化学熱力学とその応用

1. 熱力学第二法則と平衡

◆ 熱力学第二法則：自然現象（巨視的物体の状態変化）の方向性を記述
（自然現象は、エントロピーが増大する方向に起こる．）

その数学的表現：$\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}q / T$

◆ 自然現象の方向の判定条件式

$\delta S \geq \delta q / T$

$\delta S \geq \delta E / T - \delta w / T \quad (\because \quad \delta q / T = \delta E / T - \delta w / T)$

$\delta E + p\,\delta V - T\,\delta S \leq 0$

従って、温度一定，圧力一定のもとでは、

$\delta (E + p\,V - T\,S) \leq 0 \quad \rightarrow \quad \delta (H - T\,S) \leq 0 \quad \rightarrow \quad \delta G \leq 0$

系が平衡状態にある場合には、G は極小値をとっている。すなわち、

$\delta G = 0$ ：平衡の条件

2. 相平衡の条件と部分モル量

◆ 化学ポテンシャル

混合気体および溶液のギブズエネルギーは、

$G = G(T, p, n_1, n_2, \cdots\cdots, n_\mathrm{r})$ n_i：成分 i のモル数

独立変数を微小量ずつ変えた場合には、

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)\mathrm{d}p + \sum\left(\frac{\partial G}{\partial n_\mathrm{i}}\right)\mathrm{d}n_\mathrm{i}$$

T, p 一定の条件下では、

$$\mathrm{d}G = \sum\left(\frac{\partial G}{\partial n_\mathrm{i}}\right)\mathrm{d}n_\mathrm{i}$$ となる。

したがって、成分 i の部分モル量は、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_\mathrm{i}}\right)_{T,p,n_\mathrm{j}(\mathrm{j}\neq\mathrm{i})}$$ と定義され、

この部分モルギブズエネルギーを化学ポテンシャル(μ_i)という。

$G(T, p, n_1, n_2, \cdots\cdots, n_\mathrm{r}) = \sum \mu_\mathrm{i} n_\mathrm{i}$ であり、

化学ポテンシャルμ_i は、一成分系では純物質のモルギブズエネルギーに等しく、多成分系では成分 i の部分モルギブズエネルギーに等しい。

また一般に、

$\mu_\mathrm{i} \equiv (\partial E/\partial n_\mathrm{i})_{S,V,n\mathrm{j}} = (\partial H/\partial n_\mathrm{i})_{S,p,n\mathrm{j}} = (\partial \mathrm{F}/\partial n_\mathrm{i})_{T,V,n\mathrm{j}} = (\partial G/\partial n_\mathrm{i})_{T,p,n\mathrm{j}}$

◆ 相平衡の条件

系が 2 つ以上の相で構成されている場合、相平衡の条件は、

$T(1) = T(2) = \cdots\cdots = T$ ：熱的平衡の条件

$p(1) = p(2) = \cdots\cdots = p$ ：機械的平衡の条件

$\mu_i(1) = \mu_i(2) = \cdots\cdots = \mu_i$　　：化学的平衡の条件

従って、定温、定圧下における問題を考察する場合には、化学ポテンシャルを考察することになる。

3. 気体の化学ポテンシャル

◆ 理想気体

$(\partial\mu / \partial p)_T = V_m = R\,T / p$

$\mu(p) = \mu^\circ + R\,T \ln(p / p^\circ)$

混合系では、

$\mu_i(p_i) = \mu_i^\circ + R\,T \ln(p_i / p^\circ)$

$= \mu_i^\circ + R\,T \ln(p\,x_i / p^\circ)$

ここで、x_i は成分 i のモル分率であり、p_i は成分 i の分圧　$(p_i = p\,x_i)$

p° を１気圧とした場合、　$\mu_i = \mu_i^\circ + R\,T \ln(p_i)$

◆ 非理想気体

実効圧力に対応する量、フガシティ f を導入して、

$\mu_i = \mu_i^\circ + R\,T \ln(f_i / f^\circ)$

標準状態 $f^\circ = 1$ は仮想的な１気圧の理想気体にとられ、

$\mu_i = \mu_i^\circ + R\,T \ln(f_i)$

4. 溶液の熱力学

◆ 化学ポテンシャルと基準状態

気体のフガシティ f に対応して、絶対活量 λ_i を用いて、

$\mu_i = R\,T \ln(\lambda_i)$

ある基準状態との差として表現すると、

$\mu_i - \mu_i^\circ = R\,T \ln(\lambda_i / \lambda_i^\circ) = R\,T \ln(\alpha_i)$

