

化学熱力学

G, H, S, U など

化学反応・気相

1章

μ

相変化 (純物質)

2章

μ_i

溶液 (混合物)

3章

相変化 (混合物)

3章の目標

- 相律の理解: 自由度の理解
- 相図の理解: 相図を作成・読み解く力は研究などで必要
混合物から純物質の単離
2相分離(2章で触れた)・混晶
てこの規則 → 相図から量的関係を導出する

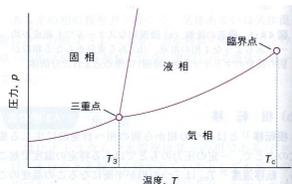


図 4A-4 この相図には、固体、液体、気体の各相が安定となる(つまり、モルギブスエネルギーが他の相より小さくなる)圧力・温度領域のありかを示した。たとえば、固相は低温・高圧で最も安定な相となる。あとの際で、各領域を分かつ相境界の具体例を示す。

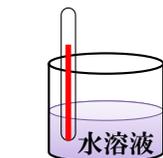
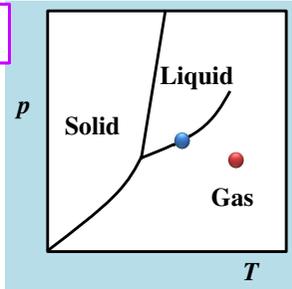
純物質の相図

混合物の相図は?

定めなければならない変数の数: 自由度(Degree of Freedom)

問題3-1の最初の2問より、「定める変数の数」= 自由度(F)は、

自由度(F) = (3-1-1)



単成分系の場合 成分(Component): C=1
水の沸点は1 atmで100°C、0.6 atmでは約85°C → F=1

沸点: 液相と気相が相平衡の状態 相の数(Phase): P=2

1成分系(C=1)の沸点(P=2)の場合: F=1

水蒸気の圧力(P=1): 温度と体積を決めないと定まらない(F=2)

1成分系(C=1)の沸点(P=1)の場合: F=2

2成分系の場合(C=2)

水とエタノールの混合溶液の沸点(P=2)を求めるには圧力と何が必要?

* 1 atmの場合、水の沸点は100°C、エタノールの沸点は78.4°C

2成分系(C=2)の沸点(P=2)の場合: F=2

何か規則性がある → 相律 → 相律を導こう!

◎ 自由度の概念を理解し、相律を使いこなそう

実験を行う際、条件を定める必要がある。その条件の数を求めるのが相律

→ 相律の概念が乏しいと、研究をする際条件を見落とす危険性がある

問題3-1

3. 以下の式で z を定めるのに必要な変数の数を答えなさい(変数: a, b, c, ...)

$$z = 3a + 2b - 5c + 1$$

- (1) 0個 (2) 1個 (3) 2個 (4) 3個 (5) 4個

4. 同様の問題: 以下の式で z を定めるのに必要な変数の数を答えなさい

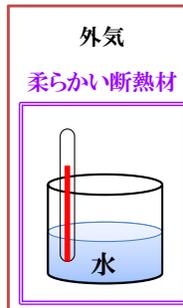
$$\begin{cases} z = 3a + 2b - 5c + 1 \\ z = 2a - 3b - 3c + 1 \\ z = -a - 4b + 2c - 2 \end{cases}$$

- (1) 0個 (2) 1個 (3) 2個 (4) 3個 (5) 4個

定めなければならない変数の数: 自由度(Degree of Freedom)

5. 水の沸点を測定する際、とんな条件を記録して実験する必要がある? 必要な測定条件をすべて選びなさい(1つの場合もある)

- (1) 水の体積 (2) 断熱材内の圧力(=外気の圧力) (3) 外気の温度
(4) 断熱材の体積 (5) 特に記録が必要な条件はない



成分の数 C と相の数 P と自由度 F の関係

	P=1	P=2
C=1	2	1
C=2	3	2
C=3	4	3

考え方: (変数の数) と (式の数) から
自由度が求められる

$$\begin{cases} z = 2x + 3y - 5 \\ z = 6x - 2y + 7 \end{cases}$$

自由度 = (変数の数) - (式の数) (3-1-1)

(式の数)

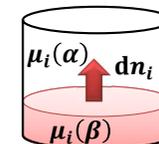
Gの一般式 $dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$ (2-2-11)

話しを簡単にするために、温度と圧力が一定の場合をまずは考えよう (dp = dT = 0)

(2-2-11) $dG = \sum_i \mu_i dn_i$ (3-1-2)

① ある成分 i が、2つの相 α と相 β (P=2) で相平衡状態 (dG=0) の場合

(3-1-2) $0 = \mu_i(\alpha) dn_i(\alpha) + \mu_i(\beta) dn_i(\beta)$ (3-1-3)



ここで α 相の量が増えれば、 β 相はその分減る。 $dn_i(\alpha) = -dn_i(\beta) = dn_i$ (3-1-4)

(3-1-3) $0 = \{\mu_i(\alpha) - \mu_i(\beta)\} dn_i$ (3-1-5)

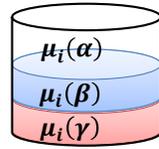
この関係はこれまで見てきたのと同じ。つまり、相平衡では各相の μ が等しい

② ある成分 i が、3つの相 (α, β, γ) で相平衡状態 ($dG=0$) の場合 ($P=3$) p.168-169

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (3-1-2) \quad \rightarrow \quad 0 = \mu_i(\alpha)dn_i(\alpha) + \mu_i(\beta)dn_i(\beta) + \mu_i(\gamma)dn_i(\gamma) \quad (3-1-6)$$

全物質量は保存されているので、

$$dn_i(\alpha) = -\{dn_i(\beta) + dn_i(\gamma)\} \quad (3-1-7)$$



$$(3-1-6) \rightarrow 0 = -\mu_i(\alpha)\{dn_i(\beta) + dn_i(\gamma)\} + \mu_i(\beta)dn_i(\beta) + \mu_i(\gamma)dn_i(\gamma)$$

$$0 = \{\mu_i(\beta) - \mu_i(\alpha)\}dn_i(\beta) + \{\mu_i(\gamma) - \mu_i(\alpha)\}dn_i(\gamma) \quad (3-1-8)$$

この式が任意の変化でも成立するには

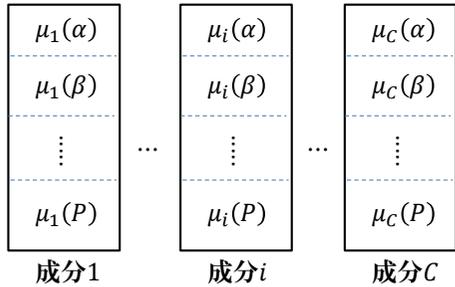
$\mu_i(\beta) - \mu_i(\alpha) = 0$ と $\mu_i(\gamma) - \mu_i(\alpha) = 0$ が同時に成立する必要がある

よって (3-1-9)

③ ある成分 i が、 P 個の相 $\alpha, \beta, \gamma, \dots, P$ で相平衡状態 ($dG=0$) の場合 ($P=P$)

$$\mu_i(\alpha) = \mu_i(\beta) = \mu_i(\gamma) = \dots = \mu_i(P) \quad (3-1-10)$$

(変数の数)



モル分率: $(C-1)P$ 個

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2-2-11)$$

変数: 圧力・温度・物質量

水とエタノール2成分系の沸点
 圧力とエタノールのモル分率が必要 自由度2
 水のモル分率: エタノールのモル分率から分かる

変数: 圧力・温度・モル分率 ($C-1$ 個)

$$p(\alpha) = p(\beta) = p(\gamma) = \dots = p(P) \\ T(\alpha) = T(\beta) = T(\gamma) = \dots = T(P) \quad (3-1-12)$$

圧力 p は P 個、温度 T も P 個ある $\rightarrow 2P$ 個

変数の数: $2P + (C-1)P \rightarrow$ (3-1-13)

$$\text{自由度 } (F) = (\text{変数の数}) - (\text{式の数}) = (C+1)P - (P-1)(C+2)$$

Gibbsの相律

$$(3-1-13)$$

相の数が P 個の場合 $\mu_i(\alpha) = \mu_i(\beta) = \mu_i(\gamma) = \dots = \mu_i(P) \quad (3-1-10)$ p.168-169

ここまでは、ある成分 i について導いた。

成分が C 種類あると、各成分でも(3-1-10)の関係が成り立つので

$$\begin{aligned} \mu_1(\alpha) &= \mu_1(\beta) = \mu_1(\gamma) = \dots = \mu_1(P) \\ \mu_2(\alpha) &= \mu_2(\beta) = \mu_2(\gamma) = \dots = \mu_2(P) \\ &\vdots \\ \mu_i(\alpha) &= \mu_i(\beta) = \mu_i(\gamma) = \dots = \mu_i(P) \\ &\vdots \\ \mu_C(\alpha) &= \mu_C(\beta) = \mu_C(\gamma) = \dots = \mu_C(P) \end{aligned} \quad (3-1-11) \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \mu_1(\alpha) \\ \mu_2(\alpha) \\ \vdots \\ \mu_i(\alpha) \\ \vdots \\ \mu_C(\alpha) \end{aligned}} \right\} C\text{個の式}$$

