

束一的性質

★ 束一的性質とは?

化学種の種類によらず、有する性質

例)・理想希薄溶液

溶媒 → ラウールの法則 $P_A = \chi_A P_A^*$

溶質 → ヘンリーの法則 $P_B = \chi_B K_B$

・ 沸点上昇

・ 凝固点降下

・ 浸透圧

溶質分子の分率だけで議論できる

★ 沸点上昇

仮定

A: 溶媒, B: 溶質とする

A についてラウールの法則が成り立つ

B は不揮発性 (気相は純粋な A)

平衡状態

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

$$\ln \chi_A = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT_b} = \frac{\Delta_{\text{vap}} G}{RT_b}$$

ギブズ-ヘルムホルツの式

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \frac{G - H}{T}$$

$$\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

$$\frac{\partial (\ln \chi_A)}{\partial T} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT_b^2}$$

$$\int_0^{\ln \chi_A} d(\ln \chi_A) = -\int_{T_b^*}^{T_b} \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT_b^2} dT$$

$$\ln \chi_A = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*} \right)$$

$\Delta_{\text{vap}} H$ の温度依存性を無視できたとき

$\chi_B = 1 - \chi_A$, $\chi \ll 1$ のとき $\ln(1 + \chi) \approx \chi$ と近似できるため

$$\chi_B = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_b^*} - \frac{1}{T_b} \right)$$

$$T_b^* T_b \approx (T_b^*)^2, \Delta T_b = T_b - T_b^* \text{ とすると}$$

$$\chi_B = \frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_b^*} \cdot \frac{\Delta T_b}{T_b^*}$$

トルトンの規則より, $\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_b^*} = \Delta_{\text{vap}} S \approx 85 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ が

経験的に成立する、定数として扱うと、

$$\Delta T_b = R \cdot \frac{T_b^*}{\Delta_{\text{vap}} H} \cdot T_b^* \cdot \chi_B$$

$\frac{RT_b^*}{\Delta_{\text{vap}} H}$ を物質定数 K とすると

$$\Delta T_b = K \chi_B$$

物質によらず、沸点上昇値は溶質の濃度に比例、
比例定数は、純粋な溶媒の沸点により異なる

実験的には、質量モル濃度 $b [\text{kg mol}^{-1}]$ を使って、

$$\Delta T_b = K_b b$$

として、 K_b を調べることも多い。

☆ 凝固点降下

仮定

Aについてラウールの法則が成り立つ

Bは液相にのみ存在する

平衡状態

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

$$\ln \chi_A = -\frac{\Delta_{fus} G}{RT}$$

$$\chi_B = \frac{\Delta_{fus} H}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^*} \right)$$

$\Delta_{fus} H$ の温度依存性無視

$$\approx \frac{\Delta_{fus} H}{R} \frac{\Delta T_m}{(T_m^*)^2}$$

$$T_m T_m^* \approx T_m^*$$

ΔT_m 凝固点の降下値

$$\Delta T_m = -(T_m - T_m^*)$$

$$\Delta T_m = K' \chi_B, \quad K' = \frac{R(T_m^*)^2}{\Delta_{fus} H}$$

$$(\Delta T_m = K_b' b)$$

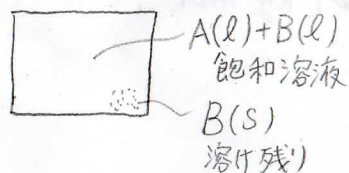
凝固点降下法

K_b' をあらかじめ求めておくことで、濃度未知の溶液の濃度を

ΔT_m から求める方法、

適用可能な濃度領域或が狭く、現在はほとんど行われていない

※ 束一的ではないが、溶解度も同様に見積もることができる

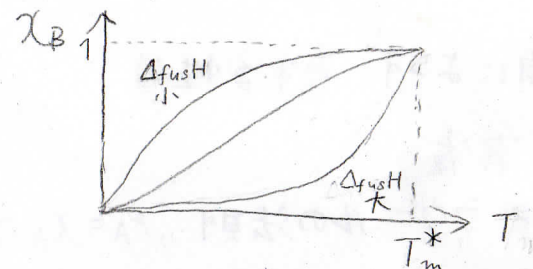


$$\mu_B^*(s) = \mu_B^*(l) + RT \ln \chi_B$$

$$\ln \chi_B = \frac{\Delta_{fus} G}{RT} \leftarrow \text{Bの融解ギブズエネルギー}$$

$$\int_0^{\ln \chi_B} d(\ln \chi_B) = -\frac{1}{R} \int_{T_m^*}^T \Delta_{fus} H \frac{dT}{T^2}$$

$$\chi_B = \exp \left[\frac{\Delta_{fus} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m^*} \right) \right]$$



$\Delta_{fus} H$ 大、 T_m^* 大のとき、
常温ではBはほとんど溶けない

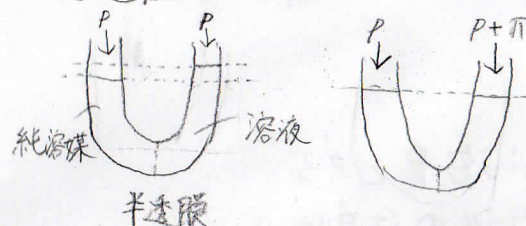
※ 実際には、溶解度は溶媒の種類にも依存する

疑わしい近似

・ 溶質にラウールの法則が成立(理想溶液)

・ $\Delta_{fus} H$ の温度依存性無視

☆ 浸透圧



P: 大気圧

π : 浸透圧

溶媒の流入を防ぐために、
溶液側にかけるべき圧力

$$\mu_A^*(p) = \mu_A(\chi_A, p + \pi)$$

$$\mu_A(\chi_A, p + \pi) = \mu_A^*(p + \pi) + RT \ln \chi_A$$

$$\mu_A^* = G_{m,A}, \quad dG = -SdT + Vdp \text{ より}$$

$$\mu_A^*(p + \pi) = \mu_A^*(p) + \int_p^{p+\pi} V_m dp \quad (T \text{一定})$$

これから

$$\mu_A^*(p) = \mu_A^*(p) + \int_p^{p+\pi} V_m dp + RT \ln \chi_A$$

$\chi_A \approx 1$ のとき、 $\ln \chi_A \approx -\chi_B$

$$\chi_B RT = \pi V_m$$

V_m の圧力依存性無視
(π は p に比べて十分小さいため)
この近似はよく成り立つ

両辺に全物質質量 $n (= n_A + n_B)$ をかけると、

$$n_B RT = \pi V$$

ファンツホッフの式

$$\pi = [B] RT, [B] = \frac{n_B}{V}$$

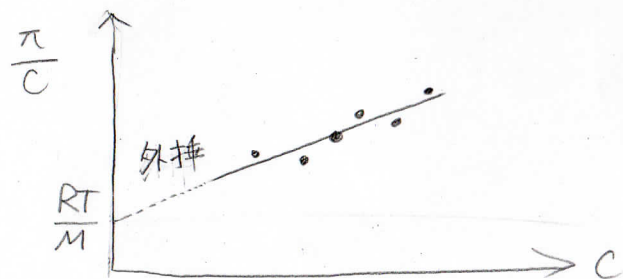
溶質が高分子のとき、理想溶液の予想から大きく外れる

$$\pi = [J] RT (1 + A_2 [J] + A_3 [J]^2 + \dots)$$

浸透圧セリアル展開

質量濃度 c [$g cm^{-3}$]

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + \frac{A_2' RT}{M^2} c + \frac{A_3' RT}{M^3} c^2 + \dots$$



束一的性質を用いて得られる分子量は、
数平均分子量 M_n になる