

目次

1. ラウールの法則
2. 束一的法則
3. イオン(強・弱電解質)

理工学部 応用化学コース
友野 和哲

物理化学2

第12回目

4セメスター

木曜日 2限

化学ポテンシャルの圧力依存

化学平衡(chemical equilibrium)とは、可逆反応において順方向と逆方向との反応速度が等しく、反応物と生成物の組成比がマクロ的に**変化していないように見える**



$$\mu_{\text{A}} = \mu_{\text{A}}^0 + \underline{RT_{\text{A}} \ln P_{\text{A}}} \quad P_{\text{A}}^0 = 1\text{Bar}$$

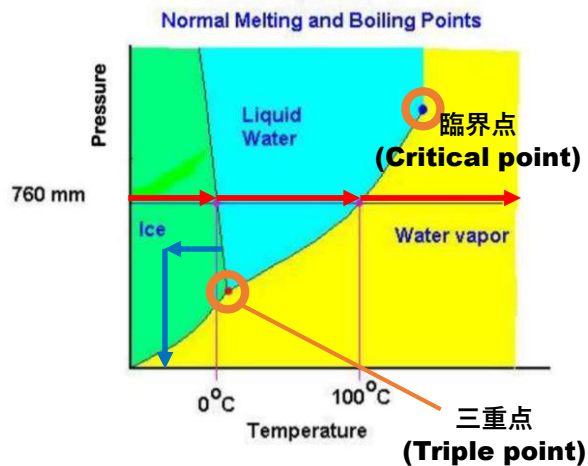
変化後 変化前

※変化(化学反応)後の化学ポテンシャルは初期の化学ポテンシャルに、補正項である変化後の分圧を加えることで求まる。

相平衡 (1成分 あるいは 多成分)

物質には、固体・液体・気体の3相がある。これらは、なぜ共存できるのか？これらの状態変化(温度変化や圧力変化)について、化学ポテンシャルを用いて理解する。

水の相図 (Phase diagram of Water)



【出典】

<https://www.slideserve.com/camdyn/the-quark-gluon-plasma-comes-of-age>

物理化学_オンライン授業

【→→→】

日常的な圧力(760mmHg)下で、温度を上げていくと、固体>液体>気体に変化

【→；凍結乾燥】

物質を液体状態を経ずに乾燥させる。液体状態を飛ばすことで生体機能を損なわずに乾燥できる技術。

また、温度を高くする乾燥は「高温による変性」などが起こる可能性がある。

相図の作り方クラジウス_クラペイロン

クラペイロンの式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(S_A - S_B)}{(V_A - V_B)} = \frac{dS}{dV}$$

※Sは測定しづらい
>>Hにする。
(クラペイロンの式1)

平衡ということは, $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B = 0$

$\Delta\mu = \Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ なので

$$dS = \frac{dH}{T}$$

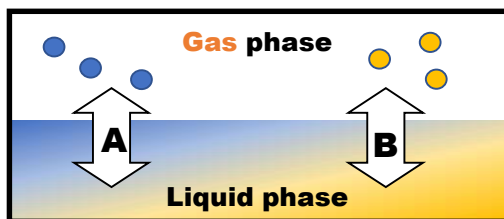

$$\frac{dp}{dT} = \frac{dH}{T dV}$$

(クラペイロンの式2)

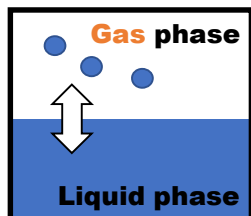
クラジウス-クラペイロンの式

$$\ln p_2 - \ln p_1 = \ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{dH}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

相図による物質変化(多成分) ③



$$\mu_{A \cdot l} = \mu_{A \cdot g}^0 + RT \ln P_{A \cdot gas} \dots \textcircled{1}$$



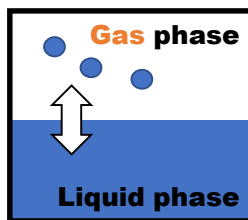
$$\mu_{A \cdot l}^* = \mu_{A \cdot g}^0 + RT \ln P_{A \cdot gas}^* \dots \textcircled{2}$$

①-②は,

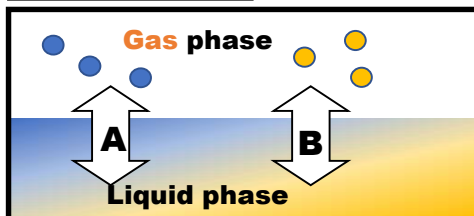
$$\mu_{A \cdot l} = \mu_{A \cdot l}^* + RT \ln \frac{P_{A \cdot gas}}{P_{A \cdot gas}^*}$$