P 個の μ_i ここで「=」の数は (3-1-12) 個ある

また、後回しにした圧力 p と温度 T であるが、平衡状態では各相の圧力と温度も等しいので、

$$\begin{aligned} p(\alpha) &= p(\beta) = p(\gamma) = \dots = p(P) \\ T(\alpha) &= T(\beta) = T(\gamma) = \dots = T(P) \end{aligned} \quad (1-11-12) \quad \left[\text{「=」の数は} \right. \left. \text{ (3-1-12) 個ある} \right]$$

よって、全部で「=」の数は (3-1-12) 個

式の数

Gibbsの相律

$$F = C - P + 2 \quad (3-1-13) \\ 4A \cdot 1$$

C: Component
P: Phase

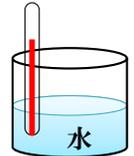
p.168-169

Gibbsの相律が正しいことを確認してみよう

問題3-2

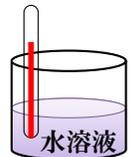
3. 沸騰している状態の水の自由度を求めなさい(1成分系・2相)

(1) 0 (2) 1 (3) 2 (4) 3 (5) 4 (6) 5



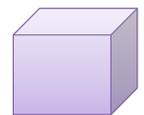
4. 沸騰している状態の自由度をエタノール水溶液について求めなさい

(1) 0 (2) 1 (3) 2 (4) 3 (5) 4 (6) 5



5. エタノール-水の混合気体の自由度を求めなさい(液相・固相なしの状態)

(1) 0 (2) 1 (3) 2 (4) 3 (5) 4 (6) 5

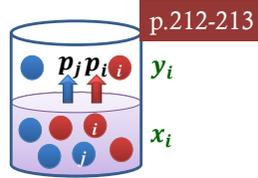


3-2. 2成分系のpX図

2成分混合系: $F = C - P + 2 \rightarrow F = 2 - 1 + 2 = 3$

体積・温度一定なら、pX図が描ける
体積・圧力一定なら、TX図が描ける

($y = 2x$ は $F = 1 \rightarrow 2$ 次元のグラフ)



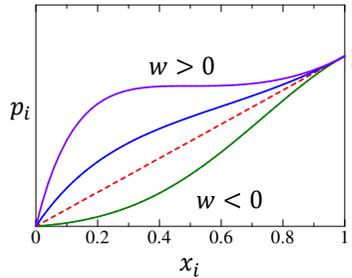
p.212-213

液相 理想溶液

Raoult's Law $p_i = x_i p_i^*$ (2-5-8)

気相 完全気体

Dalton's Law $y_i = \frac{p_i}{p}$ (3-2-1)



液相のpX図

気相のpX図を描いてみよう

$$x_i = \frac{p_i}{p_i^*}$$

$$p_i = p y_i$$

$$x_i = \frac{p y_i}{p_i^*}$$

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$1 = \left(\frac{y_1}{p_1^*} + \frac{y_2}{p_2^*} \right) p = \frac{y_1 p_2^* + y_2 p_1^*}{p_1^* p_2^*} p$$

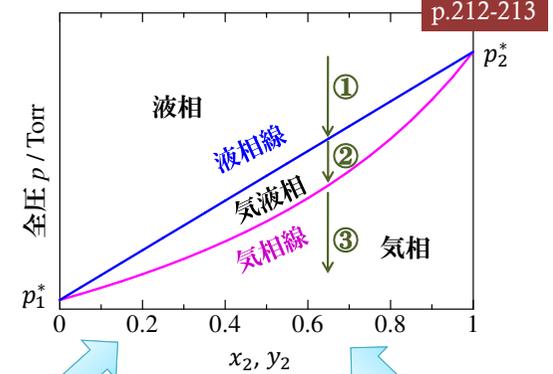
$$y_1 + y_2 = 1$$

$$1 = \frac{y_1 p_2^* + y_2 p_1^*}{p_1^* p_2^*} p$$

$$y_1 + y_2 = 1$$

$$p = \frac{p_1^* p_2^*}{(1 - y_2) p_2^* + y_2 p_1^*}$$

$$p = \dots$$
 (3-2-2) 5C・5



$$p_i = x_i p_i^*$$
 (2-5-8)

今回は理想溶液として考えている

2章までは、液相線だけを議論 気相線を上載せたのが、上図

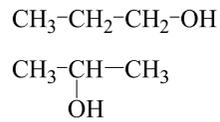
緑線に沿って圧力を下げる

- ① 高圧ではすべて液相
- ② 液相線を越えると気液平衡
- ③ 低圧ではすべて気相

定組成線 (isopleth): 組成が同じ線

具体例を使い、相図から得られる情報を見ていこう!

1-プロパノールと2-プロパノールが混合している溶液がある。
2-プロパノールの単離方法を理解し、実験で役に立つ知識を得よう!
まずは、pX図を理解し、次にTX図を扱い、単離方法を理解する



データ: 25°Cにおける1-プロパノールと2-プロパノールの蒸気圧は、
 $p_1^* = 20.9 \text{ Torr}$ $p_2^* = 45.2 \text{ Torr}$

1-プロパノールのモル分率 x_1 が 0.25 のときの気相中のモル分率 y_i を求め、pX図を描く

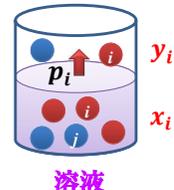
方針: ドルトンの分圧の法則から気相中のモル分率 y_i を求める
全圧が必要なため、最初に全圧を求める

全圧 = 全蒸気圧 $p = p_1 + p_2$

$$p = x_1 p_1^* + x_2 p_2^*$$

Raoult's Law $p_i = x_i p_i^*$ (2-5-8)

$p_1^* = 20.9 \text{ Torr}$
 $p_2^* = 45.2 \text{ Torr}$
 $x_1 = 0.25$
 $x_2 = 1 - 0.25$



1 atm = 760 Torr

ドルトンの分圧の法則 $y_i = \frac{p_i}{p}$ (3-2-1)

$$p = 0.25 \times 20.9 + 0.75 \times 45.2 = 39.1 \text{ Torr}$$

$$y_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{0.25 \times 20.9}{39.1} = 0.13 \quad y_2 = 1 - y_1 = 0.87$$

モル分率

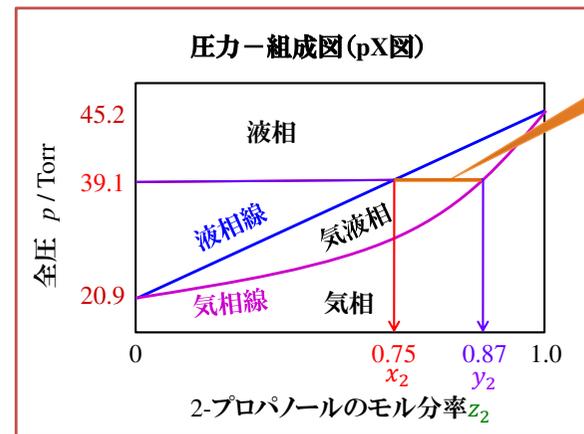
	1-	2-
液相	0.25	0.75
気相	0.13	0.87

2-プロパノールの場合、溶液よりも気相のモル分率が多い
→ 気相と液相をうまく考えれば分離できる!

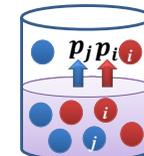
p.213-215

前頁より、 $p_1^* = 20.9 \text{ Torr}$ $p_2^* = 45.2 \text{ Torr}$

$x_2 = 0.75$ のとき、 $p = 39.1 \text{ Torr}$ $y_2 = 0.87$



tie line (連結線)



$y_2 = 0.87$

$x_2 = 0.75$

z_i : i 成分の組成 (全相を考えたときの組成・仕込み値)

気液平衡状態では、タイラインをひくと、液相線と交わる点から液体のモル分率 x_i が、気相線と交わる点から気相のモル分率 y_i が求まる。

Point!

