

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) $x_i \approx n_i / n_1 \approx M_1 m_i \approx V_{1,m}^0 c_i$

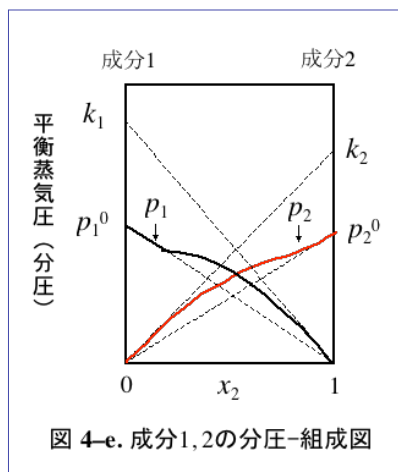
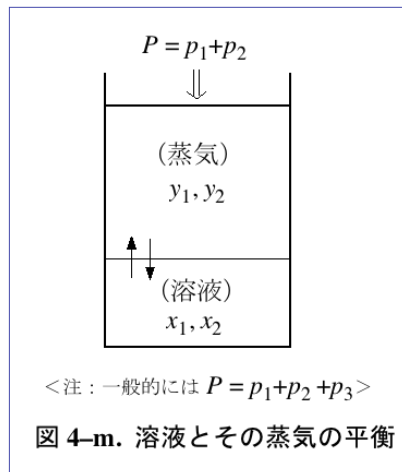
(2) 溶質*i* の質量モル濃度 m_i : $m_i = \frac{n_i}{n_1 M_1}$ (mol kg^{-1}) (M_1 : 溶媒のモル質量)
(溶媒 1 kg あたり)

(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



第4回-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。

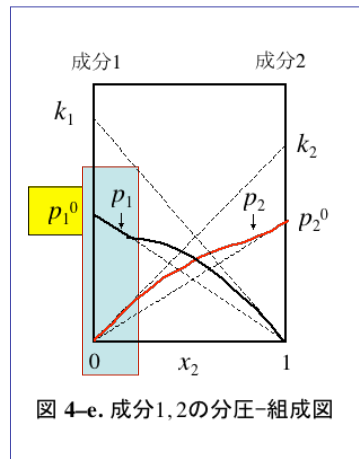


図 4-e. 成分1, 2の分圧-組成図

第4回-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2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 !

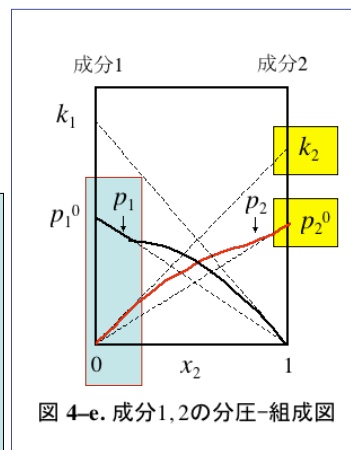


図 4-e. 成分1, 2の分圧-組成図

第4回-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。

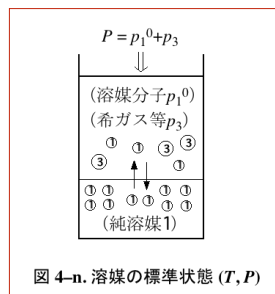


図 4-n. 溶媒の標準状態 (T, P)

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 !

