

4章 相平衡

4-1 平衡の一般論: 化学ポテンシャル

4-1-1 可逆変化と不可逆変化(閉鎖系)

- ・熱力学第二法則(クラウジウスの不等式が基本)

$$\Delta S = \int_1^2 dS \geq \int_1^2 \frac{d'Q}{T_e}, \quad dS \geq \frac{d'Q}{T_e} \quad \begin{array}{l} \text{(不等号は自発変化)} \\ \text{(等号は可逆変化)} \end{array}$$

- ・無限小の定温変化 ($T_e = T > 0$)

$$T_e dS = TdS \geq d'Q = dU - d'W \quad (\text{右辺: 熱力学第一法則})$$

$$\therefore dU - TdS \leq d'W \rightarrow d(U - TS) \leq d'W \quad (\text{定温変化})$$

ヘルムホルツの自由エネルギー(ヘルムホルツエネルギー)

$$A = U - TS \text{ より}$$

$$dA \leq d'W = d'W_V + d'W_{\text{net}} = -P_e dV + d'W_{\text{net}} \quad (4)$$

$$-\Delta A \geq -W \quad : A \text{ は仕事関数}$$

$$dA \leq d'W = d'W_V + d'W_{\text{net}} = -P_e dV + d'W_{\text{net}} \quad (4)$$

- ・定温, 定積変化

(4)式より, 定積変化であるので

$$d'W_V = 0, \quad \therefore dA \leq d'W_{\text{net}}$$

仕事として, PV work のみのとき

$$d'W_{\text{net}} = 0, \quad \therefore dA \leq 0$$

- ・定温, 定圧変化 ($P_e = P$)

(4)式より, 定圧変化であるので

$$dA + P_e dV = dA + PdV = d(A + PV) \leq d'W_{\text{net}}$$

ギブズエネルギー $G = A + PV$ より $dG \leq d'W_{\text{net}}$

仕事として, PV work のみのとき

$$d'W_{\text{net}} = 0, \quad \therefore dG \leq 0$$

3-1-3

4-1-2 熱力学的ポテンシャル:ポテンシャル関数 G, A 仕事として, PV work のみのとき・系の温度 T と, 圧力 P が一定

系全体のGibbs free energy $G: G(\text{high}) \rightarrow G(\text{low})$ に自発変化, $dG < 0$
 (化学)平衡では G が極小 (G :ポテンシャル関数), $dG = 0$

<注> G が極小になると, 自発変化(不可逆変化)は生じない: 平衡
 可逆変化とは, 系が常に平衡状態を保ちながら敢えて変化する。
 (例: 液体とその蒸気の平衡, 4-2 純物質の相平衡)

・系の温度 T と, 体積 V が一定

系全体のHelmholtz free energy $A: A(\text{high}) \rightarrow A(\text{low})$ に自発変化, $dA < 0$
 (化学)平衡では A が極小 (A :ポテンシャル関数), $dA = 0$

●定温・定圧変化や定温・定積変化で, $dG < 0, dA < 0$ になるのは具体的には何を示しているか → 相変化や反応による, 系に存在している成分の物質質量 n の変化と, それに伴うエネルギー変化(エネルギーとは化学ポテンシャル)

3-1-4

4-1-3 一つの相に2成分以上の成分を含む系

(1) 成分 i の化学ポテンシャル

各熱力学的関数は T, P (あるいは T, V) だけでなく, 相に含まれている各成分の物質質量 n_i の関数でもある。

$$U = U(T, V, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots), \quad H = H(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$$

$$A = A(T, V, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots), \quad G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$$

・ギブズエネルギー G (状態量) の全微分

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \mu_i \quad \text{: 成分 } i \text{ の化学ポテンシャル } \mu_i$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P, n_j} = \mu_i = \mu_i(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) = \mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_i, \dots)$$

3-1-5

・ギブズエネルギー G (状態量)の全微分

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (15)$$

$$\therefore dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (20)$$

・ヘルムホルツエネルギー A の全微分

$$A = G - PV$$

$$\therefore dA = dG - PdV - VdP = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (22)$$