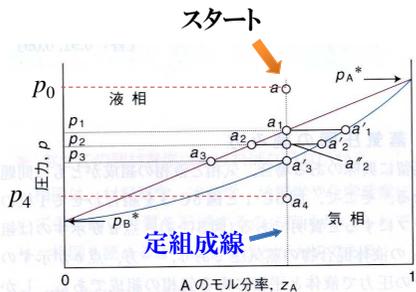


図5C・5 本文中で用いた圧力-組成図上の各点、aを通る鉛直線は、全系の組成一定を示す線で、定組成線といわれる。

定組成線 (isopleth): 組成が同じ線

- p_0 : 液相の状態 (気相はない) 成分Aの液相のモル分率 a
- p_1 : 液相と気相が共存しはじめる状態 (気相はわずか)
- p_2 : 液相と気相が共存している状態 成分Aの液相のモル分率 a_2 、気相のモル分率 a'_2
- p_3 : 液相と気相が共存している状態 (液相はわずか)
- p_4 : 気相の状態 (液相はない) 成分Aの気相のモル分率 a

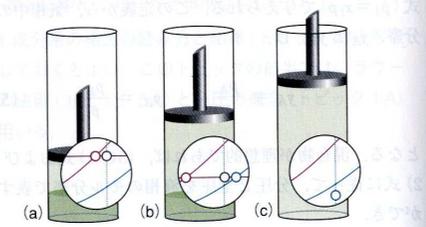


図5C・6 (a) 液相が気相と平衡になって容器内に存在している。相図の一部を重ねがきして、2相の組成とそれぞれの分量を示した(分量の方はこの規則を用いる。§5C・1(c)を参照)。(b) ピストンを引いて圧力を変えると、相図の連結線で読みとれる値に両相の組成を合わせる事ができる。(c) すべての液相が気化して気相になるころまでピストンを引き抜くと相図上の点は単相領域に移動し、ピストンを引くにつれ圧力は降下する。

気相と液相の量的関係も分かると便利!

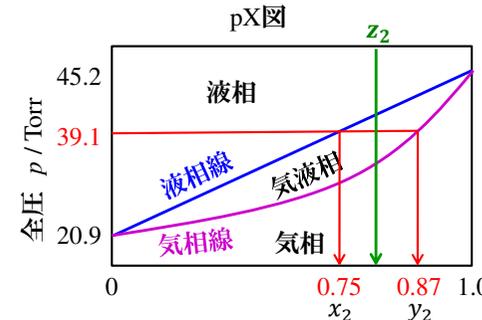


全体のモル分率 $z_i \rightarrow$ 気相:液相が分かる

例) 2-プロパノールのモル分率: z_2

$$z_2 = \frac{n_2(l) + n_2(g)}{n(l) + n(g)} \quad (3-2-3)$$

$$[n(l) + n(g)]z_2 = n_2(l) + n_2(g) \quad (3-2-4)$$



2-プロパノールのモル分率

液相 $x_2 = \frac{n_2(l)}{n_1(l) + n_2(l)} = \frac{n_2(l)}{n(l)} \quad (3-2-5)$

気相 $y_2 = \frac{n_2(g)}{n_1(g) + n_2(g)} = \frac{n_2(g)}{n(g)} \quad (3-2-6)$

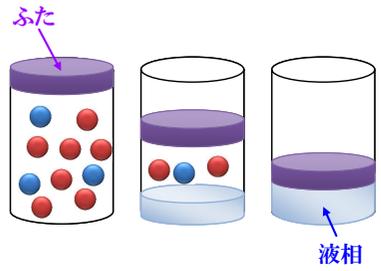
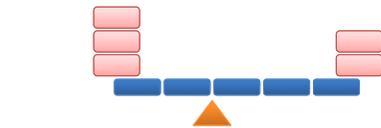
$$[n(l) + n(g)]z_2 = n(l)x_2 + n(g)y_2$$

$$n(l)[z_2 - x_2] = \quad (3-2-7)$$

てこの規則 (Lever Rule)

$$n(l)[z_2 - x_2] = n(g)[y_2 - z_2] \quad (3-2-7)$$

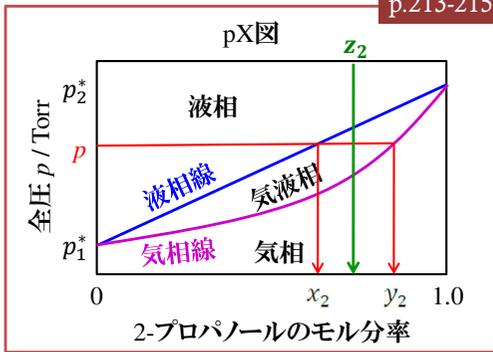
z_2 から x_2 、 y_2 離れた所に、その重みである物質質量をかけたものが釣り合う



気相	7:3	2:1	-
液相	-		7:3

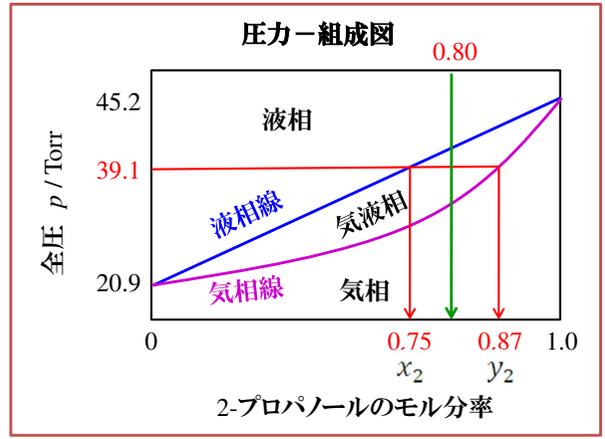
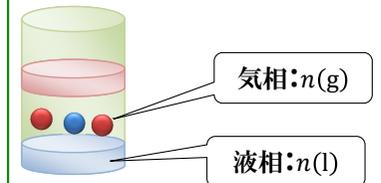
問題3-3 左図で、赤い分子の液相のモル分率を求めよ。なお、液相:気相 $(n(l):n(g)) = 7:3$ である。最も近い値を選びなさい。

- (1) 0.1 (2) 0.3 (3) 0.5 (4) 0.7 (5) 0.9



問題3-4

1-プロパノールと2-プロパノールを混合した。右図を見て、2-プロパノールの組成が0.80のとき、混合物の液相と気相のモル比 $(\frac{n(l)}{n(g)})$ を右図を見て求めなさい。



- (1) 0.6 (2) 0.7 (3) 1.2 (4) 1.3 (5) 1.4

相図に tie line を引くことで、モル比など量的な関係が分かる!

Point!

3-3. 2成分系のTX図

研究室の実験は温度変化の場合が多い
→ TX図を実験に応用できる能力が必要

例) 1-プロパノールのモル分率 (1 atm)
90°C $x_1 = 0.59, y_1 = 0.45$

- TX図より、外圧が 1 atm の場合、
- モル分率が0.59の混合溶液を熱すると、90°Cで沸騰する。
 - モル分率が0.45の混合気体を冷やすと、90°Cで液化する。

モル分率が0.50の混合気体を90°Cにすると、 $x_1 = 0.59, y_1 = 0.45$ の状態

分別蒸留 or 分留 (Fractional Distillation)

混合溶液から純成分を取り出す。

$x_1 = 0.59$ の混合溶液を熱する

→ 1-プロパノールが0.45の混合気体

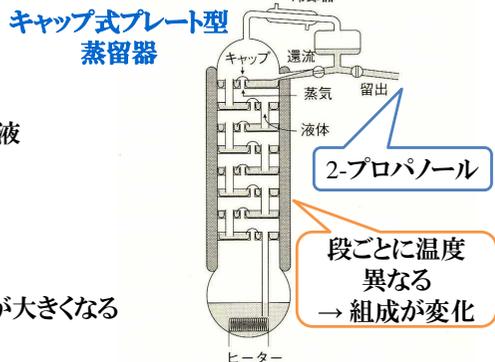
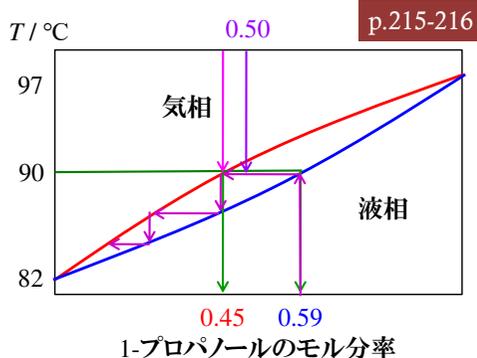
→ 気体が冷えて液化 → $x_1 = 0.45$ の混合液熱する

→ 1-プロパノールが約0.3の混合気体

...