モル分率を用いた表現　　：　$\mu_i = \mu_i^* + R\,T \ln(\gamma_{xi}\,x_i)$

重量モル濃度を用いた表現　：　$\mu_i = \mu_i^\circ + R\,T \ln(\gamma_{mi}\,m_i)$

容積モル濃度を用いた表現　：　$\mu_i = \mu_i^\circ + R\,T \ln(\gamma_{ci}\,c_i)$

μ_i° は採用する基準状態、従って 採用する濃度表現に依存して異なる。

◆ 理想溶液：分子間相互作用が分子の種類に依存しない多成分系液体

$\mu_i^{ideal} \equiv \mu_i^* + R\,T \ln(x_i)$　（すべての成分について成立）

二成分系の混合

$\Delta_{mix}G = R\,T\,[(1-x_2) \ln(1-x_2) + x_2 \ln(x_2)]$

$\Delta_{mix}S = -R\,[(1-x_2) \ln(1-x_2) + x_2 \ln(x_2)]$

$\Delta_{mix}V = 0, \quad \Delta_{mix}H = 0$

揮発性非電解質から成る二成分系の気液平衡

μ_i(液相) = μ_i(気相)

気相、液相ともに理想的であれば、

$\mu_i^{*liq} + R\,T \ln(x_i) = \mu_i^{\circ\ vap} + R\,T \ln(p_i)$

$[\mu_i^{*liq} - \mu_i^{\circ\ vap}] / (R\,T) = \ln(p_i / x_i)$

定温では、$p_i / x_i = k_i = \mathrm{const}$　(∵ μ_i^{*liq} は圧力に関して鈍感)：Henry の法則

5. 化学平衡式と標準生成ギブズエネルギー

◆ 化学平衡系：系を構成する成分自身が分解、会合したり、他の分子と反応して別の分子を生じたりする系

$n_A\,\mathrm{A} + n_B\,\mathrm{B} = n_C\,\mathrm{C} + n_D\,\mathrm{D}$

$\nu_f = k_f\,[\mathrm{A}]^{n_A}\,[\mathrm{B}]^{n_B}$

$\nu_b = k_b\,[\mathrm{C}]^{n_C}\,[\mathrm{D}]^{n_D}$

$K \equiv k_f / k_b = \{[\mathrm{C}]^{n_C}\,[\mathrm{D}]^{n_D}\} / \{[\mathrm{A}]^{n_A}\,[\mathrm{B}]^{n_B}\}$　：平衡定数

◆ 均一相系での化学平衡（定温、定圧）

$\delta G = (n_C\,\mu_C + n_D\,\mu_D - n_A\,\mu_A - n_B\,\mu_B)\,\delta\xi$

$\left(\dfrac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = n_C\,\mu_C + n_D\,\mu_D - n_A\,\mu_A - n_B\,\mu_B = 0$　：化学平衡式

$\mu_i = \mu_i^{\circ} + R\,T \ln(\alpha_i)$ より

$\Delta G^{\circ} = \sum\{\Delta G_f^{\circ}(\text{生成物})\} - \sum\{\Delta G_f^{\circ}(\text{反応物})\}$として

$\Delta G^{\circ} = -R\,T \ln\{(\alpha_C^{n_C}\,\alpha_D^{n_D}) / (\alpha_A^{n_A}\,\alpha_B^{n_B})\} = -R\,T \ln(K)$

ΔG_f°：標準生成ギブズエネルギー

Δは、標準状態にあるすべての元素単体に対してギブズエネルギーとして零の値を割り当て、次にそれぞれの単体から標準状態にある化合物を生成するときのギブズエネルギー変化を表す。

◆ 理想混合気体系の化学平衡

$\Delta G_p^{\circ} = -R\,T \ln(K_p)$；$K_p = \{(p_C^{n_C}\,p_D^{n_D}) / (p_A^{n_A}\,p_B^{n_B})\}$

