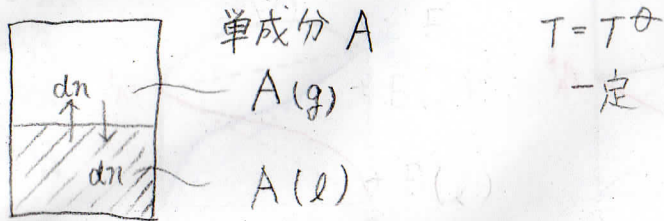


溶液系における化学ポテンシャル

☆ 液体の化学ポテンシャル



平衡状態 ($\mu^* = G_m$)

$$dG = [\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)] \cdot dn = 0$$

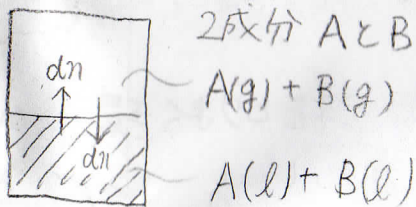
$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l)$$

気体が理想気体のとき

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^\ominus(g) + RT \ln\left(\frac{P_A^*}{p^\ominus}\right)$$

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^\ominus(g) + RT \ln\left(\frac{P_A^*}{p^\ominus}\right)$$

P_A^* : 飽和蒸気圧



$$\mu_A(l) = \mu_A^\ominus(g) + RT \ln\left(\frac{P_A}{p^\ominus}\right)$$

$$= \mu_A^*(l) - RT \ln\left(\frac{P_A^*}{p^\ominus}\right) + RT \ln\left(\frac{P_A}{p^\ominus}\right)$$

$$= \mu_A^*(l) + RT \ln\left(\frac{P_A}{P_A^*}\right)$$

☆ 理想溶液

混合物の各成分が似た構造をもっているとき、ラウールの法則が成り立つ。(実験的事実)

$$P_A = \chi_A P_A^* \quad \chi_A: A \text{ のモル分率}$$



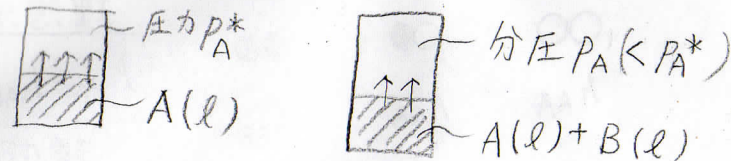
理想溶液

すべての組成比 ($0 < \chi_A < 1$) について、ラウールの法則に従う溶液

* 気体が理想気体であることは、定義に含まれない

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln \chi_A$$

• $0 < \chi_A < 1$ より $P_A < P_A^*$. 混合によるエントロピー上昇により、気化する量が減少する



• $\chi_A \approx 1$ のとき、理想溶液でなくとも $P_A = \chi_A P_A^*$ が成り立つ。

$$G = \mu_A n_A + \mu_B n_B \quad n = n_A + n_B$$

$$= \mu_A^* n_A + \mu_B^* n_B + nRT (\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B)$$

T一定のとき

$$\Delta_{mix} G = nRT (\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) < 0$$

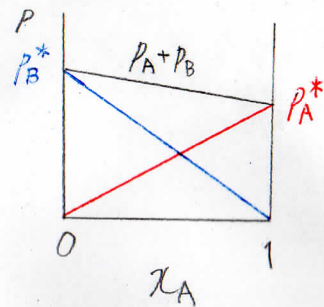
$$\Delta_{mix}S = - \left(\frac{\partial \Delta_{mix}G}{\partial T} \right)_{P, \chi_A}$$

$$= -nR(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) > 0$$

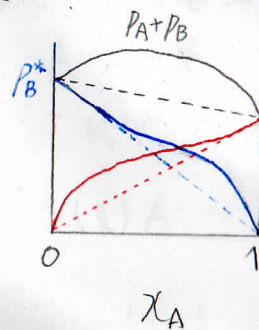
$$\Delta_{mix}H = \Delta_{mix}G + T\Delta_{mix}S = 0$$

$$\Delta_{mix}V = \left(\frac{\partial \Delta_{mix}G}{\partial P} \right)_{T, \chi_A} = 0$$

★理想希薄溶液
理想溶液



実在溶液



$\chi_A \approx 0$ のとき
 $P_B = \chi_B P_B^*$
 $\chi_A \approx 1$ のとき
 $P_A = \chi_A P_A^*$

実在気体では、モル分率がとて小さい成分についてヘンリーの法則が成立

$$\chi_A \approx 0 \text{ のとき } P_A = \chi_A K_A \quad (K_A \neq P_A^*)$$

$$\chi_A \approx 1 \text{ のとき } P_B = \chi_B K_B \quad (K_B \neq P_B^*)$$

溶媒 (モル分率が大きい成分) についてラウールの法則、
溶質 (モル分率が小さい成分) についてヘンリーの法則が
成り立つ溶液を理想希薄溶液という。

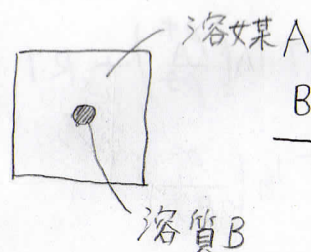
★ラウールの法則、ヘンリーの法則の分子論的解釈

・ラウールの法則

他の成分を添加しても、分子をとりまく環境が
純粋なときから大きく変化しない。

・ヘンリーの法則

純粋なときと比較して、分子をとりまく環境が
大きく異なる。ただし、エンタルピーは分子の個数に比例する。



$$\Delta_{mix}G = \Delta_{mix}G^{ideal} + n_B \Delta h$$

$$P_B = \chi_B e^{\frac{\Delta h}{RT}} P_B^*$$

★理想気体と理想溶液の違い

・理想気体

分子間相互作用なし

・理想溶液

分子間相互作用あり

同種間相互作用と異種間相互作用に
差がない

2成分 A と B の例

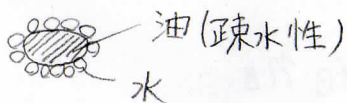


$$\overbrace{h_{AA} = h_{AB} = h_{BB} = 0}^{\text{理想溶液}}$$

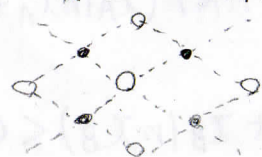
理想気体

★理想性が成り立たない要因

・ $\Delta_{mix}H \neq 0, \Delta_{mix}V \neq 0$



・ $\Delta_{mix}S \neq -nR(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B)$



錯形成、秩序化