

第6章 分子の世界1;相図と気体

6.1 相図

・言葉の定義

系: 考察の対象としている物質, 外界: 系を取り巻く世界全体

相: ある物質について, そのどこをとっても同じ性質を示す(気相, 液相, 固相)

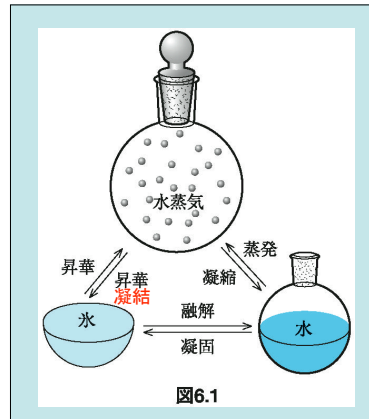
均一系: 全体がただ1つの相からなる系, 不均一系: 複数の相からなる系

・相変化

気相と液相: 蒸発, 凝縮

液相と固相: 融解, 凝固

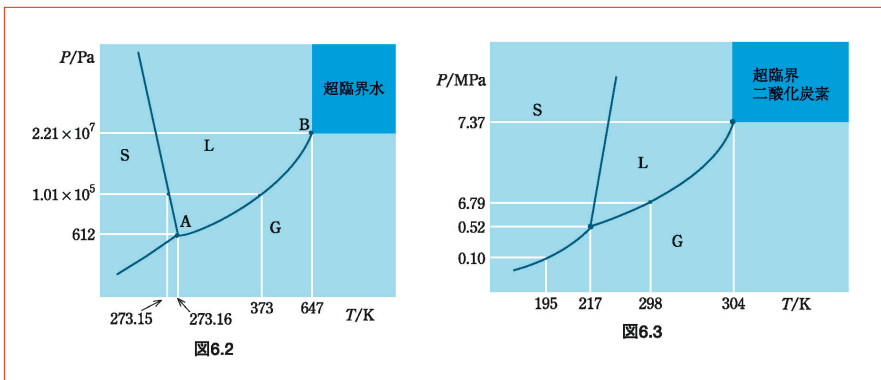
固相と気相: 昇華, 凝結



6.1 相図

・相図(状態図):

物質が一定の温度と圧力において, どの相で存在するかを表した図



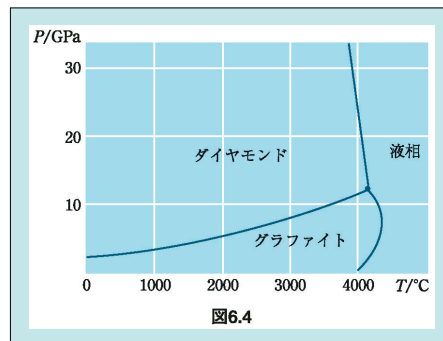
- ・1相領域, 2相平衡(曲線), 3相平衡(三重点)
- ・平衡蒸気圧と沸点(標準沸点)-平衡蒸気圧が外圧と等しくなる温度
- ・臨界点(臨界温度 T_c , 臨界圧力 P_c , 臨界体積 V_c)と, 超臨界領域

・その他

水の融解曲線は左肩上がり(氷の密度<水の密度)→物理化学Ⅲ
 熱い氷も存在する(広範囲の温度・圧力での相図)。
 固体二酸化炭素(ドライアイス)は大気圧下では昇華する。

・水や二酸化炭素は分子性の化合物—結晶は分子結晶

分子が水素結合やファン・デル・ワールス力などで、ゆるく結びついたもの
 ・金属などの単体についても同様な相図を描くことができる。
 (下図:炭素の相図)



(以下省略)
 6.2 気体の特徴
 6.3 実在気体の状態方程式
 ↓
 物理化学Ⅱ

第7章 分子の世界2; 固体と液体

(固体や液体の性質には, 分子の個性が強く反映する)

7.1 分子がつくる固体の特徴 (省略 - 5.1 固体の分類も参照)

7.2 液体 (省略)

7.3 溶液と濃度単位

・溶液(均一混合物, 均一系)

・溶媒と溶質(希薄溶液)

・溶質の濃度

(a) 容量モル濃度 c_i : 溶液 1 dm³ に溶けている溶質 i の物質質量 (mol)

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad (M = \text{mol dm}^{-3}) \quad (V : \text{dm}^3) \quad c_B = \frac{m_B}{(1 + m_B M_B) / d} \cong d_A^{ol} \cdot m_B = \frac{M_A}{V_{A,m}^{ol}} \cdot m_B$$