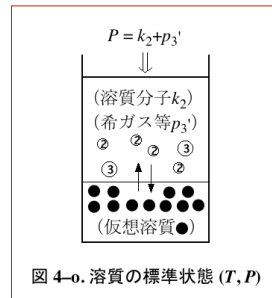


図 4-o. 溶質の標準状態 (T, P)

溶質-溶媒分子間相互作用

第4回-6

(3) 理想溶液の蒸気圧-組成図

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: $P = \frac{p_1^0 p_2^0}{p_2^0 - (p_2^0 - p_1^0) y_2}$

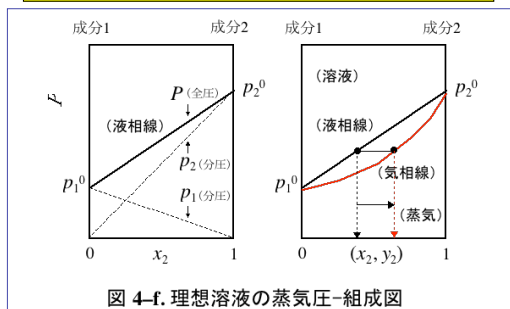
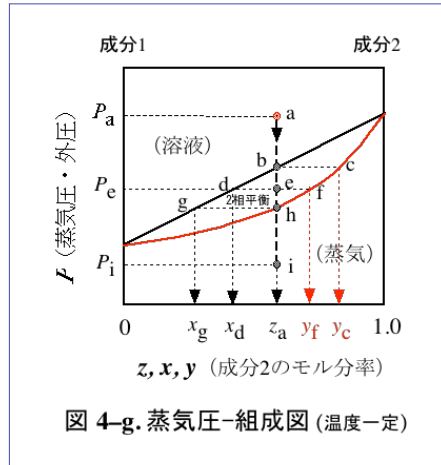


図 4-f. 理想溶液の蒸気圧-組成図

●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。

第4回-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。

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

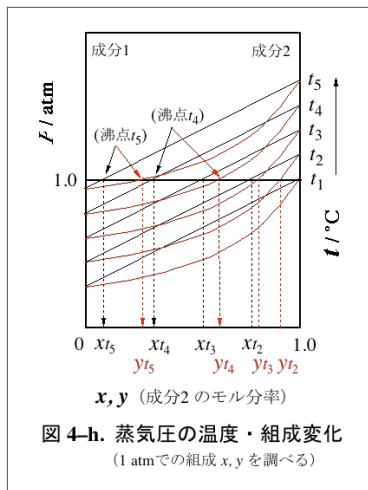
$$n(l) \cdot (z_a - x_d) = n(g) \cdot (y_f - z_a)$$

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

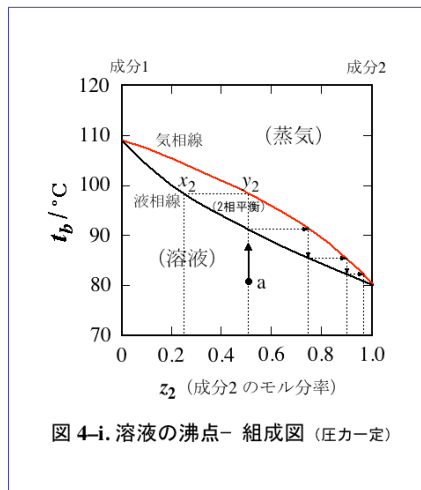
第4回-8

(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)



(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4.5参照)
- ・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。

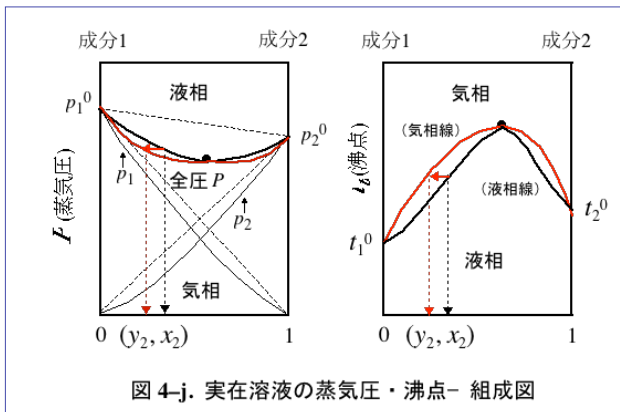


図 4-j. 実在溶液の蒸気圧・沸点-組成図

ラウールの法則
から負のずれ