

第11章 相平衡

§ 1. 相平衡

[相変化]



[化学ポテンシャル]

$$\mu(I) = \Delta G_{f,T}^*(I) + RT \ln \{a(I)\} \quad (2)$$

$$\mu(II) = \Delta G_{f,T}^*(II) + RT \ln \{a(II)\} \quad (3)$$

[相変化の自由エネルギー]

$$\Delta G_t = \mu(II) - \mu(I) \quad (4)$$

[平衡状態]

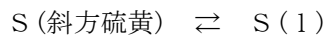
$$\Delta G_t = 0 \quad (5)$$

§ 2. 固液の相平衡

[固液の自由エネルギー]

$$\Delta G_t = \mu(l) - \mu(s) \quad (6)$$

[問1] 1 atm での硫黄(斜方)の融点を求める。硫黄(斜方)の固液平衡は、



である。

$$\mu(S, \text{斜方硫黄}) = \Delta G_{f,T}^*(S, \text{斜方硫黄}) \quad (a(S, \text{斜方硫黄}) = 1)$$

$$\mu(S, l) = \Delta G_{f,T}^*(S, l) \quad (a(S, l) = 1)$$

から、固液変化の自由エネルギーは、

$$\Delta G_t = \mu(S, l) - \mu(S, \text{斜方硫黄})$$

となり、融点(固液の平衡状態)では、

$$\Delta G_t = 0$$

である。370K, 380K, 390K, 400K 等での ΔG_t を求めて、 $\Delta G_t = 0$ となる温度を内挿し、融点を求めよ。

$$c_p(S, \text{斜方硫黄}) = 21.87 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(S, l) = 1.06 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(S, l) = 0.33 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$c_p(S, l) = 31.52 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

[ヒント: 380Kで $\Delta G_{f,380}^0(S, \text{斜方硫黄}) = -0.226 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G_{f,380}^0(S, l) =$ $-0.196 \text{ kJ mol}^{-1}$, 390Kで $\Delta G_{f,390}^0(S, \text{斜方硫黄}) = -0.282 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G_{f,390}^0(S, l) =$ $-0.301 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。]

《113.0 °C》 (参考: 実測値は 112.8 °C)

§ 3. 純物質の気固平衡

[気固平衡]

$$\mu(s) = \Delta G_{f,T}^*(s) \quad (7)$$

$$\mu(g) = \Delta G_{f,T}^0(g) + RT \ln p^* \quad (8)$$

[相変化の自由エネルギー]

$$\Delta G_t = \mu(g) - \mu(s) \quad (9)$$

[蒸気圧]

$$p^* = \exp\left(-\frac{\Delta G_{f,T}^0(g) - \Delta G_{f,T}^*(s)}{RT}\right) \quad (10)$$

[問2] 固体の化学ポテンシャルは、

$$\mu(s) = \Delta G_{f,T}^*(s) \quad (A)$$

である。気体の化学ポテンシャルは、この気体の圧力が p^* であるとする、

$$\mu(g) = \Delta G_{f,T}^0(g) + RT \ln p^* \quad (B)$$

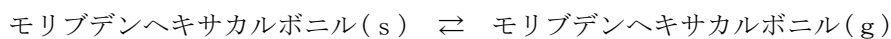
である。固体と気体が平衡状態にあるときには、

$$\mu(s) = \mu(g) \quad (C)$$

である。したがって、この気体の圧力 p^* は、

$$p^* = \exp\left(-\frac{\Delta G_{f,T}^0(g) - \Delta G_{f,T}^*(s)}{RT}\right) \quad (D)$$

となることを示せ。

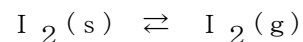
[問3] モリブデンヘキサカルボニル, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ は、常温で固体の物質である。25°Cで、固体のモリブデンヘキサカルボニルと平衡状態にある気体状態のモリブデンヘキサカルボニルの蒸気圧を求めよ。

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{モリブデンヘキサカルボニル}, s) = -878 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{モリブデンヘキサカルボニル}, g) = -856 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\langle\langle 1.40 \times 10^{-4} \text{ atm } (0.106 \text{ mmHg}) \rangle\rangle$$

