

# 目 次

## 第 13 章 純物質の相形成と相平衡

13-1 相形成とギブズエネルギー	1
13-1-1 相形成と相平衡の条件	1
13-1-2 相形成に対する温度の影響	3
13-1-3 相形成に対する圧力の影響	4
13-2 相 転 移	6
13-2-1 1次相転移	6
13-2-2 2次相転移	8
13-3 相 図	9
13-3-1 相図の成り立ち	9
13-3-2 代表的な相図	11
13-3-3 水の相図	12
13-4 相境界線の熱力学的性質—クラペイロンの式	13
13-5 蒸気圧の温度変化とクラウジウス —クラペイロンの式	16
13-6 蒸気圧に対する不活性気体の影響	18
13-7 純物質の相図とギブズの相律	20
補遺 相転移の種類	22
章末問題	22

## 第 14 章 多成分系 (1)—混合物の熱力学

14-1 多成分系に関する基礎知識	25
14-1-1 混合物と溶液	25
14-1-2 組成と濃度	26
14-1-3 部分モル量	30
14-2 多成分系の化学熱力学恒等式 (化学熱力学の基本式)	34
14-3 化学ポテンシャル	36
14-3-1 部分モルギブズエネルギー	36
14-3-2 化学ポテンシャルから得られるその他の部分モル 熱力学的状態量	37

14-3-3	ギブズ-デュエムの式	39
14-4	理想混合気体	40
14-5	化学ポテンシャルと物質移動	43
14-6	多成分系の相平衡	44
14-6-1	2成分2相系	44
14-6-2	多成分系の相平衡の基準	45
14-7	ギブズの相律の一般化	47
補遺	部分モル体積の求め方	49
	章末問題	50

## 第 15 章 多成分系 (2) — 溶液

15-1	溶液と蒸気の平衡	52
15-1-1	溶液成分の化学ポテンシャル	52
15-1-2	ラウールの法則	54
15-2	理想溶液の特性	55
15-3	実在溶液	58
15-3-1	実在溶液の蒸気圧	58
15-3-2	理想希薄溶液とヘンリーの法則	60
15-4	不揮発性溶質を含む理想希薄溶液	62
15-4-1	束一的性質とその背景	62
15-4-2	蒸気圧降下	63
15-4-3	沸点上昇	64
15-4-4	凝固点降下	67
15-4-5	浸透圧	69
15-5	固体または気体の液体への溶解—飽和溶液と溶解度	73
15-5-1	固体	73
15-5-2	気体の溶解度	74
15-6	束一的性質のずれとビリアル展開	76
	章末問題	80

## 第 16 章 実在溶液

16-1	実在気体の圧力—フガシティーの導入	82
16-1-1	フガシティーの導入	82
16-2	活量と活量係数	85
16-2-1	活量の導入	85
16-2-2	活量および活量係数の性質	87

16-3	活量および活量係数の決定	89
16-4	ラウール則基準とヘンリー則基準の活量係数の関係	90
16-5	濃度基準を用いた活量と活量係数	93
16-5-1	質量モル濃度を用いた活量および活量係数	94
16-5-2	モル濃度を用いた活量および活量係数	95
16-6	不揮発性溶質の活量および活量係数の決定	96
16-6-1	ギブズ-デュエムの式の活用	96
16-6-2	等圧法	99
16-6-3	束一的性質の利用	100
16-7	非理想溶液の熱力学的考察	101
16-7-1	活量係数と過剰熱力学関数	101
16-7-2	混合熱力学関数と過剰熱力学関数	104
16-8	溶液モデル	106
16-8-1	正則溶液	106
16-8-2	無熱溶液	108
16-8-3	その他	109
補遺 16.1	フガシティーの見積り	109
補遺 16.2	成分の活量および活量係数間の基本的関係	111
	章末問題	112

## 第 17 章 多成分系の相図

17-1	2成分系の相律と状態図	114
17-2	理想2成分溶液の気-液平衡と相図	115
17-2-1	理想溶液とその蒸気の組成	115
17-2-2	理想溶液の状態図(相図)	117
17-2-3	相図からの情報	118
17-3	非理想系の気-液平衡	122
17-3-1	相図	122
17-3-2	共沸混合物	123
17-4	液-液平衡の相図	124
17-4-1	部分可溶体-相分離	124
17-4-2	相分離の熱力学的背景	126
17-4-3	部分可溶液体の相図	127
17-4-4	不溶性液体混合物と水蒸気蒸留	128
17-5	固-液平衡の相図	129
17-5-1	固溶体	130

17-5-2 共融混合物 (共晶) .....	131
17-6 3成分系の相図 .....	134
17-6-1 三角図 .....	134
17-6-2 3成分系の液-液混合系 .....	135
17-6-3 3成分系の固-液混合系 .....	136
17-6-4 3成分合金 .....	137
補遺 17.1 温度組成曲線と圧力組成曲線の関係 .....	138
補遺 17.2 帯域溶融精製法 .....	139
補遺 17.3 共融点の熱力学的背景 .....	139
章末問題 .....	141