混合前の成分Aの化学ポテンシャル($\mu_{A \cdot l}^*$)と蒸気圧($P_{A \cdot gas}^*$)を求め、混合後の成分Aの蒸気圧($P_{A \cdot gas}$)を求めれば、混合物の液中での化学ポテンシャル($\mu_{A \cdot l}$)が求められる。

多成分における化学ポテンシャルの求め方



混合**前**の成分**A**の化学ポテンシャル
($\mu_{A \cdot l}^*$)と蒸気圧($P_{A \cdot gas}^*$)



混合**後**の成分**A**の蒸気圧($P_{A \cdot gas}$)

混合物の**液中**での化学ポテンシャル($\mu_{A \cdot l}$)が算出

$$\mu_{A \cdot l} = \mu_{A \cdot l}^* + RT \ln \frac{P_{A \cdot gas}}{P_{A \cdot gas}^*}$$

多成分における化学ポテンシャルの求め方

混合物の液中での化学ポテンシャル($\mu_{A \cdot l}$)が算出

$$\mu_{A \cdot l} = \mu_{A \cdot l}^* + RT \ln \frac{P_{A \cdot \text{gas}}}{P_{A \cdot \text{gas}}^*}$$

混合前後の圧力に法則性は??

目次

1. ラウールの法則
2. 束一的法則
3. イオン(強・弱電解質)

ラウールの法則

混合前後の圧力($P_{A \cdot \text{gas}}^*$ と $P_{A \cdot \text{gas}}$)に法則性がある。
成分**A**に成分**B**を混ぜる。成分**A**のモル分率は x_A ($0 < x_A < 1$)
とおく。つまり、 $x_A = 1$ のとき、成分**A**のみということ。

ラウールの法則

$$P_{A \cdot \text{gas}} = x_A P_{A \cdot \text{gas}}^*$$

混合後 混合前

※理想溶液に対して成立

- 分子の大きさと形がほぼ等しい。
- 分子間力が似ている。

ラウールの法則の応用

混合物の液中での化学ポテンシャル($\mu_{A \cdot l}$)

$$\mu_{A \cdot l} = \mu_{A \cdot l}^* + RT \ln \frac{P_{A \cdot \text{gas}}}{P_{A \cdot \text{gas}}^*}$$



$$P_{A \cdot \text{gas}} = x_A P_{A \cdot \text{gas}}^*$$

$$\mu_{A \cdot l} = \mu_{A \cdot l}^* + RT \ln \frac{x_A P_{A \cdot \text{gas}}^*}{P_{A \cdot \text{gas}}^*}$$



$$\mu_{A \cdot l} = \mu_{A \cdot l}^* + RT \ln x_A \quad \text{モル分率 } x_A \text{ (} 0 < x_A < 1 \text{)}$$

ラウールの法則の応用

混合物の液中での化学ポテンシャル($\mu_{A \cdot l}$)

$$\mu_{A \cdot l} = \mu_{A \cdot l}^0 + RT \ln x_A \quad \text{モル分率 } x_A \text{ (} 0 < x_A < 1 \text{)}$$

※ $\ln 1 = 0$

共存物質が増えるほど、 x_A は1より小さい値となる。
 x_A は1より小さいと「負」となる。

めちゃくちゃ重要なこと



目次

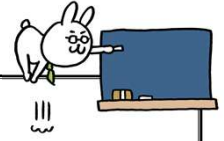
1. ラウールの法則
2. 束一的法則
3. イオン(強・弱電解質)

束一的法則

溶液の性質(沸点など)が、溶質の種類に関係なく、その数(モル数)に依存して、溶液の性質が変化する。

具体的な 4 例

- 蒸気圧降下
- 沸点上昇
- 凝固点降下
- 浸透圧



束一的法則：蒸気圧降下

蒸気圧降下 (Vapor pressure depression)

ラウールの法則です。

純溶媒に溶質が解けると、溶媒の蒸気圧が降下して蒸発しにくくなる。

※海水や汗でぬれたTシャツが、真水に濡れたものより乾きにくい現象

$$P_{A \cdot \text{gas}}^{\text{混合後}} = x_A P_{A \cdot \text{gas}}^{\text{混合前}*}$$