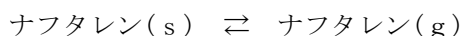
[問4] 25°Cで、固体のヨウ素と平衡状態にあるヨウ素の蒸気圧を求めよ。



$$\Delta G_{f,298}^0(\text{I}_2, s) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{I}_2, g) = 19.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\langle\langle 0.000399 \text{ atm } (0.303 \text{ mmHg}) \rangle\rangle$$

[問5] ナフタレン(C_{10}H_8)は常温で固体の物質で、その蒸気は防虫作用を持っている。25°Cで、固体のナフタレンと平衡状態にあるナフタレンの蒸気圧を求めよ。

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{ナフタレン}, s) = 200.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{ナフタレン}, g) = 223.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\langle\langle 0.000119 \text{ atm } (0.0904 \text{ mmHg}) \rangle\rangle \quad (\text{参考: 実測値は } 11 \text{ Pa } (0.083 \text{ mmHg}))$$

§ 4. 純物質の気液平衡

[気液平衡]

$$\mu(1) = \Delta G_{f,T}^*(1) \quad (11)$$

$$\mu(g) = \Delta G_{f,T}^0(g) + RT \ln p^* \quad (12)$$

[相変化の自由エネルギー]

$$\Delta G_t = \mu(g) - \mu(1) \quad (13)$$

[蒸気圧]

$$p^* = \exp\left(-\frac{\Delta G_{f,T}^0(g) - \Delta G_{f,T}^*(1)}{RT}\right) \quad (14)$$

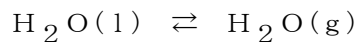
[問 6] 液体の化学ポテンシャル $\mu(1)$ と、気体の化学ポテンシャル $\mu(g)$ は、液体と気体が平衡状態にあるときには、

$$\mu(1) = \mu(g) \quad (A)$$

である。このことから、この気体の圧力 p^* は、次式となることを示せ。

$$p^* = \exp\left(-\frac{\Delta G_{f,T}^0(g) - \Delta G_{f,T}^*(1)}{RT}\right) \quad (B)$$

[問 7] 25°C で、液体の水と平衡状態にある水蒸気の蒸気圧を求めよ。

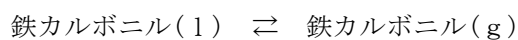


$$\Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, 1) = -237.192 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, g) = -228.596 \text{ kJ mol}^{-1}$$

《0.0312 atm (23.7 mmHg)》 (参考: 実測値は 0.03099 atm (23.55 mmHg))

[問 8] 鉄カルボニル(ペンタカルボニル鉄), $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は、常温で液体の物質である。25°C で、液体の鉄カルボニルと平衡状態にある気体状態の鉄カルボニルの蒸気圧を求めよ。

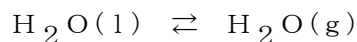


$$\Delta G_{f,298}^0(\text{鉄カルボニル}, 1) = -705 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{鉄カルボニル}, g) = -697 \text{ kJ mol}^{-1}$$

《0.040 atm (30 mmHg)》 (参考: 実測値は 4.7 kPa (0.046 atm, 35 mmHg))

[問 9] 100°C で、液体の水と平衡状態にある水蒸気の蒸気圧を求めよ。



$$\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, 1) / \text{kJ mol}^{-1} = -285.840$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, 1) / \text{kJ mol}^{-1} = -237.192$$

$$c_p(\text{H}_2\text{O}, 1) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = 72.81 + 7.94 \times 10^{-3} T \quad (20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C})$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, g) / \text{kJ mol}^{-1} = -241.826$$

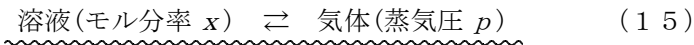
$$\Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, g) / \text{kJ mol}^{-1} = -228.596$$

$$c_p(\text{H}_2\text{O}, g) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = 40.41 - 9.55 \times 10^{-3} T \quad (0^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C})$$

[ヒント: 100°C で $\Delta G_{f,373.15}^0(\text{H}_2\text{O}, 1) = -225.612 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G_{f,373.15}^0(\text{H}_2\text{O}, g) = -225.594 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。] 《0.994 atm》 (参考: 実際は 1.000 atm)

§ 5. 理想溶液の気液平衡

[気液平衡]



$$p = p^* x \quad (16)$$

[問10] (a) 溶液中にある成分がモル分率 x で含まれている。この溶液が理想溶液であるとして、溶液中のその成分の化学ポテンシャルが、

$$\mu(\text{理想溶液, モル分率 } x) = \Delta G_{f,T}^*(1) + RT \ln x \quad (\text{A})$$

となることを示せ。

(b) ある成分の蒸気圧が p である。この蒸気が理想気体であるとして、その成分の化学ポテンシャルが、

$$\mu(\text{理想気体, 圧力 } p) = \Delta G_{f,T}^0(\text{g}) + RT \ln p \quad (\text{B})$$

