

## 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  $x_i$  :  $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \sum x_i = 1$

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

(3) 成分*i* の体積分率  $\phi_i$  :  $\phi_i = \frac{V_i}{\sum V_i}, \sum \phi_i = 1$  ( $V_i$ : 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  $x_i$  : (組成のときと同じ)

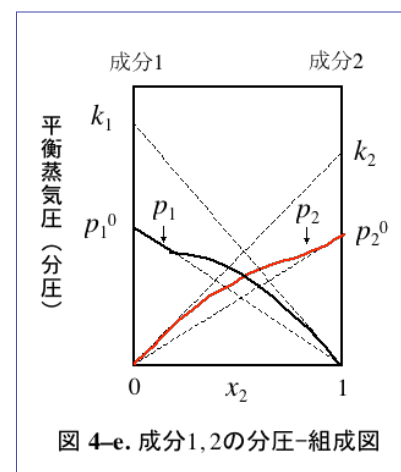
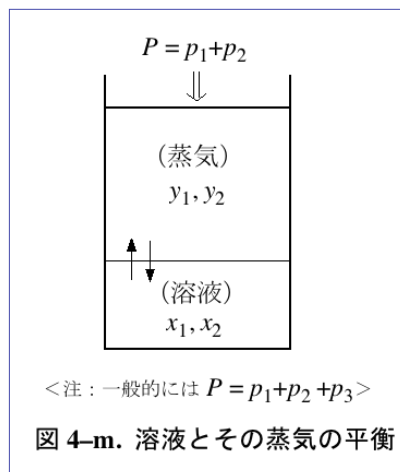
(2) 溶質*i* の質量モル濃度  $m_i$  :  $m_i = \frac{n_i}{n_1 M_1}$  ( $\text{mol kg}^{-1}$ )  
(溶媒 1 kg あたり)

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

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

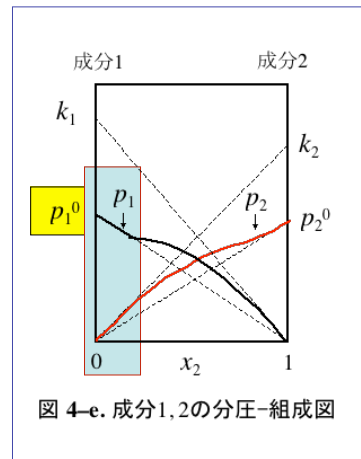


図 4-e. 成分1, 2の分圧-組成図

第4回-4

(b) 溶質(2) の分圧(平衡蒸気圧)

**Henry の法則**

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

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

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

$p_2$  : 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  $k_2$  !

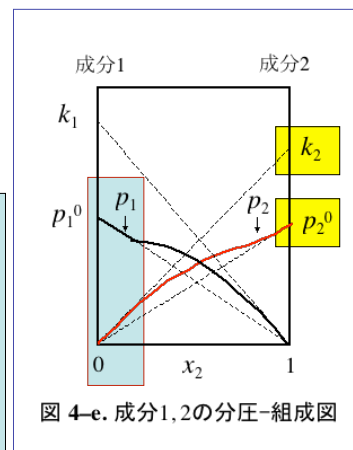


図 4-e. 成分1, 2の分圧-組成図

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。

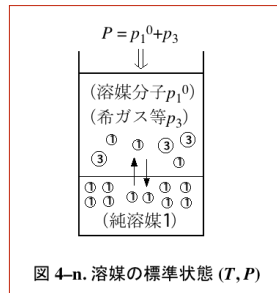


図 4-n. 溶媒の標準状態 (T, P)

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  $k_2$ !

