

§ § 束一的性質 Colligative properties

粒子の数(モル分率)に依存する性質

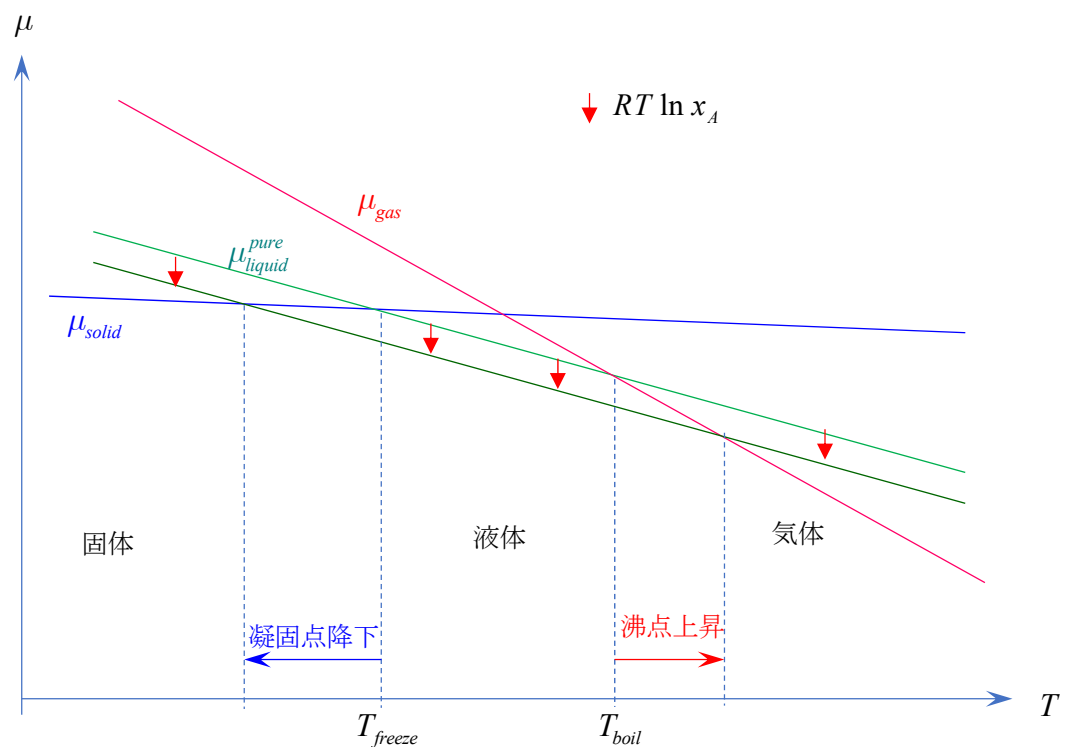
溶質 B が, 溶媒 A に溶けるときの, 溶媒 A の化学ポテンシャル μ_A は μ_A^{pure} よりも減少する.

すなわち

$$\mu_A^{pure} \xrightarrow{B \text{ が溶媒 } A \text{ に溶ける}} \mu_A^{mix} = \mu_A^{pure} + RT \ln x_A, \quad \text{ここで, } \ln x_A < 0, \quad \because x_A < 1$$

$x_A = 1$ は純粋液体

その結果 沸点上昇, 凝固点降下, 浸透圧などの現象を引き起こす.



溶質 B は固体中に溶けないので μ_{solid} は不変 溶質 B は気体中に無いとして μ_{gas} も不変

μ_{liquid} は溶質が溶媒に溶けることで低下する. → 凝固点降下, 沸点上昇が起こる → ※ でもなぜ??

§ 沸点上昇 elevation of boiling point

溶媒; solvent = A 溶質; solute = B とする.

A の気体と B が A に溶けた溶液 (液体) が平衡している.

