



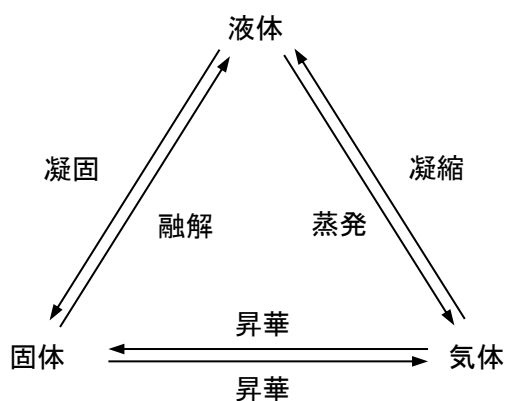
IV. 相平衡



1 相変化に伴う熱の移動

1) 相変化（相転移）

どの物質にも、固体（固相）、液体（液相）、気体（気相）の3つの状態があり、これらを物質の三態（三相）という。温度や圧力の変化により、物質が他の相へ変化する現象を相変化（相転移）といい、このとき熱の移動を伴う。



固体→液体→気体への相変化は、吸熱過程（融解、蒸発）であり、気体→液体→固体への相変化は発熱過程（凝縮、凝固）である。

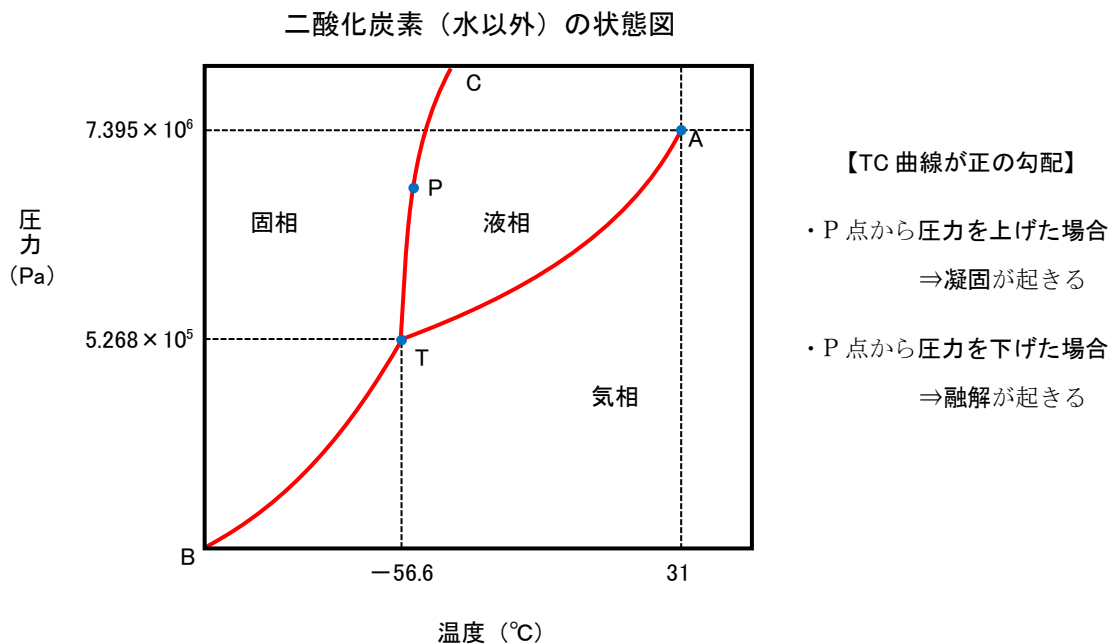
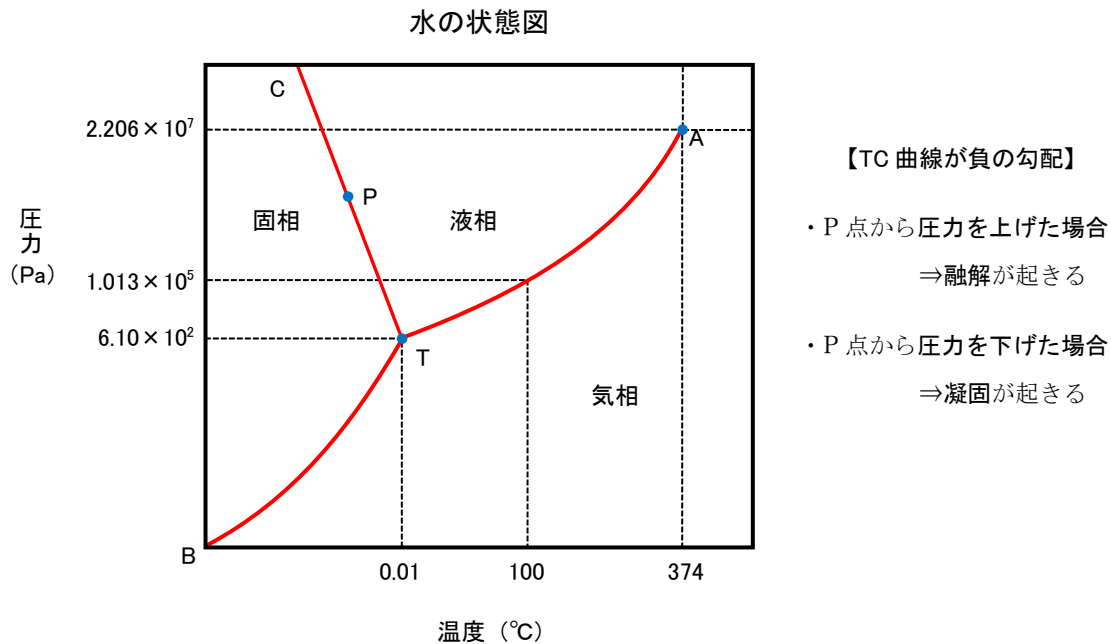
純物質における、融点と凝固点、沸点と凝縮点は必ず一致する。