または、　$K_p(T) = \exp\{-\Delta G^{\circ}(T) / (R\,T)\}$　：圧平衡定数

$K_x(T,p) = K_p(T)\cdot p^{-\Delta n}$　：モル平衡定数

$K_C(T) = K_p(T)\cdot(R\cdot T)^{-\Delta n}$　：容積モル濃度平衡定数

6. 溶液内反応の平衡

$\Delta G_x^{\circ} = -R\,T \ln(K_x)$；$K_x = \{(x_C^{n_C}\,x_D^{n_D}) / (x_A^{n_A}\,x_B^{n_B})\}$

$\Delta G_m^{\circ} = -R\,T \ln(K_m)$；$K_m = \{(m_C^{n_C}\,m_D^{n_D}) / (m_A^{n_A}\,m_B^{n_B})\}$

$\Delta G_C^{\circ} = -R\,T \ln(K_C)$；$K_C = \{(c_C^{n_C}\,c_D^{n_D}) / (c_A^{n_A}\,c_B^{n_B})\}$

7. 平衡位置の温度による変化

$\mathrm{d}\ln(K_p) / \mathrm{d}T = \mathrm{d}\{-\Delta H^{\circ} / (R\,T) + \Delta S^{\circ} / R\} / \mathrm{d}T = \Delta H^{\circ} / (R\,T^2)$

：van't Hoff の式（Le Chatelier の原理に対応）

8. 電解質溶液におけるイオンの化学ポテンシャルと平均活量

◆ イオンの化学ポテンシャル

m_+, m_- ：イオン重量モル濃度

α_+, α_- ：イオン活量

γ_+, γ_- ：イオン活量係数

イオンの基準状態： 無限希釈溶液中のイオン１mol／kg-溶媒

$$\lim_{m_+ \to 0}(\alpha_+ / m_+) = \lim_{m_- \to 0}(\alpha_- / m_-) = 1$$

$A_{\nu+} B_{\nu-} \leftrightarrow \nu_+ A^{z+} + \nu_- B^{z-}$ ； $\nu = \nu_+ + \nu_-$ なる電解質では、

$$\alpha(A_{\nu+} B_{\nu-}) = \alpha_+^{\nu+} \alpha_-^{\nu-}$$

陽イオンの化学ポテンシャル ： $\mu_+ = \mu_+^\circ + RT\ln(\alpha_+)$

陰イオンの化学ポテンシャル ： $\mu_- = \mu_-^\circ + RT\ln(\alpha_-)$ であり、

$$\mu(A_{\nu+} B_{\nu-}) = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- = (\nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ) + RT\ln(\alpha_+^{\nu+} \alpha_-^{\nu-})$$

◆ イオンの平均活量：

$$\alpha_\pm = (\alpha_+^{\nu+} \cdot \alpha_-^{\nu-})^{1/\nu} = \{(\gamma_+ m_+)^{\nu+} (\gamma_- m_-)^{\nu-}\}^{1/\nu}$$

$$= (\gamma_+^{\nu+} \cdot \gamma_-^{\nu-})^{1/\nu} (m_+^{\nu+} \cdot m_-^{\nu-})^{1/\nu}$$

$$= \underbrace{(\gamma_+^{\nu+} \cdot \gamma_-^{\nu-})^{1/\nu}}_{\text{平均活量係数}} \underbrace{m(\nu_+^{\nu+} \cdot \nu_-^{\nu-})^{1/\nu}}_{\text{平均重量モル濃度}} = \gamma_\pm m_\pm$$