溶液の A の化学ポテンシャル: $\mu_{A \text{ liq}}$ は, x_A を溶媒組成 (モル分率) として

$$\mu_{A \text{ liq}} = \mu_{A \text{ liq}}^{\text{pure}} + RT \ln x_A \quad \leftarrow \text{Raoul}$$

溶液と気体 A は平衡, しているの

$$\mu_{A \text{ liq}} = \mu_{A \text{ gas}}^{\text{pure}}$$

$$\therefore \mu_{A \text{ gas}}^{\text{pure}} = \mu_{A \text{ liq}}^{\text{pure}} + RT \ln x_A$$

↓ $\leftarrow x_A = 1 - x_B$ \leftarrow 溶質の組成 (モル分率 x_B) に書き換えて

$$\mu_{A \text{ gas}}^{\text{pure}} = \mu_{A \text{ liq}}^{\text{pure}} + RT \ln(1 - x_B)$$

↓

$$\ln(1 - x_B) = \frac{1}{RT} (\mu_{A \text{ gas}}^{\text{pure}} - \mu_{A \text{ liq}}^{\text{pure}}) \equiv \frac{\Delta_{\text{vap}} G}{RT}$$

$$\downarrow \leftarrow \Delta_{\text{vap}} G = \Delta_{\text{vap}} H - T \Delta_{\text{vap}} S$$

$$\bullet \ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT} - \frac{\Delta_{\text{vap}} S}{R} \quad (1)$$

↓ $\leftarrow x_B \equiv 0$ とする. 純粋な溶媒 A のみとなる. そして $T \equiv T^{\text{pure}}$ とおける.

$$\bullet \ln(1) = 0 = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT^{\text{pure}}} - \frac{\Delta_{\text{vap}} S}{R} \quad (2)$$

← エントロピーを消去

$$\rightarrow (1) - (2) \text{ より } \ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\text{pure}}} \right)$$

↓ $\leftarrow x_B \ll 1$ として, $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$

$$\therefore x_B = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{T - T^{\text{pure}}}{T T^{\text{pure}}} \right)$$

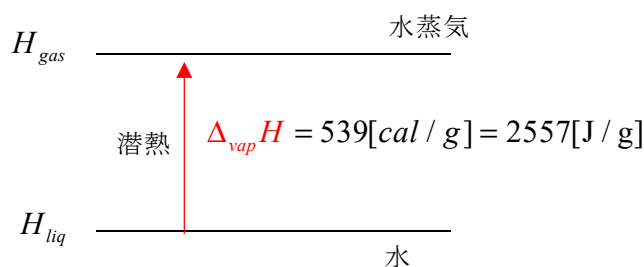
↓ $\leftarrow T T^{\text{pure}} \equiv (T^{\text{pure}})^2$ として

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \frac{T - T^{\text{pure}}}{(T^{\text{pure}})^2} \equiv \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \frac{\Delta T}{(T^{\text{pure}})^2}$$

$$\therefore \Delta T = T - T^{\text{pure}} = \frac{R \cdot (T^{\text{pure}})^2}{\Delta_{\text{vap}} H} x_B \equiv K'_b x_B > 0, \quad \text{ここで } \Delta_{\text{vap}} H \text{ は気化熱} \quad (3)$$

i.e., $\boxed{T > T^{\text{pure}}}$ → T^{pure} を沸点とすると, 沸点上昇が起こる. 溶質が何であるかは触れていない.
溶媒の性質で定数が決まり, 溶質モル分率 x_B で決まる.

例 水



§ 凝固点降下 freezing point depression

溶媒 = A(ℓ), 溶質 = B とする. A(s) は固体である. 平衡条件は,

$$\mu_A^{pure}(s) = \mu_A^{pure}(\ell) + RT \ln x_A \quad \text{これを前頁と同様に展開すると,}$$

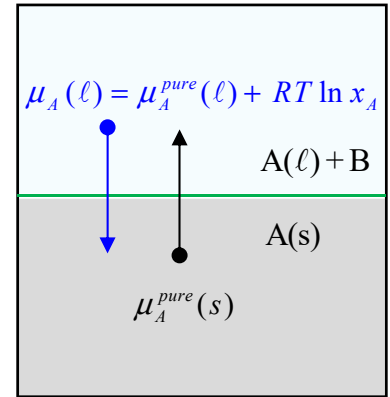
式(3)で $\Delta_{vap}H \rightarrow \Delta_{fus}H$, $T - T^{pure} \rightarrow T_A^{pure} - T$ と置換して

$$\Delta T = T_A^{pure} - T = \frac{R \cdot (T_A^{pure})^2}{\Delta_{fus}H} x_B \equiv K_f' x_B > 0 \quad (4)$$

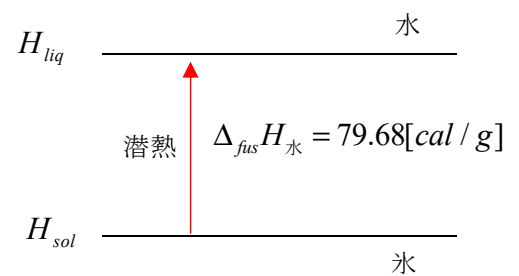
$$\therefore \boxed{T_A^{pure} > T} \quad (T_A^{pure} \text{ は純粋 A の融点: } T_{mel A}^{pure}, \Delta_{fus}H \text{ は融解熱})$$

凝固点降下が起こる. **溶質が何であるかは触れていない.**

溶媒の性質で定数が決まり, 溶質モル分率 x_B で決まる.