## 第 18 章 電解質溶液

18-1 電解質に関する基礎知識 .....	144
18-2 無限希釈電解質溶液 .....	151
18-2-1 HCl 水溶液のヘンリー則と標準化学ポテンシャル .....	151
18-2-2 電解質の化学ポテンシャル .....	152
18-2-3 電解質溶液の束一的性質 .....	153
18-3 イオンの活量と活量係数 .....	155
18-3-1 化学ポテンシャルと活量 .....	155
18-3-2 平均活量係数と電解質溶液の非理想性 .....	158
18-3-3 電解質溶液におけるイオンの平均活量係数 ( $\gamma_{\pm}$ ) の決定 .....	159
18-3-4 平均活量係数の実測値 .....	164
18-4 平均イオン活量係数の理論的背景 —デバイーヒュッケルの考察 .....	164
18-4-1 イオン雰囲気 .....	165
18-4-2 イオン雰囲気の半径 (デバイ長) .....	167
18-4-3 デバイーヒュッケルの極限則 .....	168
18-4-4 デバイーヒュッケルの極限則の限界 .....	171
補遺 18.1 クーロンの法則 .....	173
補遺 18.2 式 (18.90) の誘導 .....	173
補遺 18.3 図 18.10 の追加説明 .....	175
補遺 18.4 電解質溶液における $\nu_+z_+^2 + \nu_-z_-^2 = -\nu z_+z_- = \nu z_+z_- $ の証明 .....	175
章末問題 .....	176

## 第 19 章 化学平衡

19-1 可逆反応と化学平衡	178
19-1-1 可逆反応の実体	178
19-1-2 動的平衡系の一般式	180
19-2 化学反応とギブズエネルギー	182
19-2-1 反応進行度	182
19-2-2 反応進行度とギブズエネルギー変化	183
19-3 平衡定数	186
19-3-1 標準反応ギブズエネルギーと平衡定数	186
19-3-2 理想系の平衡定数	188
19-3-3 非理想系の平衡定数	193
19-4 不均一反応の化学平衡と平衡定数	196
19-4-1 凝縮相を形成する純物質の活量	196
19-4-2 不均一系における平衡定数	197
19-5 平衡移動をもたらす外的条件	200
19-5-1 平衡定数に対する温度の影響	200
19-5-2 平衡定数に対する圧力の影響	204
19-5-3 不活性気体の添加効果	206
19-5-4 濃度の影響	207
19-6 ルシャトリエ-ブラウンの原理の熱力学的背景	208
19-7 化学平衡の応用	209
19-7-1 共役反応-発エルゴン反応の活用	209
19-7-2 プロトン移動平衡	210
19-7-3 アンモニア合成	214
補遺 19.1 平衡定数と標準状態	215
補遺 19.2 ルシャトリエの原理が成り立たない系	216
章末問題	217

## 第 20 章 電気化学平衡と電池

20-1 電子の移動とイオン化	220
20-2 化学エネルギーから電気エネルギーへ	222
20-2-1 金属のイオン化と電位差の発生	222
20-2-2 ダニエル電池	223
20-3 電気化学ポテンシャル	226
20-3-1 荷電粒子の仕事とギブズエネルギー	226
20-3-2 金属塩溶液中の金属棒（電極）の電位	228

20-3-3	荷電体の電気化学ポテンシャルにおける取り決め	230
20-4	化学電池	231
20-4-1	化学電池に関する基礎知識	231
20-4-2	起電力の測定	233
20-4-3	電池（半電池）の種類	234
20-4-4	電極電位	236
20-5	化学電池におけるネルンストの式とその活用	239
20-5-1	ネルンストの式	239
20-5-2	起電力とギブズエネルギー	240
20-5-3	標準起電力や活量係数の決定	242
20-5-4	濃淡電池	244
20-5-5	標準起電力と平衡定数	246
20-6	起電力の温度依存性と熱力学変数	247
20-7	実用電池	249
20-7-1	一次電池	249
20-7-2	二次電池	252
	章末問題	254

## 第 21 章 ゴム弾性の熱力学

21-1	ゴム弾性	257
21-1-1	ゴムの特性	257
21-1-2	熱力学的背景	258
21-1-3	化学構造とエントロピー弾性	262
21-1-4	エネルギー弾性とゴム弾性	265
補遺	ゴムの伸縮と温度の関係	266
コラム	ゴムの伸縮を利用したエントロピーの直接測定	267
	章末問題	268

### 章末問題解答

第 13 章	269	第 14 章	273	第 15 章	276	第 16 章	278
第 17 章	282	第 18 章	286	第 19 章	290	第 20 章	297
第 21 章	303						

### 付 録

1	SI 単位	305
2	圧力およびエネルギーの単位換算	307

3 物質の熱力学的性質 (25°C) .....	308
参考図書 .....	313
索引 .....	315

### 『基本化学熱力学—基礎編』目次

第1章 熱力学が誕生する背景	
第2章 物質とエネルギー	
第3章 熱力学の基礎事項	
第4章 気体の状態方程式	
第5章 熱力学第1法則	
第6章 熱力学第1法則と気体の状態変化	
第7章 熱力学第1法則と状態変化	
第8章 化学反応と熱力学第1法則 (熱化学)	
第9章 熱力学第2法則	
第10章 自然現象とエントロピー変化	
第11章 物質のエントロピーと熱力学第3法則	
第12章 ヘルムホルツエネルギーとギブズエネルギー	