(b) 質量モル濃度 m_i : 溶媒 1 kg に溶けている溶質 i の物質質量 (mol)

$$m_i = \frac{n_i}{n_A M_A} \quad (\text{mol kg}^{-1}) \quad (M_A : \text{kg mol}^{-1}) \quad m_B = \frac{c_B}{d \times 1 - c_B M_B} \cong \frac{c_B}{d_A^{ol}} = v_A^{ol} \cdot c_B = \frac{V_{A,m}^{ol}}{M_A} \cdot c_B$$

(c) モル分率 x_i : 溶質 i の物質質量 n_i と溶液中の物質質量の総和 N との比

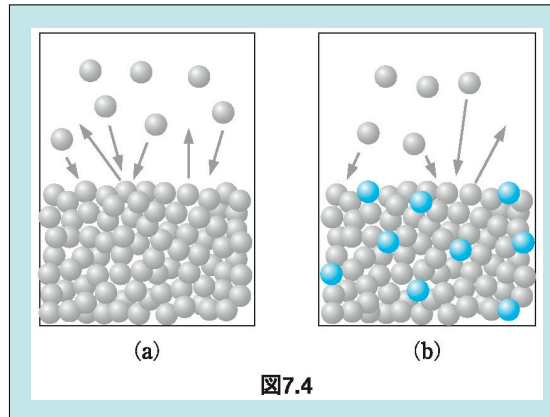
$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{N}, \quad \left(\sum x_i = 1 \right) \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \cong \frac{n_B}{n_A} = M_A \cdot m_B \cong V_{A,m}^{ol} \cdot c_B$$

7.4 溶液の(平衡)蒸気圧とラウールの法則

・ラウールの法則

溶媒Aに不揮発性の溶質Bを少量溶かした溶液の(平衡)蒸気圧

$$P = P_A^0 x_A = P_A^0 (1 - x_B) \quad (x_A \approx 1, x_B \approx 0)$$



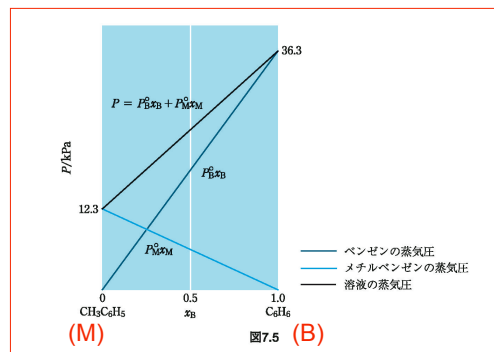
・理想溶液

揮発性分子AとBの混合物で、A-A、B-Bの相互作用とA-Bの相互作用がほぼ同じであるとき、ラウールの法則が両成分に適用できる。

$$P = P_A^0 x_A + P_B^0 x_B = P_A^0 x_A + P_B^0 (1 - x_A)$$

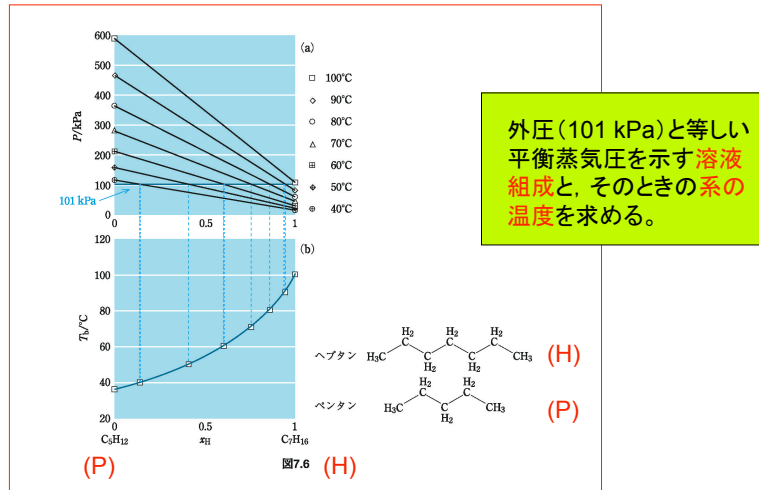
[全圧(P)=成分Aの分圧(P_A)+成分Bの分圧(P_B)]

・ほぼ理想溶液と見なせる実例: ベンゼン(B)+メチルベンゼン(M)の系



7.5 理想溶液の沸点と分別蒸留

- ・(標準)沸点の決定
沸点: 溶液の平衡蒸気圧 = 外圧



・標準沸点における気相中の成分組成

(例)ペンタン(P)-ヘプタン(H)混合物

○系の温度(沸点): 90°C

90°Cにおける純物質の蒸気圧

$$P_P^0 = 468.6, P_H^0 = 78.5 \text{ kPa}$$

○液相の組成: $x_P = 0.0584$

$$x_H = 0.9416$$

○気相中

ペンタン(P)の蒸気圧(分圧)

$$P_P = 468.6 \times 0.0584 = 27.4 \text{ kPa}$$

ヘプタン(H)の蒸気圧(分圧)

