

http://home.nda.ac.jp/~asanoa/

【分析化学】

- 化学分析
- 物理的、物理化学的分析

→ 機器分析

非常に簡便に誰でも正確で精度の良いデータを測定できる可能性が高い。

【一般的手段】

1. サンプルング
2. 前処理
3. 測定
4. 測定値の計算と結果の解釈

実際の系は実験室とは異なり、測定しなければならない試料には、不純物が多く混入している。

いかに知りたい情報のみを測定できるかは、正確なサンプルングと測定前の処理にかかっています。

化学量論に基づく
化学平衡原理の基礎

Copyright: A.Asano

- 1 分析化学の基礎(物質量、濃度、活量) p.1 - p.34
- 2 化学平衡 p.35 - p.44
- 3 酸塩基平衡と中和反応(滴定曲線) p.45 - p.78
- 4 錯生成平衡(錯イオン、キレート滴定) p.79 - p.101
- 5 溶解平衡(溶解度積、イオンの分属) p.102 - p.133
- 6 酸化還元平衡(電池と起電力、酸化還元滴定) p.134 - p.151
- 7 分析データの評価(有効数字&誤差) p.232 - p.239

Copyright: A.Asano

【分析化学】

溶液内反応: 固体を溶液にすることで、構成成分の特徴を顕著にする。

| | | | | |
|----------------|---|---------------|---|--------------|
| solution 溶液 | = | solvent 溶媒 | + | solute 溶質 |
| ↓ | | ↓ | | ↓ |
| 均一な相 (混合物) | | 溶質を溶かしている物質 | | 溶けている物質 |

| | | | | |
|---------|---|----------------------------------|---|----|
| 固体+液体 | = | 液体 | + | 固体 |
| 液体A+液体B | = | 一般にAとBの多い方を溶媒、 少ないほうを溶質と定義する。 | | |
| 気体+液体 | = | 液体 | + | 気体 |

Copyright: A.Asano

— 水溶液 —

電解質 水溶液中で陽イオンと陰イオンに電離する物質、電気伝導性水溶液になる。

強電解質 (strong electrolyte): 水溶液中でほぼ完全に電離する物質

イオン結合性化合物 (NaCl)

(strong acid) **強酸** → 無機酸 (HCl, HNO₃, HBr, H₂SO₄)

(strong base) **強塩基** → 1, 2族金属水酸化物 (NaOH, Sr(OH)₂)
酸の1族金属塩など (CH₃COOLi, KNO₃)

弱電解質 (weak electrolyte): 電離度の小さい物質

弱酸 **弱塩基** 水、アンモニア、リン酸、ホウ酸、炭酸、
(weak acid) (weak base) 多くの2価、3価金属の水酸化物
ほとんどの有機酸、有機塩基

Copyright: A.Asano

溶液の濃度

通常、濃度とは、溶質の濃度を言う。

質量モル濃度 (molality; mol kg⁻¹, m) 溶媒 1 kg中に溶けている溶質の mol数 (n_B 物質質量)

$$\text{溶質の質量モル濃度} = \frac{n_B}{m_A} = \frac{w_B}{M_B \times m_A}$$

ただし、w_Bは溶質の質量(kg)、M_Bは溶質の分子量、m_Aは溶媒の質量(kg)。

例: 100gの水に50mgのグルコースを溶かした水溶液の質量モル濃度 $\frac{0.05/180}{100 \times 10^{-3}} = 0.0028 \text{ mol kg}^{-1}$

容量モル濃度 (molarity; mol dm⁻³, M) 溶液 1 dm³中に溶けている溶質の mol数 (n_B 物質質量)

単にモル濃度と呼ばれるもの。質量モル濃度と容量モル濃度は単位だけでなく、定義がことなることに注意。

Copyright: A.Asano

容量モル濃度 (molarity; mol dm⁻³, M) 溶液 1 dm³中に溶けている溶質の mol数 (n_B 物質質量)

$$\text{溶質のモル濃度} = \frac{n_B}{V} = \frac{w_B}{M_B \times V}$$

ただし、Vは溶液の容量(体積)を表す。

例: グルコース水溶液の濃度 1 mol dm⁻³ と 1 mol kg⁻¹ の水溶液を作る時の操作の違い。

Copyright: A.Asano

式量 (formality) イオン結晶や分子結晶の物質の溶液濃度

NaClの式量: 58.443 → NaClを分子と考えた時の分子量と同じ

式量に等しいg量を1グラム式量といい、1 mol dm⁻³に対して、記号1 Fを用いて濃度を表す。

モル分率 (mole fraction) 溶液を構成する全物質の物質質量 (mol, 便宜上mol数とも言う)の総和に対する*i*成分のmol数 n_i の比率。

