

4章 相平衡  
4-5 束一的性質

- (a) 溶媒の性質と溶液中の溶質の濃度により依存する。
- (b) 溶質は不揮発性であり、かつ、固体溶媒には溶解しない。すなわち、**気相および固相は溶媒分子のみ**から成り立っている。(仮定1)
- (c) 溶液は理想希薄溶液とする。(仮定2)→溶媒の化学ポテンシャルに注目
- (d) 未知の溶質の分子量( $M_2$ )が決定できる。

4-5-1 溶媒1の平衡蒸気圧降下

(1) 溶媒の平衡蒸気圧( $P_1$ ):ラウールの法則

$$P_1 = P_1^0 x_1 = P_1^0 (1 - x_2)$$

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = M_1 \cdot \frac{n_2}{n_1 M_1} = M_1 m_2$$

$$\Delta \ln P_1 = \frac{\Delta P_1}{P_1^0} = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = x_2 \approx M_1 m_2, \quad \Delta P_1 = K_v m_2 \quad (K_v = P_1^0 M_1)$$

(2) 溶質2の分子量(モル質量 $M_2$ )の決定 [ $K_v$ (溶媒の性質)は既知]

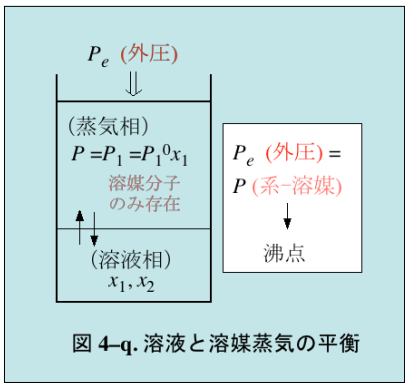
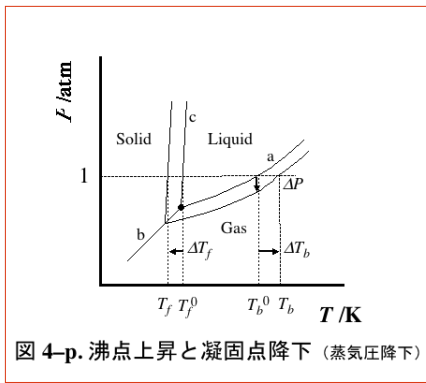
$$\Delta P_1 = K_v m_2 = K_v (w_2' / M_2) \quad (w_2' : \text{mass of solute in 1kg of solvent})$$

4-5-2 沸点上昇 [圧力(外圧)  $P$ 一定]

(1) 溶媒の平衡蒸気圧降下からの説明(解釈)  
(蒸気相には溶媒分子のみが存在する。溶質は不揮発性)

$$\text{蒸気圧降下: } P_1 = P_1^0 x_1 = P_1^0 (1 - x_2) < P_1^0$$

$$\text{沸点(外圧=系の圧=溶媒の蒸気圧): } P_e = P = P_1$$



(2) 化学ポテンシャルを用いて沸点上昇の式を導く  
 (2-1) 純物質の化学ポテンシャル( $\mu^0$ )の温度変化

・純物質(1)の化学ポテンシャルの全微分

$$d\mu_1^0 = \left(\frac{\partial \mu_1^0}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_1^0}{\partial P}\right)_T dP = -S_{1,m}^0 dT + V_{1,m}^0 dP$$

・圧力 $P$ 一定で、上式を積分( $T_0 \sim T$ )

$$\mu_1^0(T) - \mu_1^0(T^0) = \int_{\mu_1^0(T^0)}^{\mu_1^0(T)} d\mu_1^0 = \int_{T^0}^T (-S_{1,m}^0) dT$$

$$\therefore \mu_1^0(T) = \mu_1^0(T^0) + \int_{T^0}^T (-S_{1,m}^0) dT$$

(注意: 系の圧力=外圧, 一定)

$$\mu_1^0(T) \cong -S_{1,m}^0 \cdot T + const.$$

$$S_{1,m}^0(s) < S_{1,m}^0(l) \ll S_{1,m}^0(g)$$

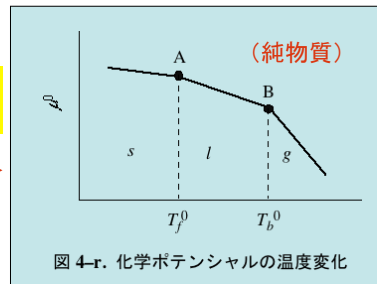
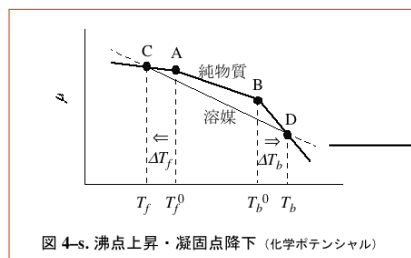