成分1が少なくなる

繰り返すと、2-プロパノールの蒸気のみが濃くなる



理論段数 (Number of Theoretical Plates):

分留カラムで、目的のモル分率にするのに何回、加熱と冷却が必要かという仮想回数

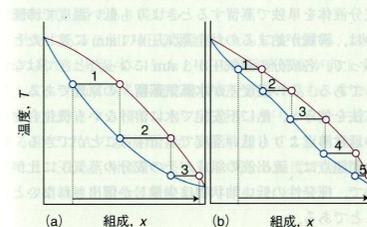


図 5C-11 混合物の二つの成分をある水準まで分離するのに必要となる操作の数を理論段数という。この二つの系の理論段数は (a) 3段、(b) 5段に相当する。

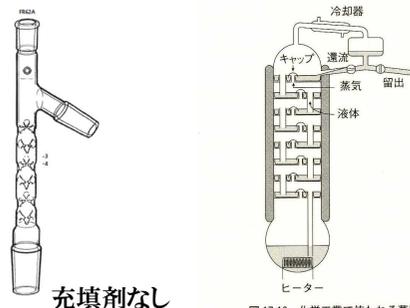
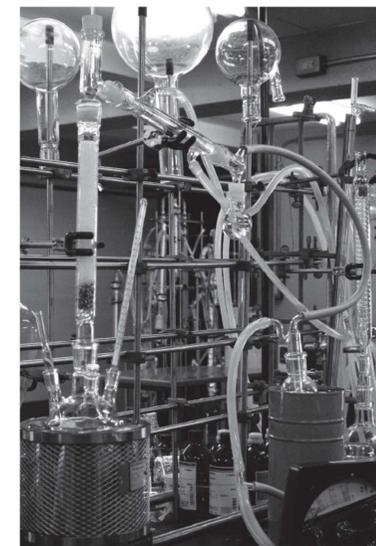


図 17.10 化学工業で使われる蒸留塔

分留管(塔)・分留装置



共沸混合物 (共沸溶液) (azeotropic solution)

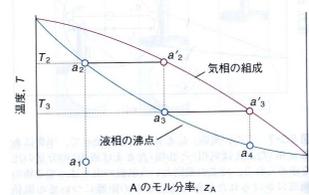


図 5C-10 成分 A の揮発性が成分 B より高い理想混合物の温度-組成図。当初の組成が a_1 であった液体の気化と凝縮を繰り返すと純粋な A からなる凝縮液が得られる。この分離法を分別蒸留 (分留) という。

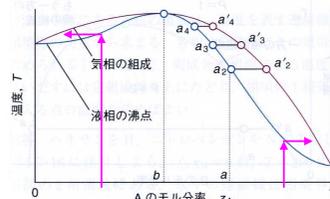


図 5C-12 高沸点共沸混合物。組成 a の液体を蒸留すると残った液体の組成は b へ向かって変化していくが、それを越えることはない。

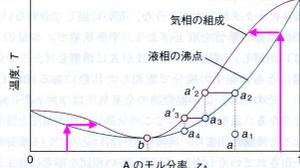


図 5C-13 低沸点共沸混合物。組成 a の液体を分別蒸留すると、蒸留塔で平衡に達して排出される気体の組成は b へ向かって変化していくが、そこに到達すると変化しなくなる。

2成分系が理想溶液に近い

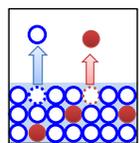
分留が可能

気相中: 成分 A が濃縮

液相中: 成分 B が濃縮

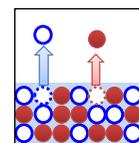
● 成分 A

成分1と2の分子間相互作用
引力的



● 成分 A

成分1と2の分子間相互作用
斥力的



モル分率

モル分率0.5付近に極大 or 極小 をもつ

疑問: 図5C・12や図5C・13のような溶液から、分留はできる?

疑問: 図5C・12や図5C・13のような溶液から、分留はできる?

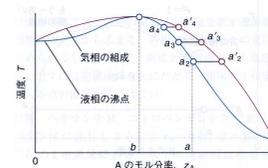


図 5C-12 高沸点共沸混合物。組成 a の液体を蒸留すると、蒸留塔で平衡に達して排出される気体の組成は b へ向かって変化していくが、それを越えることはない。

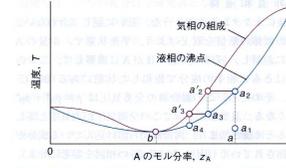
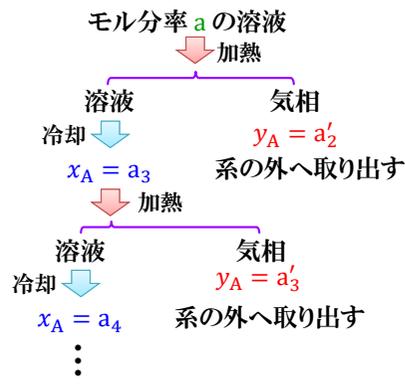
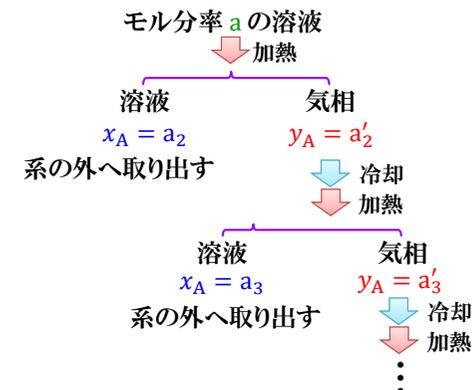


図 5C-13 低沸点共沸混合物。組成 a の液体を分別蒸留すると、蒸留塔で平衡に達して排出される気体の組成は b へ向かって変化していくが、そこに到達すると変化しなくなる。



モル分率 b より成分 B を濃縮することはできない

例題 エタノールとベンゼンの混合溶液

エタノールのモル分率が0.4の混合溶液の場合
気相と液相の組成比が等しい

これを、共沸溶液と呼ぶ

- TX図で、極大もしくは極小を示す組成の溶液
- 沸騰により組成が変化しない

問題3-5 エタノールのモル分率が0.2のベンゼン溶液がある。この溶液に熱を加えると、どの状態が得られるか答えなさい(溶液の状態を答える)。

- (1) 純エタノールのみ
- (2) 純ベンゼンのみ
- (3) 純エタノールと純ベンゼン
- (4) 純物質は得られない

水蒸気蒸留 (Steam Distillation)

右上図 斥力的な相互作用
混合溶液の沸点が、純物質より低い!

熱分解しやすい高沸点の有機物を蒸留するとき、水を混ぜる
有機物は水に溶けにくい、沸騰している最中は水分子と激しく接するので、低い温度で希薄水溶液として気相に出てくる
気相を冷やすと、有機物と水が分離した状態で得られる

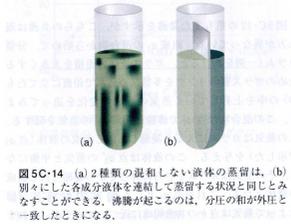
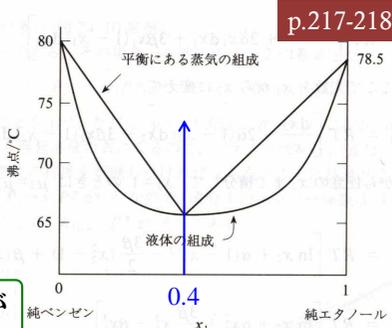
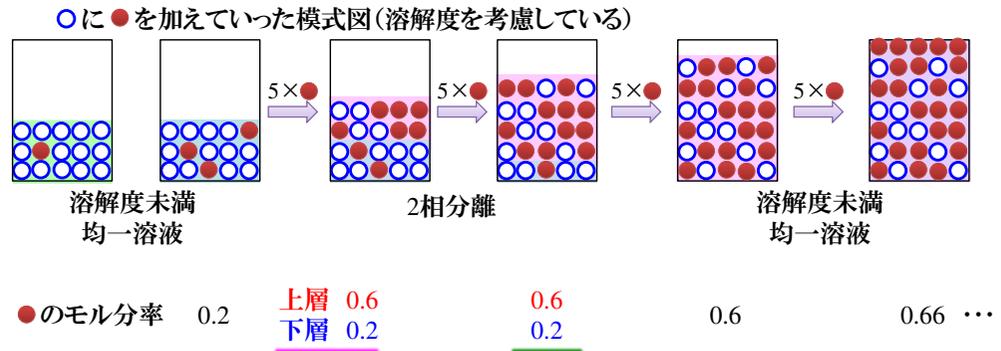


図5C-14 (a) 2種類の混相しない液体の蒸留は、(b) 別々にした各成分液体を連結して蒸留する状況と同じとみなすことができる。沸騰が起こるのは、分圧の相が外圧と一致したときになる。

3-4. 部分可溶液体 (partially-soluble liquid)