9. 活量決定のための実験的方法

a) 電池の起電力

b) 凝固点

c) 溶解度

d) 浸透圧

e) 分配律

f) 等圧法

g) 蒸気圧、 などの化学平衡を伴う現象の測定

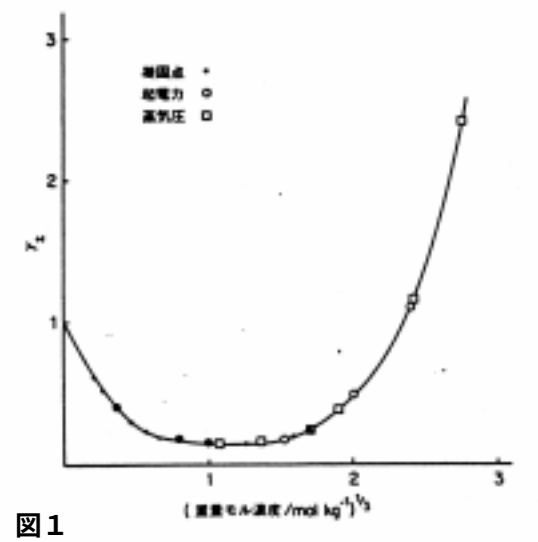


図１

凝固点降下，蒸気圧および起電力測定より決定された 298K における水中の H_2SO_4 の平均イオン活量係数

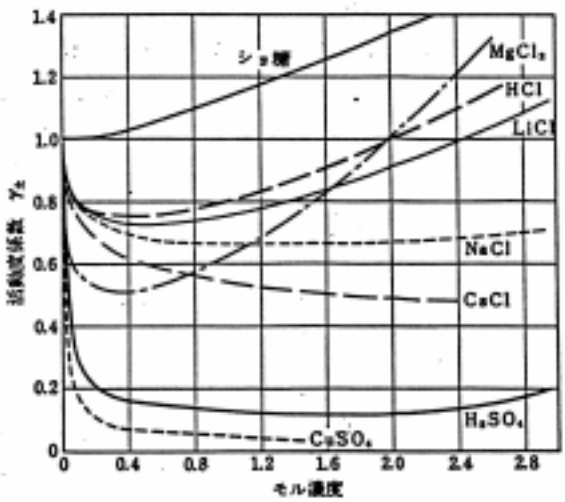


図２

電解質の平均活動度係数

10. Debye-Hückel の強電解質理論：イオンの活量係数の理論的推算

◆ イオン強度（ionic strength）

$I = 1/2 \ \Sigma (m_i z_i^2)$

◆ 理論の仮定

1) イオンは完全に解離する。
2) イオンは電荷 ze を持ち、他イオンとの最近接距離を a とする。
3) イオン間相互作用はクーロン力に基づく$(z_i e\psi)$ とし、中心イオンの回りのイオン分布はボルツマン分布により与えられる。
4) 溶液の誘電率εは純溶媒の誘電率 $\varepsilon_0 \varepsilon_r$ に等しいとする。
5) $|z_i e\psi| << k_B T$ とする。

◆ Debye-Hückel の式

$\mu_{ze} = \mu^{ideal} + \mu^{nonideal}$

$= \{\mu^\circ + R T \ln(x_{ze})\} + \{R T \ln(\gamma_{ze})\}$

クーロン相互作用に基づく寄与を $\mu^{nonideal}$ とすると、イオン ze の活量係数は

$\ln \gamma_{ze} = -\{z^2 e^2 / (8\pi \varepsilon k_B T)\} \{\kappa / (1+\kappa a)\}$

$\kappa^2 = \Sigma \{(n_i^\circ z_i^2 e^2) / (\varepsilon k_B T)\}$

n_i°：イオン i の単位体積当りの平均イオン数

$z^2 = (\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2) / (\nu_+ + \nu_-)$より（個々のイオンの活量係数は得られない）、

$\ln \gamma_\pm = \{(e^2 z_+ z_-) / (8\pi \varepsilon k_B T)\} \{\kappa / (1+\kappa a)\}$

希薄電解質溶液では

$n_i^\circ = m_i N_A d$ ：d は溶媒の密度, N_A はアボガドロ数

$\kappa^2 = \{N_A d e^2 / (\varepsilon k_B T)\} \{\Sigma (m_i z_i^2)\}$

$= \{(2 N_A d e^2) / (\varepsilon k_B T)\} I \equiv \alpha^2 I$, とおくと、

$\ln \gamma_\pm = \{(z_+ z_- e^2) / (8\pi \varepsilon k_B T)\} \{(\alpha I^{1/2}) / (1 + \alpha a I^{1/2})\}$

$= -1.329\times10^5 |z_+ z_-| d^{1/2} (\varepsilon_r T)^{-3/2} I^{1/2} / (1 + \alpha a I^{1/2})$

(ただし、係数はＳＩ単位を用いて表現された場合の値である。)

25℃の希薄電解質水溶液では

$\ln \gamma_\pm = -1.172 |z_+ z_-| I^{1/2} / (1+\alpha a I^{1/2})$

十分希薄な場合には、$\alpha a I^{1/2} << 1$ となり、

$\ln \gamma_\pm = -1.329\times10^5 |z_+ z_-| d^{1/2} (\varepsilon_r T)^{-3/2} I^{1/2}$

