix}} S} = -\left(\frac{\partial \overline{\Delta_{\mathrm{mix}} G}}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \overline{\Delta_{\mathrm{mix}} S} = -\frac{\partial}{\partial T}\left[RT(x_{\mathrm{A}} \ln x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}} \ln x_{\mathrm{B}})\right]$$

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} S} = -R(x_{\mathrm{A}} \ln x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}} \ln x_{\mathrm{B}}) \boxed{\quad} 0 \qquad (2\text{-}4\text{-}7)$$

•完全気体の混合エンタルピー変化

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} G} = \overline{\Delta_{\mathrm{mix}} H} - T\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} S} \Rightarrow \overline{\Delta_{\mathrm{mix}} H} = \boxed{\quad} \qquad (2\text{-}4\text{-}8)$$

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、発熱も吸熱も起こらない

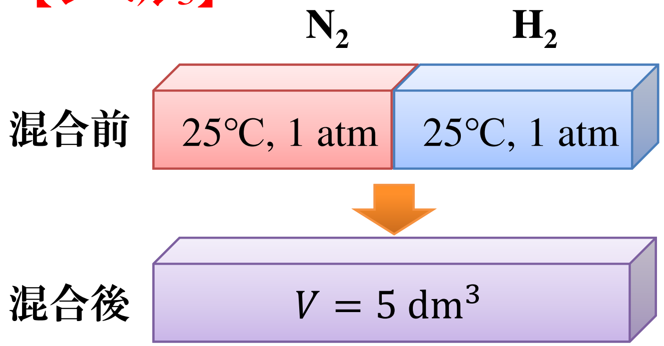
(5) 完全気体が混合する際、エントロピーは必ず増大する

(6) 完全気体が混合する際、エントロピーは必ず減少する

・復習問題（解く解かないは任意です）

復習問題2-3　以下の章末問題を解く。下記設問に答えなさい　【レベル3】

5A·4(a)　体積 5.0 dm³ の容器が隔壁で同じ大きさに分けられているとしよう．隔壁の左側には 25 °C，1.0 atm の窒素が，右側には同じ温度，圧力の水素が詰められている．隔壁を外したときの混合エントロピーおよび混合ギブズエネルギーを計算せよ．2 種類の気体は完全気体であると仮定する．



$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} G} = \frac{\Delta_{\mathrm{mix}} G}{n} = RT(x_{\mathrm{A}} \ln x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}} \ln x_{\mathrm{B}})$$

方針：$\Delta_{\mathrm{mix}} G$ を求めるには、$n, R, T, x_{\mathrm{A}}, x_{\mathrm{B}}$が必要
・混合前の体積・温度・圧力が等しい → N_2とH_2は等モル（$x_{\mathrm{A}} = x_{\mathrm{B}} = 0.5$）
・完全気体 → $pV = nRT$
$\Delta_{\mathrm{mix}} S$ は $\Delta_{\mathrm{mix}} G$ から容易に求められる

1. 混合後の全圧pを選びなさい　(1) 1.013×10^5 Pa　(2) 5.065×10^4 Pa　(3) 2.026×10^5 Pa　(4) 1.0 Pa

2. 混合後の体積Vを選びなさい　(1) 5 m³　(2) 5×10^{-3} m³　(3) 5×10^{-6} m³

3. $\Delta_{\mathrm{mix}} G$として最も近い値を選びなさい
(1) −700 J　(2) −350 J　(3) −175 J　(4) −88 J
(5) +700 J　(6) +350 J　(7) +175 J　(8) +88 J

4. $\Delta_{\mathrm{mix}} S$を計算する際、用いる関係式を選びなさい
(1) $\Delta_{\mathrm{mix}} S = -T\Delta_{\mathrm{mix}} G$　(2) $\Delta_{\mathrm{mix}} S = \dfrac{\Delta_{\mathrm{mix}} G}{T}$　(3) $\Delta_{\mathrm{mix}} S = -\dfrac{\Delta_{\mathrm{mix}} G}{T}$

5. 混合後の温度Tを選びなさい
(1) 298.15 K　(2) 323.15 K　(3) 25 K　(4) 50 K

6. $\Delta_{\mathrm{mix}} S$を答えなさい（単位：J K^{-1}）数字のみ有効数字2桁で答えなさい

2-5 理想溶液　完全気体の$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}}G}$, $\overline{\Delta_{\mathrm{mix}}H}$, $\overline{\Delta_{\mathrm{mix}}S}$ を理解したので、溶液の話に移ろう

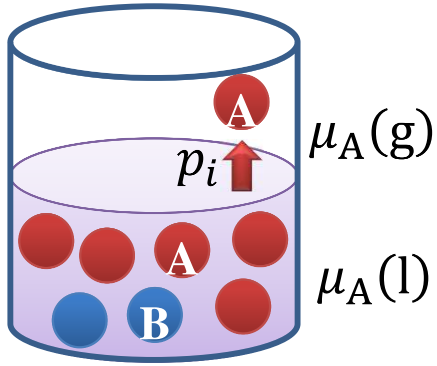
問題1：完全気体は分子体積がなく、相互作用なし。理想溶液はどんな性質があると思う？
問題2：溶液中の化学ポテンシャルはどのように求められる？

方針　溶液：純物質の混合で作られる
→ 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

溶媒Aと溶質Bの二成分系

・**溶液の化学ポテンシャル**　　赤い分子（溶媒Aに着目）

設定： 溶媒は気体と接している → 溶媒は蒸気圧を持っている（右図）



気液相平衡状態

$$\mu_A(l) = \boxed{\qquad\qquad} \quad (2\text{-}5\text{-}1)$$

溶媒 に着目

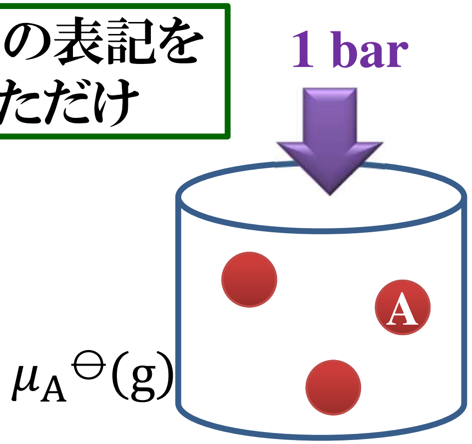
蒸気を完全気体とすると、

$$\mu_A(p_i) = \mu_A{}^{\ominus} + RT\ln p_A \quad (2\text{-}2\text{-}13)\ (5A\cdot 14b)$$

$\mu_A{}^{\ominus}$：圧力が1 barのときの化学ポテンシャル → 温度のみの関数
p_A：蒸気圧

$$\mu_A(g) = \mu_A{}^{\ominus}(g) + RT\ln p_A \quad (2\text{-}5\text{-}2)$$

(2-2-13)の表記を改めただけ



Point!

$$\boldsymbol{\mu_A(l) = \mu_A{}^{\ominus}(g) + RT\ln p_A} \quad (2\text{-}5\text{-}3)\ (5A\cdot 19b)$$

一般的な溶液中の溶媒の化学ポテンシャル

＊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（溶媒） $\mu_A(\mathrm{l}) = \mu_A{}^{\ominus}(\mathrm{g}) + RT \ln p_A$ (2-5-3) (5A·19b)

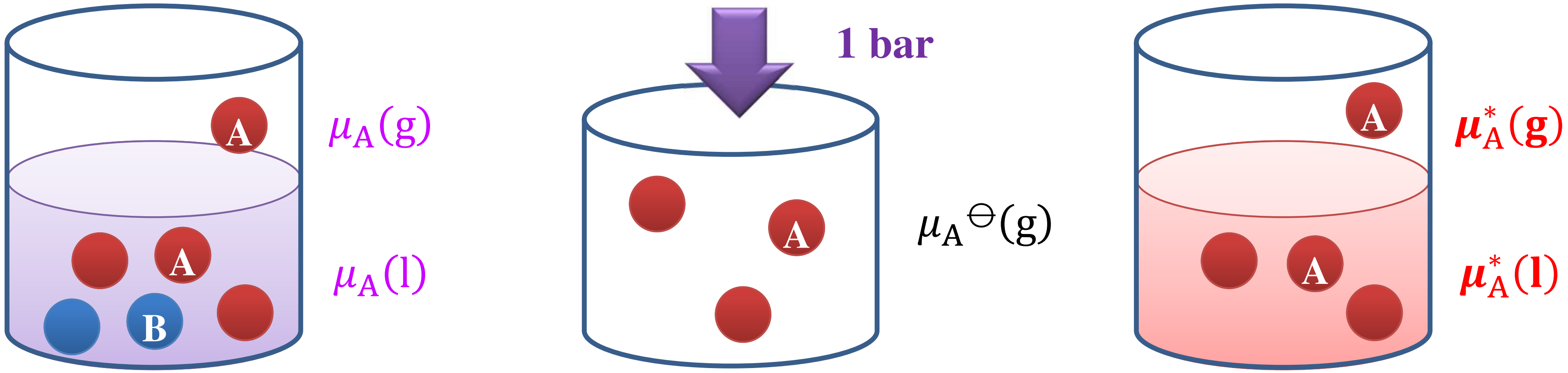
・純液体の化学ポテンシャル

- 溶液と区別するために、純液体の化学ポテンシャルを $\mu_A^*(\mathrm{l})$ と表す
- 蒸気は完全気体で、その化学ポテンシャルを $\mu_A^*(\mathrm{g})$ 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

気液相平衡状態 $\mu_A^*(\mathrm{l}) = \mu_A^*(\mathrm{g})$ (2-5-4)

$\mu_A^*(\mathrm{g}) = \mu_A{}^{\ominus}(\mathrm{g}) + RT \ln p_A^*$ (2-5-5)



溶液　　　純液体

$\mu_A{}^{\ominus}(\mathrm{g})$は、溶液も純液体も同じ状態
$\mu_A^{*\ominus}(\mathrm{g})$という表記はしない

Point!

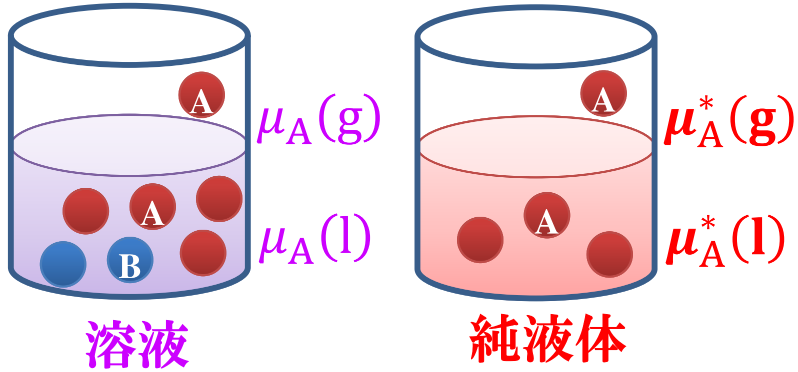
(2-5-4)と(2-5-5)より

純液体 $\mu_A^*(\mathrm{l}) = \boxed{}$ (2-5-6) (5A·19a)

Point!

溶液（溶媒） $\mu_A(\mathrm{l}) = \mu_A{}^{\ominus}(\mathrm{g}) + RT\ln p_A$ (2-5-3) (5A･19b)

純液体 $\mu_A^*(\mathrm{l}) = \mu_A{}^{\ominus}(\mathrm{g}) + RT\ln p_A^*$ (2-5-6) (5A･19a)



・溶液と純液体の差を求める

溶液（溶媒）と純液体の化学ポテンシャルが求まった
両者の違いが、溶質が加わって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） $\mu_A(\mathrm{l}) - \mu_A^*(\mathrm{l}) = RT\{\ln p_A - \ln p_A^*\}$

$$\mu_A(\mathrm{l}) - \mu_A^*(\mathrm{l}) = \boxed{\quad} \qquad (2\text{-}5\text{-}7)$$

つまり、溶液中の溶媒の化学ポテンシャル$\mu_A(\mathrm{l})$は、純液体の化学ポテンシャル$\mu_A^*(\mathrm{l})$と溶媒の蒸気相の分圧 p_A と純液体の飽和蒸気圧 p_A^* から求められる（実験で求まる）。

ラウールは、多くの溶液について $\dfrac{p_A}{p_A^*}$ とモル分率 x_A 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

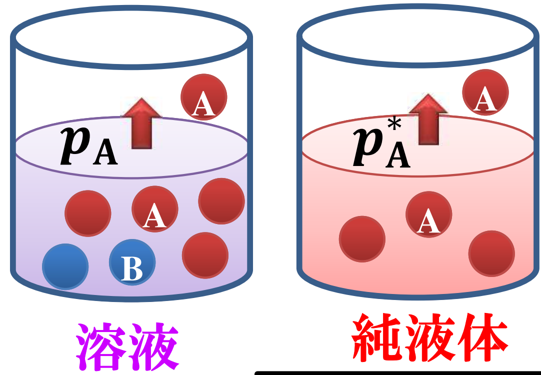
Raoult's Law $\boxed{\quad}$ (2-5-8) (5A･21)

Point!

