

4章 相平衡

4-2-3 状態図

(1) 液相-気相, 固相-気相, 固相-液相の平衡曲線(P~T 曲線)

・2相平衡曲線をクラウジウス-クラペイロン式に基づいて考察

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} = \frac{\Delta_\alpha^\beta S_m}{\Delta_\alpha^\beta V_m} = \frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{T \Delta_\alpha^\beta V_m}$$

固相-液相平衡では  
圧力Pは外圧P<sub>e</sub>

・l→g, s→g, s→l (α→β) の相変化に対して

$$\Delta_\alpha^\beta H_m > 0, \quad \Delta_\alpha^\beta V_m > 0, \quad \therefore dP/dT > 0$$

P~T 曲線の勾配(傾き)は正 (例外は水: Δ<sub>s</sub><sup>l</sup>V<sub>m</sub> < 0)  
固液平衡曲線(融解曲線)の勾配は非常に大きい: Δ<sub>s</sub><sup>l</sup>V<sub>m</sub> ≈ 0

・蒸気圧曲線(蒸発曲線), 昇華曲線

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad \ln P = -\frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{RT} + C$$

(2) CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O (図4.2), S (図4.3) の状態図(実験)

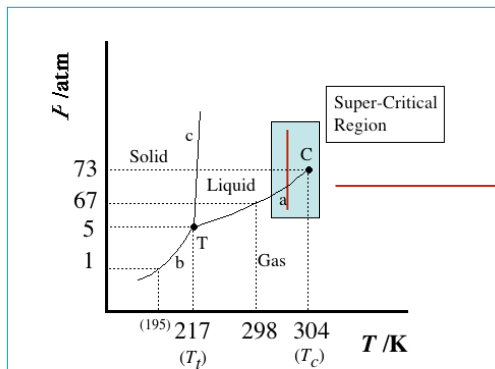


図 4-c. 二酸化炭素の状態図 (縮尺不同)

a: 蒸発曲線, b: 昇華曲線, c: 融解曲線  
T: 三重点, C: 臨界点 (T<sub>c</sub>, P<sub>c</sub>, V<sub>c</sub>)  
(超臨界領域: 臨界温度T<sub>c</sub>・臨界圧力P<sub>c</sub>以上の領域)

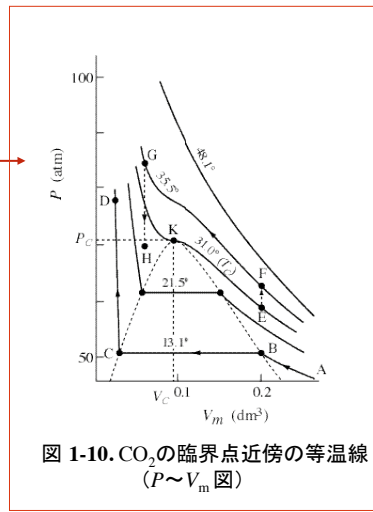


図 1-10. CO<sub>2</sub>の臨界点近傍の等温線 (P~V<sub>m</sub> 図)

水の状態図 (図4.2)