となることを示せ。

(c) この(a)の溶液と(b)の蒸気が平衡状態であるならば、

$$\mu(\text{理想溶液, モル分率 } x) = \mu(\text{理想気体, 圧力 } p) \quad (\text{C})$$

である。また、純粋な状態での蒸気圧 p^* は、 $\Delta G_{f,T}^0(\text{g})$ と $\Delta G_{f,T}^*(1)$ から

$$p^* = \exp\left(-\frac{\Delta G_{f,T}^0(\text{g}) - \Delta G_{f,T}^*(1)}{RT}\right) \quad (\text{D})$$

である。式(C)と(D)から、

$$p = p^* x \quad (\text{E})$$

となることを示せ。

[問11] 25℃のトルエンとエチルベンゼンがモル比で1:3の混合溶液(理想溶液)がある。この溶液と平衡状態にある気相中のトルエンの分圧を求めよ。

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{トルエン, l}) = 114.15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{トルエン, g}) = 122.29 \text{ kJ mol}^{-1}$$

《0.00937 atm》

[問12] 110.6℃で、トルエンとエチルベンゼンがモル比で1:3の混合溶液(理想溶液)がある。この溶液と平衡状態にある気相中のトルエンの分圧を求めよ。

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{トルエン, l}) = 12.00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{トルエン, l}) = 114.15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$c_p(\text{トルエン, l}) = 146.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{トルエン, g}) = 50.00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{トルエン, g}) = 122.29 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$c_p(\text{トルエン, g}) = 107.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

[ヒント: 110.6℃で $\Delta G_{f,383.75}^0(\text{トルエン, l}) = 141.833 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G_{f,383.75}^0(\text{トルエン, g}) = 141.835 \text{ kJ mol}^{-1}$ となり、純粋なトルエンの蒸気圧 $p^* = 0.999 \text{ atm}$ である。] 《0.250 atm》

[問13] 25℃のブタンとヘキサンがモル比で1:9の混合溶液(理想溶液)がある。

(a) この溶液と平衡状態にある気相中のブタンとヘキサンの分圧を求めよ。

(b) この溶液と平衡状態にある気相中のブタンとヘキサンのモル比を求めよ。

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{ブタン, l}) = -14.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{ブタン, g}) = -17.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{ヘキサン, l}) = -4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{ヘキサン, g}) = -0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

《0.297 atm, 0.179 atm, 0.624 : 0.376》

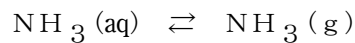
§ 6. 水溶液の気液平衡

[気液平衡]

$$\text{水溶液(重量モル濃度 } m) = \text{気体(蒸気圧 } p) \quad (17)$$

$$K = \frac{p}{m} \quad (18)$$

[問14] NH_3 (水溶液)から NH_3 (気体)への変化に関する25°Cでの平衡定数 K



$$K = \frac{p(\text{NH}_3, \text{g})}{m(\text{NH}_3, \text{aq})}$$

を求めよ。 [注意: 気体は圧力 p [単位: atm], 水溶液中では重量モル濃度 m [mol kg^{-1}]]

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{NH}_3, \text{aq}) = -26.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

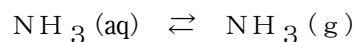
$$\Delta G_{f,298}^0(\text{NH}_3, \text{g}) = -16.38 \text{ kJ mol}^{-1}$$

《0.0149》

[問15] (a) 25°Cで, 2.0 mol kg^{-1} の NH_3 を含む水溶液と平衡状態にある気体中に含まれる NH_3 (理想気体)の分圧を求めよ。

(b) 25°Cで, 0.1 atmの気体の NH_3 と平衡状態にある水溶液中の NH_3 のモル濃度を求めよ。

ただし,



の平衡定数は $K = 0.0149$ であり, NH_4^+ イオンの生成は無視する。

《 $p = 0.0298 \text{ atm}$, $m = 6.71 \text{ mol kg}^{-1}$ 》

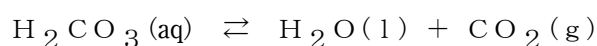
[問16] 1 atmの H_2S (理想気体)と平衡状態にある水に溶けた $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ のモル濃度を求めよ。