例 水



凝固点降下定数 沸点上昇定数 (質量モル濃度当たり)

	K_f [K kg / mol]	K_b [K kg / mol]
Benzene C ₆ H ₆	5.12	2.53
樟腦 C ₁₀ H ₁₆ O	40	
Phenol C ₆ H ₅ OH	7.27	3.04
水	1.86	0.51

氷水に食塩を混ぜると, $R = 8.31447$ [J / (K mol)], $T_{m \text{ 水}} = 273.15$ [K],

$$\Delta T = T_{mel \text{ 水}} - T = \frac{R \cdot (T_{m \text{ 水}})^2}{\Delta_{fus}H_{\text{水}}} x_{NaCl} = K_f' x_{NaCl} \quad \text{の凝固点降下が生じる. 計算してみよう.}$$

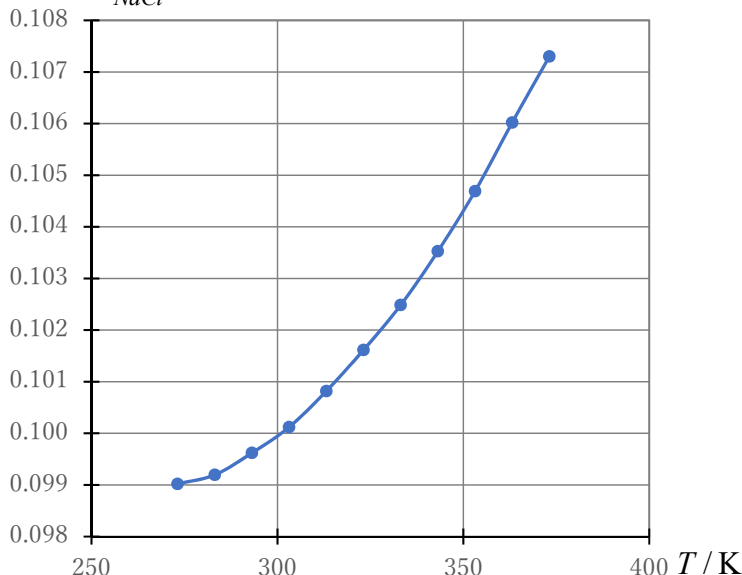
$$\downarrow \quad \Delta_{fus}H_{\text{水}} = 79.68 [\text{cal} / \text{g}] = 79.68 [\text{cal} / \text{g}] \times 4.184 [\text{J} / \text{cal}] \times 18.016 [\text{g} / \text{mol}] = 6006 [\text{J} / \text{mol}] \text{ なので,}$$

$$\downarrow \leftarrow \quad K_f' = \frac{R \cdot (T_{m \text{ 水}})^2}{\Delta_{fus}H_{\text{水}}} = \frac{8.3144 [\text{J} / \text{K mol}] \times (273.15 [\text{K}])^2}{6006 [\text{J} / \text{mol}]} = 103.3 [\text{K}]$$

$$\downarrow \leftarrow \quad x_B = x_{NaCl} = 0.099 \quad \leftarrow 0^\circ\text{C} \text{ における食塩の水への溶解度 (実測値)}$$

$$\Delta T = K_f' \cdot x_{NaCl} = 103.3 [\text{K}] \times 0.099 = 10.2 [\text{K}] \quad \text{約 } 10^\circ\text{C} \text{ 融点が下がる 実際はこの倍ほど低下する! why?}$$

x_{NaCl} : モル分率 (水へのNaCl溶解度)



§ 溶解度 solubility

固体の溶質 B を溶媒 A に接触させる → 溶液が飽和するまで B が溶け込む

B の化学ポテンシャルを考える.