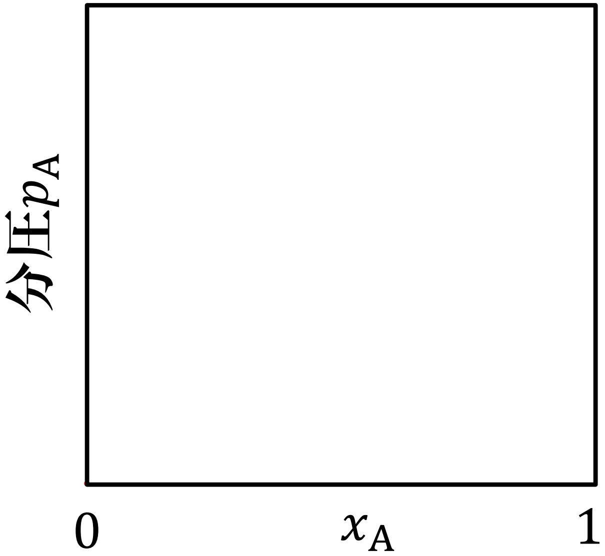
2-6 Raoultの法則と理想溶液

Raoult's Law → $p_A = x_A p_A^*$ (2-5-8) (5A·21)

ラウールの法則はどういう意味を示しているのだろう？

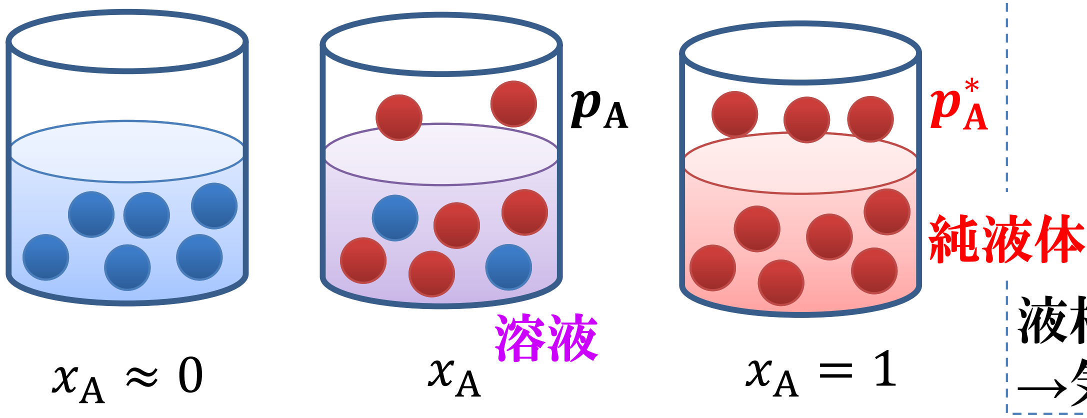


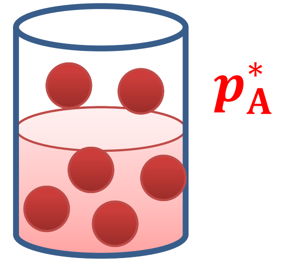
グラフを描くと、



(2-5-8) → $x_A = \dfrac{p_A}{p_A^*}$ (2-6-1)

この形は、どこかで見たことが・・・





液相の分子数小
→気相の分子数小

(2-6-1) → 他の成分を考えず、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、$\overline{\Delta_{mix}G}$, $\overline{\Delta_{mix}H}$, $\overline{\Delta_{mix}S}$ を求めてみよう！

・Raoultの法則に従う溶液の μ_i

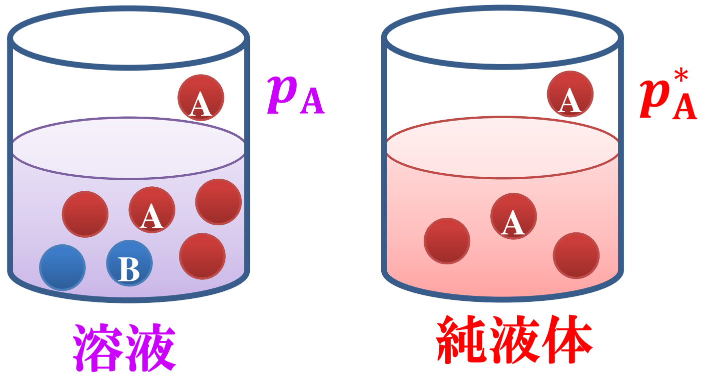
仮定：2つの溶液AとBを混合
溶液AもBもラウールの法則を満たす（レアケース）

Raoult's Law $p_A = x_A p_A^*$ (2-5-8) (5A・21)

方針：ラウールの法則に従う溶液の性質を $\overline{\Delta_{mix}G}$, $\overline{\Delta_{mix}H}$, $\overline{\Delta_{mix}S}$ から考える
先ずは、化学ポテンシャルを求める

純液体 $\mu_A^*(l) = \mu_A{}^{\ominus}(g) + RT\ln p_A^*$ (2-5-6) (5A・19a)

溶液（溶媒） $\mu_A(l) = \mu_A{}^{\ominus}(g) + RT\ln p_A$ (2-5-3) (5A・19b)



(2-5-8)を代入

$\mu_A(l) = \mu_A{}^{\ominus}(g) + RT\ln x_A p_A^*$ → $\mu_A(l) = \mu_A{}^{\ominus}(g) + RT\ln p_A^* + RT\ln x_A$ (2-6-2)

(2-5-6)を代入

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

• Raoultの法則に従う溶液のGibbsの自由エネルギー

μ_A^*
μ_B^*

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$
$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln x_B \qquad (2\text{-}6\text{-}4)$$

$$G_{\text{before}} = \mu_A^* n_A + \mu_B^* n_B \qquad (2\text{-}6\text{-}5)$$

$$G_{\text{after}} = \mu_A n_A + \mu_B n_B \qquad (2\text{-}6\text{-}6)$$

$$\Delta_{\text{mix}} \boldsymbol{G} = G_{\text{after}} - G_{\text{before}} = (\mu_A - \mu_A^*) n_A + (\mu_B - \mu_B^*) n_B$$

(2-6-4)を代入

$$\Delta_{\text{mix}} \boldsymbol{G} = RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

n で割る

$$\overline{\Delta_{\text{mix}} \boldsymbol{G}} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \qquad (2\text{-}6\text{-}7)$$

完全気体の混合から求めた(2-4-6)と同じ！

$$\overline{\Delta_{\text{mix}} \boldsymbol{S}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \geq 0 \qquad \overline{\Delta_{\text{mix}} \boldsymbol{H}} = 0 \qquad (2\text{-}6\text{-}8)$$

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) 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（発熱も吸熱もしない）

(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！

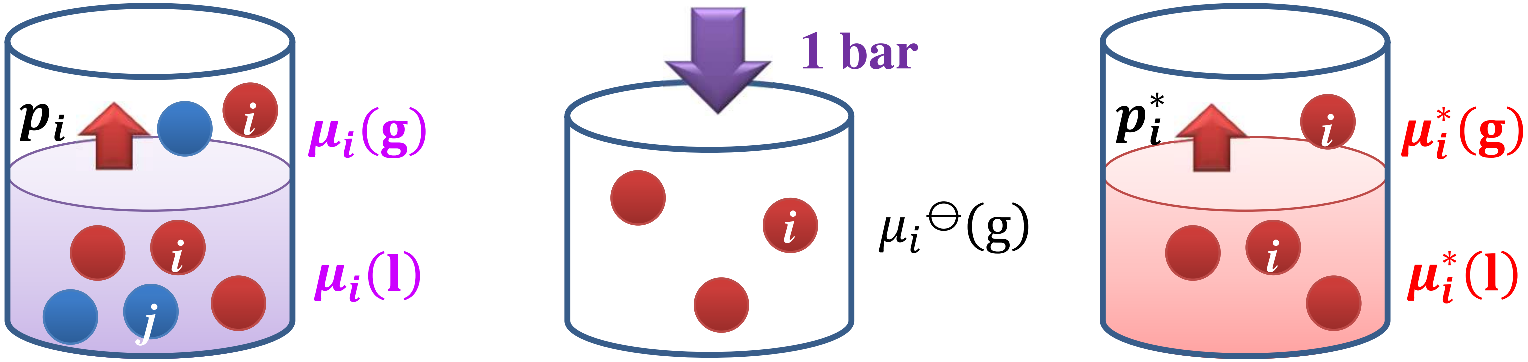
純液体 → $$\mu_i^*(\mathrm{l}) = \mu_i{}^\ominus(\mathrm{g}) + RT\ln p_i^* \qquad (2\text{-}5\text{-}6)\ (5\mathrm{A}\cdot 19\mathrm{a})$$

溶液（溶媒） → $$\mu_i(\mathrm{l}) = \mu_i{}^\ominus(\mathrm{g}) + RT\ln p_i \qquad (2\text{-}5\text{-}3)\ (5\mathrm{A}\cdot 19\mathrm{b})$$

Raoult's Law → $$p_i = x_i p_i^* \qquad (2\text{-}5\text{-}8)\ (5\mathrm{A}\cdot 21)$$

Raoultの法則に従う溶液 → **理想溶液** → $$\mu_i(\mathrm{l}) = \mu_i^*(\mathrm{l}) + RT\ln x_i \qquad (2\text{-}6\text{-}3)\ (5\mathrm{A}\cdot 22)$$

$$\mu_i(\mathrm{l}) = \mu_i{}^\ominus(\mathrm{g}) + RT\ln p_i^* + RT\ln x_i \qquad (2\text{-}6\text{-}2)$$



溶液　　純液体

$\mu_i{}^\ominus(\mathrm{g})$は、溶液も純液体も同じ状態

相平衡状態：分圧と蒸気圧は等しい

・理想溶液の体積変化　　一般的な溶液の体積：$1 + 1 \neq 2$

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

$$V_{\text{before}} = \overline{V_A^*} n_A + \overline{V_B^*} n_B \qquad (2\text{-}6\text{-}9)$$

$$V_{\text{after}} = \overline{V_A} n_A + \overline{V_B} n_B \qquad (2\text{-}6\text{-}10)$$

$$\Delta_{\text{mix}} V = V_{\text{after}} - V_{\text{before}} = \left(\overline{V_A} - \overline{V_A^*}\right) n_A + \left(\overline{V_B} - \overline{V_B^*}\right) n_B \qquad (2\text{-}6\text{-}11)$$

$$\mathrm{d}\mu_i = \overline{V_i}\,\mathrm{d}p - \overline{S_i}\,\mathrm{d}T \qquad (2\text{-}2\text{-}9)$$

$$\overline{V_i} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T \qquad (2\text{-}6\text{-}12)$$

理想溶液

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln p_i^* + RT \ln x_i \qquad (2\text{-}6\text{-}2)$$

1 bar のときのμ_i

温度のみの関数

純液体の飽和蒸気圧

温度・圧力の関数

モル分率

温度・圧力に依存しない

$$\overline{V_i} = \boxed{} \qquad (2\text{-}6\text{-}13)$$

溶液の部分モル体積

$$\Delta_{\mathrm{mix}}V = V_{\mathrm{after}} - V_{\mathrm{before}} = \left(\overline{V_{\mathrm{A}}} - \overline{V_{\mathrm{A}}^*}\right)n_{\mathrm{A}} + \left(\overline{V_{\mathrm{B}}} - \overline{V_{\mathrm{B}}^*}\right)n_{\mathrm{B}} \quad (2\text{-}6\text{-}11)$$

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

$$\overline{V_i} = RT\left(\frac{\partial}{\partial p}\ln p_i^*\right)_T \quad (2\text{-}6\text{-}13)$$

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

純液体

$$\overline{V_i^*} = RT\left(\frac{\partial}{\partial p}\ln p_i^*\right)_T \quad (2\text{-}6\text{-}14)$$

$$\overline{V_i^*} = \overline{V_i} \quad (2\text{-}6\text{-}15)$$

$$\Delta_{\mathrm{mix}}V = \boxed{\qquad\qquad} \quad (2\text{-}6\text{-}16)$$

理想溶液の性質：混合による体積変化がない　→　1 + 1 = 2

2-7 理想溶液の性質　溶液化学の基礎である理想溶液を理解しよう

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

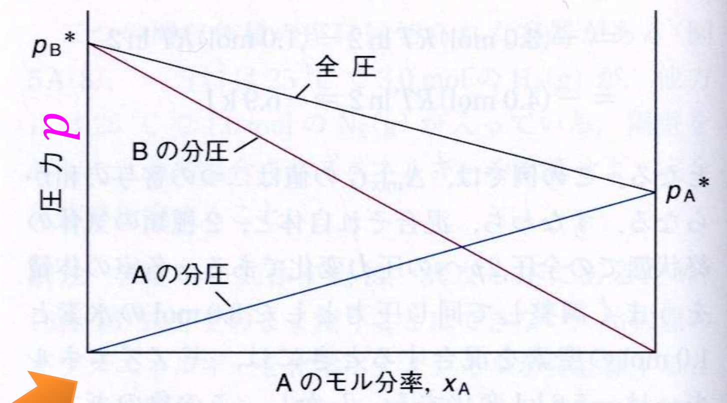


図 5A・11　2 成分理想混合物の全圧および二つの蒸気分圧は成分のモル分率に比例する．

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** → $\mu_i - \mu_i^* = RT \ln \dfrac{p_i}{p_i^*}$　(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

気相が完全気体（理想気体）である必要がない

続き

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} G} = RT(x_{\mathrm{A}} \ln x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}} \ln x_{\mathrm{B}}) \leq 0 \quad \text{(2-6-6)}$$