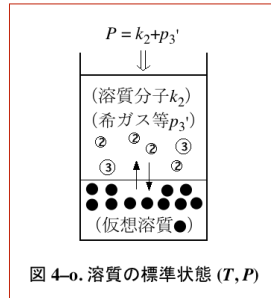


図 4-o. 溶質の標準状態 (T, P)

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

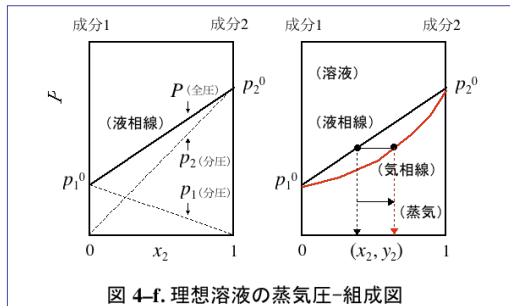
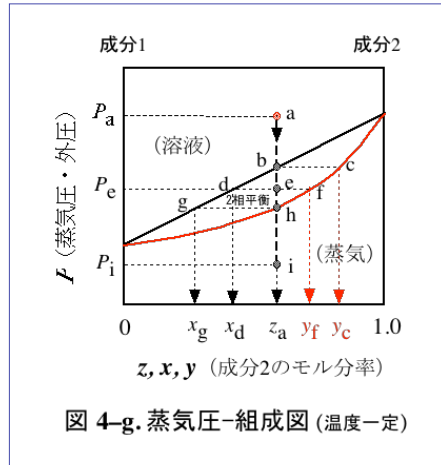


図 4-f. 理想溶液の蒸気圧-組成図

●同一温度で、気相は平衡にある溶液相よりも蒸発しやすい成分(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。

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

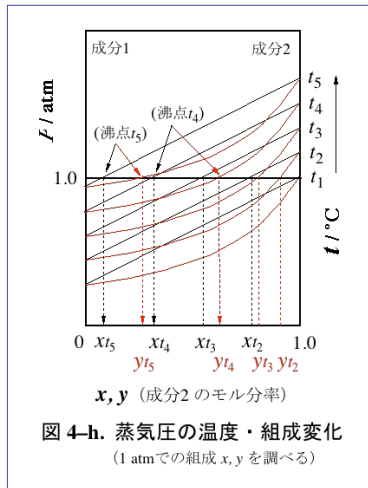
$$n(l) \cdot (z_a - x_d) = n(g) \cdot (y_f - z_a)$$

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

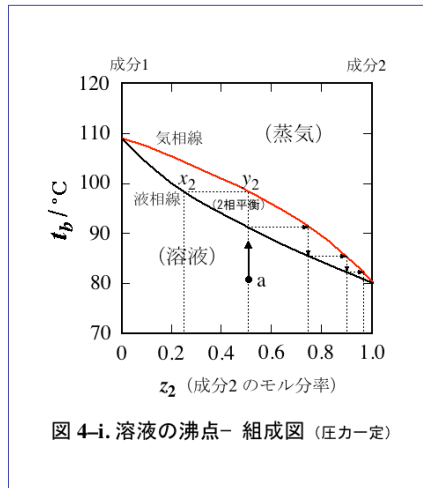
第4回-8

(4) 理想溶液の沸点-組成図

・沸点-組成図の作り方



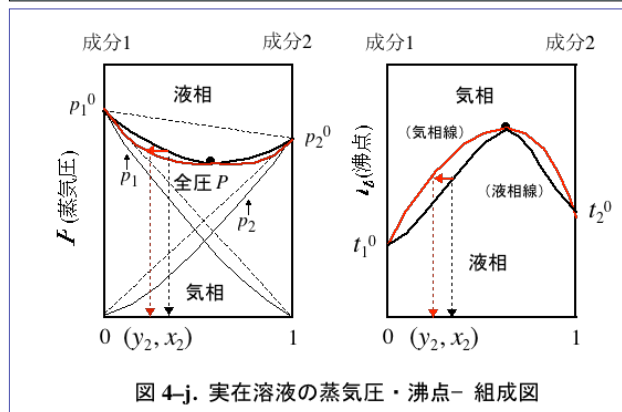
・沸点-組成図(蒸留の原理)



第4回-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。



ラウールの法則  
から負のずれ