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

例: 100gの水に50mgのグルコースを溶かした水溶液のモル分率。
 水の分子量は 18 g mol⁻¹, グルコースはC₆H₁₂O₆なので 180 g mol⁻¹。したがって、100 gの水は100/18 mol, 50mgのグルコースは 0.05/180 molなので、グルコースのモル分率は、

$$x = \frac{0.05/180}{100/18 + 0.05/180} \approx 5.0 \times 10^{-5}$$

Copyright: A. Asano 7

規定 (当量濃度, normality, N)

イオンなどが化学反応する場合には、ある一定の量的割合で起こる。この一定の量は当量 (equivalent weight) という概念を用いると、理解しやすい。当量に等しいg数を1グラム当量と言う。

例: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
 1 mol dm⁻³ どのHClとNaOHが同量反応すると中和。

$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
 1 mol dm⁻³ のH₂SO₄と2 mol dm⁻³ のNaOHが同量で中和。
 同モル濃度の場合、中和反応にはNaOHが2倍量必要。

当量 HCl: H⁺を1つ出せる。H₂SO₄: H⁺を2つ出せる。
 NaOH: OH⁻を1つ出して、H⁺を1つ受けられる。

Copyright: A. Asano 8

$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

1当量のH₂SO₄と、1当量のNaOHが同量であると中和する。

1グラム当量含む濃度=1規定=1N

- H₂SO₄の場合、H⁺を2つ出せるので、1 mol dm⁻³のモル濃度水溶液を作成すると、この水溶液は2Nとなる。
- NaOHの場合、OH⁻を1つ出して、H⁺を1つ受け取れるので、1 mol dm⁻³のモル濃度水溶液を作成すると、この水溶液は1Nとなる。

1NのH₂SO₄水溶液 (0.5 mol dm⁻³)を作成しておけば、NaOHとは同量で反応して、中和する。

実際には1.000Nの溶液は作るのが困難であるので、例えば1.030N ≡ 1.0N ($f = 1.030$)と書いて濃度を表す。

Copyright: A. Asano 9

ただし、当量は反応条件で変わる場合があるので注意が必要。

例: 酸性 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ (5価)
 中性 $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (3価)
 塩基性 $\text{MnO}_4^- + \text{Ie} = \text{MnO}_4^{2-}$ (1価)

質量 (重量) 百分率 (weight percent, %) wt.%, w/w%

溶媒Aの質量を m_A とし、溶質Bの質量を m_B とすれば、

$$\text{溶質の質量百分率 (\%)} = \frac{m_B}{m_A + m_B} \times 100$$

例: 100gの水に50mgのグルコースを溶かした水溶液の質量百分率

$$\frac{50 \times 10^{-3}}{100 + 50 \times 10^{-3}} \times 100 = 0.00049975 \times 100 \approx 0.05\% \equiv 0.05\text{wt}\% \text{ or } 0.05\text{w/w}\%$$

Copyright: A. Asano 10

容量 (容積) 百分率 (volume percent, %) vol.%, v/v%

溶媒Aの容量を V_A とし、溶質Bの容量を V_B とすれば、

$$\text{溶質の容量百分率 (\%)} = \frac{V_B}{V_A + V_B} \times 100$$

注意: 容量百分率は、溶媒A+溶媒Bの時に使用されることが多いが、 $V_A + V_B$ は混合前のそれぞれの体積の総和であり、混合後の体積 V_C では無いことに注意。溶媒の場合、混合後に分子間相互作用により $V_A + V_B = V_C$ でないこともある。

ppmやppb 溶質が溶媒に比べて極端に少ない時。
 下式の質量は、気体や液体では容量でもよい。
 ppm: μg/g, mg/l, nl/ml
 ppb: ng/g, μg/l, pl/ml