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} S} = -R(x_{\mathrm{A}} \ln x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}} \ln x_{\mathrm{B}}) \geq 0$$
$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} H} = 0 \quad \text{(2-6-7)}$$

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} G} = RT \sum_i x_i \ln x_i \leq 0 \quad \text{(2-7-1)}$$

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} S} = -R \sum_i x_i \ln x_i \geq 0$$
$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} H} = 0 \quad \text{(2-7-2)}$$

(2-6-6)と(2-6-7)を図示しよう

$$f = x_{\mathrm{A}} \ln x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}} \ln x_{\mathrm{B}}$$

$$x_{\mathrm{B}} = 1 - x_{\mathrm{A}}$$

$$f = x_{\mathrm{A}} \ln x_{\mathrm{A}} + (1 - x_{\mathrm{A}}) \ln(1 - x_{\mathrm{A}})$$

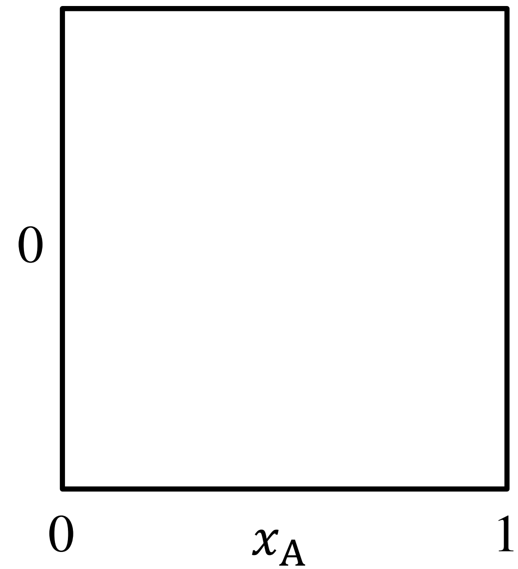
$$x_{\mathrm{A}} = 0, 1 \quad \rightarrow \quad f = 0$$

極小値を求める

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x_{\mathrm{A}}} = \ln x_{\mathrm{A}} + \frac{x_{\mathrm{A}}}{x_{\mathrm{A}}} - \ln(1 - x_{\mathrm{A}}) - \frac{1 - x_{\mathrm{A}}}{1 - x_{\mathrm{A}}} = \ln x_{\mathrm{A}} - \ln(1 - x_{\mathrm{A}})$$

$x_{\mathrm{A}} = 0.5$ に極小値

$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} G}, T\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} S}, \overline{\Delta_{\mathrm{mix}} H}$ を描こう



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[3]なった分、系は外界に熱を放出する。

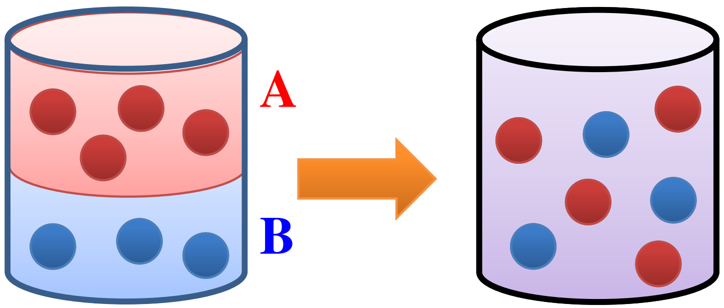
エンタルピーが[3]なったのは、(A－B)間の相互作用(引力的)の大きさが、(A-A)や(B-B)間より[4]なったからである。

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×(A-B) ＞ (A-A) ＋ (B-B)
(5) 2×(A-B) ＝ (A-A) ＋ (B-B)
(6) 2×(A-B) ＜ (A-A) ＋ (B-B)

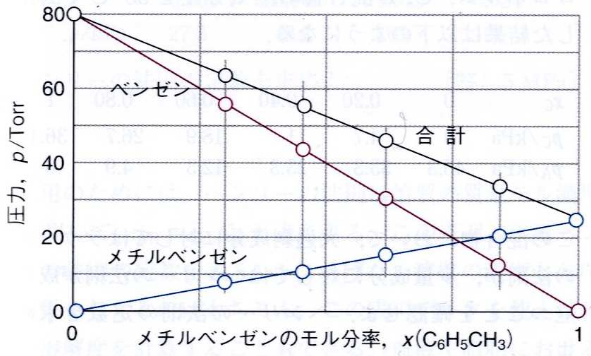


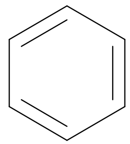
＊(A-B)：分子Aと分子Bの相互作用　(A-A), (B-B)も同様　（－はマイナス符号ではない）

続き

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





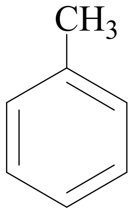
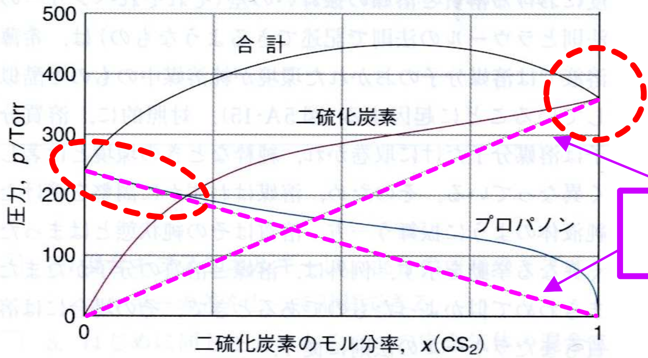


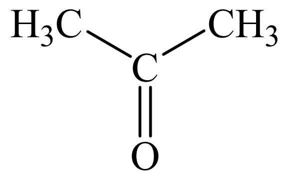
図 5A･12 性質の類似した液体の混合物はほぼ理想的に振舞う．ここではベンゼンとメチルベンゼン(トルエン)の例を示す．蒸気圧の組成変化は理想溶液のものと同様である．

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



Raoultの法則



S═C═S

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．ここでは二硫化炭素とプロパノン(アセトン)の例を示す．

非理想溶液(Non-Ideal Solution)

希薄溶液：ラウールの法則が成り立つ

＊ここま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

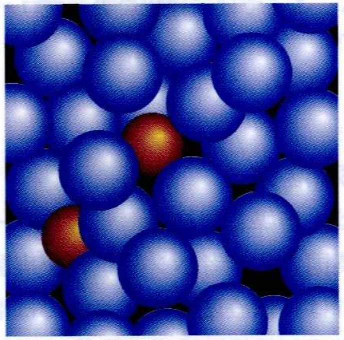
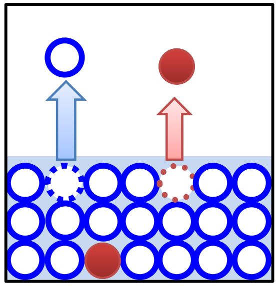


図 5A･15 希薄溶液においては，溶媒分子(青色球)は純溶媒中にあるときとほとんど変わらない環境にある．一方，溶質分子(赤色球)は純粋な溶質中にあるときとは全く似ていない環境にある．



希釈溶液

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

疑問：溶質に関する法則がある？

・復習問題（解く解かないは任意です）

復習問題2-5　以下の問題を解いて理想溶液についての理解を深めましょう。

1. 理想溶液に関する説明で「間違っている内容」を選びなさい　【レベル1】

(1) Raoultの法則に従う　(2) 全てのモル分率で $\overline{\Delta_{\text{mix}}G} \leq 0$ が成り立つ

(3) 全てのモル分率で $\overline{\Delta_{\text{mix}}H} \geq 0$ が成り立つ　(4) 全てのモル分率で $\overline{\Delta_{\text{mix}}S} \geq 0$ が成り立つ

(5) 純液体AとBを混合した場合、体積変化は単純な足し算になる（100 mL + 200 mL = 300 mL）

2. 理想溶液を表す関係式を選びなさい　【レベル2】

(1) $\mu_A = RT\ln x_A$　(2) $\mu_A = \mu_A^* + RT\ln x_A$

(3) $\mu_A = \mu_{\text{A}}^{\ominus} + RT\ln x_A$　(4) $\mu_A = \mu_A^* + RT\ln p_{\text{A}}^*$

3. 実在溶液についての記述で「正しい内容」を選びなさい　【レベル3】

(1) $x_{\text{A}} \approx 1$ の場合、理想溶液として扱える

(2) $x_{\text{A}} \approx 0$ の場合、理想溶液として扱える

(3) どんな割合でも理想溶液として扱える

・復習問題（解く解かないは任意です）

復習問題2-6　以下の章末問題を解いてRaoultの法則と理想溶液を理解しましょう。　【レベル３】

5A·6(a)　20 °C におけるベンゼンの蒸気圧は 10 kPa で，同じ温度のメチルベンゼンでは 2.8 kPa である．同じ質量の各成分からなる混合物の蒸気圧はいくらになるか．

H =1.0, C =12.0

方針：理想溶液として考える

（設問に理想溶液とは書いてないが、ベンゼン―トルエン（メチルベンゼン）は完全理想溶液なので）

- 理想溶液→Raoultの法則を用いる
- 問題に記されている蒸気圧は純物質の場合
- モル分率から求めていく（同じ質量 → それぞれ m [g] とおく）

1. ベンゼンの分子量を選びなさい　(1) 60　(2) 65　(3) 72　(4) 78　(5) 92

2. ベンゼンとトルエンのトータルの物質量を選びなさい

(1) $\dfrac{m}{78}+\dfrac{m}{92}$　(2) $\dfrac{2m}{78+92}$　(3) $\dfrac{78+92}{2m}$　(4) $\dfrac{m}{2}\left(\dfrac{1}{78}+\dfrac{1}{92}\right)$

3. ベンゼンのモル分率を選びなさい

(1) $\dfrac{\frac{1}{78}}{\frac{1}{78}+\frac{1}{92}}$　(2) $\dfrac{\frac{1}{78}}{\frac{1}{78+92}}$　(3) $\dfrac{78}{78+92}$　(4) $\dfrac{\frac{1}{78}+\frac{1}{92}}{\frac{1}{78}}$

4. Raoultの法則を選びなさい

(1) $p = x_A p_A^*$　(2) $p_A = x_A p_A^*$　(3) $p_A^* = x_A p_A$

5. 全圧 p を選びなさい

(1) 7.2 kPa　(2) 6.7 kPa　(3) 6.4 kPa　(4) 6.0 kPa

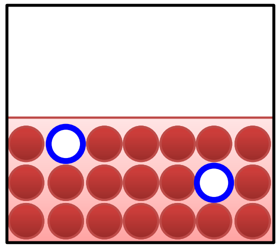
2-8 Henryの法則　溶質の性質

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

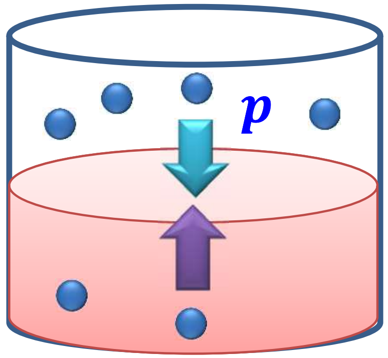
$$w_B = k_B p_B \quad (2\text{-}8\text{-}1)$$

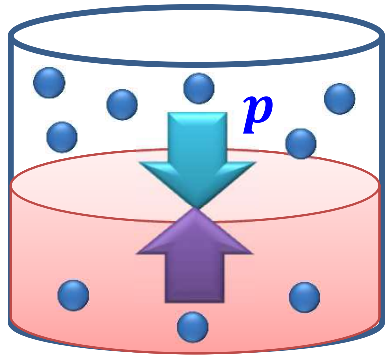
w_B：溶解度　k_B：定数　p_B：分圧

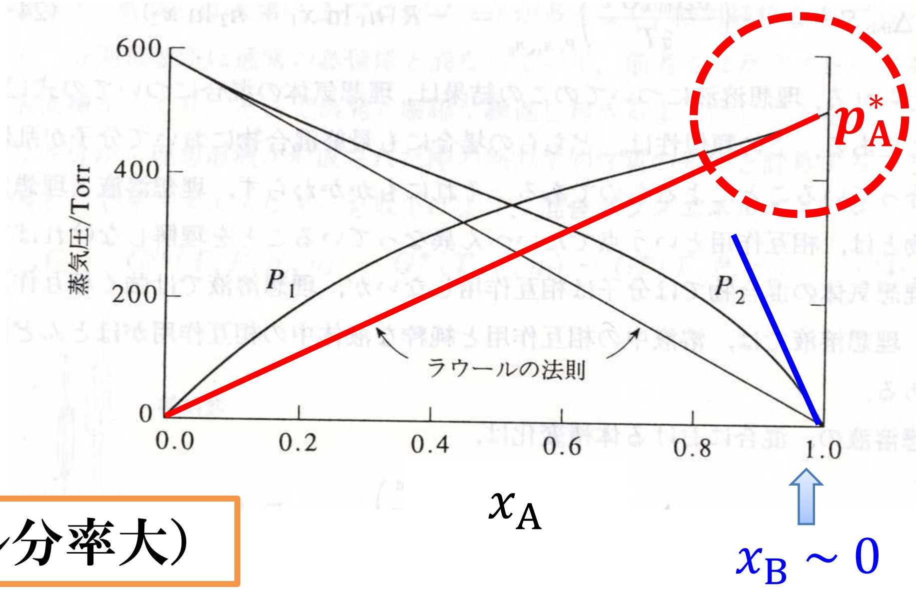
● 溶媒成分A　○ 溶質成分B



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（理化学辞典）：
『溶質の蒸気圧はそのモル分率に比例する』・・・②

$$p_B = \boxed{} \quad (2\text{-}8\text{-}2)\ (5A\cdot 23)$$

Henryの法則：気相から見た表現と溶液から見た表現がある

$k_B \neq K_B$

•実用的な Henryの法則 （高校の内容）

Henryの法則　$p_B = K_B x_B$　(2-8-2)(5A･23)