A による化学ポテンシャルの表現

$$\begin{aligned} dA &= (\partial A / \partial T)_{V, n_i} dT + (\partial A / \partial V)_{T, n_i} dV + \sum (\partial A / \partial n_i)_{T, V, n_j} dn_i \\ &= -SdT - PdV + \sum (\partial A / \partial n_i)_{T, V, n_j} dn_i \end{aligned}$$

上式と(22)式とを比較: $\mu_i = \left(\partial A / \partial n_i\right)_{T, V, n_j}$

3-1-6

4-1-3

(2) 不可逆変化と化学平衡(一つの相内で物質量が変化)

$$\begin{aligned} (T, P \text{ 一定}) (20) \text{ 式} \rightarrow & dG = \sum \mu_i dn_i \\ (T, V \text{ 一定}) (22) \text{ 式} \rightarrow & dA = \sum \mu_i dn_i \end{aligned}$$

(a) 不可逆変化(化学反応の進行など) - 仕事として PV workのみ

$$(T, P \text{ 一定}) \quad dG = \sum \mu_i dn_i < 0$$

$$(T, V \text{ 一定}) \quad dA = \sum \mu_i dn_i < 0$$

(b) 化学平衡(化学反応の平衡など) - 仕事として PV workのみ

$$(T, P \text{ 一定}) \quad dG = \sum \mu_i dn_i = 0$$

$$(T, V \text{ 一定}) \quad dA = \sum \mu_i dn_i = 0$$

<注> 化学反応では, dn_i に反応進度 ξ を用いる($dn_i = \nu_i d\xi$)

3-1-7

4-1-4 二つ以上の相から成る系(多相系)

(1) 系全体の G, A の全微分 (変化量に対応)

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta + \dots$$

$$= (-S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha) + (-S^\beta dT + V^\beta dP + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta) + \dots \quad (31)$$

$$(T, P \text{ 一定}) (31) \text{ 式} \rightarrow dG = \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta + \dots$$

◎不可逆, 可逆(平衡): $dG \leq 0$

$$dA = dA^\alpha + dA^\beta + \dots$$

$$= (-S^\alpha dT - P^\alpha dV^\alpha + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha) + (-S^\beta dT - P^\beta dV^\beta + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta) + \dots \quad (32)$$

$$(T, V \text{ 一定}) (32) \text{ 式} \rightarrow dA = \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta + \dots$$

◎不可逆, 可逆(平衡): $dA \leq 0$ ($dV^\alpha + dV^\beta + \dots = 0$)

3-1-8

4-1-4

(2) 特定の成分 i が α 相から β 相に, 物質として $dn (> 0)$ 移動したとき

(a) 不可逆変化(固体の溶解, 液体の蒸発など)

$$(T, P \text{ 一定}) \quad dG = dG^\alpha + dG^\beta = -\mu_i^\alpha dn + \mu_i^\beta dn = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn < 0$$

$$\therefore \mu_i^\beta < \mu_i^\alpha$$

$$(T, V \text{ 一定}) \quad dA = dA^\alpha + dA^\beta = -\mu_i^\alpha dn + \mu_i^\beta dn = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn < 0$$

$$\therefore \mu_i^\beta < \mu_i^\alpha$$

(b) 化学平衡(飽和溶液, 平衡蒸気圧, 分配平衡など)

$$(T, P \text{ 一定}) \quad dG = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn = 0, \quad \therefore \mu_i^\beta = \mu_i^\alpha$$

$$(T, V \text{ 一定}) \quad dA = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn = 0, \quad \therefore \mu_i^\beta = \mu_i^\alpha$$

<閉じた系(閉鎖系)の物質の相間移動に関する平衡の一般的条件>

3-1-9

4-1-5 純物質から成る系

(1) 純物質 i の化学ポテンシャル: $\mu_i^0(T, P)$

$$G = G(T, P, n_i) = n_i G_{i,m}^0(T, P)$$

$$\mu_i^0(T, P) = \left(\frac{\partial G(T, P, n_i)}{\partial n_i} \right)_{T, P} = \left(\frac{\partial n_i G_{i,m}^0(T, P)}{\partial n_i} \right)_{T, P} = G_{i,m}^0(T, P)$$