100gの水に0.5mgのグルコース

$$\frac{5 \times 10^{-4}}{100 + 5 \times 10^{-4}} \approx \frac{5 \times 10^{-4}}{100} = \frac{5}{10^6} = 5\text{ppm}$$

$1\text{ppm} = \frac{\text{溶質}}{\text{溶媒}} \times 10^6$, $\text{ppb} = \frac{\text{溶質}}{\text{溶媒}} \times 10^9$

Copyright: A. Asano 11

一活量と化学ポテンシャル 溶液の濃度は真の反応濃度にあらず。有効濃度。

理想溶液 (ideal solution) 凝集力が一様である。

AとBから成る溶液中で、A-Bという異種の分子間の相互作用が、A-AとB-Bという同種の分子間で働く相互作用と同程度の大きさである溶液。

理想気体 (ideal gas)

凝集力が全く働かない気体。相互作用しない気体。
 体積変化による内部エネルギー変化がない。(ジュールの法則)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

補遺2

Copyright: A. Asano 12

理想溶液では、ラウールの法則 (Raoult's law) が成り立つ。

$$p_i = x_i P_i^*$$

p_i : 溶液中の i 成分の部分蒸気圧 (partial vapor pressure)
 x_i : 溶液中の i 成分のモル分率
 P_i^* : i 溶媒の蒸気圧 (vapor pressure)

希薄溶液ではラウールの法則が成り立つ ⇔ 理想希薄溶液 (ideal-dilute solution)

異種相互作用が同種と大きく異なる場合 (非理想溶液) でもAが希薄な時にはA-Bの影響は局所的であり、大部分のBはB-Bの同種相互作用となる。

理想溶液の i 成分の化学ポテンシャル (μ_i) は

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$$

μ_i^* : i 溶媒 (純物質) の化学ポテンシャル

左式が成り立つのが理想溶液

補遺3

活量 $\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$ は、実際の溶液では成立しない。

理想希薄溶液の大量にある溶媒Aは、ほぼ上式が当てはまる。

$$\mu_A = \mu_A^*(T, P) + RT \ln x_A \rightarrow d\mu_A = \frac{RT}{x_A} dx_A \quad \text{①}$$

溶質Bはどうか? $x_A=1$ の時の純溶媒の化学ポテンシャル

Gibbs-Duhemの式 ($x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$) より $d\mu_B = -\frac{x_A}{x_B} d\mu_A$ ② **補遺4**

①、②より $d\mu_B = -\frac{x_A}{x_B} d\mu_A = -\frac{x_A}{x_B} \frac{RT}{x_A} dx_A = -\frac{RT}{x_B} dx_A$

積分 $\mu_B = \mu_B^*(T, P) + RT \ln x_B$

$\mu_B^*(T, P)$ は $x_B = 1$ で仮想的に成立する溶質の化学ポテンシャル
 純溶質の化学ポテンシャルとは一致しない。

$\mu_B = \mu_B^*(T, P) + RT \ln x_B$ の形で非理想溶液で適用可能にするために、

$$\mu_B = \mu_B^*(T, P) + RT \ln(x_B \cdot f_B) = \mu_B^*(T, P) + RT \ln a_B$$

$a_i = f_i \cdot x_i$ a_i : 活量 (有効濃度、実効濃度; ただし次元は無い)
 活量 (activity) f_i : 活量係数

化学ポテンシャルの式は、モル分率でなくても、モル濃度や質量モル濃度などを用いても成り立つ。分析化学ではモル濃度を用いることが多いので、右表にモル濃度における活量係数を記す。ただし、希薄溶液では活量係数の値は濃度の表し方にあまり依存しない。

| 濃度 | 0.0005 | 0.001 | 0.01 | 0.05 | 0.10 |
|----------------------------------|--------|-------|-------|------|-------|
| H ⁺ | 0.975 | 0.967 | 0.914 | 0.86 | 0.83 |
| OH ⁻ | 0.975 | 0.964 | 0.900 | 0.81 | 0.76 |
| Na ⁺ | 0.975 | 0.964 | 0.902 | 0.82 | 0.775 |
| PO ₄ ³⁻ | 0.796 | 0.725 | 0.395 | 0.16 | 0.065 |
| CH ₃ COO ⁻ | 0.975 | 0.964 | 0.902 | 0.82 | 0.775 |

