

# X I I 相平衡

## 【相平衡】

[相変化]



[化学ポテンシャル]

$$\underline{\mu(I) = \mu^*(I) + RT \ln \{a(I)\}} \quad (12.2)$$

$$\underline{\mu(II) = \mu^*(II) + RT \ln \{a(II)\}} \quad (12.3)$$

[自由エネルギー変化]

$$\underline{\Delta G_t = \mu(II) - \mu(I)} \quad (12.4)$$

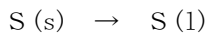
[平衡条件]

$$\underline{\Delta G_t = 0} \quad (12.5)$$

[平衡]

$$\underline{\frac{a(II)}{a(I)} = \exp\left(-\frac{\mu^*(II) - \mu^*(I)}{RT}\right)} \quad (12.6)$$

[問 12.1] 硫黄 (斜方) の融点を求めよ。



$$c_p(S, s) / J K^{-1} mol^{-1} = 21.87$$

$$\Delta H_{f,298}^{\circ}(S, l) / k J mol^{-1} = 1.06$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(S, l) / k J mol^{-1} = 0.33$$

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

《113.0 °C》 (参考: 実測値は 112.8 °C)

[純物質の蒸気圧]

$$\underline{p^* = \exp\left(-\frac{\mu^*(g) - \mu^*(l)}{RT}\right)} \quad (12.7)$$

[問 12.2] 気体と液体が平衡状態であるときには、式 (12.4) と式 (12.5) から、蒸気圧の式 (12.7) になることを示せ。

[問 12.3] 25 °C で、液体のトルエンと平衡状態にあるトルエンの蒸気の圧力を求めよ。

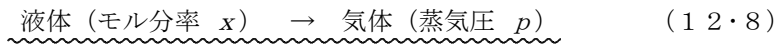
$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{トルエン}, l) / k J mol^{-1} = 114.15$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{トルエン}, g) / k J mol^{-1} = 122.29$$

《0.0375 atm》

【溶液の蒸気圧】

[気液平衡]



【理想溶液の蒸気圧】

$p = p^* \cdot x$  (12・9)

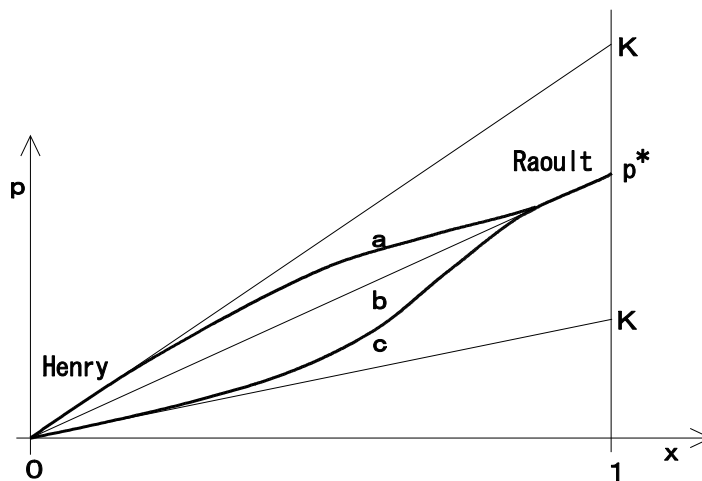
【非理想溶液の蒸気圧】

[ラウール (R a o u l t) の法則]

$p = p^* \cdot x$  ( $x \cong 1$ ) (12・10)

[ヘンリー (H e n r y) の法則]

$p = K \cdot x$  ( $x \cong 0$ ) (12・11)



[問12・4] 25℃のトルエン(T)とエチルベンゼン(E)がモル比で1:3の混合溶液(理想溶液とする)がある。この溶液と平衡状態にある気相中のトルエンとエチルベンゼンのそれぞれの分圧を求めよ。

$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{T}, \text{l}) / \text{kJ mol}^{-1} = 114.15$

$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{T}, \text{g}) / \text{kJ mol}^{-1} = 122.29$

$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{E}, \text{l}) / \text{kJ mol}^{-1} = 119.72$

$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{E}, \text{g}) / \text{kJ mol}^{-1} = 130.57$

《0.00937 atm, 0.00942 atm》

[問12・5] 二酸化炭素の圧力が1 atmの下では、1 kgの水に、20℃では1.73 gの二酸化炭素が溶解し、40℃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℃になる可能性がある。この場合、20℃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よ。《1.20 atm》