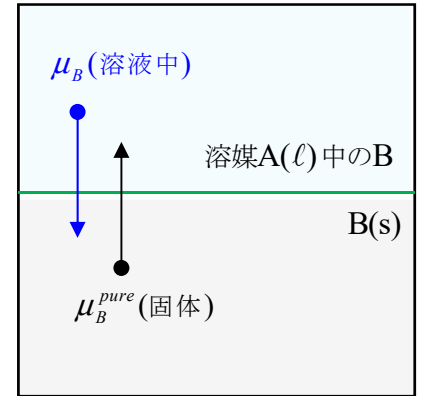
$\mu_B^{pure}(\text{固体})$: 純粋な固体溶質 B の化学ポテンシャル

$\mu_B(\text{A 溶液中})$: 溶液中の B の化学ポテンシャル とする.

$$\mu_B(\text{A 溶液中}) = \mu_B^{pure}(\text{液体}) + RT \ln x_B \quad \leftarrow \text{Raoul}$$

↓ ← 飽和状態では, $\mu_B(\text{A 溶液中}) = \mu_B^{pure}(\text{固体})$

$$\therefore \boxed{\mu_B^{pure}(\text{固体}) = \mu_B^{pure}(\text{液体}) + RT \ln x_B} \quad (5)$$



以下に温度 T の時の溶液中の B のモル分率 x_B を求める. 式(5)より

$$\begin{aligned} \ln x_B &= \frac{1}{RT} (\mu_B^{pure}(\text{固体}) - \mu_B^{pure}(\text{液体})) \\ &= -\frac{1}{RT} (G_B^{pure}(\text{液体}) - G_B^{pure}(\text{固体})) \equiv -\frac{\Delta_{fus} G}{RT} \\ \downarrow & \quad \boxed{\Delta_{fus} G = \Delta_{fus} H - T \Delta_{fus} S,} \\ \downarrow \leftarrow & \quad \boxed{\therefore \frac{\Delta_{fus} G}{RT} = \frac{\Delta_{fus} H}{RT} - \frac{\Delta_{fus} S}{R}} \quad \text{ここで, } \Delta_{fus} H \text{ は B の融解熱} \end{aligned}$$

$$\therefore \ln x_B = -\left(\frac{\Delta_{fus} H}{RT} - \frac{\Delta_{fus} S}{R} \right)$$

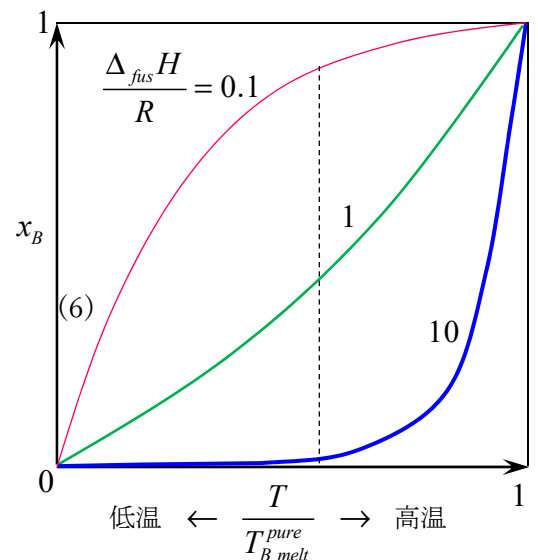
一方, B の融点 $T_{B \text{ melt}}^{pure}$ では, $\mu_B^{pure}(\text{液体}) = \mu_B^{pure}(\text{固体})$ であるから,

$$\Delta_{fus} G = G_B^{pure}(\text{液体}) - G_B^{pure}(\text{固体}) = \mu_B^{pure}(\text{液体}) - \mu_B^{pure}(\text{固体}) = 0$$

$$\therefore \frac{\Delta_{fus} G}{RT_{B \text{ melt}}^{pure}} = \frac{\Delta_{fus} H}{RT_{B \text{ melt}}^{pure}} - \frac{\Delta_{fus} S}{R} = 0, \quad \text{この0を足すことでエントロピーを消去して,}$$