高校のHenryの法則　$w_B = k_B p_B$ (2-8-1)　w_B：溶解度

気体の溶解度の計算に応用できる　$k_B \neq K_B$

モル分率と質量モル濃度の関係

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

$$p_B = K_B' m_B \quad (2\text{-}8\text{-}3)$$

表 5A･1[a]　298 K において水に溶け込んだ気体に対するヘンリーの法則の定数 $K/(\mathrm{kPa\ kg\ mol^{-1}})$

	$K/(\mathrm{kPa\ kg\ mol^{-1}})$
CO_2	3.01×10^3
H_2	1.28×10^5
N_2	1.56×10^5
O_2	7.92×10^4

a) 巻末資料「データ」にさらに多くの値がある．

具体例5A•5

酸素の分圧：21 kPa
酸素の溶解度（モル濃度）を求める

方針：質量モル濃度
→モル濃度（溶解度）

$$m_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{K_{O_2}'} = \frac{21 \times 10^3}{7.92 \times 10^4} = 2.9 \times 10^{-1}\ \mathrm{mmol\ kg^{-1}}$$

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

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

$$\frac{1}{\rho_A} C_B = m_B$$

$$\rho_A = 0.997\ \mathrm{kg\ dm^{-3}}$$

$$C_{O_2} = 2.9 \times 10^{-1}\ \mathrm{mmol\ dm^{-1}}$$

p.197-199

・Raultの法則とHenryの法則のまとめ

成分Bが

・**純液体に近い場合（$x_B \to 1$）**

成分Bの周りは成分B

→ 相互作用の相手は同種分子

$$p_B = x_B p_B^*$$

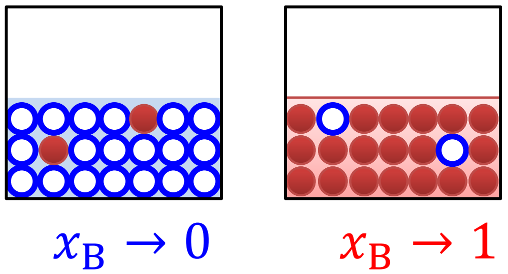
理想溶液

・**希薄な場合（$x_B \to 0$）** 成分Bの周りは成分A

→ 互作用は異種分子A

分子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

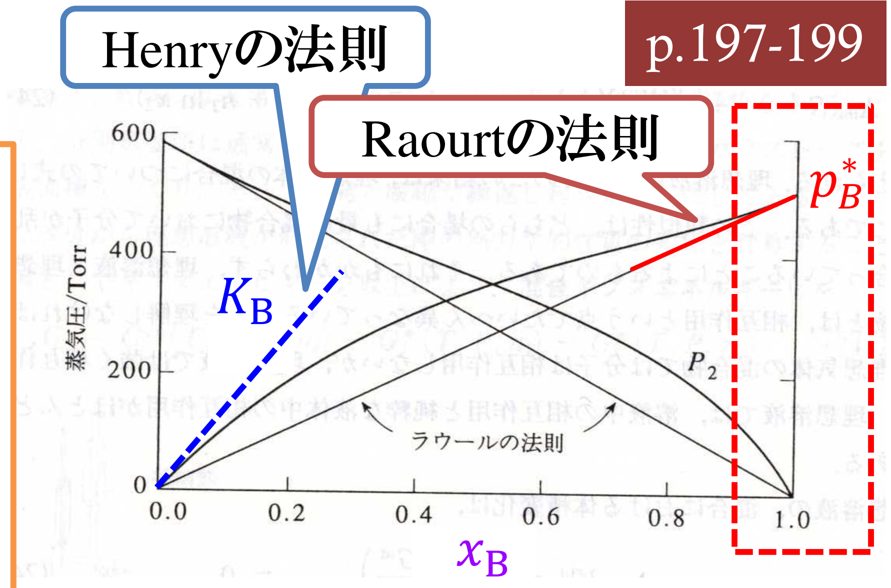


成分A○　成分B●

$$p_B = K_B x_B$$

理想希薄溶液

相互作用が（成分A-B）＝（成分B-B）のとき
（完全）理想溶液



$p_B = x_B p_B^*$と$p_B = K_B x_B$の図

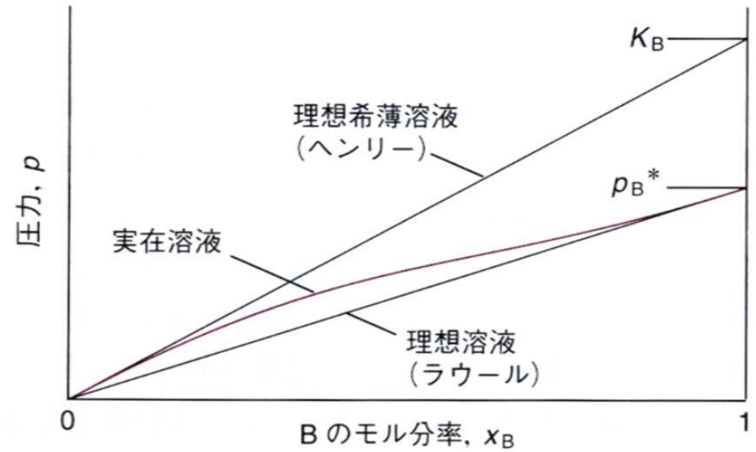
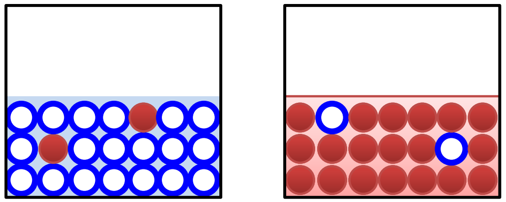


図5A・14 成分Bが純粋に近いとき（溶媒として振舞うとき），その蒸気圧はモル分率に比例し，比例定数はp_B^*である（ラウールの法則）．成分Bが少量成分となるとき（溶質として振舞うとき），蒸気圧はやはりモル分率に比例するが，比例定数はK_Bとなる（ヘンリーの法則）．

問題2-7 図5A・14の場合、$K_B > p_B^*$ 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）。



$x_B \rightarrow 0$　　$x_B \rightarrow 1$

成分A○　成分B●

$$\boxed{p_B = x_B p_B^*}$$

$$\boxed{p_B = K_B x_B}$$

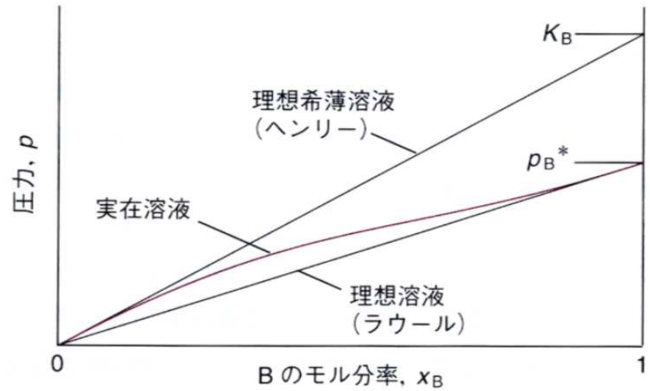


図 5A・14　成分Bが純粋に近いとき（溶媒として振舞うとき），その蒸気圧はモル分率に比例し，比例定数は $p_B{}^*$ である（ラウールの法則）．成分Bが少量成分となるとき（溶質として振舞うとき），蒸気圧はやはりモル分率に比例するが，比例定数は K_B となる（ヘンリーの法則）．

(1)（成分A-B）＞（成分B-B）　　異種分子間の相互作用の方が引力的

(2)（成分A-B）＝（成分B-B）

(3)（成分A-B）＜（成分B-B）　　同種分子間の相互作用の方が引力的

・復習問題（解く解かないは任意です）

復習問題2-7　以下の章末問題を解き、Henryの法則の理解を深めましょう　【レベル３】

5A·9(a)　300 K において，液体 $GeCl_4$ 中での HCl の蒸気分圧（すなわち，HCl 気体の分圧）は次の表のようになる．

x_{HCl}	0.005	0.012	0.019
p_{HCl}/kPa	32.0	76.9	121.8

このモル分率の範囲で溶液がヘンリーの法則を満たすことを示し，300 K におけるヘンリーの法則の定数を計算せよ．

0. エクセルでグラフを描いてみましょう

1. 傾きを求めましょう。最も近い値を選びなさい

(1) 160 μPa　(2) 160 mPa　(3) 160 Pa
(4) 6.4 Pa　(5) 6.4 kPa　(6) 6.4 MPa

・復習問題（解く解かないは任意です）

復習問題2-8　章末問題を解いて、炭酸水のモル濃度を計算してみましょう　【レベル４】

5A·11(a)　ヘンリーの法則と表5A·1のデータを使って，CO_2の水への溶解度（質量モル濃度）を，その分圧が(i) 0.10 atm のとき，(ii) 1.00 atm のときに計算せよ．

表5A·1[a)]　298 K において水に溶け込んだ気体に対するヘンリーの法則の定数 $K/(\mathrm{kPa\ kg\ mol^{-1}})$

	$K/(\mathrm{kPa\ kg\ mol^{-1}})$
CO_2	3.01×10^3
H_2	1.28×10^5
N_2	1.56×10^5
O_2	7.92×10^4

a) 巻末資料「データ」にさらに多くの値がある．

1. 問題文にある 0.1 atm は何Paか選びなさい。

(1) 1.013×10^3 Pa　(2) 1.013×10^4 Pa
(3) 1.013×10^5 Pa　(4) 1.013×10^6 Pa

2. Henryの法則として正しい式を選びなさい（m：質量モル濃度　K'_B：Henry定数 表のKと同じ）

(1) $p_\mathrm{B}=-K'_\mathrm{B}m_\mathrm{B}$　(2) $p_\mathrm{B}=K'_\mathrm{B}m_\mathrm{B}$　(3) $p_\mathrm{B}=-K'_\mathrm{B}p^*_\mathrm{B}$　(4) $p_\mathrm{B}=K'_\mathrm{B}p^*_\mathrm{B}$

3. 分圧が0.1 atmのときの質量モル濃度 $m_{\mathrm{CO_2}}$ を選びなさい

(1) 3.4 mol kg^{-1}　(2) 3.4×10^{-3} mol kg^{-1}　(3) 3.4×10^{3} mol kg^{-1}
(4) 3.4×10^{-6} mol kg^{-1}　(5) 3.4×10^{6} mol kg^{-1}

5A·12(a)　家庭用の炭酸水メーカーが市販されているが，これは 5.0 atm の二酸化炭素の供給を受けて動作する．これでつくったソーダ水のモル濃度を推算せよ．

4. この章末問題の解答（モル濃度 $c_{\mathrm{CO_2}}$）を選びなさい。
なお、水の密度は0.997 kg dm^{-3}である。

(1) 0.0017 mol dm^{-3}　(2) 0.17 mol dm^{-3}
(3) 17 mol dm^{-3}　(4) 170 mol dm^{-3}

炭酸水のモル濃度、意外に大きい？小さい？

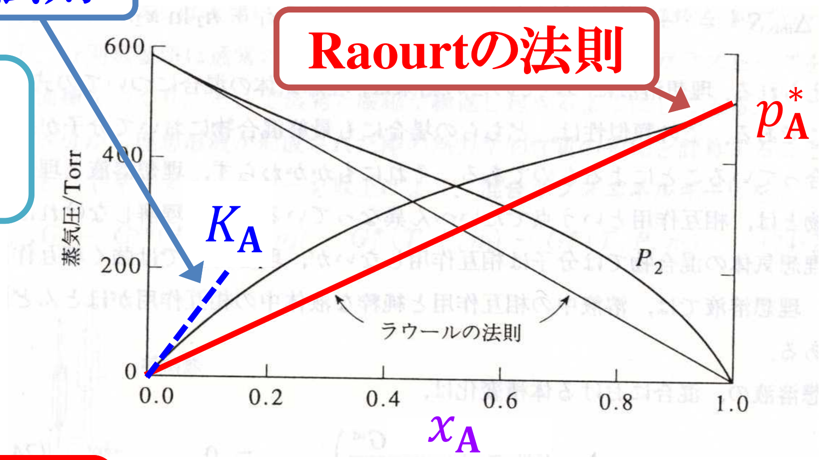
p.229-230

2-9 活量　　教科書5E節に飛びます

これまでの内容から

$x_{\mathrm{A}} \to 1$　Raourtの法則　理想溶液（溶媒の性質）

$x_{\mathrm{A}} \to 0$　Henryの法則　理想希薄溶液（溶質の性質）



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

・溶媒の活量

理想溶液　$\mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Ideal}} = \mu_{\mathrm{A}}^{*} + RT\ln x_{\mathrm{A}}$　(2-6-3)　(5A・22)