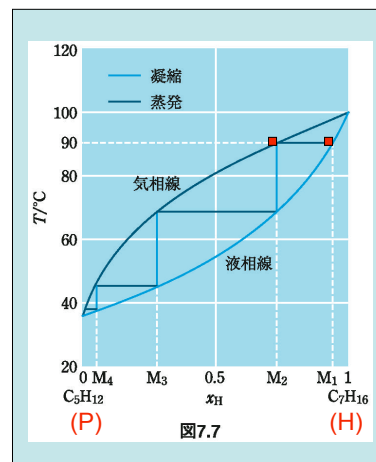
$$P_H = 78.5 \times 0.9416 = 73.9 \text{ kPa}$$

気相中での各成分のモル分率

$$x_P = 27.4 / 101.3 (\text{全圧}) = 0.270$$

$$x_H = 73.9 / 101.3 (\text{全圧}) = 0.730$$

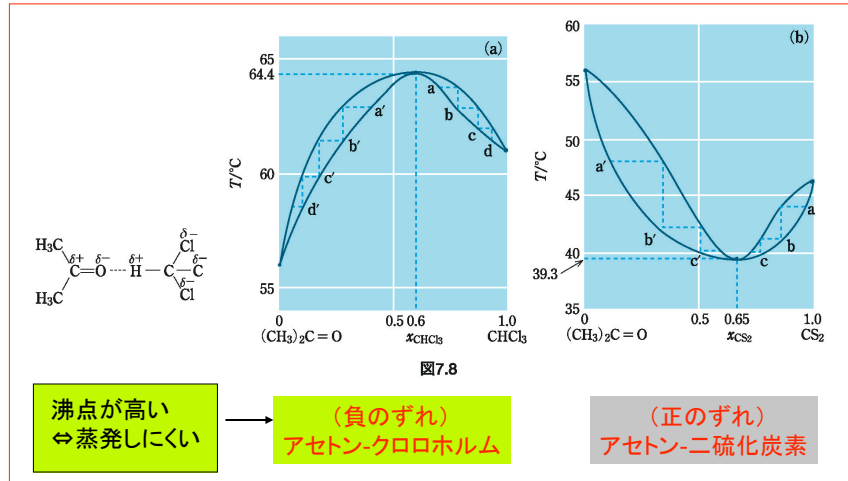
気相中では、液相に比べて、蒸気圧の大きい成分の割合が高くなる。



・分別蒸留(分留)の原理

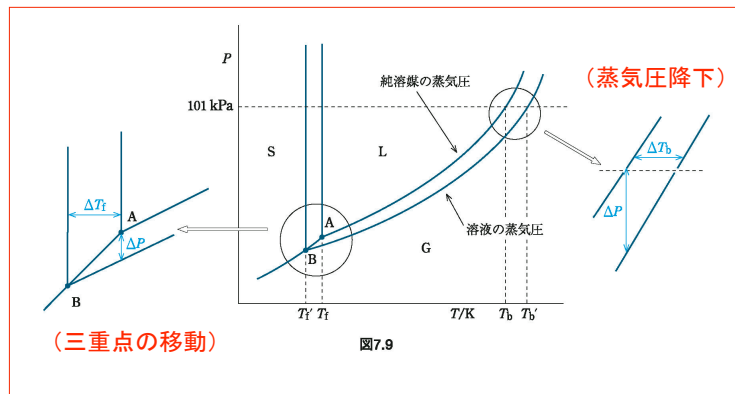
7.6 非理想溶液と共沸混合物

- ・ラウールの法則からの正のずれ, 負のずれ(異分子間相互作用の弱強)
- ・共沸混合物



7.7 沸点上昇と凝固点降下 <参考> (→詳しくは物理化学Ⅲ)

- ・束一的性質の一つ
- ・溶媒の性質と溶質の濃度だけによって変化する性質
- ・溶質は不揮発性, また, 固体溶媒に不溶



・蒸気圧降下

$$\Delta P = P_A^0 - P_A = P_A^0(1 - x_A) = P_A^0 x_B = (P_A^0 M_A / 1000) m_B = K_v \times m_B$$

・沸点上昇

$$\Delta T_b = K_b \times m_B \quad (K_b: \text{モル沸点上昇定数-溶媒の性質})$$

・凝固点降下

$$\Delta T_f = K_f \times m_B \quad (K_f: \text{モル凝固点降下定数-溶媒の性質})$$

(分子の会合状態や解離状態の情報を与える)
浸透圧を含め、束一的性質が現れる本質は何か？

表7.3 T_b, K_b

溶媒	$T_b / ^\circ\text{C}$	$K_b / \text{K kg mol}^{-1}$
水	100	0.513
エタノール	78.29	1.23
ベンゼン	80.09	2.64
ヘキサン	68.73	2.90
アセトン	56.05	1.80