ここまでは均一溶液のTX図などを扱ってきた
ここでは、水-フェノールなど2相分離する溶液を扱う



上図よりわかること
• 2相分離している場合、上層と下層のモル分率は一定
• 2相分離している場合、上層と下層の体積比だけが変わる

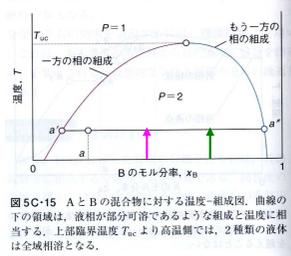
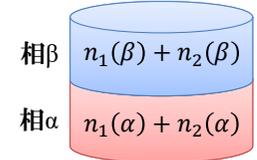


図5C-15 AとBの混合物に対する温度-組成図。曲線の下の領域は、液相が部分可溶であるような組成と温度に相当する。上部臨界温度Tucより高温側では、2種類の液体は全量相溶となる。

2相分離した場合のこの規則

全体における成分2のモル分率 x_2

$$x_2 = \frac{n_2(\alpha) + n_2(\beta)}{n(\alpha) + n(\beta)} \quad (3-4-1)$$



$$[n(\alpha) + n(\beta)]x_2 = n_2(\alpha) + n_2(\beta)$$

相αにおける成分2のモル分率 $x_2(\alpha)$

$$x_2(\alpha) = \frac{n_2(\alpha)}{n(\alpha)} \quad (3-4-2)$$

相βにおける成分2のモル分率 $x_2(\beta)$

$$x_2(\beta) = \frac{n_2(\beta)}{n(\beta)} \quad (3-4-3)$$

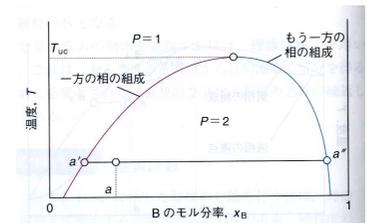
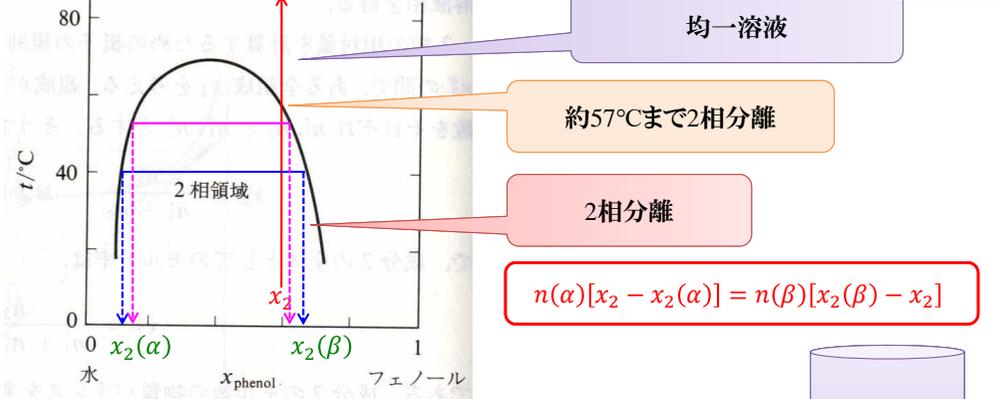


図5C-15 AとBの混合物に対する温度-組成図。曲線の下の領域は、液相が部分可溶であるような組成と温度に相当する。上部臨界温度Tucより高温側では、2種類の液体は全量相溶となる。

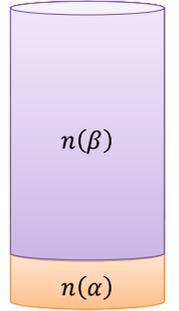
$$[n(\alpha) + n(\beta)]x_2 = n(\alpha)x_2(\alpha) + n(\beta)x_2(\beta)$$

2相分離した場合のこの規則

$$n(\alpha)[x_2 - x_2(\alpha)] = n(\beta)[x_2(\beta) - x_2] \quad (3-4-4)$$

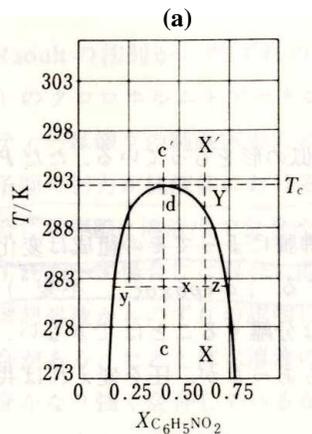


$x_2 = 0.60$ で温度を上げる (赤線に沿って温度上昇)
40 °Cでは、タイラインを引くと、 $x_2(\alpha) = 0.12$ 、 $x_2(\beta) = 0.66$
 $n(\alpha)(0.60 - 0.12) = n(\beta)(0.66 - 0.60)$
 $n(\alpha) : n(\beta) = 0.06 : 0.48 = 1 : 8$



さらに温度を上げると、フェノールの多い相βの体積が大きくなる。
最終的には、水が多い相αは57 °Cで消失し、均一溶液になる。

上下は比重によって変わる

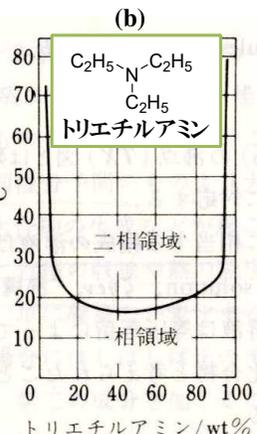


n -ヘキサン+ニトロベンゼン

臨界組成(c-d-c')で、温度を上げると、2相溶液の一方が徐々に消失するという現象は起きない。点dで、2相の境界は突然消失し、均一な1相に。

UCST(Upper Critical Solution Temperature)を持つ

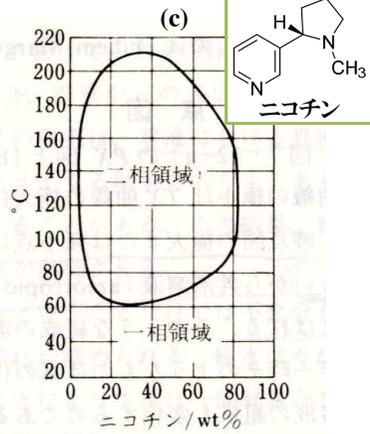
一般に、温度→大 溶解度→大 (a)のような温度-組成図



トリエチルアミン+水

低温で均一相になる LCST (Lower Critical Solution Temperature) を持つ

高温: 水素結合 → 切れる

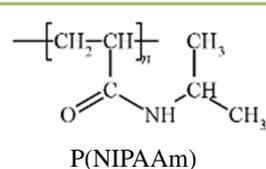


ニコチン+水

たばこの誤食では、胃酸による溶解度が小さいが、たばこを水に溶かし、誤飲すると、急性中毒になる。

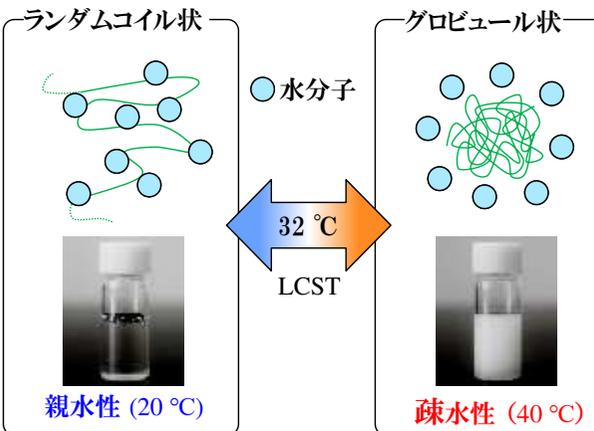
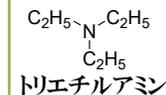
乳幼児1本程度 大人2-3本
低温: 弱く相互作用
高温: 分子振動で溶解

一般に、温度→大 溶解度→大
水素結合が関係するとLCSTが観測されることがある



温度応答性高分子

低温: 水素結合を形成 → 均一溶液
高温: 水素結合が切れる → 疎水性



低温: 水と弱く相互作用
中温: 水が離れ2相分離
高温: 分子振動で溶解

2相分離の熱力学(UCST(Upper Critical Solution Temperature)のメカニズム)

p.219-221

2章の内容の復習

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}^{\text{Real}}}{RT} = \frac{w}{RT} x_A x_B + (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (2-10-4)$$

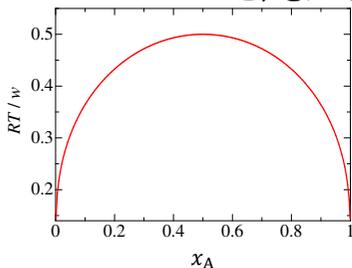
2相分離する領域 ↓ 微分して極小値を求める

$$\frac{d}{dx_A} \left(\frac{\Delta G_{\text{mix}}^{\text{Real}}}{RT} \right) = \frac{w}{RT} (1 - 2x_A) + \ln x_A - \ln(1 - x_A) \quad (2-10-5)$$