(2) 純物質 i の2相 (α, β 相) から成る系での物質移動

(a) 不可逆変化

$$(T, P \text{ 一定}) \quad dG = (\mu_i^{0\beta}(T, P) - \mu_i^{0\alpha}(T, P)) dn < 0, \quad \therefore \mu_i^{0\beta}(T, P) < \mu_i^{0\alpha}(T, P)$$

$$(T, V \text{ 一定}) \quad dA = (\mu_i^{0\beta}(T, P) - \mu_i^{0\alpha}(T, P)) dn < 0, \quad \therefore \mu_i^{0\beta}(T, P) < \mu_i^{0\alpha}(T, P)$$

(b) 相平衡 (化学平衡)

$$(T, P \text{ 一定}) \quad dG = (\mu_i^{0\beta}(T, P) - \mu_i^{0\alpha}(T, P)) dn = 0, \quad \therefore \mu_i^{0\beta}(T, P) = \mu_i^{0\alpha}(T, P)$$

$$(T, V \text{ 一定}) \quad dA = (\mu_i^{0\beta}(T, P) - \mu_i^{0\alpha}(T, P)) dn = 0, \quad \therefore \mu_i^{0\beta}(T, P) = \mu_i^{0\alpha}(T, P)$$

3-1-10

以後、紛らわしくないとき(純物質のみのとき)には、上付添字 0 および下付添字 i を省略する [(T, P) も省略する場合がある]。(第2回-純物質の相平衡)

$$\mu_i^{0\alpha}(T, P) = G_{i,m}^{0\alpha}(T, P) \rightarrow G_m^\alpha(T, P) \quad \mu_i^{0\beta}(T, P) = G_{i,m}^{0\beta}(T, P) \rightarrow G_m^\beta(T, P)$$

(4-1 平衡の一般論のまとめ)

T, P 一定のときの dG と、 T, V 一定のときの dA の表現は同じである。
ここで重要な物理量は、成分 i の化学ポテンシャル μ_i である。

$$(T, P \text{ 一定}) \quad (31) \text{ 式} \rightarrow dG = \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta + \dots$$

◎不可逆, 可逆(平衡): $dG \leq 0$

$$(T, V \text{ 一定}) \quad (32) \text{ 式} \rightarrow dA = \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta + \dots$$

◎不可逆, 可逆(平衡): $dA \leq 0$

3-1-11

4章 相平衡

4-2 純物質(1成分系)の相平衡

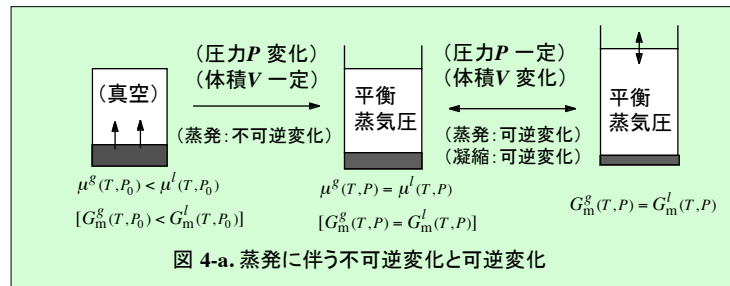
4-2-1 純液体とその蒸気の平衡(2相平衡)

4-2-2 平衡蒸気圧の温度変化 <省略>

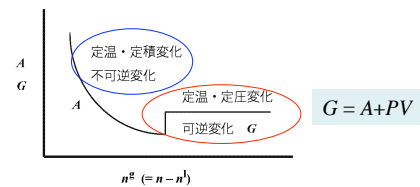
4-2-3 状態図 <省略>

3-1-12

○ 蒸発(液体→蒸気:純物質の相変化)に伴う変化 (物理化学 II)
 定温・定積下(不可逆変化), $dA = (\mu^g - \mu^l)dn < 0 : \mu^g < \mu^l$
 定温・定圧下(可逆変化-平衡), $dG = (\mu^g - \mu^l)dn = 0 : \mu^g = \mu^l$



・定温・定圧可逆変化
 $dG = (\mu^g - \mu^l)dn(l \rightarrow g)$
 $= (G_m^g - G_m^l)dn(l \rightarrow g) = 0$
 $\therefore G_m^g(T, P) = G_m^l(T, P)$