図 4-r. 化学ポテンシャルの温度変化

任意の温度( $T$ )で、化学ポテンシャル( $\mu^0$ )が一番小さい相が安定相。  
 $\mu^0$ の交点は2相平衡の温度。

(2-2) 溶液中の溶媒( $\mu_1^l$ )と純溶媒( $\mu_1^{0l}$ )の化学ポテンシャルの比較

- ・沸点以下の温度( $T$ )では溶媒の蒸気は発生しない。 $[\mu_1^l(T, x_1) < \mu_1^{0g}(T)]$
- ・沸点( $T_b$ )で、溶液中の溶媒とその蒸気が平衡になる。 $[\mu_1^l(T_b, x_1) = \mu_1^{0g}(T_b)]$   
 [注意: 気相中には溶媒の蒸気(純物質)のみが存在している]
- ・沸点上昇が生じる理由: $[\mu_1^l(T, x_1) < \mu_1^{0g}(T)]$



(注意: 系の圧力=外圧, 一定)

$$\mu_1^l(T, x_1) = \mu_1^{0l}(T) + RT \ln x_1 < \mu_1^{0l}(T)$$

温度 $T$ での、系全体の $G$ を考える。

$$G = n_1^g \mu_1^{0g} + (n_1^l \mu_1^l + n_2^l \mu_2^l)$$

・液相(純溶媒および溶液相の溶媒)と、気相(純物質)の2相平衡

純溶媒とその蒸気: 点B,  $\mu_1^{0l}(T_b^0) = \mu_1^{0g}(T_b^0)$

溶媒とその蒸気: 点D,  $\mu_1^l(T_b, x_1) = \mu_1^{0g}(T_b)$  [ $T_b > T_b^0$ ]

(基本式1)

$$\mu_1^l(T_b, x_1) - \mu_1^{0l}(T_b^0) = \mu_1^{0g}(T_b) - \mu_1^{0g}(T_b^0) \quad (9)$$

・液相(純溶媒および溶液相の溶媒)と、気相(純物質)の2相平衡  
 純溶媒とその蒸気: 点B,  $\mu_1^{0l}(T_b^0) = \mu_1^{0g}(T_b^0)$   
 溶媒とその蒸気: 点D,  $\mu_1^l(T_b, x_1) = \mu_1^{0g}(T_b)$  [ $T_b > T_b^0$ ]

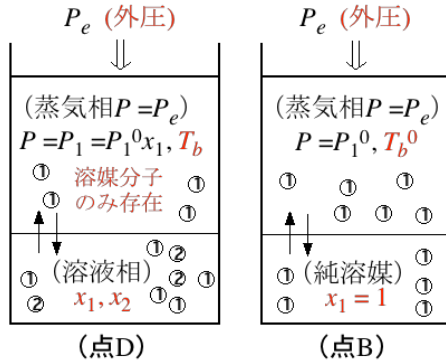


図 4-t. 溶液と純溶媒の沸点図

$$G = n_1^g \mu_1^{0g} + (n_1^l \mu_1^l + n_2^l \mu_2^l)$$

一定圧力下(=外圧)のもとで、沸点( $T_b$ )以下の温度( $T$ )では  $[\mu_1^l(T, x_1) < \mu_1^{0g}(T)]$  であるので、溶媒分子が [蒸気→溶液] に変化した方が、系全体の  $G$  は小さくなる。すなわち、蒸気相は存在しなくなる。しかし、温度を上げていくと、 $\mu_1^{0g}$  は急激に減少し、沸点( $T_b$ )で  $[\mu_1^l(T_b, x_1) = \mu_1^{0g}(T_b)]$  となり、外圧と等しい蒸気圧の気相が出現し、2相平衡の状態になる。([蒸気→溶液]に変化しても、系全体の  $G$  が変化しない、その温度で  $G$  が最小の状態)

(2-3) 沸点上昇の式 [圧力一定(系の圧力=外圧)]