2 状態図

1) 一成分系（純物質）

以下は、水及び二酸化炭素（水以外の純物質）の状態図である。TA 曲線を蒸気圧曲線、TB 曲線を昇華曲線、TC 曲線を融解曲線という。線上は各相が平衡状態であり、化学ポテンシャルは等しくなる。T 点（三重点）は、固相、液相、気相の 3 相が平衡状態で存在する。

点 A（超臨界点）を超えると気体と液体の区別ができない超臨界流体になる。



(1) クラジウス-クラペイロン式

蒸気圧曲線（TA 曲線）と昇華曲線（TB 曲線）の傾きは、以下のクラジウス-クラペイロン式より判断することができる。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p \Delta_{\text{trs}} H}{RT^2} \quad \Delta_{\text{trs}} H: \text{相転移に伴うエンタルピー変化}$$

積分して、常用対数に変換

$$\log p = C - \frac{\Delta_{\text{trs}} H}{2.303 RT} \quad C: \text{積分定数}$$

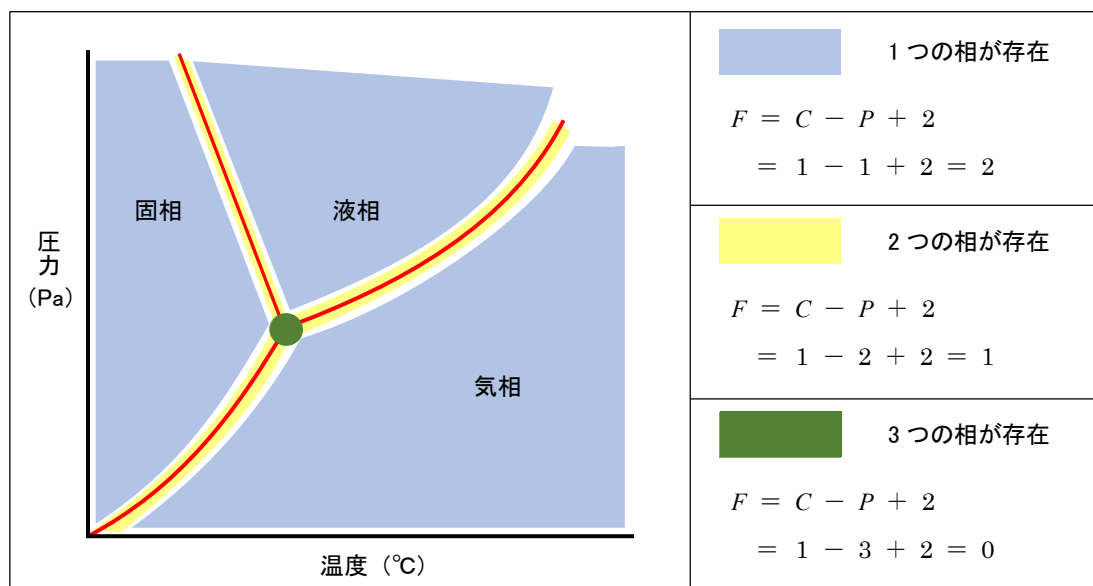
$$\log p = a - \frac{b}{T} \quad (a, b: \text{定数}) \text{ で近似できる。}$$