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{S}, \text{g}) = -33.02 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{S}, \text{aq}) = -27.39 \text{ kJ mol}^{-1}$$

《 $0.103 \text{ mol kg}^{-1}$ 》

[問17] H_2CO_3 (水溶液)から CO_2 (気体)への変化に関する25°Cでの平衡定数 K



$$K = \frac{a(\text{H}_2\text{O}(l)) p(\text{CO}_2, \text{g})}{m(\text{H}_2\text{CO}_3, \text{aq})}$$

を求めよ。 [注意: 水溶液中の水の活量は1, 気体は圧力 p [単位: atm], 水溶液中では重量モル濃度 m [mol kg^{-1}]]

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{CO}_3, \text{aq}) = -623.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

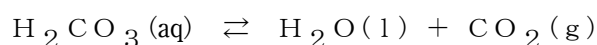
$$\Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, l) = -237.192 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{CO}_2, \text{g}) = -394.383 \text{ kJ mol}^{-1}$$

《29.3》

[問18] 25°C, 1 atmの純粋な二酸化炭素(CO_2 , 理想気体)と平衡状態にある水溶液がある。このとき, この水溶液中に存在する炭酸(H_2CO_3)のモル濃度を求めよ。

ただし,



の平衡定数は $K = 29.3$ であり, 他のイオンの生成は無視する。

《 $m = 0.0341 \text{ mol kg}^{-1}$ 》

§ 7. 非理想溶液の気液平衡

[ラウール (Raoult) の法則]

$$\underline{p = p^* x} \quad (x \doteq 1) \quad (19)$$

[ヘンリー (Henry) の法則]

$$\underline{p = Kx} \quad (x \doteq 0) \quad (20)$$

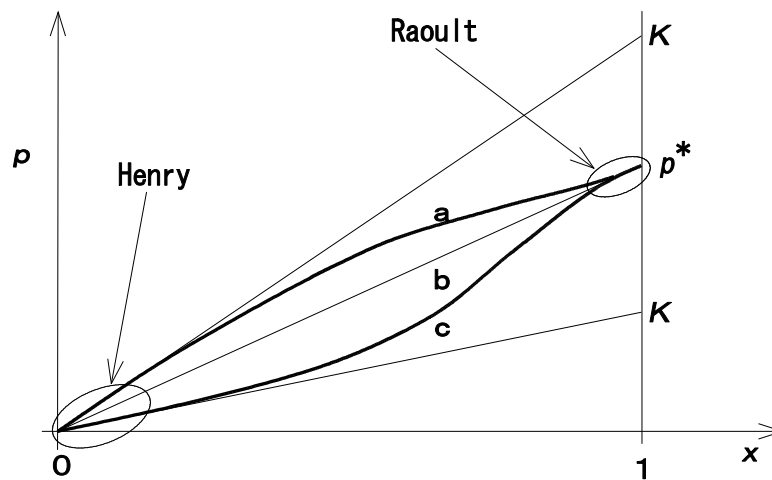
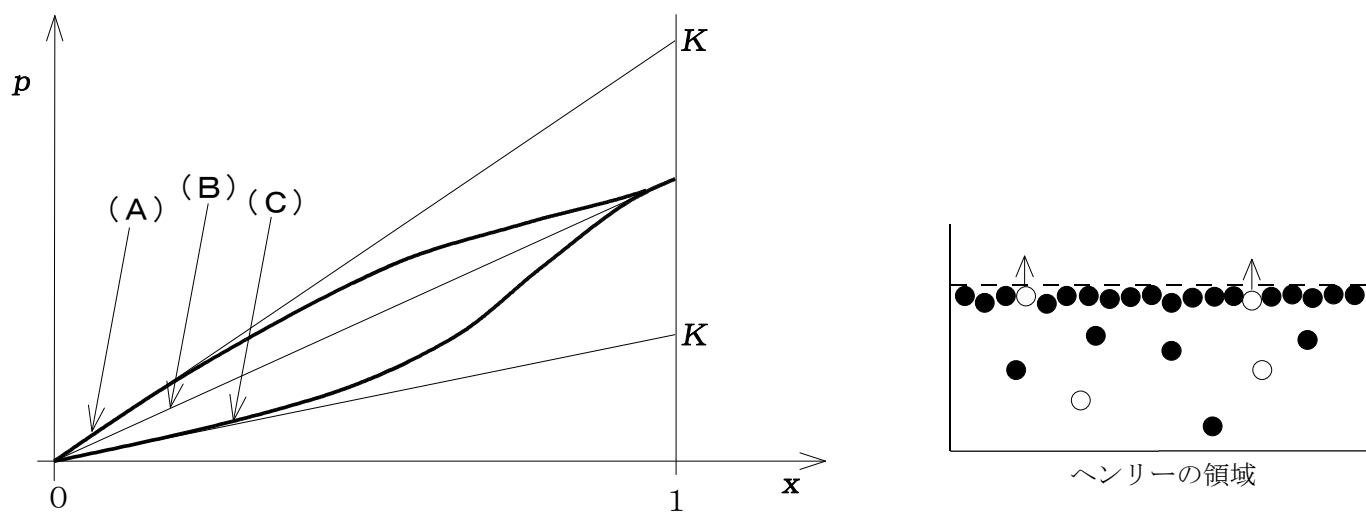