25℃の希薄電解質水溶液では

$\ln \gamma_\pm = -1.172 |z_+ z_-| I^{1/2}$

Debye-Hückel の極限式

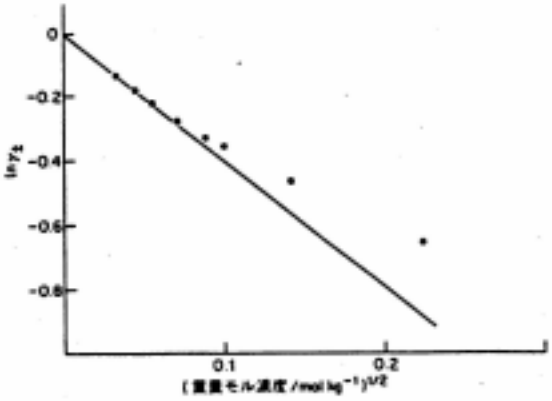


図３

メタノール中の HCl の平均イオン活量係数（298K）。図中の直線は Debye-Hückel の極限法則を示す

11. 個々のイオンの活量係数の推算

上に述べたように，電解質溶液では個々のイオンの活量係数を直接に求めることはできない。しかし，実際には，平均活量係数より個々のイオンの活量係数が必要になることが多い。そこで，キーランド（J. Kiellland）は電解質溶液の平均活量を基に，個々のイオンに対して合理的なサイズパラメータ a を与えた。

$\|z\|$	a / Å	イオン
1	2.5	Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Tl^+, Ag^+
	3	K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-
	3.5	OH^-, F^-, NCS^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, MnO_4^-, $HOOCCOO^-$, $H_2citrate^-$
	4.5	Na^+, $(CH_3)_4N^+$, IO_3^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, HSO_3^-, $H_2AsO_4^-$, CH_3COO^-
	6	Li^+, $PhCOO^-$, $(C_2H_5)_4N^+$
	9	H^+
2	4	Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, SeO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}
	4.5	Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, $(COO)_2^{2-}$, $Hcitrate^{2-}$
	5	Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}, $S_2O_4^{2-}$, WO_4^{2-}
	6	Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}
	8	Mg^{2+}, Be^{2+}
3	4	PO_4^{3-}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
	5	$citrate^{3-}$
	6	$[Co(en)_3]^{3+}$
	9	Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, In^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}
4	5	$[Fe(CN)_6]^{4-}$
	11	Th^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}

このとき Debye-Hückel の式は

$$\ln \gamma_i = -\frac{1.172\, z_i^2\, I^{1/2}}{1+\alpha\, a I^{1/2}}\ ,\quad \alpha = 0.329\ \mathrm{mol}^{-1/2}(\mathrm{kg\text{-}H_2O})^{1/2}\mathrm{Å}^{-1}$$

で与えられる。

演習問題：

上のキーランドのイオンサイズパラメータと Debye-Hückel の式を用いて，0.010 molkg-1 硫酸カルシウム水溶液のカルシウムイオンおよび硫酸イオンの活量係数を求めよ。

練習問題

1. Chemical potentials, μ_1 and μ_2, of two-component system can be determined experimentally in the following way. Molar Gibbs energy $G_m(x_2)$ of the system is plotted as a function of x_2, and then the chemical potentials μ_1 and μ_2 are read as the intercepts at x_2=0 and x_2=1, respectively, of the tangent to the $G_m(x_2)$ curve at x_2. Verify this method is correct at least in principle.

2. 溶質の部分モルエントロピーおよび部分モルギブズエネルギーは、無限希釈状態では正の無限大および負の無限大になることを示せ。

3. 0.1 mol l^{-1} アンモニア水中のアンモニアの電離度は 0.01 であった。$[NH_4^+]$および $[NH_3]$総濃度 X に対する$[H^+]$および $[NH_4^+]$それぞれの濃度 Y の概略図を両対数目盛を用いて $10^{-10} \leq X / (\text{mol } l^{-1}) \leq 10^{-1}$ の範囲で示せ。

演習問題

1. a) The temperature dependence of vapor pressure is expressed by the following well-known (Clausius-Clapeyron's) equation on the liquid-vapor transition line.

   $(dp/dT)_{trs} = \Delta_{trs}S / \Delta_{trs}V$.