(2) ギブズの相律

平衡状態にある相の数を変化させることなく、変えることができる示強性変数（温度、圧力、組成など）の数を自由度（ F ）といい、以下の式で表される。

$$F = C - P + 2$$

・一成分系における自由度の計算

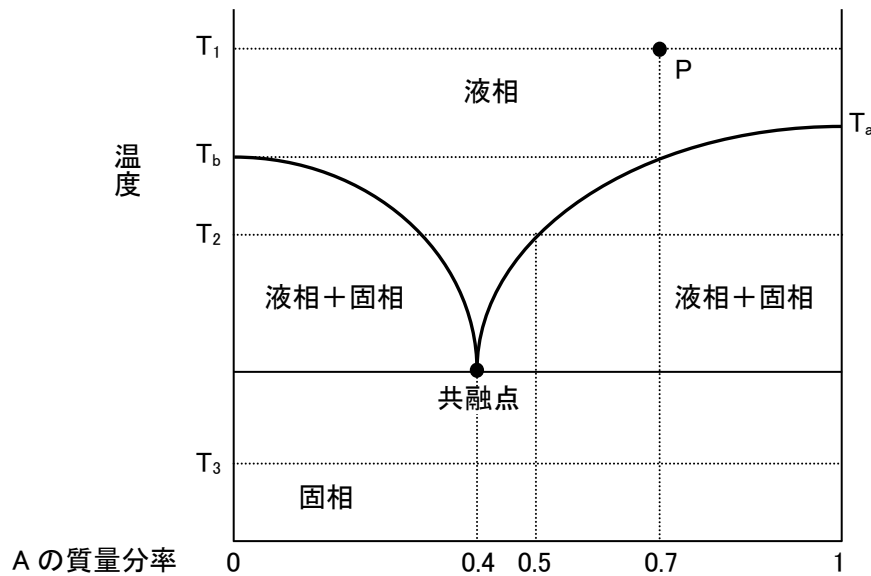


2) 二成分系

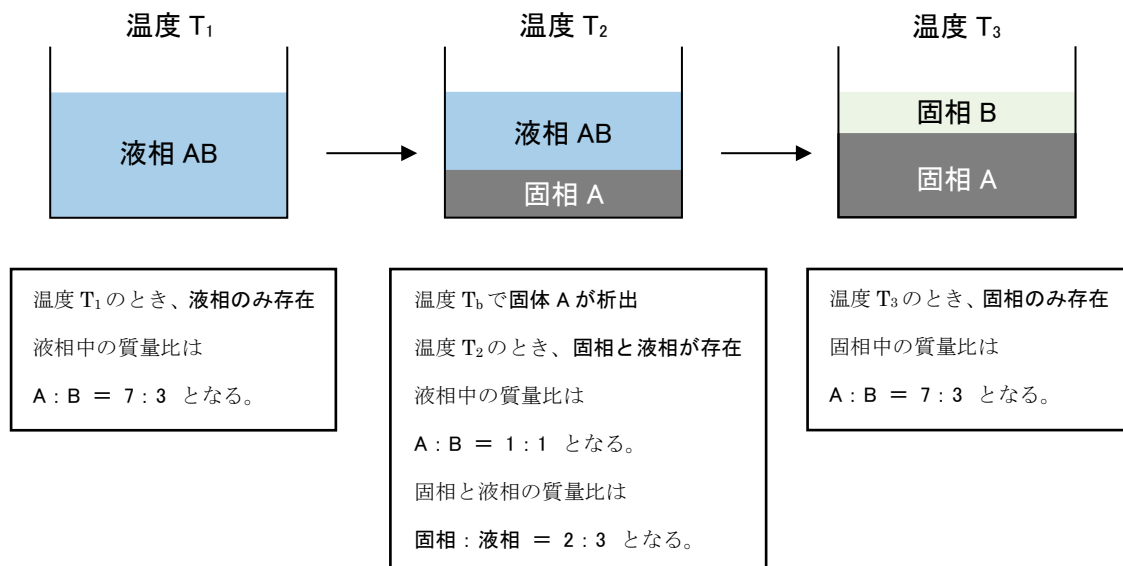
二成分系には、固-液平衡、液-液平衡、気-液平衡がある。

(1) 固-液平衡

