

9 復習：化学反応式： $\sum \nu_i A_i = 0$ (9.1.3)、温度 T 、標準自由エネルギー変化 ΔG がわかれば ΔG の原理から、 ΔG の法則が求まり、反応進行度 ξ 、平衡定数 $K(T)$ など平衡状態での全ての量が決まる。

9.4 希薄溶液の化学ポテンシャル μ ：化学反応式が $\sum \nu_i A_i = 0$ (9.1.3) のとき平衡条件は $\sum \nu_i \mu_i = 0$ (1)。理想気体の混合において 全 (ギブスの) 自由エネルギー $G = \sum G_i^{pure}(T, P_i, N_i) = \sum \mu_i^{pure}(T, P_i) N_i$ 。 μ の P, T 依存性は $kT \log P$ なので $\mu_i(T, P_i) = \mu_i(T, P=1 \text{ 気圧}) + kT \log(P_i/P)$ (2)。この(2)式は μ_i 溶液でも成立する一般的な式。

希薄溶液では溶媒分子数 $N_1 \gg$ 溶質分子数 N_2 。 $G = N_1 \mu_0(T, P) + N_2 g(T, P, N_2) + kT \log(N_2/N_1)$ (3)。 $g(T, P) \equiv g(T, P, N_1) + kT(\log N_1 - N_2)$ とすると $G = N_1 \mu_0(T, P) + N_2 g(T, P) + kT N_2 \log(N_2/N_1)$ 。 μ を計算すると $\mu_1 = \partial G / \partial N_1 = \mu_0 - kT \log(N_2/N_1) \sim \mu_0 + kT \log(N_1/N_2)$ 。 $\mu_2 = \partial G / \partial N_2 = (g + kT) + kT \log(N_2/N_1)$ (4) これより ($x \propto N_2/N_1$ 、 $1-x \propto N_1/N_2$)

9.5 浸透圧： μ 膜は特定の溶質は通さないが溶媒は通す。水圧(水位差による重力 ρgh)に釣りあう力が浸透圧 ($\Delta P \equiv P_r - P_l$) 混合エントロピー効果。 $\Delta P = P_r - P_l = kT x / (V/M) = kT(N_2/N_1) / (V/N_1) = kT(N_2/N_1) = kT n_2$ (1) 浸透圧 ΔP は溶質分子の濃度 n_2 に比例 $\Delta P \propto n_2$ 。これは気体の状態方程式と同じ形 $\Delta P l = N_2 kT = n_2 RT$

溶質があるときの沸点上昇。 $\{\mu_l(T) - \mu_l(T_0)\} - \{\mu_g(T) - \mu_g(T_0)\} = 0 \Rightarrow (\partial \mu_l / \partial T - \partial \mu_g / \partial T) \Delta T \sim -kT x$ (2) 物質 1 モルが液体 \Rightarrow 気体になる時に受け取る熱 (ΔH_{vap})。液体 \Rightarrow 固体では発熱 (ΔH_{fus})。両方を総称して ΔH 。気化の時 $L \propto$ 濃度 x に比例した沸点上昇。凝固の時 $L \propto$ 濃度 x に比例した凝固点降下

9.6 反応・電解質： $\mu_i(T, x_i) = \mu_i(T, x_i=1) + kT \log x_i$ (1) それらが反応を起こす時 9.4.1 式 $\sum \nu_i \mu_i = 0$ が平衡条件。(1)を代入 $\Rightarrow x_1^{\nu_1} \cdot x_2^{\nu_2} \cdots = K = \exp\{\sum \nu_i \mu_i^0 / kT\}$ (2) これは溶液中の K の法則。平衡定数 K は系全体の圧力と温度に依存。質量モル濃度を使うと $[A_1]^{\nu_1} \cdot [A_2]^{\nu_2} \cdots = K$

電解質： $AB \rightarrow A^+ + B^-$ なら $[A^+][B^-]/[AB] = K$ (3)。分解していないとしたときの AB の濃度 n なら $[A^+] = [B^-] = \alpha n$ 、 $[AB] = (1-\alpha)n$ 。(3)式は $(\alpha n)^2 / (1-\alpha)n = K \Rightarrow \alpha^2 / (1-\alpha) = K/n$ 。 n が小さいほど α は 1 に近づく。

水素イオン指数 (pH)。何も溶質がないなら $[H^+] = [OH^-] = (K_w)^{1/2} \sim 10^{-7}$ 。 $pH = -\log_{10}([H^+]) \sim 7$ 。溶質として酸が溶けると $[H^+]$ 上昇し pH は 7 より小さくなる。溶質として塩基が溶けると $[H^+]$ 上昇し pH は 7 より大きくなる。

酸・塩基の水溶液：溶質 HA が $HA \rightarrow H^+ + A^-$ と電離しているとき、水分子から解離した H^+ を無視できるなら電離度 (分解している HA の割合) α 。分解が起こっていない時の HA の濃度 n として平衡条件 $[H^+][A^-]/[HA] = (n\alpha)^2 / n(1-\alpha) = K$ 。とくに弱電解質 ($\alpha \ll 1$) なら $[H^+] = n\alpha \sim \sqrt{K n}$ 。 $pH = -\log_{10}(nK)^{1/2} = -(\log_{10} K + \log_{10} n) / 2$

Q: $A_1 - A_2 - 2A_3 = 0$ の 1 回の化学反応で 1 kJ/mol のエネルギーが発生するとき $T=300 \text{ K}$ での反応前後の ΔS の値は?

9.2 の (3)' 式 $\Delta E + RT \sum \nu_i \log n_i + RT \Delta \nu (\log RT + 1) - T \Delta S = 0$ より $\Delta S = \Delta E / T + R \{ \sum \nu_i \log n_i + \Delta \nu (\log RT + 1) \}$ $\sim \Delta E / 300 + 8.31 \{ \sum \nu_i \log n_i + \Delta \nu (\log RT + 1) \} \sim 3.3 + 8.31 \{ (-2)(7.82 + 1) \} \sim -143 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

9.3 復習 解離と平衡の移動：水素分子の生成反応： $H + H \rightarrow H_2$ $\Delta \nu = -1$ 。 $n(H_2) / n^2(H) = \exp\{-(\Delta E - T \Delta S) / RT\}$ 。

例題 2000 K で 1 気圧の H_2 の解離度 α は 0.12% とすると全圧が 0.1 気圧では α は何% か?

$n \propto P$ なので分圧で考える。 $P(H) = x \cdot 0.1$ 、 $P(H_2) = y \cdot 0.1$ α (1 気圧) = $\{x/2\} / \{y+x/2\} = 0.0012 \Rightarrow x \sim 2y \cdot 0.0012 \sim 0.0024 \Rightarrow$ 平衡定数： $K = y / x^2 = 1.74 \times 10^5$

全圧 0.1 気圧 $= x+y$ の時 $K = (y/x^2) = 1.74 \times 10^5$ を解くと $x = 7.55 \times 10^{-5}$ よって α (1 気圧) = $(x/2) / \{(0.1-x) + x/2\} \sim 0.0012 / 0.2 \sim 0.0038 = 0.38\%$

Q: 沸点上昇の計算：0.02 モルの溶質を含む、ある溶液の沸点 T が 100 K で蒸発熱が 0.1 kJ のとき、元の沸点 T_0 は? $T - T_0 = (RT_0^2 / L) x$ より、 $T_0 = 100(1 - 0.02 \cdot 8.3 \cdot 100 / 100) \sim 83.4 \text{ K}$