補遺1 長さ(m)、時間(s)、質量(kg)、物質質量(mol)

長さ(1m): 1875年のメートル条約
 1889年: 国際メートル原器 (子午線の北極から赤道の1千万分の1) (子午線の北極から赤道までは 10,001.96 km)

【1960年】 ⁸⁶Kr原子の2つの準位 2p₁₀と5d₅の間の遷移に対応する、だいだい色のスペクトル線の真空中における波長の 1650763.73倍に等しい長さ。

【1983年】 1秒の1/299792458 (光速: 299792458 m·s⁻¹) の時間に光が真空中を伝わる行程の長さ。

時間(1s): 紀元前47年: ユリウス暦 (1年を365日、4年ごとに1日追加)。
<実際より1年が12分ぐらい長い>

1500年中期: グレゴリウス13世がグレゴリオ暦。
(4で割り切れない & 100で割り切れて400で割り切れない年を平年とする)
 ユリウス暦により1093年には3月21日の春分が3月15日になってしまった。
 春分を3月21日になるように1582年10月5日を10月15日とした。
 <実際より1年が26秒ぐらい長い>

1956年の国際度量衡委員会
 秒 = 回帰年 / 31556925.9747 と定義。
(回帰年: 太陽が春分点を通過してから次に再び春分点を通過するまでの時間)
 回帰年: 1900年1月0日12時0分0秒 (正午) の値。
 回帰年は毎年約0.005秒短い。



1967年の国際度量衡委員会 (日本では計量研究所)
¹³³Ce原子の基底状態の2つの超微細準位の間の遷移に対応する放射の周期の 9,192,631,770倍に等しい時間。

質量 (mass) [定義] 国際原器を1 kg とする。

質量の単位「キログラム」
 当初は「一辺が10cmの立方体の体積の最大密度における蒸留水の質量」。
 1889年から
 直径、高さとも39mmの円柱形で白金90%イリジウム10%の合金でできている「国際キログラム原器の質量」を1kgとした。

原器用天秤
 1888年 1.000000169 kg
 1950年 1.000000170 kg

計量研究所で開発されたものを右図に示す。
 1kgに対して0.1 μg (10⁻¹⁰)の分解能を有する。
 1) 刃と刃受けの接触状態を保ったまま分銅の交換ができる。
 2) 操作者からの熱放射の影響を受けない遠隔操作型である。
 3) 真空容器に格納され、空気密度や分子吸着量が測定できる。

4/5

モル (mol) (=物質質量, amount of substance) とは何か?

物質質量: 単位を持つ数値で物理量
 物理量: 厳密に定められた単位と相対的な量的関係を精密に測定可能な量

【1971年】
 1 mol: ^{12}C の原子を 0.012 kg (12g) になるように計ったときの原子の数と同数の単位粒子を含む系の物質質量。
 単位粒子: 原子、分子、イオン、電子など

【1962年】
 原子量 (相対原子質量): 単位をもたない数値で、 ^{12}C を基準にとる。

Copyright: A.Azono 19

5/5

1 molの粒子数

Avogadro定数

12g の ^{12}C 原子の個数

昔は、

1g の ^1H 原子の個数

16g の ^{16}O 原子の個数

定数と言っておきながら、微妙に変わってきた。

$N_A = 6.0221367 \times 10^{23} / \text{mol}$
 現在の定義に基づいた最も正確な値

$N_A = 6.0221215 \times 10^{23} / \text{mol}$ 2004/1月
 産業技術総合研究所計測標準研究部門 (現在最も正確)

Copyright: A.Azono 20

補遺2

理想気体のジュール (Joule) の法則 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ 1/2

$dU = TdS - PdV$
 となることは、熱力学第1,2法則より明らかである。

これより、
 $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$
 $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T dT$
 $dS = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T dT \right\} + \frac{P}{T}dV = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T dT + \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} \right\} dV$
 S を T, V の関数とした時の全微分との比較から $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$

$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ $\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$

Copyright: A.Azono 21

2/2

S や U は状態量であるから、その2次偏微分は、微分の順序に依存しない。

例: $\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]_V = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]_T$

$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ $\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T \right] = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$ ①

$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right\} \right]$
 $= -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T} \frac{\partial P}{\partial T}$ ②