(1) 溶液側: (9)式の左辺→(10)式

$$\mu_1^l(T_b, x_1) - \mu_1^{0l}(T_b^0) = [\mu_1^l(T_b, x_1) - \mu_1^{0l}(T_b)] + [\mu_1^{0l}(T_b) - \mu_1^{0l}(T_b^0)]$$

$$= RT_b \ln x_1 + \int_{T_b^0}^{T_b} (-S_{1,m}^{0l}) dT$$

溶媒と純溶媒の差と純溶媒の温度変化

(2) 気体側: (9)式の右辺→(11)式

$$\mu_1^{0g}(T_b) - \mu_1^{0g}(T_b^0) = \int_{T_b^0}^{T_b} (-S_{1,m}^{0g}) dT$$

純気体の温度変化

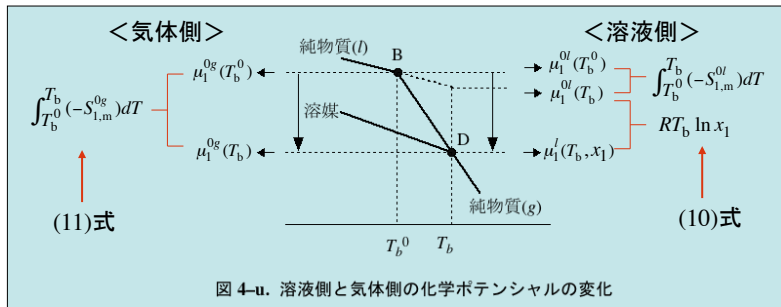


図 4-u. 溶液側と気体側の化学ポテンシャルの変化

(基本式2)

$$RT_b \ln x_1 + \int_{T_b^0}^{T_b} (-S_{1,m}^{0l}) dT = \int_{T_b^0}^{T_b} (-S_{1,m}^{0g}) dT \quad (\text{左辺=右辺})$$

基本式2の変形(近似)

(基本式2)

$$RT_b \ln x_1 + \int_{T_b^0}^{T_b} (-S_{1,m}^{0l}) dT = \int_{T_b^0}^{T_b} (-S_{1,m}^{0g}) dT$$

(変形)

$$-RT_b \ln x_1 = \int_{T_b^0}^{T_b} (S_{1,m}^{0g} - S_{1,m}^{0l}) dT = \int_{T_b^0}^{T_b} (\Delta_f^s S_{1,m}^0) dT = \int_{T_b^0}^{T_b} \left( \frac{\Delta_f^s H_{1,m}^0}{T} \right) dT$$

(左辺)

$$-RT_b \ln x_1 = -RT_b \ln(1 - x_2) \cong RT_b x_2$$

(右辺)

$$\int_{T_b^0}^{T_b} \left( \frac{\Delta_f^s H_{1,m}^0}{T} \right) dT \cong \Delta_f^s H_{1,m}^0 \ln \left( \frac{T_b}{T_b^0} \right) = \Delta_f^s H_{1,m}^0 \ln \left( 1 + \frac{\Delta T_b}{T_b^0} \right) \cong \Delta_f^s H_{1,m}^0 \cdot \left( \frac{\Delta T_b}{T_b^0} \right)$$

( $\Delta_f^s H_{1,m}^0$ : constant,  $\Delta T_b = T_b - T_b^0$ )

$$\therefore RT_b x_2 = \Delta_f^s H_{1,m}^0 \cdot \left( \frac{\Delta T_b}{T_b^0} \right)$$

ここで、 $T_b \cdot T_b^0 = (T_b^0)^2$  と近似すると、**沸点上昇の式**は

$$\Delta T_b = \frac{R(T_b^0)^2}{\Delta_f^s H_{1,m}^0} \cdot x_2 \cong \frac{R(T_b^0)^2}{\Delta_f^s H_{1,m}^0} \cdot \frac{n_2}{n_1} = \frac{R(T_b^0)^2 M_1}{\Delta_f^s H_{1,m}^0} \cdot m_2 = K_b m_2$$

( $x_2 \cong n_2/n_1$ ,  $m_2 = n_2/n_1 M_1$  ( $M_1$  - kg mol<sup>-1</sup>)) ( $K_b$ : 溶媒の性質)

○沸点上昇の実験から、溶質の分子量( $M_2$ )が決定できる。

4-5-4 浸透圧( $\pi$ ) (温度 $T$ 一定)

(1) 純溶媒(純物質)の化学ポテンシャル( $\mu^{0l}$ )の圧力変化

$$d\mu_1^{0l} = \left( \frac{\partial \mu_1^{0l}}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial \mu_1^{0l}}{\partial P} \right)_T dP = -S_{1,m}^{0l} dT + V_{1,m}^{0l} dP$$