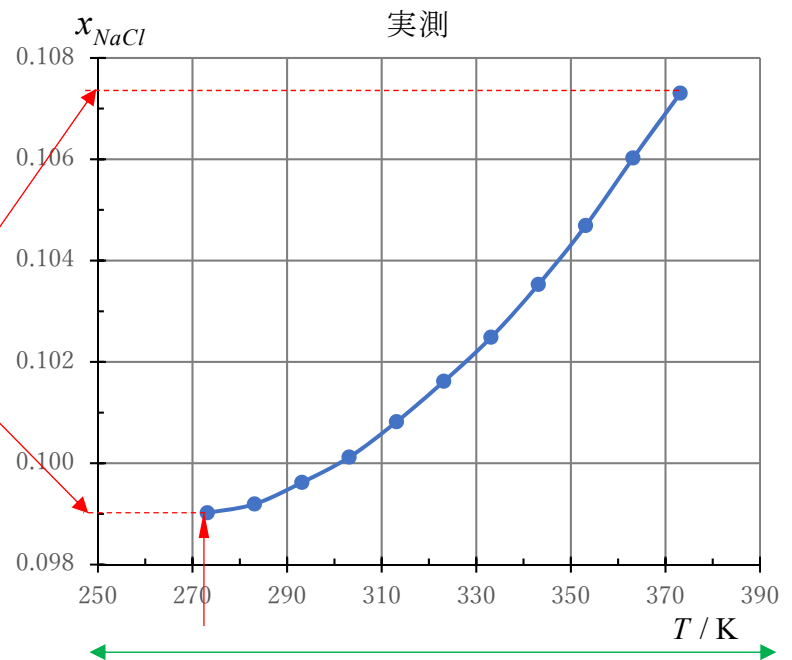
$$\begin{aligned} \therefore \ln x_B &= -\left(\frac{\Delta_{fus} H}{RT} - \frac{\Delta_{fus} S}{R} \right) + \left(\frac{\Delta_{fus} H}{RT_{B \text{ melt}}^{pure}} - \frac{\Delta_{fus} S}{R} \right) \\ &= -\frac{\Delta_{fus} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{B \text{ melt}}^{pure}} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore x_B &= \exp \left(-\frac{\Delta_{fus} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{B \text{ melt}}^{pure}} \right) \right) \\ &= \exp \left(-\frac{\Delta_{fus} H}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{B \text{ melt}}^{pure}} \right) \right) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \end{aligned}$$

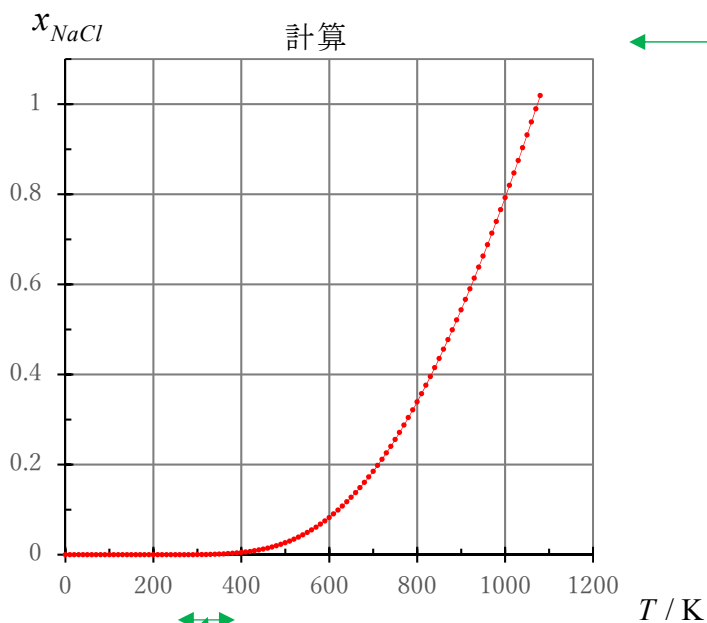
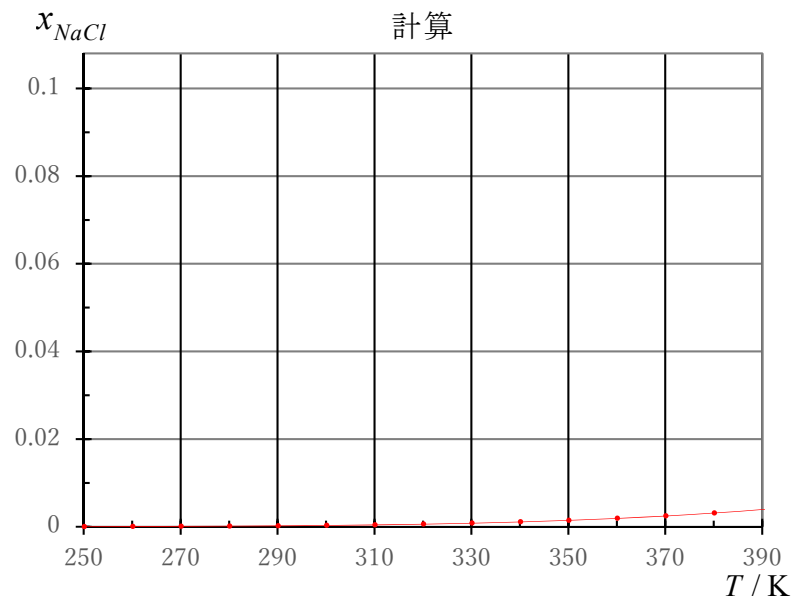