ここから新しい内容(2章: $x_A = 0.5$ に注目した) ↓ (2-10-5) = 0 とすると

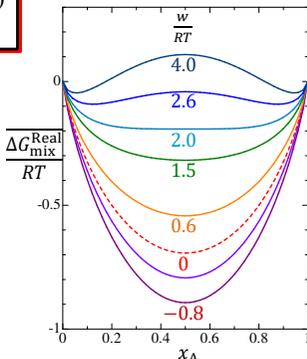
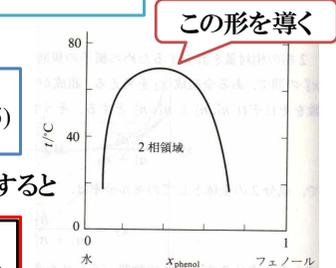
$$\frac{RT}{w} = \frac{1}{2} \quad (3-4-5)$$

これをプロットすると、左下のようになる



$\frac{RT}{w}$ の大きさにより $\Delta G_{\text{mix}}^{\text{Real}}$ が極小になるモル分率が変わる

$\frac{RT}{w}$ を T とみなすと右上の図と同じ形



部分可溶性液体の蒸留

p.211-222

低温で2相分離する溶液の蒸留について説明していく

2相分離 → 成分Aと成分Bは斥力的な分子間相互作用

気相線と液相線は極小を持つことが多い(図5C・24と図5C・25)

図5C・24: 低温では2相分離・沸騰する前は均一な溶液

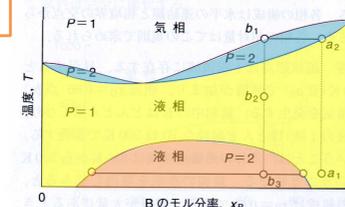
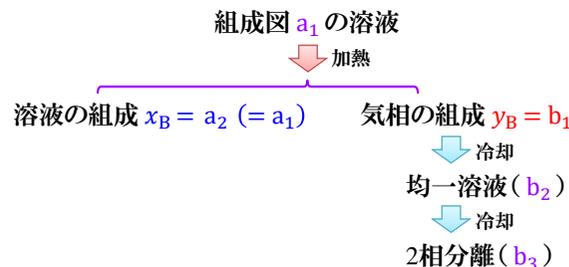


図5C-24 どの組成の沸点よりも上部臨界温度が低くなるような2成分系の温度-組成図。混合物は低沸点共沸組成をもつ。

図5C・25: 2相分離した状態で沸騰する

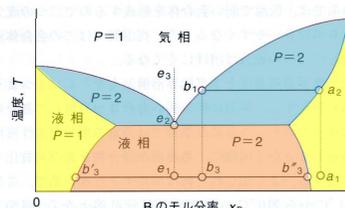
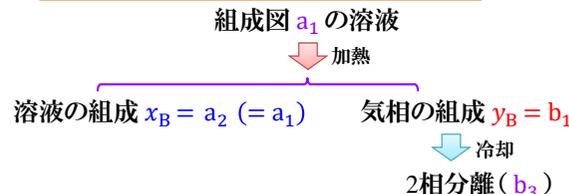


図5C-25 2種類の液体が全域相溶になる前に沸騰が起こるような2成分系の温度-組成図。

例題 5C・3 相図を読む

図 5C・26 において、組成 $x_B = 0.95$ (点 a_1) の混合物が沸騰し、その蒸気を凝縮したときに起こる変化を説明せよ。

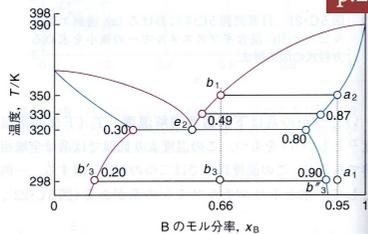


図 5C・26 例題 5C・3 で使う、図 5C・25 の相図上の各点。

3. 沸騰する温度を選びなさい

- (1) 298 K (2) 320 K (3) 330 K (4) 350 K (5) 390 K

4. 沸騰したときの気相のモル分率を選びなさい

- (1) 0.95 (2) 0.90 (3) 0.87 (4) 0.80 (5) 0.66 (6) 0.49 (7) 0.30 (8) 0.20

ここで、沸騰したときの液相と気相を分ける。

5. 取り出した気相を 330 K まで冷やした際に観測されるのはどれ？

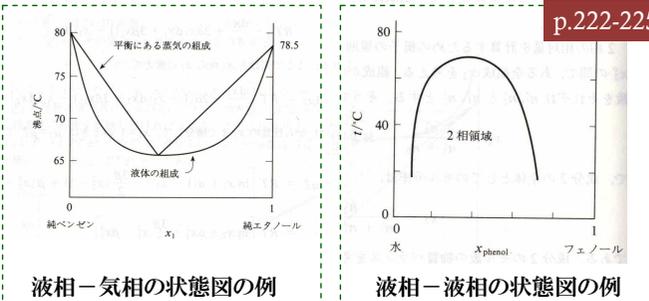
- (1) 気相のみ (2) 2相分離した液相のみ
(3) 気相と均一な液相 (4) 気相と2相分離した液相 (5) 3相に分離した液相

6. 取り出した液相を 330 K まで冷やした際に観測されるのはどれ？ (沸騰した瞬間取り出す)

- (1) モル分率 0.95 の液相 (2) モル分率が 0.95 より大きい液相
(3) モル分率が 0.95 より小さい液相

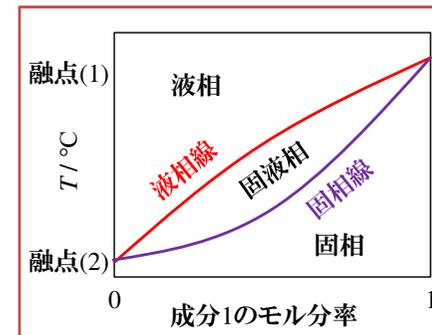
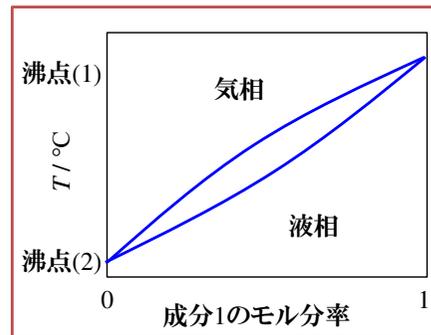
3-5. 固-液相図

これまで、
液相-気相平衡
液相-液相平衡
を見てきた。

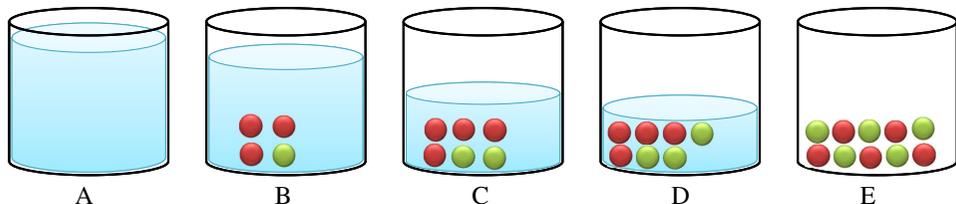


これまでとほとんど同じだが…。固体の場合、**固溶体**と**混合物**の区別が必要

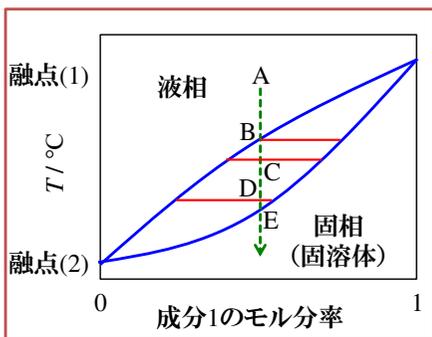
固溶体: 組成が一定の固体 **混合物**: 2種類以上の固相が混ざった状態



固溶体(Solid Solution)をつくる場合



● 成分1 ● 成分2



成分1と成分2の混合溶液

↓
点線(緑線)に沿って冷やす

液相線と交わる温度より冷やす
Bで成分1が多い固体が析出しはじめる

↓
成分1と成分2の比率はタイラインで
求められる(C, D)