実在溶液　$\mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Real}} = \mu_{\mathrm{A}}{}^{\ominus} + RT\ln p_{\mathrm{A}}$　(2-5-3)　(5A・19)

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！

$$\Delta\mu_{\mathrm{A}} = \mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Real}} - \mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Ideal}} = RT\ln\gamma_{\mathrm{A}} \qquad (2\text{-}9\text{-}1)$$

理想溶液からの「ずれ」：γ_{A}

実在溶液（溶媒）

$$\mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Real}} = \mu_{\mathrm{A}}^{*} + RT\ln x_{\mathrm{A}} + RT\ln\gamma_{\mathrm{A}} = \mu_{\mathrm{A}}^{*} + RT\ln\gamma_{\mathrm{A}}x_{\mathrm{A}} \qquad (2\text{-}9\text{-}2)\ (5\mathrm{E}\cdot 5)$$

さらに、$a_{\mathrm{A}} = \gamma_{\mathrm{A}}x_{\mathrm{A}}$ (2-9-3)　(5E･4) とおくと、理想溶液と同じ形になる

実在溶液（溶媒）

$$\mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Real}} = \boxed{\phantom{\mu_{\mathrm{A}}^{*} + RT\ln a_{\mathrm{A}}}} \qquad (2\text{-}9\text{-}4)\ (5\mathrm{E}\cdot 1)$$

実在溶液（溶媒）

$$\mu_A^{Real} = \mu_A^* + RT\ln a_A \quad (2\text{-}9\text{-}4)\ (5E\cdot1)$$

理想溶液

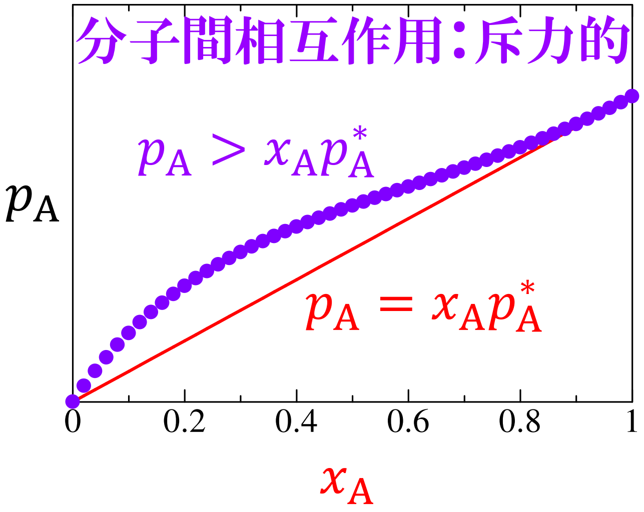
$$\mu_A^{Ideal} = \mu_A^* + RT\ln x_A \quad (2\text{-}6\text{-}3)\ (5A\cdot22)$$

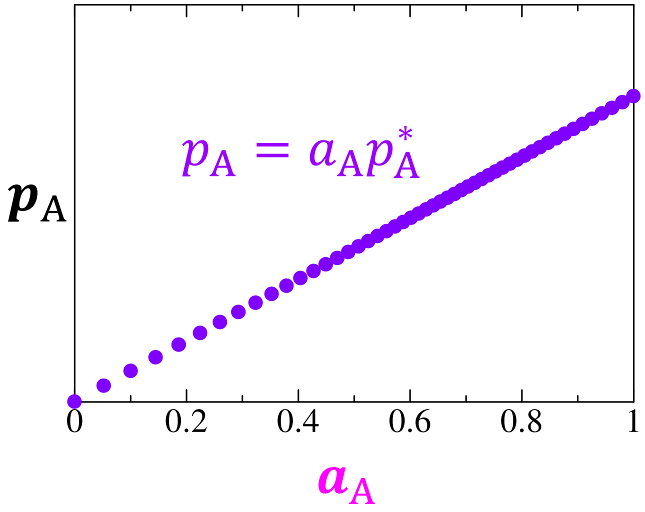
a_A：活量（Activity）

覚える

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_Aだと、非理想系だが、a_Aなら理想系として扱える



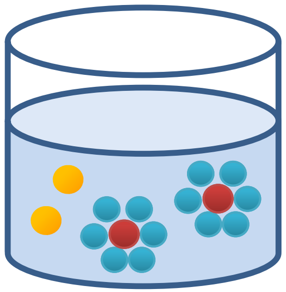


$$a_A = \gamma_A x_A \quad (2\text{-}9\text{-}3)\ (5E\cdot4)$$

γ_A：活量係数（Activity Coefficient）

理想溶液：$\gamma_A = 1$

実在溶液も横軸を x_A ではなく、活量 a_A にすれば理想溶液と同じ形の図になる

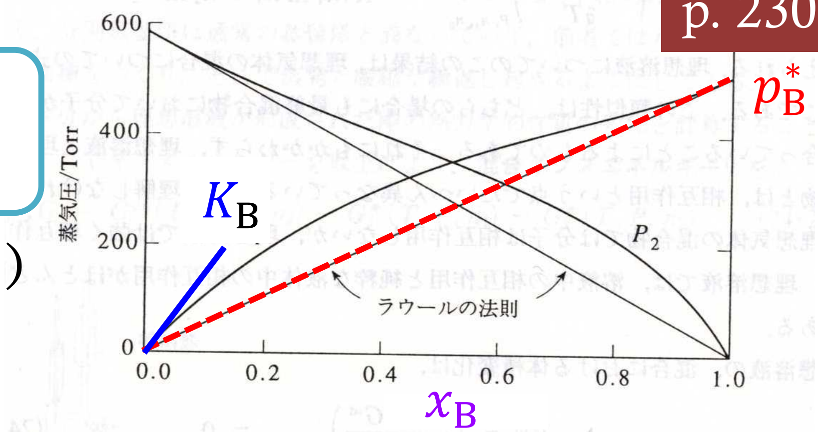


実際の溶液：分子間相互作用により、溶質も溶媒も独立に動けない

・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）

・溶質の活量

$x_B \to 1$ Raourtの法則　理想溶液（溶媒の性質）
$x_B \to 0$ Henryの法則　理想希薄溶液（溶質の性質）



溶質と溶媒：極限をとったときの傾きが異なる（p_B^* と K_B）
方針：2-9-5式を変形してみよう！

$$\mu_B(p_B) - \mu_B{}^* = RT\ln\frac{p_B}{p_B^*} \quad (2\text{-}9\text{-}5)\ (5A\cdot14a)'$$

Henryの法則　$p_B = K_B x_B$　(2-8-9)

$$\mu_B(p_B) = \mu_B{}^* + RT\ln\frac{K_B}{p_B^*} + RT\ln x_B \quad (2\text{-}9\text{-}6)\ (5E\cdot6)$$

$$\mu_B{}^\ominus \equiv \mu_B{}^* + RT\ln\frac{K_B}{p_B^*} \quad (2\text{-}9\text{-}7)\ (5E\cdot7)$$

溶質：新しい標準化学ポテンシャル $\mu_i{}^\ominus$ を定義する

$$\mu_B = \mu_B{}^\ominus + RT\ln x_B \quad (2\text{-}9\text{-}8)\ (5E\cdot8)$$

理想希薄溶液

$$\mathbf{d}\boldsymbol{\mu}_i = \overline{\boldsymbol{V}}_i\mathbf{d}\boldsymbol{p} - \overline{\boldsymbol{S}}_i\mathbf{d}\boldsymbol{T} \quad (2\text{-}2\text{-}10)$$

$$\overline{V_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T,\boldsymbol{n_{j\neq i}}} = \frac{RT}{p_i}$$

等温条件下で積分

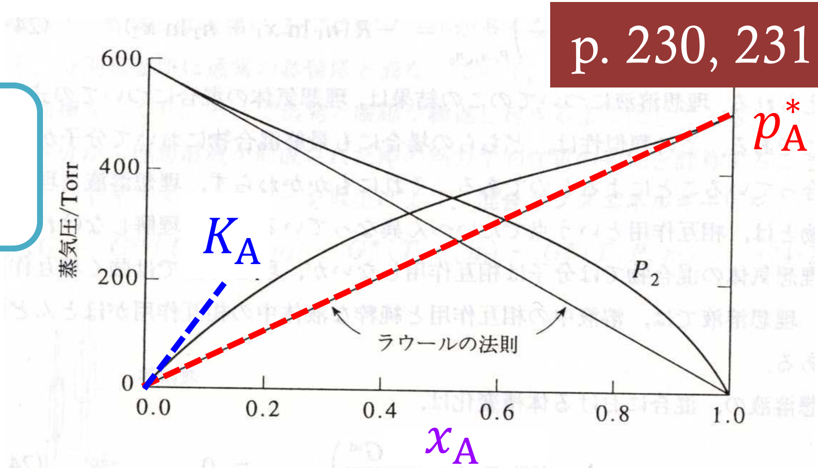
$$\int_{p_i^*}^{p_i} \mathrm{d}\mu_i = \int_{p_i^*}^{p_i} \frac{RT}{p_i}\mathrm{d}p$$

p. 230, 231

・実在溶液の活量のまとめ

$x_A \to 1$ Raourtの法則 理想溶液（溶媒の性質）

$x_A \to 0$ Henryの法則 理想希薄溶液（溶質の性質）



Point! $x_A \leftrightarrow a_A$

Raourtの法則 $p_A = x_A p_A^*$ (2-5-8) → $x_A = \dfrac{p_A}{p_A^*}$ → $a_A = \dfrac{p_A}{p_A^*}$ (2-9-9) (5E･2)

溶媒の特徴（$x_i \to 1$）

Henryの法則 $p_B = K_B x_B$ (2-8-9) → $x_B = \dfrac{p_B}{K_B}$ → $a_B = \boxed{}$ (2-9-10) (5E･10)

溶質の特徴（$x_i \to 0$）

実在溶液

化学ポテンシャルと活量の関係

理想溶液 $\mu_i^{\mathrm{Ideal}} = \mu_i^* + RT\ln x_i$ (2-6-3) (5A･22)

実在溶液（溶媒） $\mu_i^{\mathrm{Real}} = \mu_i^* + RT\ln a_i$ (2-9-4) (5E･1)

理想希薄溶液 $\mu_B = \mu_B^{\ominus} + RT\ln x_B$ (2-9-8) (5E･8)

実在溶液（溶質） $\mu_B^{\mathrm{Real}} = \mu_B^{\ominus} + RT\ln a_B$ (2-9-11) (5E･9)

溶質の標準状態 $\mu_B^{\ominus} \equiv \mu_B^* + RT\ln\dfrac{K_B}{p_B^*}$ (2-9-7) (5E･7)

・活量の表現

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

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

活量の値と単位が異なる（活量係数は変わらない）
→ 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！

実在溶液（溶質）

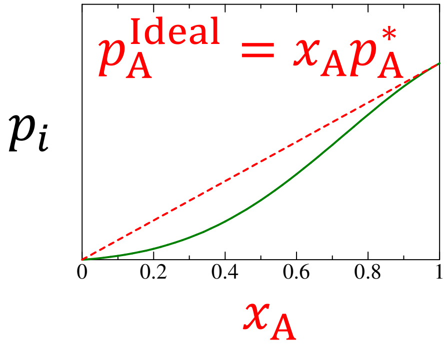
$$\mu_\mathrm{B}^\mathrm{Real} = \mu_\mathrm{B}{}^{\ominus} + RT \ln a_\mathrm{B} \quad \text{(2-9-11)} \quad \text{(5E・9)}$$

質量モル濃度b_Bで表した場合（活量をb_Bで表している） ← 教科書に沿った表現

実在溶液（溶質）

$$\mu_\mathrm{B}^\mathrm{Real} = \mu_\mathrm{B}{}^{\ominus} + RT \ln b_\mathrm{B} \quad \text{(2-9-12)} \quad \text{(5E・13)}$$

＊$b_\mathrm{B} = m_\mathrm{B}$



引力的

$p_A^{Real} < p_A^{Ideal}$

$p_A^{Real} = \gamma_A x_A p_A^*$

$$\begin{cases} a_A = \gamma_A x_A \\ p_A^{Real} = a_A p_A^* \end{cases}$$

$p_A^{Ideal} = x_A p_A^*$

$$\boxed{p_A^{Real} = \gamma_A p_A^{Ideal}}$$

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な場合、活量係数は負になる

•マルグレスの式（Margules Equation）

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

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（4章）

Margulesの式

$$\gamma_i = \exp(\xi x_j^2) = \exp\left(\frac{w}{RT} x_j^2\right) \quad (2\text{-}9\text{-}13)\ (5E\cdot 17)$$

$$p_i = a_i p_i^* \quad (2\text{-}9\text{-}9)\ (5E\cdot 2)$$

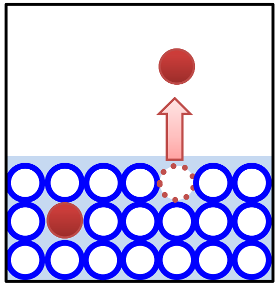
$$a_i = \gamma_i x_i \quad (2\text{-}9\text{-}3)\ (5E\cdot 4)$$