水に対する食塩の溶解度 (実測)

T/K	x_{NaCl}	m_{NaCl}/g
273.15	0.09902	35.65
283.15	0.09920	35.72
293.15	0.09962	35.89
303.15	0.10012	36.09
313.15	0.10082	36.37
323.15	0.10162	36.69
333.15	0.10249	37.04
343.15	0.10353	37.46
353.15	0.10469	37.93
363.15	0.10602	38.47
373.15	0.10730	38.99

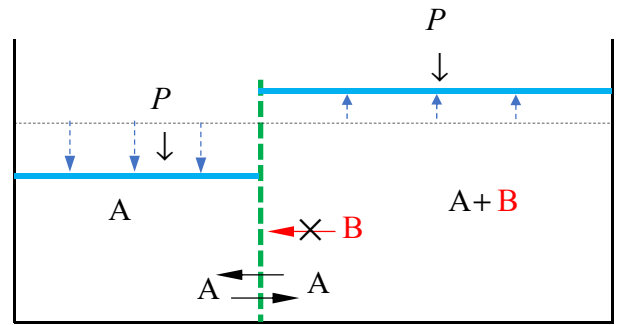
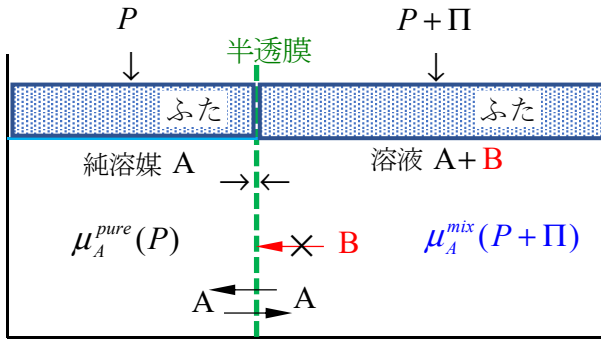


まるで合わない！ なぜ？



§ 浸透圧 osmotic pressure

半透膜: 溶媒 A は通すが, 溶質 B は通さない膜

 Π : 浸透圧

ふたをとると ↑

半透膜を隔てて平衡して釣り合っているので

$$\mu_A^{\text{pure}}(P) = \mu_A^{\text{mix}}(P + \Pi)$$

9 回目 式(9)より

$$\mu_A^{\text{mix}}(P + \Pi) = \mu_A^{\text{pure}}(P + \Pi) + RT \ln x_A \quad \leftarrow \text{理想溶液 Raoult's law}$$

$$\therefore RT \ln x_A = \mu_A^{\text{mix}}(P + \Pi) - \mu_A^{\text{pure}}(P + \Pi) = \mu_A^{\text{pure}}(P) - \mu_A^{\text{pure}}(P + \Pi)$$

$$\begin{aligned} \downarrow & \quad dG = VdP - SdT \quad \text{において} \quad dT = 0 \quad \text{として} \\ & \quad dG = VdP \quad \text{これを} P \quad \text{のときに} \mu_A^{\text{pure}}(P) \quad \text{を基準として積分すると} \\ \downarrow \leftarrow & \quad \mu_A^{\text{pure}}(P + \Pi) = \mu_A^{\text{pure}}(P) + \int_P^{P+\Pi} V_m dP, \quad V_m \text{ は A のモル体積} \end{aligned}$$

$$\therefore -RT \ln x_A = \int_P^{P+\Pi} V_m dP$$

$$\downarrow \leftarrow \ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B \quad \text{for } x_B \ll 1 \quad x_B \text{ は B のモル分率}$$