   Use the following data of normal boiling temperatures T_b and vaporization enthalpies $\Delta_{vap}H$ to estimate the vapor pressures of $SiCl_4$ and $GeCl_4$ at 25 ℃ respectively; $T_b(SiCl_4)$=57.0 ℃, $T_b(GeCl_4)$=76.7 ℃, $\Delta_{trs}H(SiCl_4)$=28.70 kJmol^{-1}, and $\Delta_{trs}H(GeCl_4)$=30.75 kJmol^{-1}.

   (Then neglect the molar volume of liquid compared with that of vapor.)

   b) Calculate the changes in entropy and Gibbs energy associated with the following mixing, $\Delta_{mix}S$ and $\Delta_{mix}G$, at 25 °C;

   0.60 $SiCl_4$(liq)＋0.40 $GeCl_4$(liq) ⇒ ideal solution

   c) When a small volume of vapor (ideal gas) phase is formed above the ideal solution in the above (b) at 25 ℃, what is the total pressure in the vapor phase?

2. つぎの反応式の平衡に関する問(a)～(c)に有効数字２桁で答えよ。

   $0.5\ N_2(g) + 1.5\ H_2(g) \leftrightarrow NH_3(g)$

   a) 300 K での圧平衡定数 K_p はいくらか。
   ただし，300 K における反応のエンタルピーΔ_rH(300 K) =－47.02 kJmol^{-1}，窒素，水素，アンモニア気体のエントロピー$S_m(N_2$, 300 K, 1 atm) =191.7 JK^{-1}mol^{-1}, $S_m(H_2$, 300 K, 1 atm) =130.8 JK^{-1}mol^{-1}, $S_m(NH_3$, 300 K, 1 atm) =192.2 JK^{-1}mol^{-1}，気体定数 R=8.31 JK^{-1}mol^{-1} とする。

   b) 600 K での圧平衡定数 K_p はいくらか。
   ただし，窒素および水素気体の定圧熱容量 C_p=29 JK^{-1}mol^{-1}，アンモニア気体の定圧熱容量 C_p=33 JK^{-1}mol^{-1} とする。

c) 0.5 mol の窒素気体と 1.5 mol の水素気体を 600 K で反応させた場合, 1 atm, 300 K で平衡に達したとき得られるアンモニア気体と同じ分量のアンモニアを得るためには圧力はいくらにする必要があるか。

3. With the use of Debye-Hückel's limiting equation for activity coefficient, evaluate the ionic strength and the mean activity coefficient of ions in each of the following aqueous solutions.
   a) 0.010 mol・dm $^{-3}$ $MgCl_2$ aqueous solution.
   b) 0.010 mol・dm $^{-3}$ $Al_2(SO_4)_3$ aqueous solution.

4. 次の溶解度および標準生成ギブズエネルギーのデータを用いて、１気圧硫化水素の雰囲気下の水溶液に関する問(a)－(d)に答えよ。ただし、水溶液中における各分子、イオンの活量はすべて濃度で近似できるものとする。

   $H_2S(g)$ の溶解度： 230 m*l* / 100 m*l* H_2O at 300 K
   $\Delta G_f^*(H_2S, g) =$ －33.28 kJmol^{-1}
   $\Delta G_f^\circ(HS^-, aq) = 12.1$ kJmol^{-1}
   $\Delta G_f^\circ(S^{2-}, aq) = 85.8$ kJmol^{-1}

   a) １気圧の硫化水素を理想気体とみなし、また H_2S, HS^-, S^{2-}, H^+ が溶解しても水の体積は変わらないものとして、水１kg への $H_2S(g)$ の溶解量を mol 単位の分量で見積れ。
   b) H_2S 濃度を重量モル濃度で表現し、水溶液中における H_2S 分子の標準生成エネルギーを見積れ。(ヒント：水への $H_2S(g)$ の溶解平衡を考える）
   c) H_2S の酸解離定数 K_{a1}, K_{a2} を見積れ。
   d) S^{2-} 濃度を見積れ。

5. つぎの表のデータを用いて、以下の問に答えよ。ただし、温度は 300 K、水の密度は 1.000 g/m*l*, 水の分子量は 18.0, 気体定数 R=8.314 JK^{-1}mol^{-1} とし、水の体積は電解質が溶解しても変わらないものとする。

