活量

☆ 理想溶液と実在溶液

理想溶液

すべての成分、あらゆる組成について、ラウールの法則が成立

$$p_i = x_i p_i^*, \quad \mu_i = \mu_i^* + RT\ln\frac{p_i}{p_i^*} = \mu_i^* + RT\ln x_i$$

実在溶液

$$\mu_i = \mu_i^* + RT\ln a_i$$

a_iは実効のモル分率を表し、活量と呼ばれる

$$a_i = \gamma_i x_i, \qquad \gamma_i : 活量係数$$

実在気体

$$G_m(p) = G_m(p^\ominus) + RT\ln\left(\frac{f}{p^\ominus}\right)$$

f：フガシティー（実効の圧力）

$f = \phi p$ 、ϕ：フガシティー係数

☆ 溶媒の活量

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

$$= \mu_A^* + RT\ln a_A$$

$$= \mu_A^* + RT\ln x_A + RT\ln\gamma_A \quad ※\ \phi_A \approx 1と近似$$

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \gamma_A x_A$$ 、$x_A \to 1$のとき $\gamma_A \to 1$

☆ 溶質の活量

・理想希薄溶液

ヘンリーの法則

$$p_B = x_B k_B$$

$$\mu_B = \mu_B^* + RT\ln\frac{p_B}{p_B^*}$$

$$= \mu_B^* + RT\ln\frac{k_B}{p_B^*} + RT\ln x_B$$

p_B^*、k_Bはx_Bに依存しない。

$\mu_B^* + RT\ln\frac{k_B}{p_B^*}$をあらたな標準化学ポテンシャル$\mu_B^\ominus$とすると、

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT\ln x_B$$

・実在溶液

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT\ln a_B$$

$$a_B = \frac{p_B}{k_B} = \gamma_B x_B$$

$x_B \to 0$のとき、$p_B \to x_B k_B$

$\gamma_B \to 1$

・質量モル濃度による表現

理想溶液

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT\ln(b_B/b^\ominus)$$

ただし、$\mu_B^\ominus$ は $b_B = b^\ominus$ における溶質の化学ポテンシャル

実在溶液

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT\ln a_B$$

$a_B = \gamma_B \frac{b_B}{b^\ominus}$ 、$b_B \to 0$ のとき $\gamma_B \to 1$

・生化学的標準状態

水素イオンの活量1（pH=0）の状態は、生化学の標準状態には適さない

→ $a_{H^+} = 10^{-7}$（pH=7）の中性溶液を生化学的標準状態として採用する

$X^\oplus$，$X^{o'}$ などと表す

$$\mu_{H^+} = \mu_{H^+}^\ominus + RT\ln a_{H^+}$$

$$= \mu_{H^+}^\ominus + (RT\ln 10)(\log a_{H^+})$$

$$= \mu_{H^+}^\ominus - (RT\ln 10)\times pH$$

$$\mu_H^\oplus = \mu_{H^+}^\ominus - 7RT\ln 10$$

☆正則溶液の活量

混合エンタルピー $\Delta_{mix}H = n\xi RT x_A x_B$ と γ_A、γ_B の関係

$$\Delta_{mix}G = nRT(x_A\ln a_A + x_B\ln a_B)$$

$$= nRT(x_A\ln x_A + x_B\ln x_B + x_A\ln\gamma_A + x_B\ln\gamma_B)$$

$\ln\gamma_A = \xi x_B^2$，$\ln\gamma_B = \xi x_A^2$ とおくと、

$$\Delta_{mix}G = nRT\{x_A\ln x_A + x_B\ln x_B + \underbrace{(x_A+x_B)}_{1}\xi x_A x_B\}$$

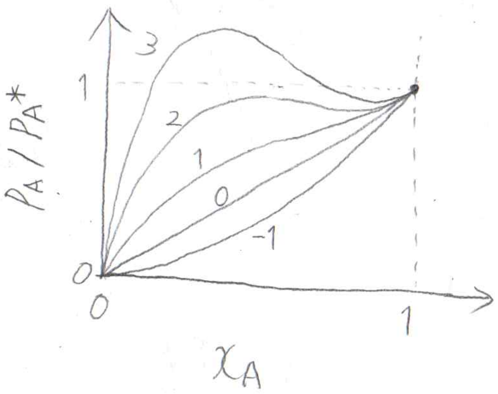
$$= nRT(x_A\ln x_A + x_B\ln x_B + \xi x_A x_B)$$

マルグレスの式

$$\ln\gamma_A = \xi x_B^2,\quad \ln\gamma_B = \xi x_A^2$$

$$a_A = \gamma_A x_A = x_A\exp(\xi x_B^2) = x_A\exp\{\xi(1-x_A)^2\}$$

$a_A = \frac{p_A}{p_A^*}$ より、$p_A = p_A^* x_A\exp\{\xi(1-x_A)^2\}$



※数値は ξ の値

・$x_A \to 1$ のとき、$\exp\{\xi(1-x_A)^2\} \to 1$

$p_A = p_A^* x_A$　ラウールの法則

・$x_A \to 0$ のとき，$\xi(1-x_A)^2 \to \xi$

$$p_A = p_A^* x_A\exp(\xi)$$

$K_A = p_A^*\exp(\xi)$ とすると、

$p_A = K_A x_A$　ヘンリーの法則