$$\downarrow \leftarrow V_m \text{ は圧力に依存しないとする}$$

$$\therefore RT x_B = V_m \Pi$$

$$\therefore \Pi = RT \frac{x_B}{V_m}$$

$$\begin{aligned} \downarrow & \quad x_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} \approx \frac{N_B}{N_A} \quad \text{for } N_B \ll N_A \\ \downarrow \leftarrow & \quad \therefore \frac{x_B}{V_m} = \frac{N_B}{N_A V_m} \approx \frac{N_B}{V} \quad \text{ここで } V \text{ は溶媒の全体積} \quad N_A V_m \approx V, \quad \because N_A \gg N_B \end{aligned}$$

$$\therefore \boxed{\Pi = RT \frac{N_B}{V}} \quad \text{ここで } \frac{N_B}{V} [\text{mol} / \text{m}^3] \text{ は溶質のモル濃度} \quad \text{van't Hoff の式} \leftarrow \text{希薄溶液} \quad (7)$$

$$cf \quad PV = NRT$$

$$\downarrow \leftarrow P \rightarrow \Pi, \quad N \rightarrow N_B, \quad (N_B \ll N_A)$$

$$\Pi V = N_B RT$$

<https://www.youtube.com/watch?v=7-68YglboEM> \leftarrow van't Hoff の式は絵で描ける

§ § 活量 activity

実在気体の理想気体からのずれ → $\mu(P) = \mu^0 + RT \ln \frac{f}{P^0}$ f : fugacity と考える.

ここで, 上付き添え字⁰ は基準状態, 例えば標準状態の値を示す

実在溶液の理想溶液からのずれ → $\mu(P) = \mu^{pure} + RT \ln \frac{a}{P^{pure}}$ a : activity と考える.

§ 溶媒 A の活量

一般の化学ポテンシャル

$$\mu_A = \mu_A^{pure} + RT \ln \frac{P_A}{P_A^{pure}} \quad P_A \text{ は混合状態の A の蒸気圧} \quad (8)$$

理想溶液

$$\mu_A = \mu_A^{pure} + RT \ln x_A$$

(ラウールの法則)

実在溶液

$$\mu_A = \mu_A^{pure} + RT \ln a_A \quad (9)$$

$$\text{i.e., } a_A = \frac{P_A}{P_A^{pure}} : \text{実効モル分率} \quad (10)$$

問題 373[K]=100[°C]における $\text{KNO}_3(\text{aq})$, 0.500[M] の H_2O の蒸気圧は 99.95 [kPa]である.
373[K]での水溶液中の水の活量を求めよ.

解

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^{pure}} = \frac{99.95[\text{kPa}]}{1[\text{atm}]} = \frac{99.95[\text{kPa}]}{101.325[\text{kPa}]} = 0.98643$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{pure} + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{pure} - 0.01369 \times RT$$

↑

§ 溶質 B の活量

理想希薄溶質 $x_B \ll 1$

$$\mu_B = \mu_B^{pure} + RT \ln \frac{P_B}{P_B^{pure}}$$

↓ ← $P_B = K_B x_B$; ヘンリーの法則

$$= \mu_B^{pure} + RT \ln \frac{K_B x_B}{P_B^{pure}}$$

$$= \mu_B^{pure} + RT \ln \frac{K_B}{P_B^{pure}} + RT \ln x_B$$

↓ ← $\mu_B^{pure} + RT \ln \frac{K_B}{P_B^{pure}} \equiv \mu_B^\dagger$: 新たな標準化学 potential として

$$\mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln x_B \quad (11)$$

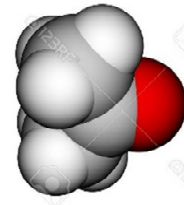
ここで $x_B \rightarrow a_B$ とすると,

$$\mu_B = \mu_B^\dagger + RT \ln a_B \quad (12)$$

実在溶質

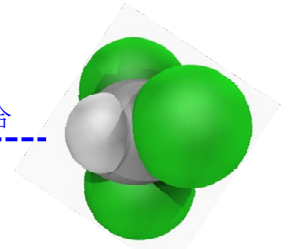
Aceton($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)と Chloroform(CHCl_3)の混合溶液の蒸気圧

x_{C}	P_{C}/kPa	P_{A}/kPa	$P_{\text{C}}+P_{\text{A}}/\text{kPa}$
0.0	0.0	46.3	46.3
0.2	4.7	33.3	38.0
0.4	11.0	22.0	33.0
0.6	18.8	12.3	31.1
0.8	26.9	4.9	31.8
1.0	36.4	0.0	36.4