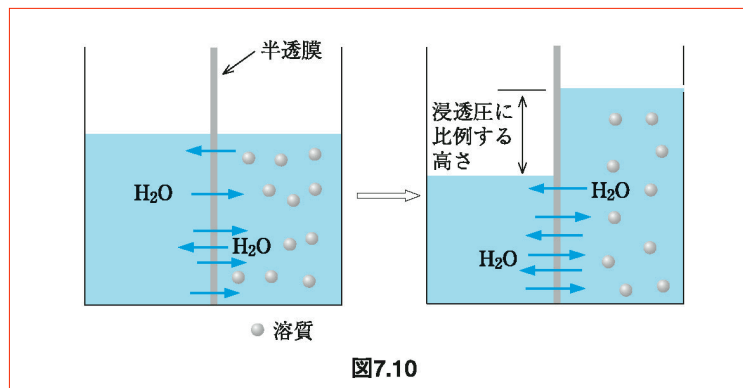
表7.4 T_f, K_f

溶媒	$T_f / ^\circ\text{C}$	$K_f / \text{K kg mol}^{-1}$
水	0	1.86
ベンゼン	5.49	5.07
酢酸	16.64	3.63
シオウノウ	178.8	37.8

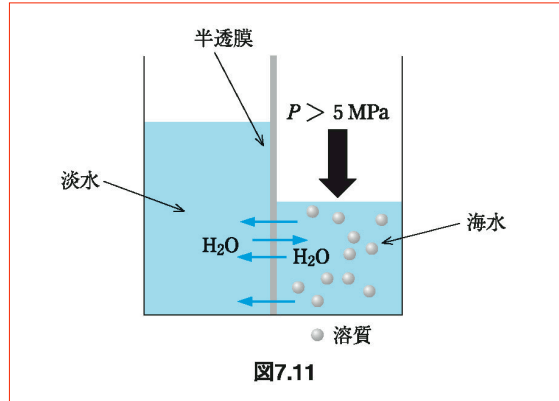
7.8 浸透圧 <参考> (→詳しくは物理化学Ⅲ)

- ・束一的性質の一つ
- ・浸透圧 Π

$$\Pi = \frac{n}{V} RT \quad \left[n = \frac{w}{M} \rightarrow M = \frac{wRT}{\Pi V} \right] \quad (\text{溶質の分子量決定})$$



- ・逆浸透(膜)
海水の淡水化



- ・その他: 透析

第8章 エネルギーとエントロピー <参考> (→詳しくは物理化学Ⅱ)

(関連事項)

- ・系の内部エネルギー U
熱力学第一法則(エネルギー保存則): $\Delta U = w + q$, $-w = \int P_{\text{sur}} dV$ (P_{sur} : 外圧)
<定積変化($dV=0$): $w=0$, $\therefore \Delta U = q$ (系が吸収した熱量)>
- ・エンタルピー $H = U + PV$
定圧変化($P_{\text{sur}} = P$): $q = \Delta U - w = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta(U + PV) = \Delta H$
- ・エントロピー S (ΔS : 系のエントロピー変化, ΔS_{sur} : 外界のエントロピー変化)
熱力学第二法則 [自然界で起こる変化(自発変化)の方向性を示す]
自発変化: $\Delta S + \Delta S_{\text{sur}} = \Delta S_{\text{tot}} > 0$ [$\Delta S = \int (dq_{\text{rev}}/T)$, $\Delta S_{\text{sur}} = \int (-dq/T_{\text{sur}})$]
平衡条件(可逆変化): $\Delta S + \Delta S_{\text{sur}} = \Delta S_{\text{tot}} = 0$ (これ以上変化しない)
[理想気体の定温変化: $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) = -nR \ln(P_2/P_1)$]
- ・ギブズエネルギー $G = H - TS$
- ・定温および定圧変化 ($T_{\text{sur}} = T$ かつ一定, $P_{\text{sur}} = P$ かつ一定):
 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = q - T\Delta S$
自発変化: $\Delta S + \Delta S_{\text{sur}} = \Delta S - q/T = \Delta S - \Delta H/T > 0$ ($T_{\text{sur}} = T$, 定圧: $q = \Delta H$)
 $\therefore \Delta H - T\Delta S = \Delta G < 0$
平衡条件: $\Delta S - \Delta H/T = 0 \rightarrow \therefore \Delta H - T\Delta S = \Delta G = 0$
- ・標準外界温度および圧力 (Standard Ambient Temperature and Pressure)
25°C, 1 atm (101.3 kPa) → 上肩にco印を付ける