	ΔG_f° / (kJ mol^{-1})
H_2O (liq)	－237.2
$Ca(OH)_2$ (cr)	－898.6
Ca^{2+} (aq.)	－553.5
OH^- (aq.)	－157.3

   a) H^+および OH^-の活量係数を１として水のイオン積を求めよ。
   b) 水酸化カルシウムの熱力学的溶解度積を計算せよ。
   c) 水酸化カルシウムの飽和水溶液におけるイオンの平均活量係数を Debye-Hückel の極限則より求めよ。

余りのページ

1. 系のモルギブズエネルギーは $G_m(x_2)=(1-x_2)\,\mu_1 + x_2\,\mu_2$

x_2 での接線を $y-y_2=y'\,(x-x_2)$ とおくと、

$$y-G_m(x_2) = \{dG_m(x)\,/\,dx\}_{x=x2}\cdot(x-x_2) = \{d((1-x)\mu_1 + x\,\mu_2)\,/\,dx\}_{x=x2}\cdot(x-x_2)$$
$$= (-\mu_1 + \mu_2)\,(x-x_2)$$

従って、$x = 0$ では $y = G_m(x_2) + (-\mu_1+\mu_2)\,(-x_2)$

$$= (1-x_2)\,\mu_1 + x_2\,\mu_2 + x_2\,\mu_1-x_2\,\mu_2 = \mu_1$$

$x = 1$ では $y = G_m(x_2) + (-\mu_1 + \mu_2)\,(1-x_2) = \mu_2$

2. 溶質の部分モルギブズエネルギーは、通常

$\mu_B = \mu_B^{\circ} + R\,T\ln(\gamma\, m_B)$ と表現され、

その部分モルエントロピーは、

$S_B =-(d\mu_B\,/\,dT) =-(d\mu_B^{\circ}\,/dT)-R\ln(\gamma\, m_B)$ となる。

μ_B° および $(d\mu_B^{\circ}\,/\,dT)$ は一定値をとる。

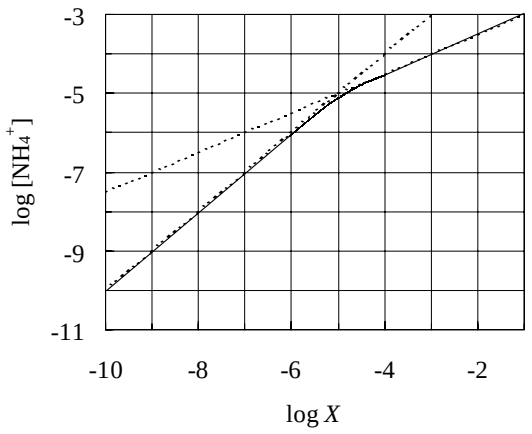
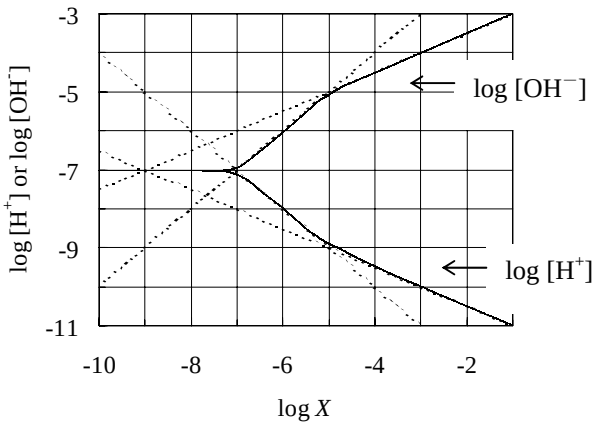
$m_B \rightarrow 0$ の極限では、$\gamma \rightarrow 1$、$\ln(m_B) \rightarrow -\infty$

従って、μ_B は負の無限大、S_B は正の無限大となる。

(これは，どんな溶質も少量は溶けた状態の方が安定であることを意味し，どんな溶媒も 100 %の純粋なものに精製することは不可能であることを意味する。)

3. $NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$

電離定数 $K = [NH_4^+]\,[OH^-]\,/\,[NH_3] = 10^{-3}\times10^{-3}\,/\,10^{-1} = 10^{-5}$

また，水の電離平衡関係より $[H^+]\,[OH^-] = 10^{-14}$

$[NH_3] + [NH_4^+] = X$ とおくと，概略として下図のような関係が得られる。