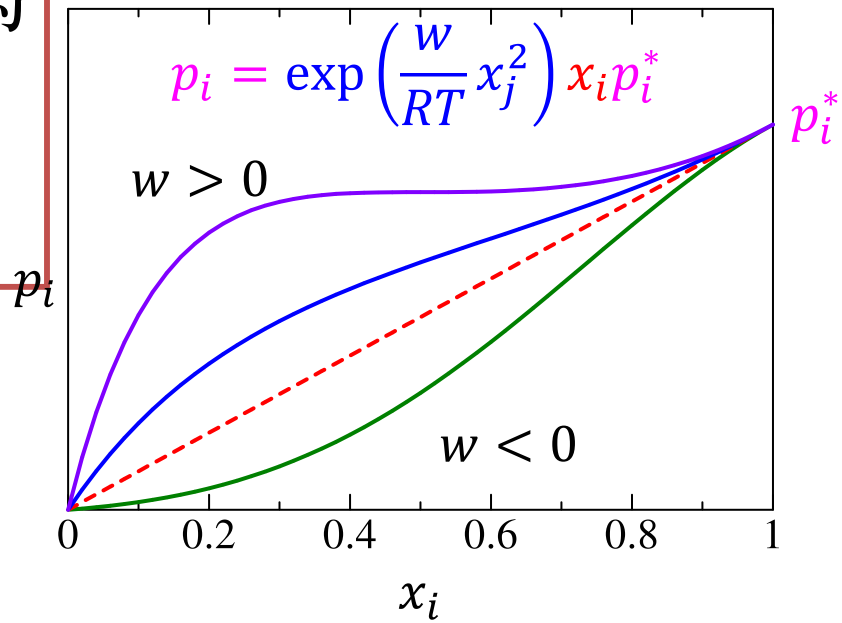
$w > 0$ の場合 → $\gamma_i > 1$：異種分子間相互作用は斥力的
→ 蒸気圧 p_i が理想溶液より上がる

$w < 0$ の場合 → $\gamma_i < 1$：異種分子間相互作用は引力的
→ 蒸気圧 p_i が理想溶液より下がる

$w = 0$ の場合→ $\gamma_i = 1$：理想溶液
異種分子間相互作用 ＝ 同種分子間相互作用

高温：分子間相互作用が小さくなる
→ 理想溶液に近づく
(2-9-13)の分母大 → $\gamma_i \to 1$





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

$$\gamma_i = \exp\left(\xi x_j^2\right) = \exp\left(\frac{w}{RT} x_j^2\right) \qquad \begin{matrix}(2\text{-}9\text{-}13)\\(5\mathrm{E}\cdot 17)\end{matrix}$$

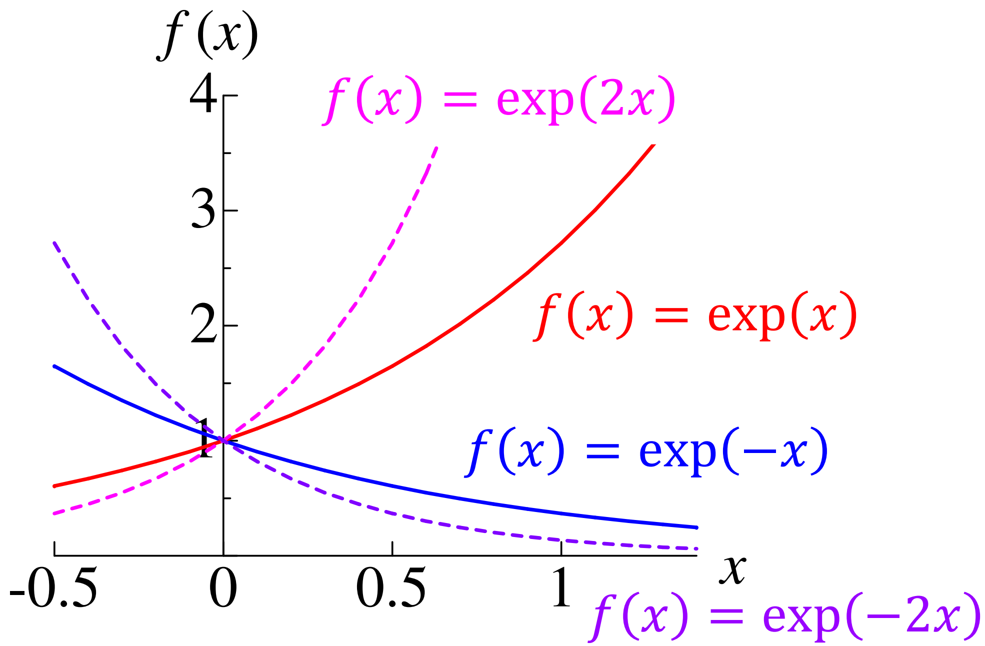
(1) 活量係数は負の値を持つこともある

(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



・復習問題（解く解かないは任意です）

復習問題2-9　以下の問題を解いて活量・活量係数・実在溶液の理解を深めましょう。

1. 活量についての記述で「間違っている内容」を選びなさい　【レベル１】

(1) 活量は $a_{\mathrm{A}} = \gamma_{\mathrm{A}} x_{\mathrm{A}}$ と表すことができる　(2) 活量は机上の濃度ではなく実行モル分率である

(3) $p_{\mathrm{A}} = a_{\mathrm{A}} p_{\mathrm{A}}^{*}$ が成り立つ　(4) 活量と化学ポテンシャルは比例関係にある（$\mu_{\mathrm{A}} \propto a_{\mathrm{A}}$）

2. 活量係数についての記述で「正しい内容」を選びなさい　【レベル２】

(1) 理想溶液の活量係数は 0 である

(2) 活量係数は 0～1 の値を持つ

(3) 溶液の温度が高いほど活量係数は 1 に近づく

(4) 分子Aと分子Aの引力的相互作用が大きいほど活量係数は大きくなる

3. 下記関係式で「間違っているもの」を選びなさい　【レベル３】

(1) 実在溶液の溶媒：$\mu_{A} = \mu_{\mathrm{A}}^{*} + RT \ln a_{A}$

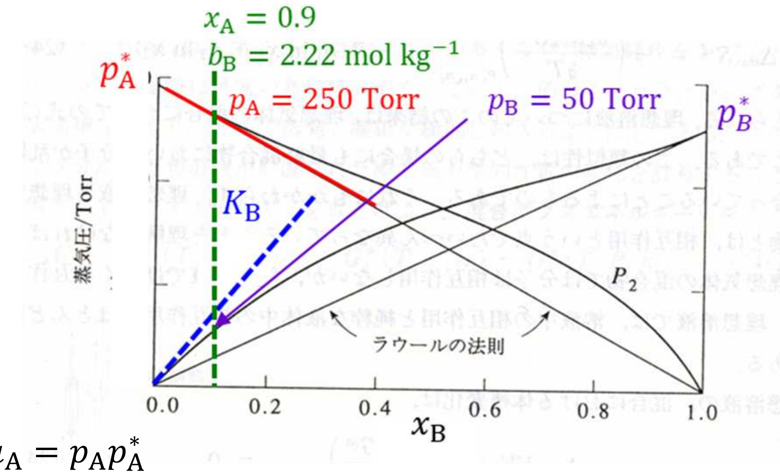
(2) 実在溶液の溶質：$\mu_{\mathrm{B}} = \mu_{\mathrm{B}}^{*} + RT \ln a_{\mathrm{B}}$

(3) 理想溶液：$\mu_{A} = \mu_{\mathrm{A}}^{*} + RT \ln x_{A}$

・復習問題（解く解かないは任意です）

復習問題2-10　以下の章末問題を解いて溶液化学の基本をマスターしましょう　【レベル４】

5E・1(a) 物質AとBは両方とも揮発性の液体で，$p_A^* =$ 300 Torr，$p_B^* = 250$ Torr，$K_B = 200$ Torr である（濃度をモル分率で表す）．$x_A = 0.9$，$b_B = 2.22\ \mathrm{mol\ kg^{-1}}$，$p_A = 250$ Torr，$p_B = 25$ Torr のとき，AとBの活量と活量係数を計算せよ．モル分率で濃度を表記して，Aについてはラウールの法則を，またBについてはヘンリーの法則（モル分率と質量モル濃度の両方）を基礎とせよ．



考え方：$x_A = 0.9$ のとき理想溶液・理想希薄溶液として扱える

問題内容：$x_A = 0.9$ のときの各値を求める　データの整理：右図

1. a_A と p_A，p_A^* の関係を選びなさい。　(1) $p_A = a_A p_A^*$　(2) $p_A^* = a_A p_A$　(3) $a_A = p_A p_A^*$

2. a_A を選びなさい。　(1) 0.83　(2) 1.2　(3) 1.25　(4) 0.80　(5) 1.0　(6) 0.125

3. a_A と γ_A の関係を選びなさい。　(1) $\gamma_A = a_A x_A$　(2) $a_A = \gamma_A x_A$　(3) $x_A = a_A \gamma_A$

4. γ_A を選びなさい。　(1) 0.75　(2) 0.93　(3) 1.08　(4) 1.33　(5) 1.39　(6) 1.13

溶質（成分B）：Henryの法則から求める

5. a_B を満たす式を選びなさい。　(1) $p_B = a_B p_B^*$　(2) $p_B^* = a_B K_B$　(3) $p_B = a_B K_B$

6. a_B を求めなさい。　(1) 0.83　(2) 1.2　(3) 1.25　(4) 0.80　(5) 1.0　(6) 0.125

7. a_B と γ_B の関係を選びなさい。　(1) $\gamma_B = a_B x_B$　(2) $a_B = \gamma_B x_B$　(3) $K_B = a_B \gamma_B$

8. γ_B を選びなさい。　(1) 0.14　(2) 0.12　(3) 7.2　(4) 0.0125　(5) 1.25　(6) 0.80

活量はモル分率だけではなく質量モル濃度でも表せる

9. 質量モル濃度 b_B と a_B の関係を選びなさい。
   (1) $\gamma_B = a_B b_B$　(2) $a_B = \gamma_B b_B$　(3) $K_B = a_B b_B$

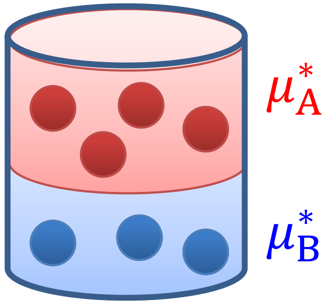
9. 質量モル濃度 b_B を用い、a_B を求めなさい。
   (1) 0.31　(2) 0.28　(3) 16　(4) 0.028　(5) 2.8　(6) 1.8

2-10 実在溶液の混合Gibbsの自由エネルギー

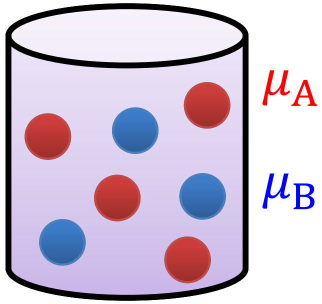
教科書5B節に戻る p. 201-204

2-6節で2つの液体が混合する際の$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} G}$, $\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} H}$, $\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} S}$, を扱った → **理想溶液** を導出

Before



$$\Delta_{\mathrm{mix}} G = G_{\mathrm{after}} - G_{\mathrm{before}}$$



After

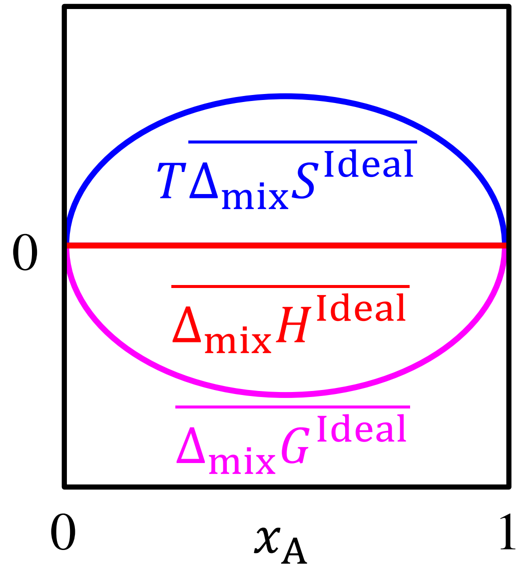
得られた結果

理想溶液

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} G^{\mathrm{Ideal}}} = RT(x_{\mathrm{A}} \ln x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}} \ln x_{\mathrm{B}}) \quad \text{(2-6-7) (5A・16)}$$

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} H^{\mathrm{Ideal}}} = 0 \quad \text{(5A・18)}$$

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} S^{\mathrm{Ideal}}} = -R(x_{\mathrm{A}} \ln x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}} \ln x_{\mathrm{B}}) \quad \text{(2-6-8) (5A・17)}$$



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

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} G^{\mathrm{Real}}} = (\mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Real}} x_{\mathrm{A}} + \mu_{\mathrm{B}}^{\mathrm{Real}} x_{\mathrm{B}}) - (\mu_{\mathrm{A}}^{*} x_{\mathrm{A}} + \mu_{\mathrm{B}}^{*} x_{\mathrm{B}})$$
$$= (\mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{Real}} - \mu_{\mathrm{A}}^{*}) x_{\mathrm{A}} + (\mu_{\mathrm{B}}^{\mathrm{Real}} - \mu_{\mathrm{B}}^{*}) x_{\mathrm{B}}$$

$$\boldsymbol{\mu_i^{\mathrm{Real}} = \mu_i^{*} + RT \ln a_i} \quad \text{(2-9-4) (5E・1)}$$