束一的法則；沸点上昇 ①

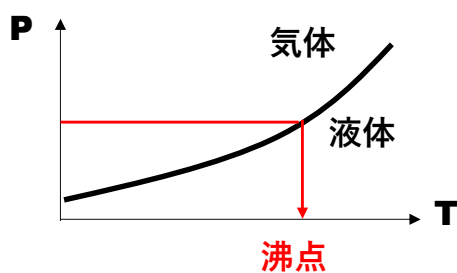
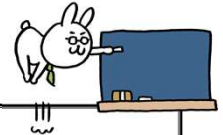
沸点上昇 (Boiling-point elevation)

$$\Delta T = K_b \times m$$

K_b:モル沸点上昇, **m**:重量モル濃度(mol/kg)

【蒸気圧降下との関連性】

溶液Aに新たな成分Bが加わると、溶液の「沸点」が上昇する。
※蒸気圧降下と関連して説明されることが多い。



物理化学_オンライン授業

15

束一的法則；沸点上昇 ②

沸点上昇 (Boiling-point elevation)

溶液Aに新たな成分Bが加わると、溶液の「沸点」が上昇する。
※蒸気圧降下と関連して説明されることが多い。

【エントロピーで考察】

1. 成分(溶液)Aに、成分Bを混ぜると、元の状態より乱れた状態となる。
2. 成分Bを加えることで、成分Aはすでに乱れた状態を得たことになる。
3. これは、成分Aのエントロピーが増えたことと同じ。($\Delta S > 0$ ；自発)

4.

5.



束一的法則；凝固点降下

凝固点降下 (Freezing-point depression)

溶液Aに新たな成分Bが加わると、溶液の「凝固点」が降下する。
※沸点上昇と同様に考えることができる。

【エントロピーで考察】

1. 成分(溶液)Aに、成分Bを混ぜると、元の状態より乱れた状態となる。
2. 成分Bを加えることで、成分Aはすでに乱れた状態を得たことになる。
3. これは、成分Aのエントロピーが増えたことと同じ。($\Delta S > 0$ ；自発)

4.

5.

$$\Delta T = K_f \times m$$



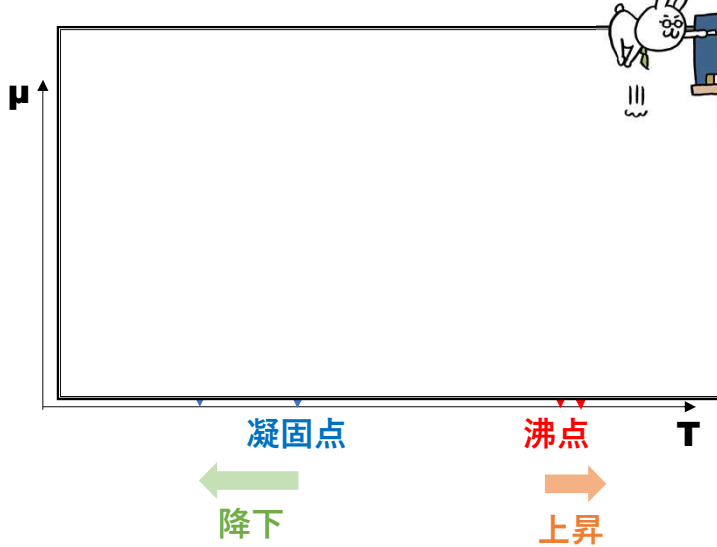
K_f : モル凝固点降下, **m** : 重量モル濃度 (**mol/kg**)