- ・沸点上昇, 凝固点降下  $\Rightarrow \mu^{0l}$  の温度変化(圧力 $P$ 一定)
- ・浸透圧  $\Rightarrow \mu^{0l}$  の圧力変化(温度 $T$ 一定)

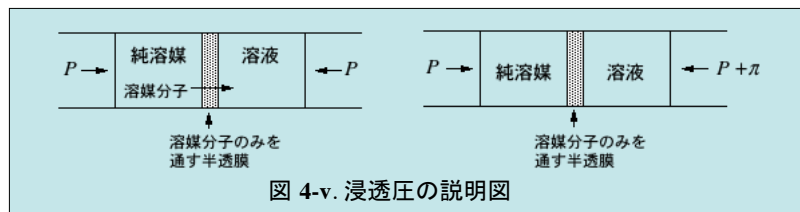
$$\mu_1^{0l}(P + \pi) - \mu_1^{0l}(P) = \int_{\mu_1^{0l}(P)}^{\mu_1^{0l}(P + \pi)} d\mu_1^{0l} = \int_P^{P + \pi} V_{1,m}^{0l} dP$$

$$\therefore \mu_1^{0l}(P + \pi) = \mu_1^{0l}(P) + \int_P^{P + \pi} V_{1,m}^{0l} dP \cong \mu_1^{0l}(P) + V_{1,m}^{0l} \cdot \pi$$

(2) 浸透平衡 (温度 $T$ 一定)

・浸透圧( $\pi$ )が生じる理由

$$\mu_1^l(P, x_1) = \mu_1^{0l}(P) + RT \ln x_1 < \mu_1^{0l}(P)$$



溶液側の圧力を( $\pi$ )だけ上げ、浸透平衡にする。

$$\begin{aligned}\mu_1^{0l}(P) &= \mu_1^l(P + \pi, x_1) \\ &= \mu_1^{0l}(P + \pi) + RT \ln x_1 \cong \left( \mu_1^{0l}(P) + V_{1,m}^{0l} \cdot \pi \right) + RT \ln x_1\end{aligned}$$

$$\therefore V_{1,m}^{0l} \cdot \pi + RT \ln x_1 = 0$$

(基本式)

変形  $V_{1,m}^{0l} \cdot \pi = -RT \ln x_1 = -RT \ln(1 - x_2) \cong RT x_2 \cong RT(n_2 / n_1) = RT M_1 m_2$

$$\therefore \pi = \frac{n_2 RT}{n_1 V_{1,m}^{0l}} \cong \frac{n_2 RT}{V} = c_2 RT \quad \left[ = d_1^0 RT \cdot m_2 = K_o m_2 \right] \quad \text{(浸透圧の式)}$$

$$[ V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \cong n_1 \bar{V}_1 \cong n_1 V_{1,m}^{0l} ] \quad [ x_2 \cong M_1 m_2 \cong V_{1,m}^{0l} c_2, \therefore c_2 = (M_1 / V_{1,m}^{0l}) m_2 = d_1^0 \cdot m_2 ]$$

<注: 浸透圧を計算するときには, それぞれの物性値の単位に注意>

○浸透圧の実験から, 溶質の分子量( $M_2$ )が決定できる。

$$\pi = c_2 RT = K_o m_2 = d_1^0 RT (w_2' / M_2) \quad (w_2': \text{溶媒} 1 \text{ kg あたりの溶質の質量})$$

#### 4-6 分配平衡

- ・不均一系
- ・各相の溶液は, 理想希薄溶液と仮定

#### 4-7 ギブズの相律

- ・系の自由度

4-6, 4-7は第9回, 5章-化学平衡で行う。

## 宿題問題

4章練習問題: 4.2, 4.3, 4.10(問題文変更), 追加(旧版4.11)

4.10 理想溶液について, 温度, 圧力一定のもとでは

(a) 液体の混合によるエントロピーの変化 $\Delta_{\text{mix}}S$ は以下のように表されることを, 準格子モデル (Boltzmannの公式と微視的状態数)を用いて示せ。

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R \sum n_i \ln x_i$$

(b) 液体の混合によるギブズエネルギーの変化 $\Delta_{\text{mix}}G$ は,  $\Delta_{\text{mix}}H$ を考慮すれば, 以下のように表されることを示せ。

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT \sum n_i \ln x_i$$

## 追加(旧版4.11)

25°C, 1 atmでベンゼンとトルエンをそれぞれ3.00 molずつ混合して理想溶液をつくるときの $\Delta_{\text{mix}}S$ および $\Delta_{\text{mix}}G$ を求めよ。