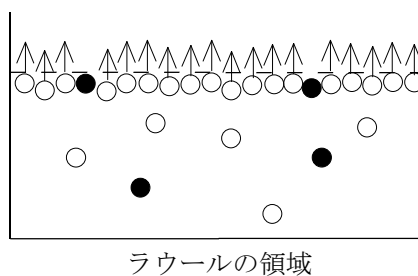
図1. ヘンリーの法則とラウールの法則

[問19] 下図は、非理想溶液中のある成分のモル分率を横軸に、縦軸にその成分の分圧を示している。ヘンリーの法則が成り立つ領域部分 ($x \doteq 0$) において、共存する他の成分の影響によって、理想状態 (B) の溶液の蒸気圧よりも、大きくなる場合 (A) と、それよりも小さくなる場合 (C) があることを表わしている。

- (a) (A) の場合には、この溶液中でどのようなことが起こっているか、分子1個1個の挙動から説明せよ。
- (b) (C) では、どうか。



[問20] 非理想溶液において、ラウールの法則が成り立つ領域では、ある成分の分圧が、その成分のモル分率のみに比例して、共存物質の性質には無関係である。このことを、分子1個1個の挙動から説明せよ。



[問21] クロロホルム-アセトン混合物に関するデータを示す。

- (a) この場合のクロロホルムは、ヘンリーの法則が成り立つ領域で、理想溶液の蒸気圧よりも高いか、それとも低いかな？
 (b) ヘンリーの法則の定数 K は、おおよそどれだけか。
 (c) K/p^* を求めよ。

クロロホルム-アセトン混合物溶液 (35.17°C)

溶液中のクロロホルムのモル分率	クロロホルムの蒸気圧/mmHg
0.00	0.00
5.88	9.17
18.18	31.69
28.84	54.85
35.68	71.16
40.50	84.95
49.39	111.7
55.16	130.5
58.12	139.9
66.10	169.6
79.97	224.3
91.79	265.5
100.00	293.1

《低い, 156 mmHg, 0.53》

[問22] 二酸化炭素の圧力が 1 atm の下では、1 kg の水に、20°C では 1.73 g の二酸化炭素(CO₂)が溶解し、40°C では 1.04 g が溶解する。内部の気体の圧力が 2 atm を越えると危険な炭酸飲料のびんがあり、このびんに入った飲料水が 40°C になる可能性がある。この場合、20°C で炭酸飲料を詰めるとき、安全な二酸化炭素の圧力の最大値を求めたい。

- (a) この問題の気液平衡は、ヘンリーの法則が成立する領域か、それともラウールの法則が成立する領域か？

[ヒント: $x \rightleftharpoons 0$ であればヘンリーの法則, $x \rightleftharpoons 1$ であればラウールの法則が成立する領域となる。]

- (b) 安全な二酸化炭素の圧力の最大値を求めよ。

[ヒント: 40°C で 2 atm の圧力下で水に溶解している二酸化炭素の量(1 kg の水に解けている二酸化炭素の重量)を求める。この水 1 kg 中の二酸化炭素の重量は、密封容器中であるから、20°C でも変わらない。したがって、温度が 20°C の状態で、これだけの二酸化炭素が解けているときの圧力を求める。] 《1.20 atm》