4章 相平衡

4-3 溶液(平衡蒸気圧)

(1) 溶液の組成・濃度

●組成: 溶媒と溶質を特に区別しないとき(全組成領域を表すとき)

(1) 成分*i* のモル分率 x_i : $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \sum x_i = 1$ (x_i : 成分*i* の物質量)

(2) 成分*i* の質量分率 w_i : $w_i = \frac{m_i}{\sum m_i}, \sum w_i = 1$ (m_i : 成分*i* の質量)

(3) 成分*i* の体積分率 ϕ_i : $\phi_i = \frac{V_i}{\sum V_i}, \sum \phi_i = 1$ (V_i : 加える前の体積)

●濃度: 溶媒と溶質を区別するとき(主に溶質の濃度を表す)

(1) 溶質*i* のモル分率 x_i : (希薄溶液のとき) $x_i \approx n_i / n_1 \approx M_1 m_i \approx V_{1,m}^0 c_i$

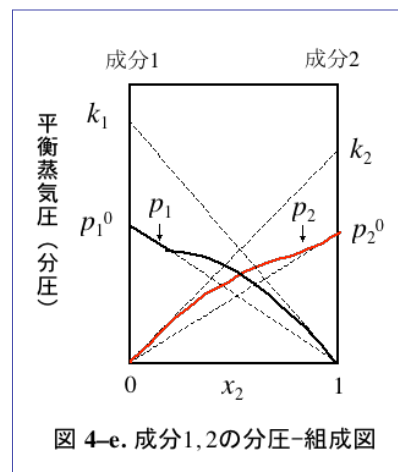
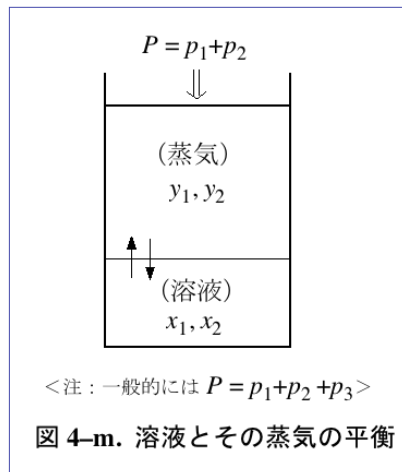
(2) 溶質*i* の質量モル濃度 m_i : $m_i = \frac{n_i}{n_1 M_1}$ (mol kg^{-1}) (M_1 : 溶媒のモル質量)
(溶媒 1 kg あたり)

(3) 溶質*i* の容量モル濃度 c_i : $c_i = \frac{n_i}{V}$ ($M = \text{mol dm}^{-3}$)
(溶液 1 dm^3 あたり)

(4) 溶質*i* の規定度 N_i , 当量濃度 $c_{e,i}$: $N_i = c_{e,i} = \nu_i c_i = \frac{\nu_i n_i}{V}$ ($N = \text{equiv dm}^{-3}$)
(ν_i : 価数, 次元なし)

(2) 溶液とその蒸気の平衡(蒸気圧=平衡蒸気圧)

・溶液中の各成分 1, 2 の分圧(p_1, p_2)の組成依存性 → 図 4-e



3-2-3

・理想希薄溶液での溶媒(1) および溶質(2)の分圧(平衡蒸気圧)

(a) 溶媒(1) の分圧(平衡蒸気圧)

Raoult の法則

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2, \quad x_1 + x_2 = 1$$

$$\therefore p_1 = p_1^0(1 - x_2) = p_1^0 x_1$$

p_1 : 理想希薄溶液での溶媒1の分圧
[および理想溶液での全ての成分の分圧 ($p_i = p_i^0 x_i$)]

p_1^0 : 純物質1の蒸気圧, 溶媒分子間の相互作用の強さを反映 (p_1^0 が低い → 溶媒分子間の相互作用が強い)