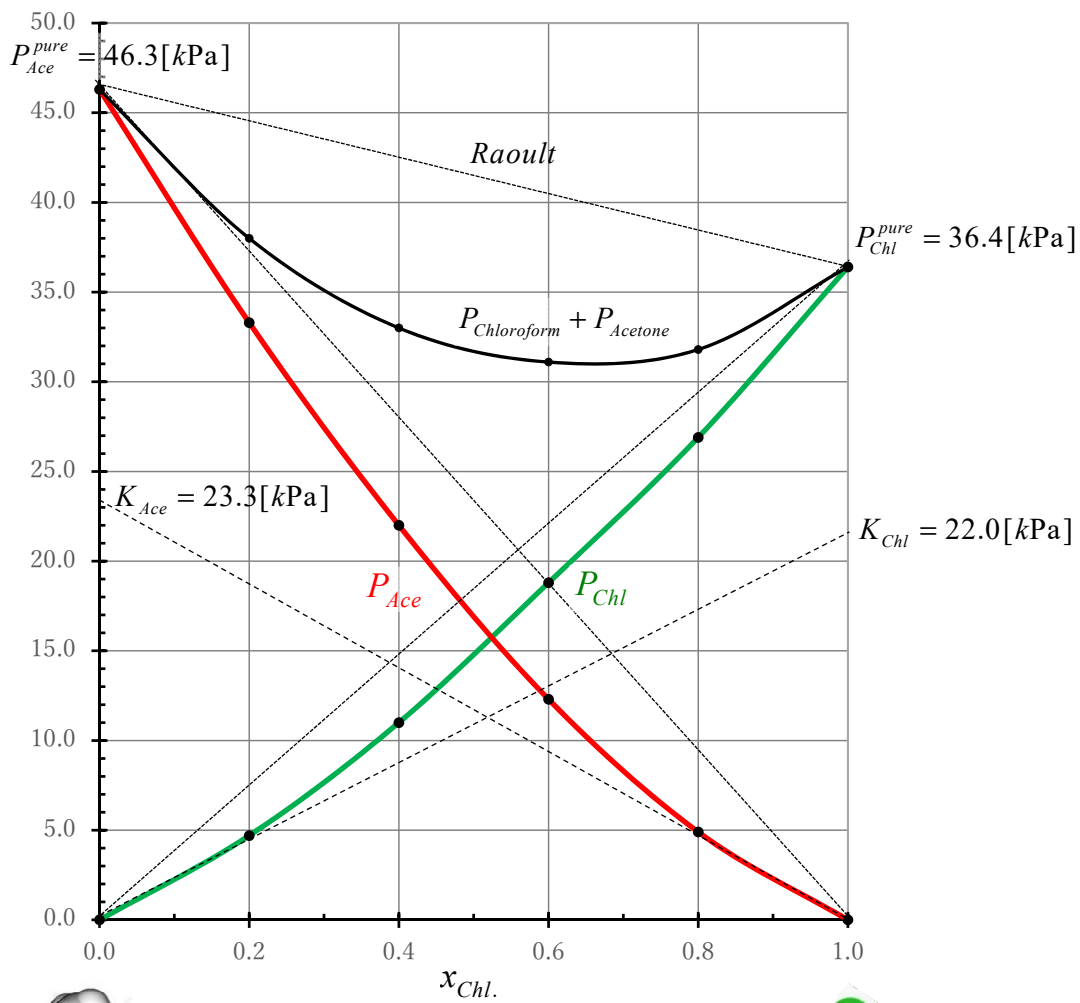


Aceton

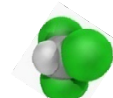
水素結合



Chloroform



Aceton



Chloroform

溶媒としての Chloroform の活量は $a_{Chl} = \frac{P_{Chl}}{P_{Chl}^{pure}}$ $P_{Chl}^{pure} = 36.4[kPa]$, $K_{Chl} = 22.0[kPa]$

x_{Chl}	$a_{Chl} = P_{Chl} / P_{Chl}^{pure}$	$a_{Chl} = P_{Chl} / K_{Chl}^{pure}$	P_{Chl} / kPa
0.0	0.000	0.000	0.0
0.2	0.129	0.214	4.7
0.4	0.302	0.500	11.0
0.6	0.516	0.855	18.8
0.8	0.739	1.223	26.9
1.0	1.000	1.655	36.4

ラウール

ヘンリー

$$P_{chl}^{pure} = 36.4$$

$$K_{chl}^{pure} = 22.0$$

クロロホルムを溶
媒とみなす

クロロホルムを
溶質とみなす