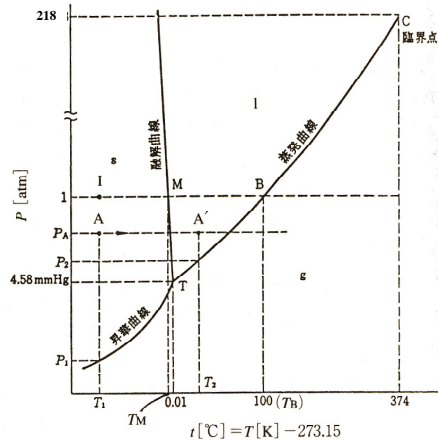


図 4.2 水の状態図の略図

水の異常性: 2 kbar

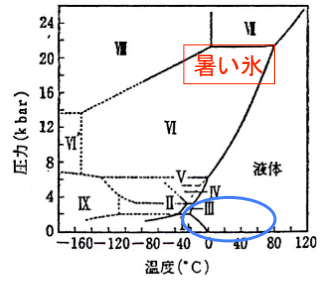


図 5-10 H<sub>2</sub>O の相図 (Kamb, 1973)  
点線はまだ十分に調べられていない推定の境界線。破線は準安定相を示す境界線。

イオウの状態図

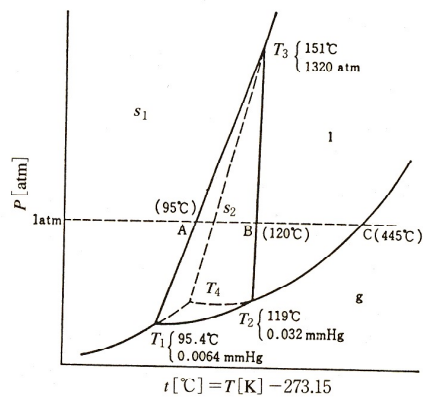


図 4.3 硫黄の状態図の略図

第3回-5

(3) 相の安定性

- ある  $(T, P)$  のもとで, 1相領域や2相平衡領域が存在する理由は
- 基本:  $(T, P)$  のもとで, 純物質のモルギブズエネルギー  $G_m$  (純物質の化学ポテンシャル) が最小の相が安定に存在する。

$T, P$  一定のもとで, 物質量:  $dn (> 0)$  が  $\alpha$ 相  $\rightarrow$   $\beta$ 相に移動

$$dG = (G_m^\beta - G_m^\alpha)dn$$

$dG < 0$ , i.e.,  $G_m^\beta < G_m^\alpha$  : 自発変化 (不可逆変化-  $\beta$ 相になる)

$dG = 0$ , i.e.,  $G_m^\beta = G_m^\alpha$  : 2相平衡

- 純物質の  $G_m$  の温度・圧力依存性  $\rightarrow$  図を描く

$$dG_m = \left( \frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial G_m}{\partial P} \right)_T dP = -S_m dT + V_m dP$$

- (a) 純物質の  $G_m$  の温度依存性 (圧力一定)

$$\left( \frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_P = -S_m < 0 \quad (S_m^g \gg S_m^l > S_m^s > 0)$$

- (b) 純物質の  $G_m$  の圧力依存性 (温度一定)

$$\left( \frac{\partial G_m}{\partial P} \right)_T = V_m > 0 \quad (V_m^g \gg V_m^l > V_m^s > 0)$$

第3回-6

< 安定な相:  $(T, P)$  のもとで  $G_m$  が最小の相 >

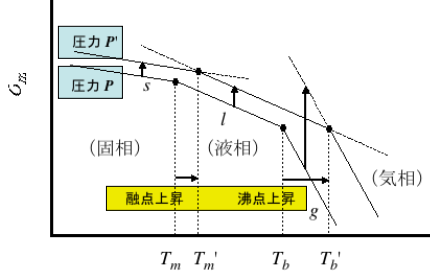
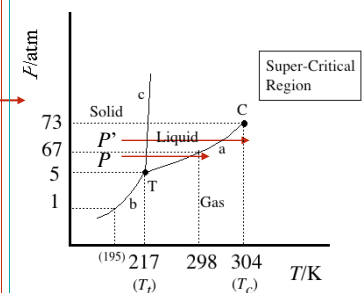


図 4-d. 純物質の  $G_m$  の温度・圧力依存性 (縮尺不同)



・定圧で温度変化:  $\left( \frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_P = -S_m < 0 \quad (S_m^g \gg S_m^l > S_m^s > 0)$

・定温で圧力変化:  $\left( \frac{\partial G_m}{\partial P} \right)_T = V_m > 0 \quad (V_m^g \gg V_m^l > V_m^s > 0)$

- $(T, P)$  のもとで,  $G_m$  が最小の相が安定に存在する
- 交点は2相共存 (平衡)
- 圧力増加で, 融点・沸点が上昇 (圧力は外圧)