↓
固相線より温度を下げると、両成分とも固相(E)になる。

固相(E)のモル分率 = 液相(A)のモル分率

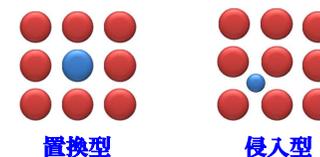
固溶体(solid solution)には2種類ある

合金のように2成分以上の物質からなる均一な固体 非金属の場合、**混晶**とも呼ばれる

置換型固溶体と侵入型固溶体に分類できる

・置換型(substitutional)固溶体

結晶の一部が、別の成分で置換したもの
大きさが似ている元素。例) Cu + Ni, KCl + KBr など



・侵入型(interstitial)固溶体

結晶構造の空隙に別の成分が入ったもの
溶媒に比べ小さな溶質元素。例) Ni + C, Fe + C(炭素鋼)…強度が増す

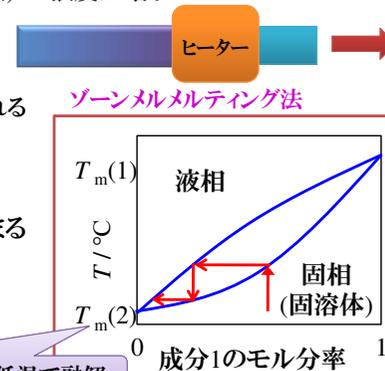
完全固溶体: 全組成で固溶体を作る場合

限られた組成で固溶体を作る物が多い
完全固溶体は純物質の結晶構造が類似している場合に見られる

ゾーンメルティング法(zone melting)

融解と固化解を連続して行い、不純物を取り除く方法
右図の場合、融点の低い成分2はヒーター周辺に集まる
→ 成分1のモル分率を上げる

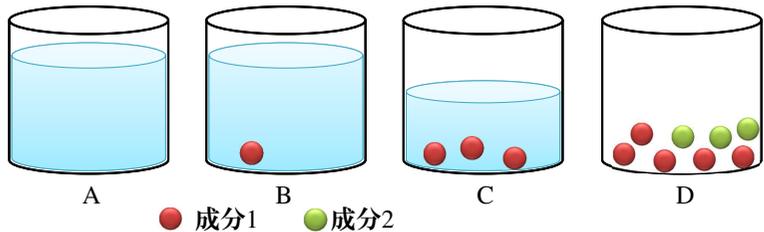
固溶体が析出する際、析出する時間とともに、組成が
変わる → 固体の中心と表面で組成が異なる



低融点成分が液相に 成分2が多い固相は低温で融解

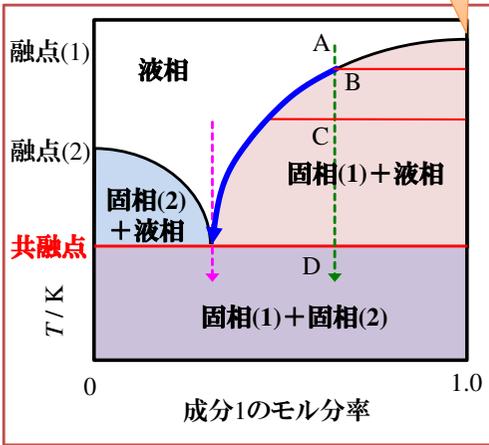
固溶体をつくらぬ場合 → 共融混合物 (eutectic mixture) or 共晶 (eutectic) ← 混合物

p.223



固相のモル分率が常に1

成分1+成分2の混合溶液
↓
点線(緑線)に沿って冷やす
↓
液相線と交わる温度で成分1析出(B)
↓
Cでも成分1析出
液相の組成は太線(青線)に沿って変化
↓
共融点Dで、液相が無くなり、
固相(混合物)が析出(2相系)



共融組成の溶液を冷やすと、共融点で、成分(1)の微結晶と成分(2)の微結晶が均一に分布した固相が得られる

問題3-8

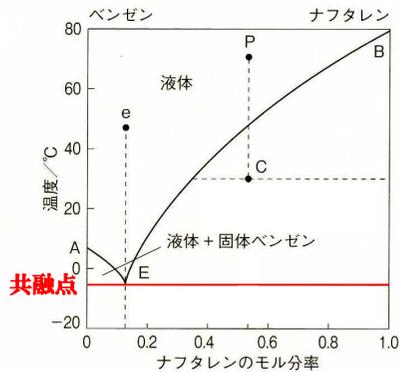
右図の点P(ナフタレンのモル分率0.53)の溶液を冷やす。以下の問題に答えなさい。

3. 点Cの温度(30°C)ではどのような状態が得られるか答えなさい(正解は2つ)。

- (1) ナフタレンのモル分率0.35のベンゼン溶液
- (2) ベンゼンのモル分率0.35のナフタレン溶液
- (3) ナフタレンのモル分率0.35の固体
- (4) ベンゼンのモル分率0.35の固体
- (5) 純ナフタレンの固体
- (6) 純ベンゼンの固体

4. -10°Cまで冷やすと、どのような状態が得られるか答えなさい。

- (1) 固体ナフタレンと固体ベンゼンが混合している状態
- (2) 固体ナフタレンと固体ベンゼンが固溶体を作っている状態
- (3) ナフタレンとベンゼンが2相分離している液相状態
- (4) ナフタレンの固体のみ
- (5) ベンゼンの固体のみ
- (6) 液体と固体ナフタレンが共存している状態
- (7) 液体と固体ベンゼンが共存している状態



共融点の自由度

Gibbsの相律は、

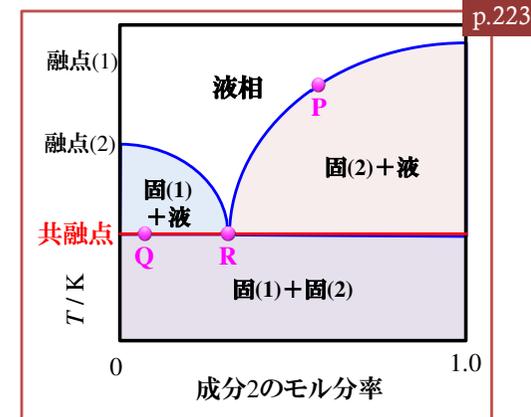
$$F = \dots \quad (3-1-13)$$

C:成分の数 P:相の数

例題: 点Pの自由度を求めなさい

相: 液相 + 固相(2) 成分: 2
→ $F = 2 - 2 + 2 = 2$

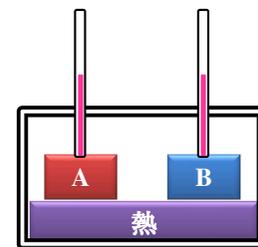
圧力とモル分率を定める → 融点が決まる



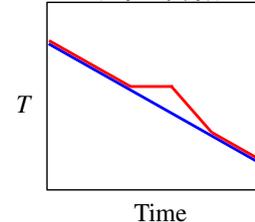
問題3-7 3. 点Qの自由度を求めなさい (1) 0 (2) 1 (3) 2 (4) 3 (5) 4 (6) 5

4. 点Rの自由度を求めなさい (1) 0 (2) 1 (3) 2 (4) 3 (5) 4 (6) 5

共融混合物の冷却速度



Aが純物質の場合 (1章の内容)



Aが共融混合物の場合

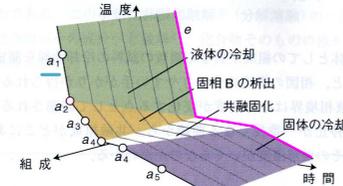


図 5C・28 図 5C・27 の系の冷却曲線。定組成線 a では、a₂ 点で溶液から固相 B が析出し始めるため冷却速度が低下する。a₄ 点では共融組成の液相が完全に固化するまで冷却停止が起こる。この冷却停止は、共融定組成線 e で最も長時間に及ぶ。組成が e を超えてさらに A 濃度が上がると、共融停止は再び短くなる。冷却曲線を使えば相図をつくらることができる。

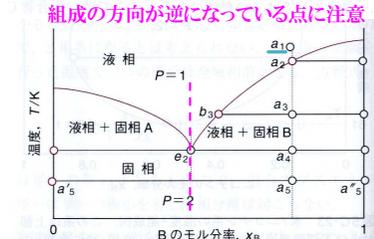


図 5C・27 2種類のほとんど混じり合わない固相と全域相溶性な液相に対する温度-組成相図。図 5C・25 とよく似ていることがわかる。e₂ を通る定組成線は共融組成、すなわち最も低い融点をもつ混合物に相当する。

a₁から冷やす (矢印の色は図5C・28に対応)