①=②より
 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ $P = nRT/V$ を代入すれば、
 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{nRT}{V} - P = 0$

Copyright: A.Azono 22

補遺3

化学ポテンシャル (μ_i) 内部エネルギーとエントロピーの関係 $dU = TdS - PdV$ (閉鎖系) 1/5

U の全微分 $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) dV$
 S と V は U の自然変数 (natural variable) という。
 $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = T$, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = -P$

複数成分 (i 成分) から成る開放系の内部エネルギー U の全微分は、
 $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} dn_i = TdS - PdV + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right) dn_i$

$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j}$ n_i : モル数 (物質質量)
 混合物中の i 成分を添加した時に変化する状態量の割合 (状態量が内部エネルギーの場合、エントロピー、体積、他の成分量を一定とする)。
 を化学ポテンシャルと呼ぶ。

Copyright: A.Azono 23

2/5

$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j}$: 示強性変数 U, H, A, G : 示量性変数

定義によると $G = U - TS + PV$ であり、定温定圧条件下では G の全微分は $dT=0, dP=0$

$dG = dU - TdS + PdV$ ($G: T$ と P が自然の変数)

$dU = TdS - PdV + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right) dn_i$ $dG = \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) dn_i = \sum \mu_i dn_i$

$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j}$

$G = \sum n_i \mu_i$ 系のギブス自由エネルギーは、系を構成している全成分の個々の化学ポテンシャルの総和

Copyright: A.Azono 24

3/5

ギブスの自由エネルギーの微分形

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP \quad \text{と} \quad dU = TdS - PdV \quad \text{から}$$

$$dG = -SdT + VdP \quad \text{--- ①}$$

ギブスの自由エネルギーの全微分 ② は

$$dG(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \quad \text{--- ②}$$

①と②が等しくなる必要性から

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Copyright: A.Azono 25

4/5

【混合溶液のギブスの自由エネルギー】

i 成分純粋状態(溶媒)の蒸気圧 P_i^* の状態から
混合溶液の部分蒸気圧の状態 p_i へ変化した時の
ギブス自由エネルギー(定温状態)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \rightarrow \quad \int_{P_i^*}^{p_i} dG = \int_{P_i^*}^{p_i} VdP$$

$PV = nRT$

$$G(p_i) - G(P_i^*) = G = \sum n_i \mu_i^* + RT \sum n_i \ln \frac{p_i}{P_i^*}$$

μ_i^* は 1mol 当たりの純溶媒のギブス自由エネルギー(化学ポテンシャル)

Copyright: A.Azono 26

4/5

$$G = \sum n_i \mu_i^* + RT \sum n_i \ln \frac{p_i}{P_i^*}$$

理想気体の化学ポテンシャルは **補遺4**

↓

気体: 圧力に大きく影響される。
溶液: 濃度により大きく影響され、圧力の影響は小さい。

ラウールの法則を適用して、溶液の場合は モル分率を用いる。

定義
 $G = \sum n_i \mu_i$ から $p_i = x_i P_i^*$ (ラウールの法則)

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$$

$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j}$ 混合物中の *i* 成分を添加した時に変化するギブス自由エネルギーの割合(定温、定圧、他の成分量を一定とする)

Copyright: A.Azono 27

4/5

補遺4 理想気体の化学ポテンシャルとGibbs-Duhemの式

気体: 圧力に大きく影響される。 → 理想気体の場合には圧力
溶液: 濃度により大きく影響され、圧力の影響は小さい。 → で表した方が便利

$$G = \sum n_i \mu_i^* + RT \sum n_i \ln \frac{p_i}{P_i^*} = \sum n_i \mu_i^* - RT \sum n_i \ln P_i^* + RT \sum n_i \ln p_i$$

↓ $\mu_i^* - RT \ln P_i^* \equiv \mu_i^0(T)$ において

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \quad \text{理想気体の化学ポテンシャル}$$

標準化学ポテンシャル(1atm)

ギブスの自由エネルギーの全微分は化学ポテンシャルを用いた形から
 $dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i$ となるが、ここで定義から $dG = \sum \mu_i dn_i$
となるので、結局 $\sum n_i d\mu_i = 0$ **Gibbs-Duhemの式**

Copyright: A.Azono 28