- 希薄溶液では, 溶媒1は純物質(標準状態)の性質を維持している。

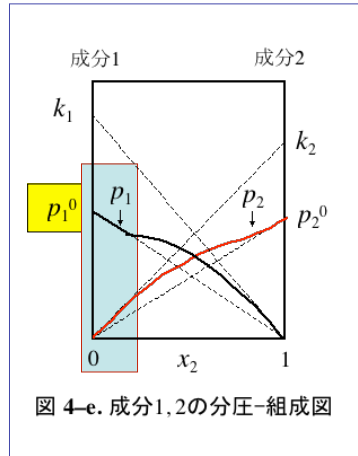


図 4-e. 成分1, 2の分圧-組成図

3-2-4

(b) 溶質(2) の分圧(平衡蒸気圧)

Henry の法則

$$p_2 = k_2 x_2 \quad (k_2 \neq p_2^0 \dots \text{important})$$

$$p_2 = k_2 x_2 = k_2 \cdot \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong k_2 \cdot \frac{n_2}{n_1}$$

$$= k_2 M_1 \cdot \frac{n_2}{n_1 M_1} = k_2' m_2 \quad (k_2' = M_1 k_2)$$

p_2 : 理想希薄溶液での溶質2の分圧
 k_2 : 溶媒-溶質分子間の相互作用の強さを反映 (k_2 が低い → 溶媒-溶質間の相互作用が強い)

- 希薄溶液では, 溶質2はほとんど溶媒と相互作用し, 純物質の性質を失っている。
- 溶質2の標準状態: 無限希釈状態の性質をもつ溶質分子の仮想的な集合体(溶質分子間の相互作用はない)-この標準状態での溶質2の(仮想的な)蒸気圧が k_2 !

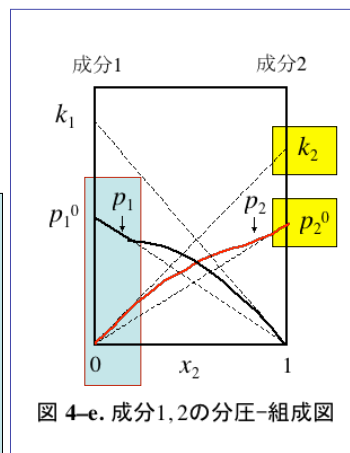


図 4-e. 成分1, 2の分圧-組成図

3-2-5

・溶媒1の標準状態 (T, P)

純物質(純液体の状態)-この標準状態での溶媒1の蒸気圧は p_1^0
 <注>2成分以上を含む混合溶媒もある。

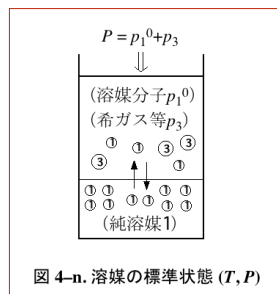


図 4-n. 溶媒の標準状態 (T, P)

溶媒分子間相互作用

・溶質2の標準状態 (T, P)

無限希釈状態の性質をもつ溶質分子の仮想的な集合体(溶質分子間の相互作用はない)-この標準状態での溶質2の(仮想的な)蒸気圧が k_2 !

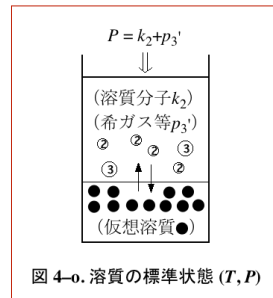


図 4-o. 溶質の標準状態 (T, P)

溶質-溶媒分子間相互作用

3-2-6

(3) 理想溶液の蒸気圧-組成

理想溶液: 各成分はすべてラウールの法則に従う(以下成分の数は2)

(a) 蒸気圧(全圧P, 成分の分圧 p_i)と溶液組成(x_1, x_2)・蒸気組成(y_1, y_2)との関係

ラウールの法則: $p_1 = p_1^0 x_1 = p_1^0 (1 - x_2), p_2 = p_2^0 x_2$

全圧と溶液組成: $\therefore P = p_1 + p_2 = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2 = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0) x_2$

蒸気組成: $\left(y_1 = \frac{p_1}{P} = \frac{p_1^0}{P} x_1, \frac{y_1}{x_1} = \frac{p_1^0}{P} \right) \left(y_2 = \frac{p_2}{P} = \frac{p_2^0}{P} x_2, \frac{y_2}{x_2} = \frac{p_2^0}{P} \right)$