均一な液相 → 一定の速さで冷える

a₂で成分B析出開始

結晶析出: 発熱 → 系の冷却速度が遅くなる

a₄: 共融点 液相が無くなり、固相(混合物)が析出

潜熱 → 系の冷却速度が0

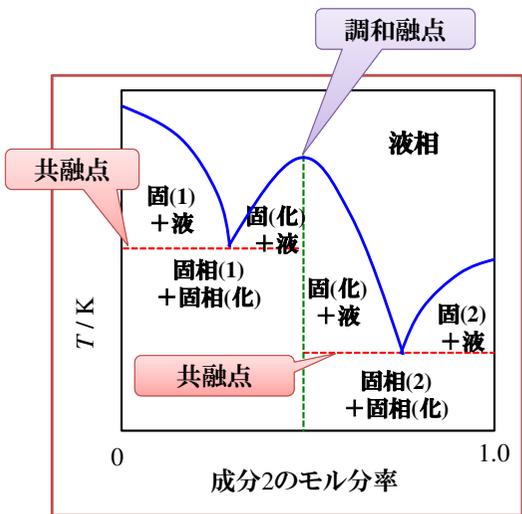
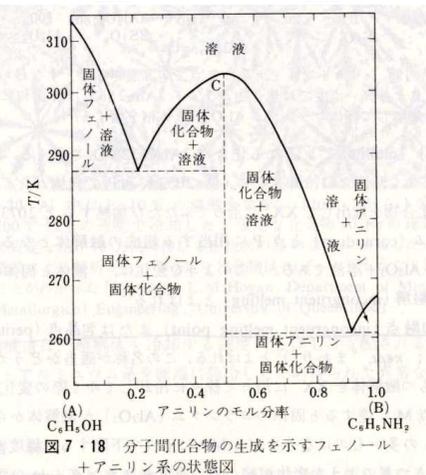
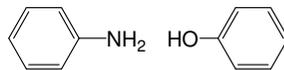
共融停止: 温度が一定の区間

a₅: 系はすべて固相

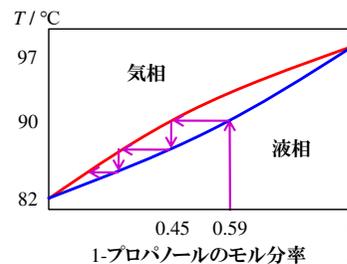
ある速度で冷却

2成分が塩のような化合物を作る場合

・アニリンとフェノール化合物は、塩



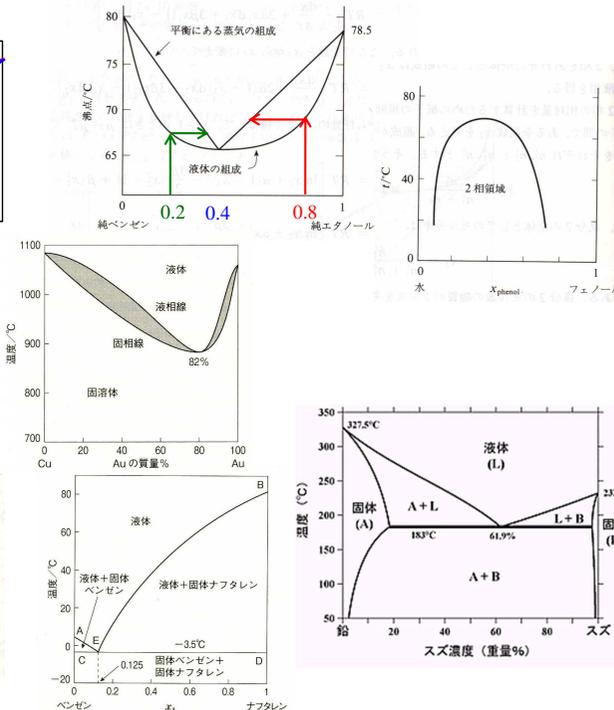
調和融点では化合物の組成と同じ組成の液相が温度上昇に伴い表れる。



キャップ式プレート型蒸留器

2-プロパノール

段ごとに温度異なる → 組成が変化



3-5. 三成分の固液系

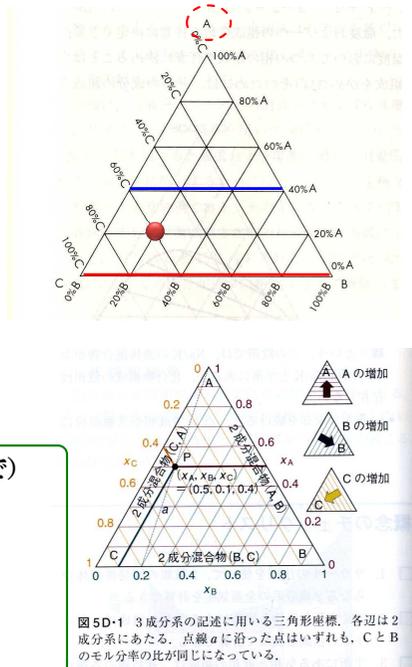
Gibbsの相律 $F = C - P + 2$ (3-1-13)

成分 $C = 3$
相 $P = 1$ の場合、 $F = 4$
 p, T と 3成分のうち 2成分を決める
→ モル分率を軸にとる(右図)

見方:
・頂点の対辺軸上はその成分が0
赤線上は成分Aが0%
・対辺軸に平行な線上、その成分一定
青線上は成分Aが40% ($x_A = 0.4$)

問題3-9 赤丸の点の成分比を求めなさい(モル分率で)

- (1) $x_A = 0.2, x_B = 0.4, x_C = 0.8$
- (2) $x_A = 0.2, x_B = 0.4, x_C = 0.6$
- (3) $x_A = 0.17, x_B = 0.17, x_C = 0.5$
- (4) $x_A = 0.2, x_B = 0.2, x_C = 0.6$



例) 酢酸-クロロホルム-水系
酢酸が少ないときに、2相分離する

タイラインは、実験で求める。
2成分系の場合、温度一定で、タイラインが描けるので、書き込む必要がない

赤丸の組成の場合、タイラインは青線
成分はオレンジ丸

例題) 赤丸の点の成分比の場合、2相の成分比を答えなさい

α 相(点b) CH_3COOH は約10% CHCl_3 は約87% H_2O は約3%
 β 相(点c) CH_3COOH は約33% CHCl_3 は約4% H_2O は63%

青丸は等温臨界点(Isothermal Critical Point)、
またはプレートポイント(Plait Point)

2相の組成(α 相・ β 相)が一致する点 臨界点の1つ

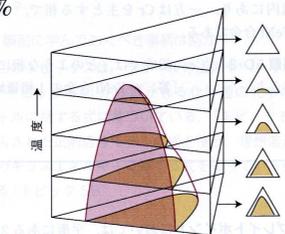
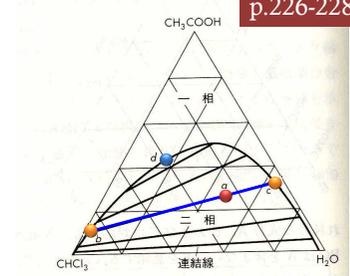


図 5D・3 温度を変数として含めると、相図は三角柱となる。本文中で触れたように、三角柱の水平断面が三角形相図になる。

図5D・6のような複雑な場合もある

3章 のまとめ 混合物の相転移

Gibbsの相律

$$F = C - P + 2$$

てこの規則(Lever Rule)

$$n(l)[z_2 - x_2] = n(g)[y_2 - z_2]$$

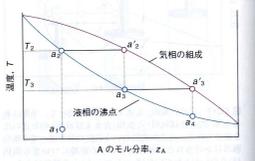


図 5C-10 成分 A の揮発性が成分 B より高い理想混合物の温度-組成図。当初の組成が a_1 であった液体の気化と凝縮を繰返すと最終的な A からなる凝縮液が得られる。この分離法を分別蒸留 (留) という。

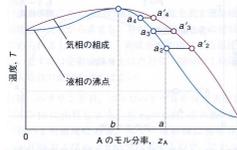


図 5C-12 高沸点共沸混合物。組成 a の液体を蒸留すると残った液体の組成は b へ向かって変化していくが、それを超えることはない。

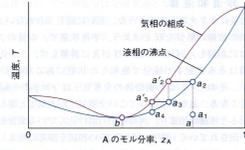


図 5C-13 低沸点共沸混合物。組成 a の液体を分別蒸留すると、蒸留塔で平衡に達して排出される気体の組成は b へ向かって変化していくが、そこに到達すると変化しなくなる。

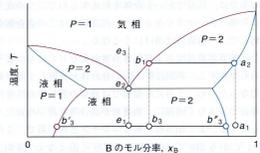


図 5C-25 2種類の液体が全量相溶になる前に遷移が起こるような2成分系の温度-組成図。

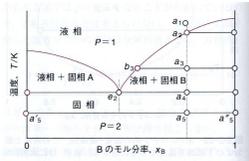


図 5C-27 2種類のほとんど混じり合わない液体と全量相溶な液体に対する温度-組成相図。図 5C-25 とよく似ていることがわかる。 e_2 を通る定組成線は共融組成、すなわち最も低い融点をもつ混合物に相当する。

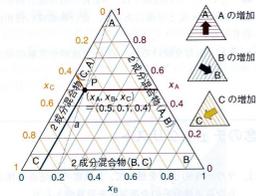


図 5D-1 3成分系の記述に用いる三角形座標。各辺は2成分系にあたる。点線 a に沿った点はいずれも、C と B のモル分率の比が同じになっている。