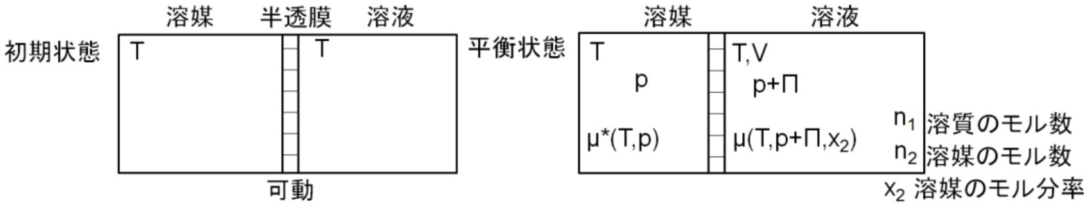
浸透圧の法則（ファントホッフの式）

［目的］ 浸透圧に関する van't Hoff の式 $\Pi V = nRT$ を導出する。



初期状態から溶媒分子が半透膜を通って溶液側に浸透し、平衡状態になったとする。半透膜は可動性なので溶媒側に移動する。平衡状態における溶媒分子の化学ポテンシャルについて考察する。

平衡状態における圧力は溶媒と溶液で異なっているので、溶媒の圧力を p、溶液の圧力を p+Πとする。 溶媒中および溶液中における溶媒の化学ポテンシャルは、それぞれ

$$\mu^*(T,p)、\quad \mu^*(T,p+\Pi)+RT\ln x_2 \qquad （x_2 \text{ は溶媒のモル分率}）$$

平衡状態において両者は等しいので $\mu^*(T,p+\Pi)+RT\ln x_2 = \mu^*(T,p)$

すなわち $$\mu^*(T,p+\Pi)-\mu^*(T,p) = -RT\ln x_2 \qquad ①$$

両辺をテイラー展開すると

$$\mu^*(T,p+\Pi)-\mu^*(T,p) = \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)\Pi + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial^2 p}\right)\Pi^2 + \cdots \approx \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)\Pi$$

$$-RT\ln x_2 = -RT\ln(1-x_1) = -RT\left(-x_1 - \frac{x_1{}^2}{2} - \frac{x_1{}^3}{3} - \cdots\right) \approx RTx_1 \quad （x_1 \text{ は溶質のモル分率}）$$

よって ① は $$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)\Pi = RTx_1 \qquad ②$$

ところで、$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ であるから $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_T = v^*$ （v^* は溶媒の部分モル体積）

従って ② は $$v^*\Pi = RTx_1 \qquad ③$$

ところで $n_1 << n_2$ であるから、 $x_1 = \dfrac{n_1}{n_1+n_2} \approx \dfrac{n_1}{n_2}$ （n_1 は溶質のモル数、n_2 は溶媒のモル数）

よって、③ は $v^*\Pi = RT\dfrac{n_1}{n_2}$ $\qquad \therefore \quad n_2 v^*\Pi = RTn_1 \qquad ④$

液体の部分モル体積は溶質の存在や圧力の影響をほとんど受けないので、$n_2 v^*$ は溶液の体積とみなしてよい。 ゆえに、$n_2 v^* = V$ (溶液の体積)とおけば ④ は

$$\Pi V = n_1 RT \qquad （n_1 \text{ は溶質のモル数}）$$

となる。