全圧と蒸気組成: $P = \frac{p_1^0 p_2^0}{p_2^0 - (p_2^0 - p_1^0) y_2}$

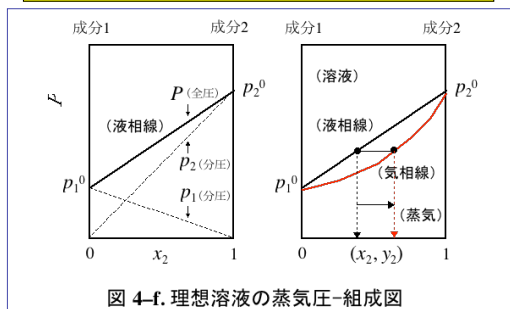
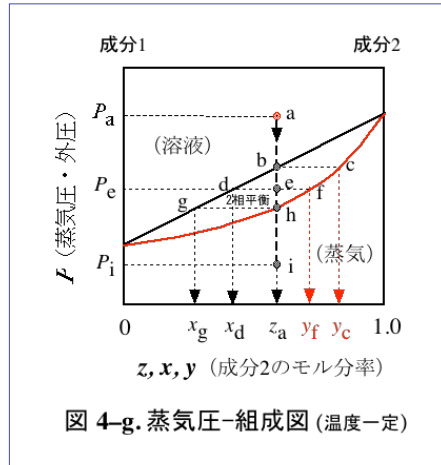


図 4-f. 理想溶液の蒸気圧-組成図

●同一温度で、気相は平衡にある溶液相よりも蒸発し易い成分(この場合、成分2)を多く含んでいる。

3-2-7

(b) 圧力変化に伴う系の状態変化(閉鎖系)



- 組成が変化すれば平衡蒸気圧は変化する。
- 2相平衡状態では「てこの原理」が成り立つ。

$$[n(l) + n(g)] \cdot z_a = n(l) \cdot x_d + n(g) \cdot y_f$$

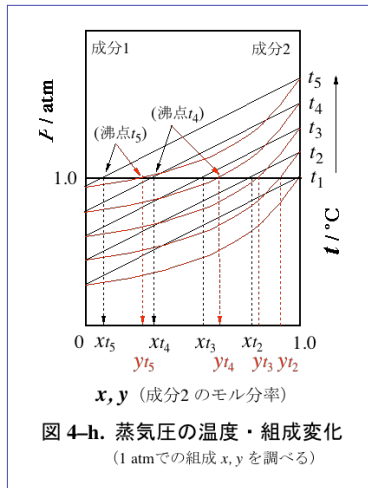
$$n(l) \cdot (z_a - x_d) = n(g) \cdot (y_f - z_a)$$

$$\therefore \frac{n(l)}{n(g)} = \frac{(y_f - z_a)}{(z_a - x_d)} = \frac{f - e}{e - d}$$

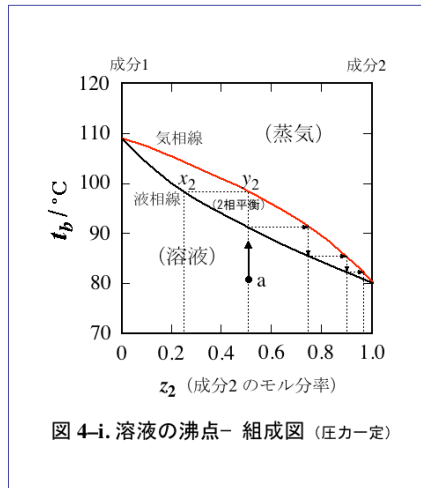
3-2-8

(4) 理想溶液の沸点-組成図

・沸点-組成図の作り方



・沸点-組成図(蒸留の原理)



3-2-9

(5) 非理想溶液の蒸気圧・沸点-組成図

- ・分子力間が同種分子間と異種分子間とで異なる。
ラウールの法則からの正のずれ, 負のずれ(図4.6, 4.8参照)
- ・共沸混合物-蒸留ができない場合が生じる(正のずれのとき)。
- ・蒸気圧・沸点-組成図の見方
蒸気圧や沸点が極大・極小を示す組成(共沸混合物)で左右を分けて考える。⇒ 理想溶液の蒸気圧・沸点-組成図と同様になる。