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} G^{\mathrm{Real}}} = RT(x_{\mathrm{A}} \ln a_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}} \ln a_{\mathrm{B}}) \quad \text{(2-10-1)}$$

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

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}}G^{\mathrm{Real}}} = RT(x_\mathrm{A}\ln a_\mathrm{A} + x_\mathrm{B}\ln a_\mathrm{B}) \qquad (2\text{-}10\text{-}1)$$

$$a_i = \gamma_i x_i \qquad (2\text{-}9\text{-}3)\ (5\mathrm{E}\cdot 4)$$

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}}G^{\mathrm{Real}}} = RT(x_\mathrm{A}\ln \gamma_\mathrm{A} + x_\mathrm{A}\ln x_\mathrm{A} + x_\mathrm{B}\ln \gamma_\mathrm{B} + x_\mathrm{B}\ln x_\mathrm{B})$$

$$\gamma_i = \exp\left(\xi x_j^2\right) \qquad (2\text{-}9\text{-}13)\ (5\mathrm{E}\cdot 17)$$

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}}G^{\mathrm{Real}}} = RT\left(x_\mathrm{A}\xi x_\mathrm{B}^2 + x_\mathrm{A}\ln x_\mathrm{A} + x_\mathrm{B}\xi x_\mathrm{A}^2 + x_\mathrm{B}\ln x_\mathrm{B}\right)$$

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}}G^{\mathrm{Real}}} = RTx_\mathrm{A}x_\mathrm{B}\xi(x_\mathrm{B} + x_\mathrm{A}) + RT(x_\mathrm{A}\ln x_\mathrm{A} + x_\mathrm{B}\ln x_\mathrm{B}) \qquad (5\mathrm{B}\cdot 7)$$

$$\xi = \frac{w}{RT} \qquad (2\text{-}9\text{-}13)\ (5\mathrm{E}\cdot 17)$$

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}}G^{\mathrm{Real}}} = \boxed{} \qquad (2\text{-}10\text{-}2)$$

$w > 0$ の場合：異種分子間相互作用は斥力的
$w < 0$ の場合：異種分子間相互作用は引力的
($w = 0$ の場合：理想溶液 → 異種分子間相互作用 ＝ 同種分子間相互作用)

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

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

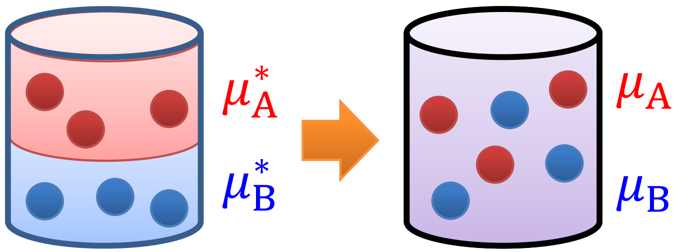
$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} G^{\mathrm{Ideal}}} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (2\text{-}6\text{-}7)\ (5A\cdot16)$$

$$\overline{G^{\mathrm{E}}} \equiv \overline{\Delta_{\mathrm{mix}} G^{\mathrm{Real}}} - \overline{\Delta_{\mathrm{mix}} G^{\mathrm{Ideal}}} = w x_A x_B \quad (2\text{-}10\text{-}3)$$

$\overline{G^{\mathrm{E}}}$: 過剰Gibbsの自由エネルギー

$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} G^{\mathrm{Real}}}$は、$w$の大きさで正になったり負になったりする

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



$w \gg 0$ 2相分離

$w > 0$

$w = 0$ (理想溶液)

$w < 0$

均一溶液

疑問:どこを境に、2相分離・均一溶液?

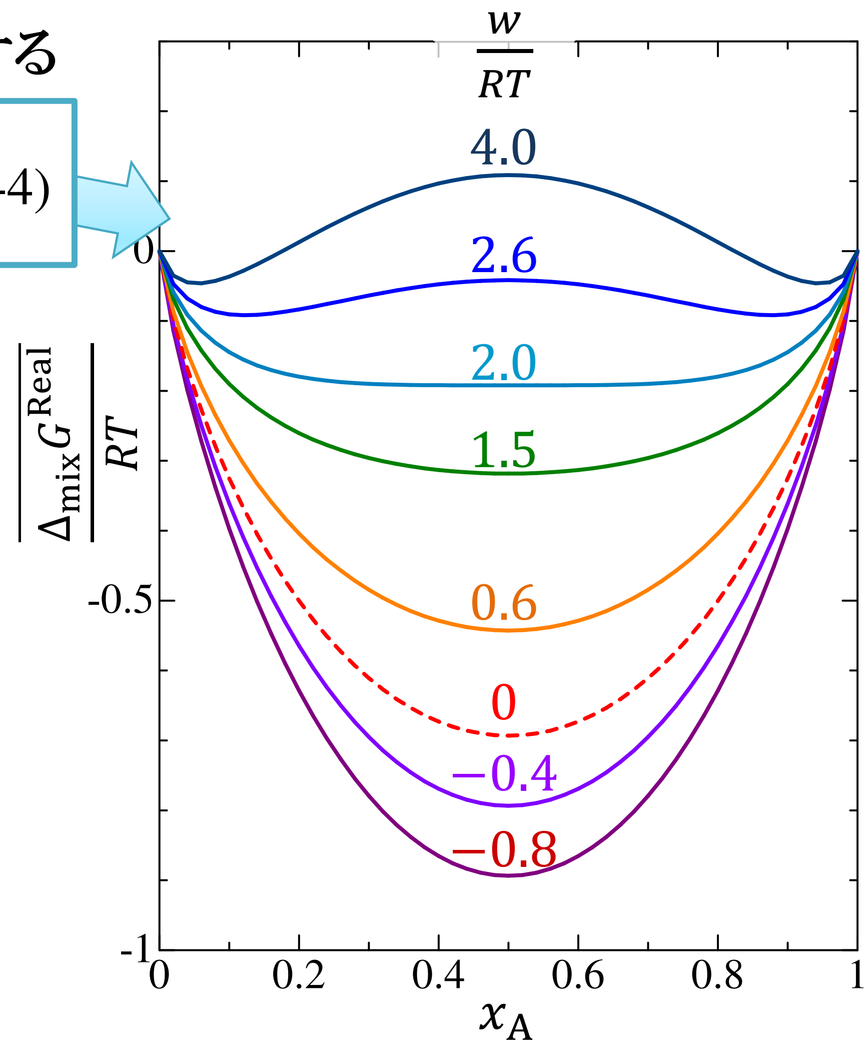


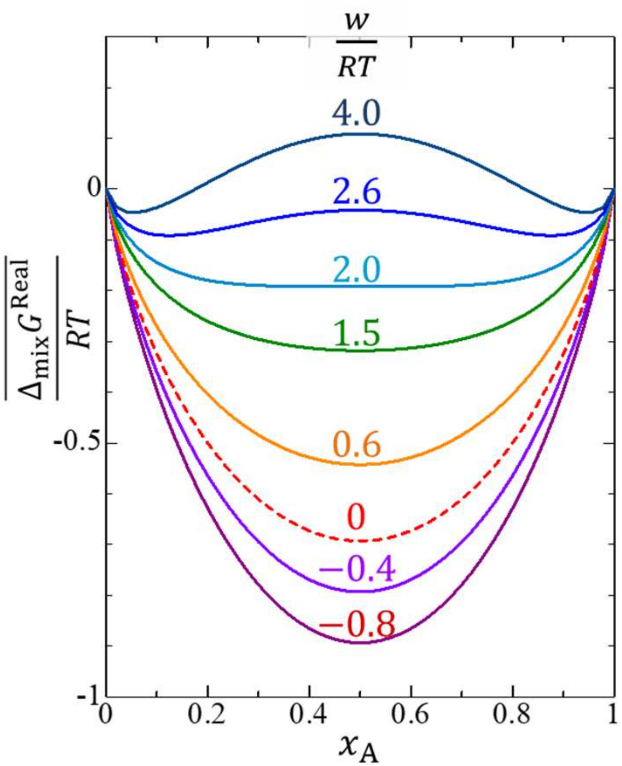
図5B・5と同じ

疑問：どこを境に、2相分離・均一溶液？

$$f \equiv \frac{\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} G^{\mathrm{Real}}}}{RT} = \frac{w}{RT} x_{\mathrm{A}} x_{\mathrm{B}} + (x_{\mathrm{A}} \ln x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}} \ln x_{\mathrm{B}}) \quad \text{(2-10-4)'}$$

$$x_{\mathrm{B}} = 1 - x_{\mathrm{A}}$$

方針：微分して極値を調べる



$$f = \frac{w}{RT} x_{\mathrm{A}}(1 - x_{\mathrm{A}}) + \{x_{\mathrm{A}} \ln x_{\mathrm{A}} + (1 - x_{\mathrm{A}}) \ln(1 - x_{\mathrm{A}})\}$$

1階微分

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x_{\mathrm{A}}} = \frac{w}{RT}(1 - 2x_{\mathrm{A}}) + \left\{\ln x_{\mathrm{A}} + \frac{x_{\mathrm{A}}}{x_{\mathrm{A}}} - \ln(1 - x_{\mathrm{A}}) - \frac{1 - x_{\mathrm{A}}}{1 - x_{\mathrm{A}}}\right\}$$

$$= \frac{w}{RT}(1 - 2x_{\mathrm{A}}) + \ln x_{\mathrm{A}} - \ln(1 - x_{\mathrm{A}}) \quad \text{(2-10-5)}$$

2階微分

$$\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}x_{\mathrm{A}}^2} = -2\frac{w}{RT} + \frac{1}{x_{\mathrm{A}}} + \frac{1}{1 - x_{\mathrm{A}}} = -2\frac{w}{RT} + \frac{1}{x_{\mathrm{A}}(1 - x_{\mathrm{A}})} \quad \text{(2-10-6)}$$

1階微分 → $x_{\mathrm{A}} = \frac{1}{2}$ に極値

2階微分 → $x_{\mathrm{A}} = \frac{1}{2}$ の極値は、$\boxed{}$ 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

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \qquad \overline{\Delta_{\mathrm{mix}} G^{\mathrm{Real}}} = \overline{\Delta_{\mathrm{mix}} H^{\mathrm{Real}}} - T\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} S^{\mathrm{Real}}}$$

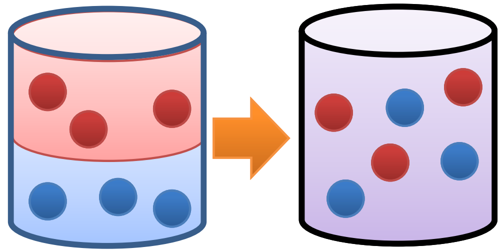
$$(G = H - TS)$$

（2-4節・2-6節と同じ手順）

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} G^{\mathrm{Real}}} = w x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \qquad (2\text{-}10\text{-}2)$$

T で微分し、符号を反転 → $\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} S^{\mathrm{Real}}}$

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} S^{\mathrm{Real}}} = \qquad (2\text{-}10\text{-}5)$$



$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} H^{\mathrm{Real}}} = \overline{\Delta_{\mathrm{mix}} G^{\mathrm{Real}}} - T\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} S^{\mathrm{Real}}} = \qquad (2\text{-}10\text{-}6)$$

比較

$$\overline{\Delta S^{\mathrm{Ideal}}_{\mathrm{mix}}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \qquad \overline{\Delta H^{\mathrm{Ideal}}_{\mathrm{mix}}} = 0 \qquad (2\text{-}6\text{-}8)$$

問題2-10 2つの液体AとBの相互作用が $w < 0$ の場合、混合により熱の出入りがある？

(1) 発熱　　(2) 吸熱　　(3) 発熱も吸熱も起こらない

ここまでをまとめよう！

理想溶液

$$\overline{\Delta_{\text{mix}} G^{\text{Ideal}}} = RT(x_{\text{A}} \ln x_{\text{A}} + x_{\text{B}} \ln x_{\text{B}}) \quad (2\text{-}6\text{-}7)\ (5\text{A}\cdot 16)$$

$$\overline{\Delta_{\text{mix}} H^{\text{Ideal}}} = 0 \quad (5\text{A}\cdot 18)$$

$$\overline{\Delta_{\text{mix}} S^{\text{Ideal}}} = -R(x_{\text{A}} \ln x_{\text{A}} + x_{\text{B}} \ln x_{\text{B}}) \quad (2\text{-}6\text{-}8)\ (5\text{A}\cdot 17)$$

実在溶液＊

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

$$\overline{\Delta_{\text{mix}} H^{\text{Real}}} = w x_{\text{A}} x_{\text{B}} \quad (2\text{-}10\text{-}6)$$

$$\overline{\Delta_{\text{mix}} S^{\text{Real}}} = -R(x_{\text{A}} \ln x_{\text{A}} + x_{\text{B}} \ln x_{\text{B}}) \quad (2\text{-}10\text{-}5)$$

＊マルグレスの式に活量係数が従う場合の関係式
（すべての溶液がマルグレスの式に従うわけではない）

Margulesの式

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

過剰熱力学量

$$\overline{X^{\text{E}}} = \overline{\Delta_{\text{mix}} X^{\text{Real}}} - \overline{\Delta_{\text{mix}} X^{\text{Ideal}}} \quad (2\text{-}10\text{-}9)\ (5\text{B}\cdot 5)$$