束一的法則；沸点上昇と凝固点降下

【化学ポテンシャルで考察】※第10回P12

$$\Delta G = \Delta\mu_A = -S_A\Delta T_A + V_A\Delta p_A$$

横軸を温度，縦軸を化学ポテンシャル；傾きは，エントロピーとなる。

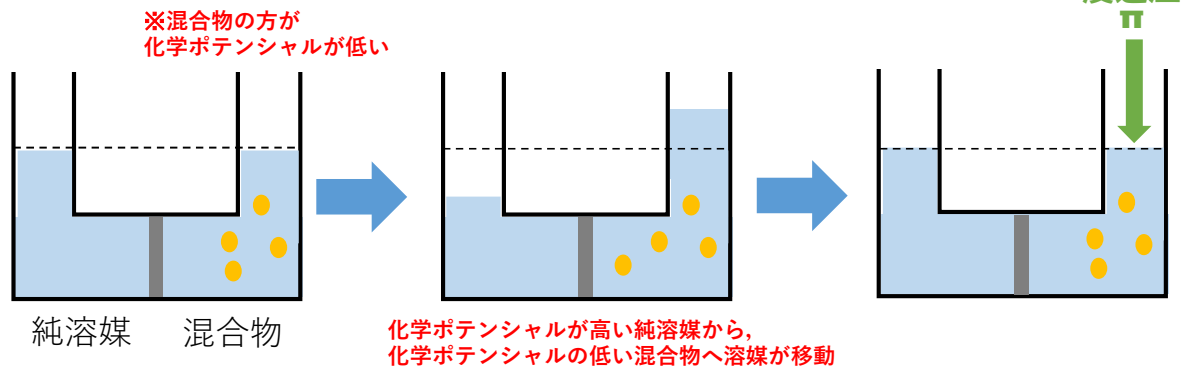


エントロピー(乱雑さ)は、
固体，液体，気体
の順で大きくなる。
つまり，傾きが大きくなる。

↓ 混ぜると
化学ポテンシャルが下がる。
※本講義P11

束一的法則；浸透圧（ファントホッフが発見1887年）

半透膜を挟んで液面の高さが同じ、溶媒のみの純溶媒と溶液がある時、純溶媒から溶液へ溶媒が浸透するが、溶液側に圧を加えると浸透が阻止される。この圧を溶液の浸透圧という（出典：岩波理化学辞典・同生物学辞典等）。



$$\pi = CRT$$



C: モル濃度

$$C = n/V$$

$$\pi V = nRT$$

ファントホッフの法則

※浸透圧を用いて分子量を測定していた。

目次

1. ラウールの法則
2. 束一的法則
3. イオン(強・弱電解質)

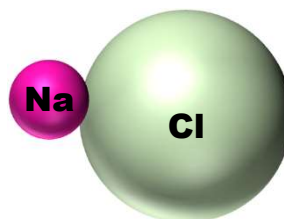
イオン(強・弱電解質)



アレッサンドロ
・ボルタ
(Alessandro Volta 伯爵)
1745-1827；200年前

ボルタの電堆(デンタイ)の発見に始まる
1800年 ※第2回目P3

ファラデーが「イオン」を命名
> 3年前期の「電気化学」で詳しく。



イオンの存在する証明として

- 電気化学
- 束一的性質

イオン(強・弱電解質)

束一的法則

溶液の性質(沸点など)が、溶質の種類に関係なく、
その数(モル数)に依存して、溶液の性質が変化する。

粒子数によって性質が変化する。

$$\Delta T = K_b \times m$$

$$\Delta T = i \times K_b \times m$$

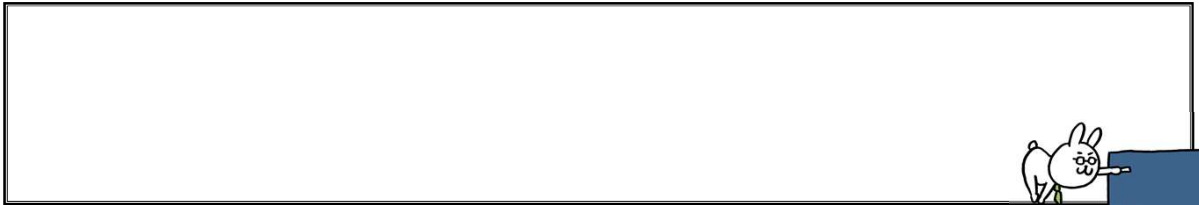
$$\Delta T = K_f \times m \rightarrow$$

$$\Delta T = i \times K_f \times m$$

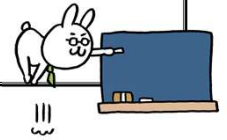
$$\Pi V = nRT$$

$$\Pi V = i \times nRT$$

i ; イオンの数; ファントホッフの係数



物理化学_オンライン授業



イオン伝導率 ①

イオン伝導率 (Ionic conductivity)

電解質溶液の電流の流れやすさ

- ① イオンの数
- ② イオンの移動度

電解質は溶媒に溶かすことで、イオンの供給源となる。

陽イオン(Anion), 陰イオン(Cation)

- 強電解質：イオンに完全解離
- 弱電解質：液中でわずかに解離

モル伝導率：イオン伝導率からの

電解質溶液における伝導率

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (\rho: \text{抵抗率}, l: \text{導体の長さ}, A: \text{導体の面積})$$

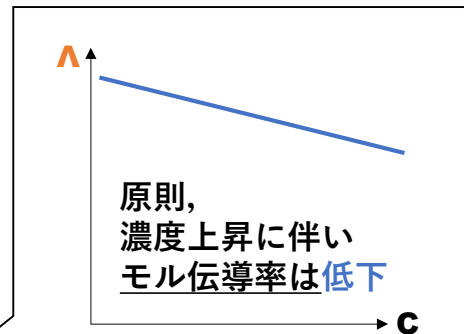
電導度 K の逆数が抵抗率 ρ なので

$$K = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RA}$$

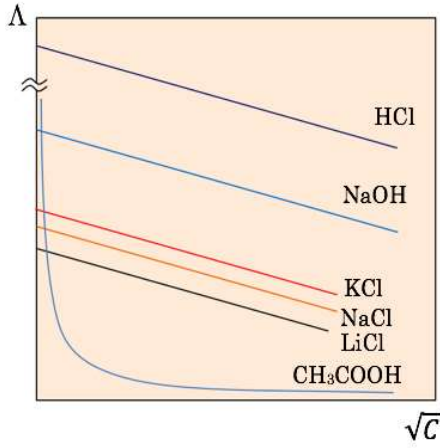
モル伝導率 (Λ) とは、
1モルあたりの伝導率なので、

$$\Lambda = K/C$$

物理化学_オンライン授業



弱電解質と強電解質のモル伝導率

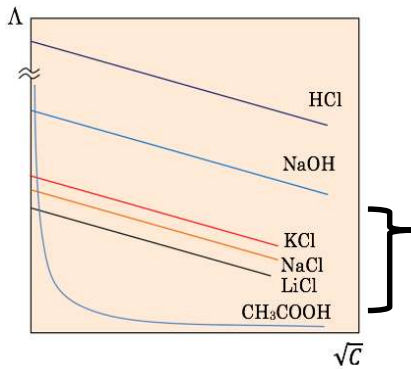


強電解質(HCl, NaOH, KCl, NaCl, LiCl)と弱電解質(CH₃COOH)のモル伝導率の減少の様子が大きく違います。

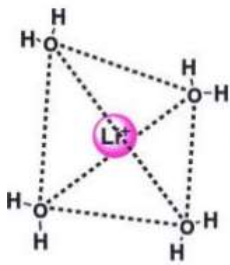
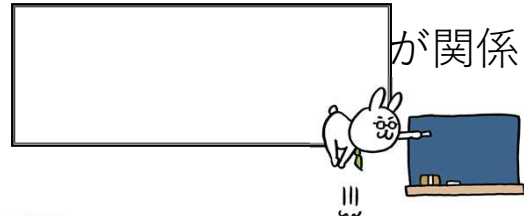
強電解質： 減少
弱電解質： 的に減少



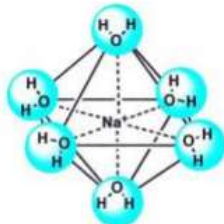
モル伝導率；強電解質



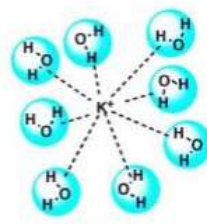
原子サイズは、 $K > Na > Li$ なので、イオン電導もより小さいイオン(動きやすい) $Li > Na > K$ の順になりそう。(実際は逆)



Tetrahedral Symmetry



Octahedral Arrangement

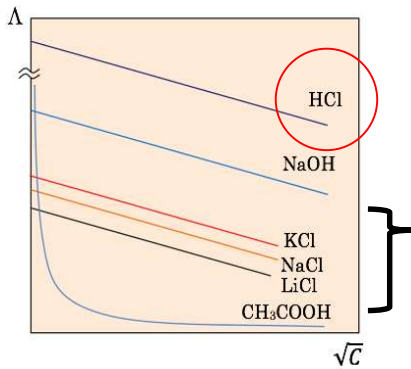


Even Distribution around K^+

イオン半径の小さいLiのほうが、水分子と【密】に結合しており、逆に移動度が悪い

A. P. Lyubartsev, K. Laasonen, A. Laasonen, J. Chem. Phys. 114, 3120(2001).

モル伝導率；強電解質

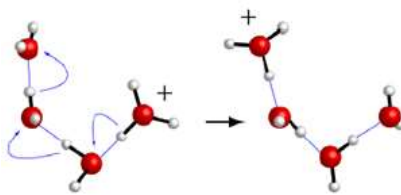
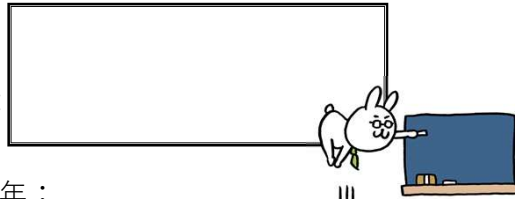