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

$$\overline{H^{\text{E}}} = w x_{\text{A}} x_{\text{B}} \quad (2\text{-}10\text{-}7)$$

$$\overline{S^{\text{E}}} = 0 \quad (2\text{-}10\text{-}8)$$

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！

・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。 $\overline{\Delta_{\mathrm{mix}}H^{\mathrm{Real}}} \neq 0 \rightarrow \overline{H^{\mathrm{E}}} \neq 0$

マルグレスの式に従う場合、$\overline{S^{\mathrm{E}}} = 0$

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

混合エントロピーは理想的($\overline{S^{\mathrm{E}}} = 0$)

混合エンタルピーは0でない($\overline{H^{\mathrm{E}}} \neq 0$)

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_2Cl_2やCCl_4の $TS_{\mathrm{V}}^{\mathrm{E}}$ が0に近い

→ 正則溶液に近い

$CHCl_3$の$TS_{\mathrm{V}}^{\mathrm{E}}$ は小さい & （$\Delta H_{\mathrm{M}} < 0$）

→ 溶液が純溶媒中より秩序的になっている

（CH_3Iと$CHCl_3$間の相互作用が大きい）

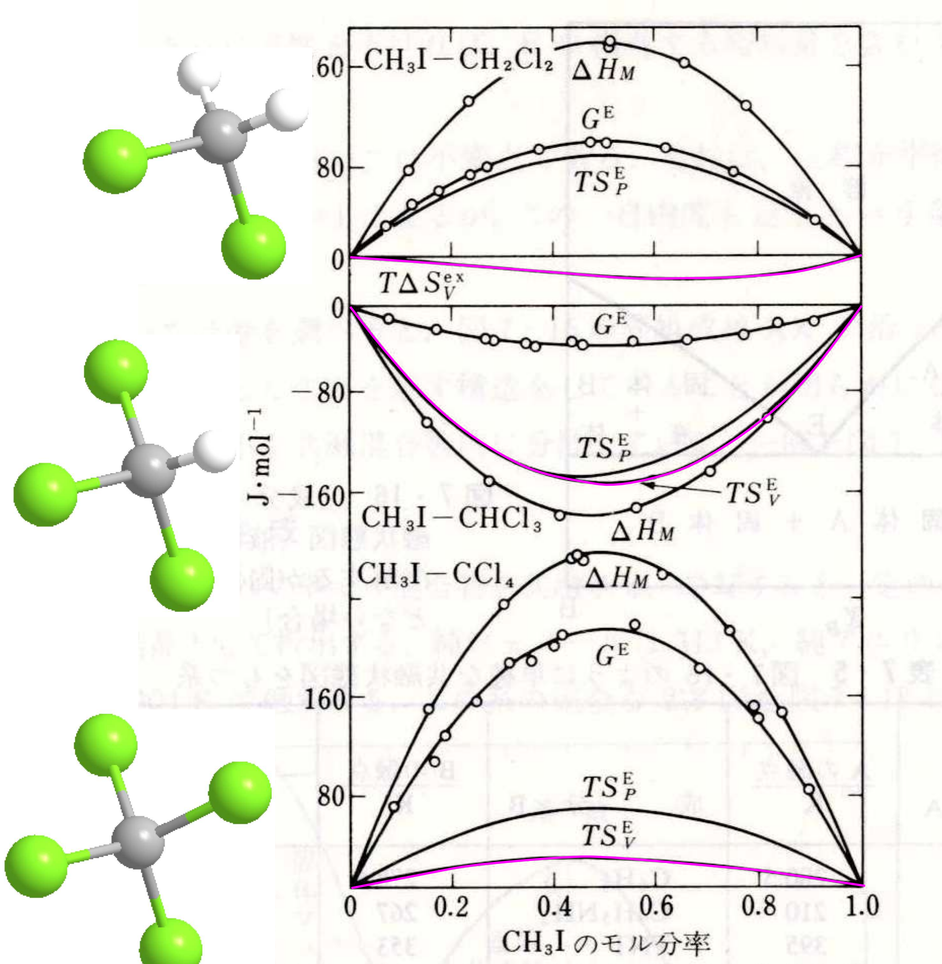
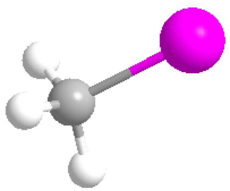


図 7・15 298 K における CH_3I＋クロロメタンの過剰熱力学関数

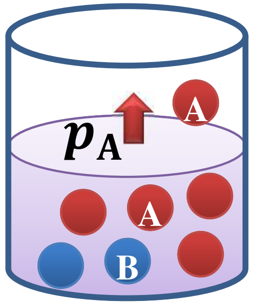


ムーア 物理化学（上）

2-11 束一的性質(Colligative Property)

束一的性質：溶質のモル分率だけに比例し、溶質の種類に依存しない性質

束一的性質は、蒸気圧降下・沸点上昇・凝固点降下・浸透圧がある。



前提：溶媒＝成分A　不揮発性溶質＝成分B

•理想溶液の蒸気圧降下

Raoult's Law

$$p_A = x_A p_A^* \quad (2\text{-}5\text{-}8)\ (5A\cdot21)$$

•溶液の全圧：溶質が不揮発性 → 全圧 $p = p_A = x_A p_A^* = (1 - x_B)p_A^*$

•純液体の圧力：p_A^*

溶質が溶解したことによる蒸気圧の変化 Δp は

$$\Delta p = p - p_A^* = \boxed{} \quad (2\text{-}11\text{-}1)$$

$p_A^* \geq 0$ かつ、$0 \leq x_B \leq 1$ なので、(2-11-1)は常に負　→　溶質を溶かすと蒸気圧降下

溶質の性質が含まれない　→　束一的性質

•理想溶液の沸点上昇＆凝固点降下

理想溶液

$$\mu_A^{\mathrm{Ideal}} = \mu_A^* + RT\ln x_A \qquad (2\text{-}6\text{-}3)\ (5\mathrm{A}\cdot22)$$

$0 \leq x_A \leq 1 \rightarrow$ 第2項は負

$$\mu_A^* - \mu_A^{\mathrm{Ideal}} = -RT\ln x_A > 0$$

モル分率だけの関数 → **東一的性質**

沸点：上昇

凝固点：降下

$$\mu_A^* > \mu_A^{\mathrm{Ideal}}$$

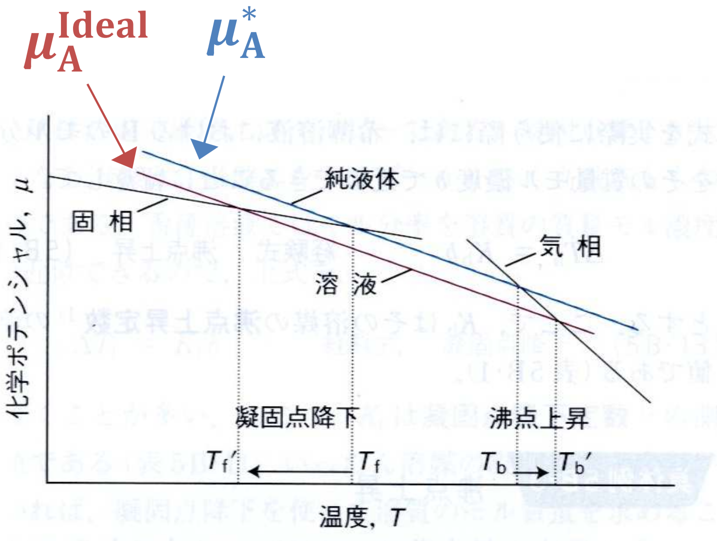


図5B·6　溶質が存在するときの溶媒の化学ポテンシャル．液体の化学ポテンシャルの低下は，沸点よりも凝固点に大きなシフトをもたらしている．これは各直線が交差する角度を見れば理解できる．

疑問1：高校で沸点上昇と凝固点降下の式を学んだ。

$$\Delta T_b = \eta K_b m_B \qquad \Delta T_f = \eta K_f m_B$$

この式はどうやって導いたのだろう？

疑問2：東一的性質は理想溶液でないと成り立たない？

教科書：理想溶液で記述 → ηが出てこない → イオン論を学ぶ必要がある → 4章で扱う

・復習問題（解く解かないは任意です）

復習問題2-11　以下の小問と章末問題を解いて正則溶液の理解を深めましょう

1. 下記説明文の中から「正しい内容」を選びなさい。　【レベル 1】

   (1) 正則溶液の $\overline{\Delta_{\mathrm{mix}}G}$ は理想溶液に等しい　　(2) 正則溶液の $\overline{\Delta_{\mathrm{mix}}H}$ は理想溶液に等しい

   (3) 正則溶液の $\overline{\Delta_{\mathrm{mix}}S}$ は理想溶液に等しい

2. 下記説明文の中から「間違っている内容」を選びなさい。　【レベル 3】

   (1) 正則溶液は混合熱が観測される
   (2) 正則溶液の過剰エンタルピーと過剰Gibbsエネルギーの値は等しい
   (3) 分子Aと分子B間が斥力的な相互作用（$w > 0$）の場合、溶液は必ず2相分離する
   (4) 束一的性質とは溶質のモル分率だけに依存し、化学種に依存しない性質である

5E·4(a)　仮想的な正則溶液について，$\xi = 1.40$，$p_A^* = 15.0\ \mathrm{kPa}$，$p_B^* = 11.6\ \mathrm{kPa}$ であることがわかったとしよう．蒸気圧図を描け．

5E·4(b)　仮想的な正則溶液について，$\xi = -1.40$，$p_A^* = 15.0\ \mathrm{kPa}$，$p_B^* = 11.6\ \mathrm{kPa}$ であることがわかったとしよう．蒸気圧図を描け．

3. p_A と a_A の関係式を選びなさい。　【レベル 3】

   (1) $p_A^* = a_A p_A$　　(2) $p_A = a_A p_A^*$　　(3) $p_A = a_A x_A$　　(4) $p_A = a_A$

4. $p_A, \gamma_A, x_A, p_A^*$ の関係を選びなさい。　【レベル 3】

   (1) $p_A = \gamma_A x_A p_A^*$　　(2) $p_A^* = \gamma_A x_A p_A$　　(3) $\gamma_A = x_A p_A p_A^*$　　(4) $x_A = \gamma_A p_A p_A^*$

章末問題5E・4(a)と4(b)を解いてみましょう　【レベル4】

方針：エクセルで描く
　　・マルグレスの式から活量係数を算出

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

$$\sum_i n_i \mathrm{d}\overline{V_i} = 0$$

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（溶媒）

$$\mu_A(\mathrm{l}) = \mu_A{}^{\ominus}(\mathrm{g}) + RT\ln p_A$$

純液体

$$\mu_A^*(\mathrm{l}) = \mu_A{}^{\ominus}(\mathrm{g}) + RT\ln p_A^*$$

理想溶液

$$\mu_A(\mathrm{l}) = \mu_A^*(\mathrm{l}) + RT\ln x_A$$

Raoult's Law

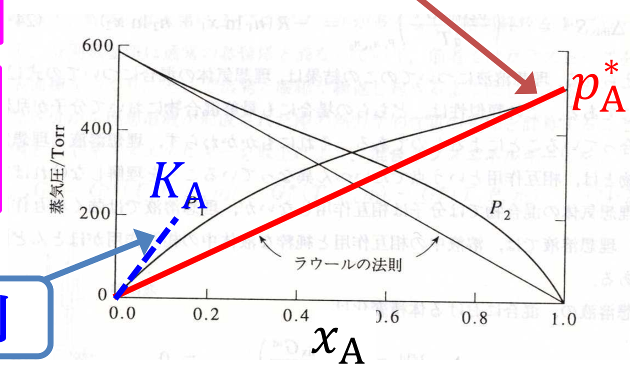
$$p_A = x_A p_A^*$$

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

Raourtの法則 $p_A = x_A p_A^*$ → $x_A = \dfrac{p_A}{p_A^*}$ → $a_A = \dfrac{p_A}{p_A^*}$

Henryの法則 $p_A = K_A x_A$ → $x_A = \dfrac{p_A}{K_A}$ → $a_A = \dfrac{p_A}{K_A}$

Raourtの法則



Henryの法則

活量 $\boldsymbol{a_i = \gamma_i x_i}$

理想溶液 $\boldsymbol{\mu_A^{\mathrm{Ideal}} = \mu_A^* + RT \ln x_A}$

実在溶液（溶媒） $\boldsymbol{\mu_A^{\mathrm{Real}} = \mu_A^* + RT \ln a_A}$

$x_A \to 1$ **Raourtの法則　理想溶液**

$x_A \to 0$ **Henryの法則　理想希薄溶液**

理想希薄溶液 $\boldsymbol{\mu_A = \mu_A{}^{\ominus} + RT \ln x_A}$

実在溶液（溶質） $\boldsymbol{\mu_B^{\mathrm{Real}} = \mu_B{}^{\ominus} + RT \ln a_B}$

溶質の標準状態 $\mu_B{}^{\ominus} \equiv \mu_B{}^* + RT \ln \dfrac{K_B}{p_B^*}$

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

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} G^{\mathrm{Ideal}}} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$
$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} H^{\mathrm{Ideal}}} = 0$$
$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} S^{\mathrm{Ideal}}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} G^{\mathrm{Real}}} = w x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$
$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} H^{\mathrm{Real}}} = w x_A x_B$$
$$\overline{\Delta_{\mathrm{mix}} S^{\mathrm{Real}}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

正則溶液