最も小さいHの伝導率が高い理由は？

原子サイズは、 $K > Na > Li$ なので、イオン電導もより小さいイオン(動きやすい) $Li > Na > K$ の順になりそう。(実際は逆)

→ 水和イオン(H_3O^+)が関係

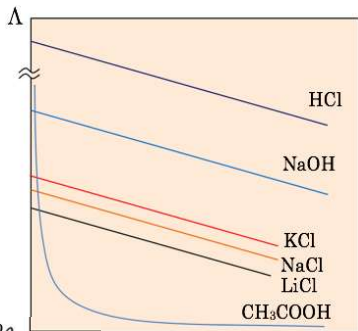
別の機構でイオンが動いている：



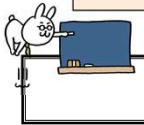
1806年：
グロータスによってプロトンリレー機構が提唱

2011年
京都大学奥山先生，富山大学上羽先生により直接観察と
微視的機構が解明
Nature Materials 11, 167-172 (2012)

モル伝導率；弱電解質



弱電解質は、濃度が高くなるにつれて、イオンではなく分子となる。この変化は、粒子数が*i*=2から*i*=1に変化するので、急激にイオン電導が低下(束一的性質)する。



法則(個々のイオンの寄与)

無限希釈溶液(濃度が小さい時)では、モル伝導率は各イオンのモル伝導率の和となる。

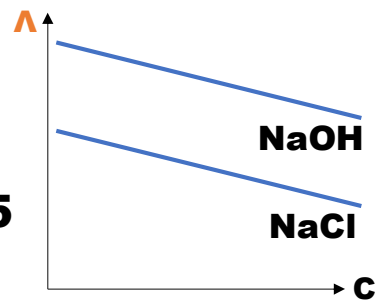
$$\Lambda_{\infty} = \Lambda_{+} + \Lambda_{-}$$

例えば、

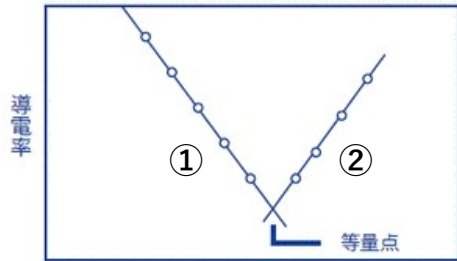
$$\text{NaOH } \Lambda_{\infty} = 50.1 + 199 = 249.1$$

$$\text{NaCl } \Lambda_{\infty} = 50.1 + 76.4 = 126.5$$

※この値はP164表8.1に掲載

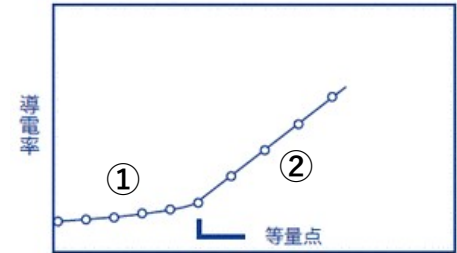
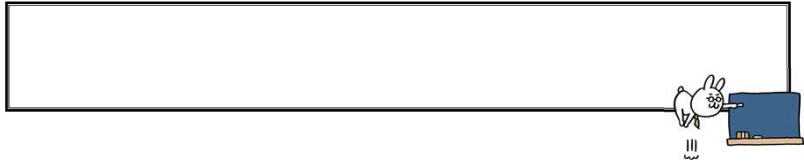


コールラウシュの法則による伝導測定への応用



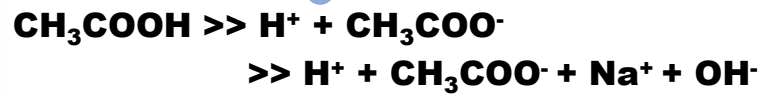
塩酸 (HCl) を水酸化ナトリウム (NaOH) で滴定

NaOHを滴下



酢酸 (CH₃COOH) を水酸化ナトリウム (NaOH) で滴定

NaOHを滴下



来週,

反応速度論

などなど