一定圧力下、2つの成分(成分A、成分B)を混合したときの固相-液相曲線は下図のように表される。



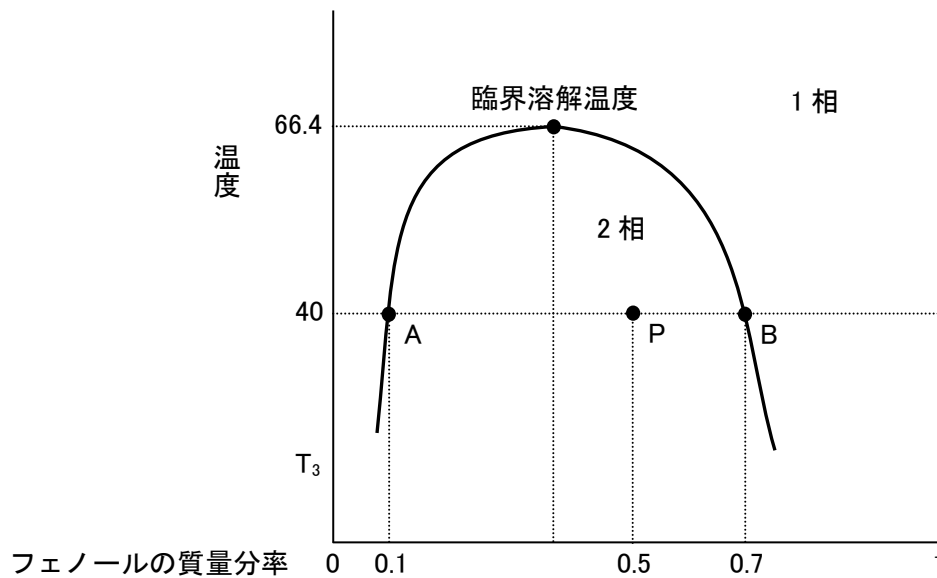
・点Pから冷却していく場合



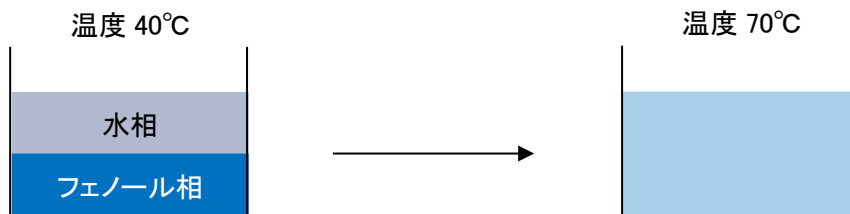
(2) 液-液平衡

一定圧力下、2つの成分(水、フェノール)を混合したときの液相-液相曲線は下図のように表される。
臨界溶解温度以上では、組成に関わらず均一な液相(1相)となる。

・水-フェノール系の状態図



・点Pから加熱していく場合



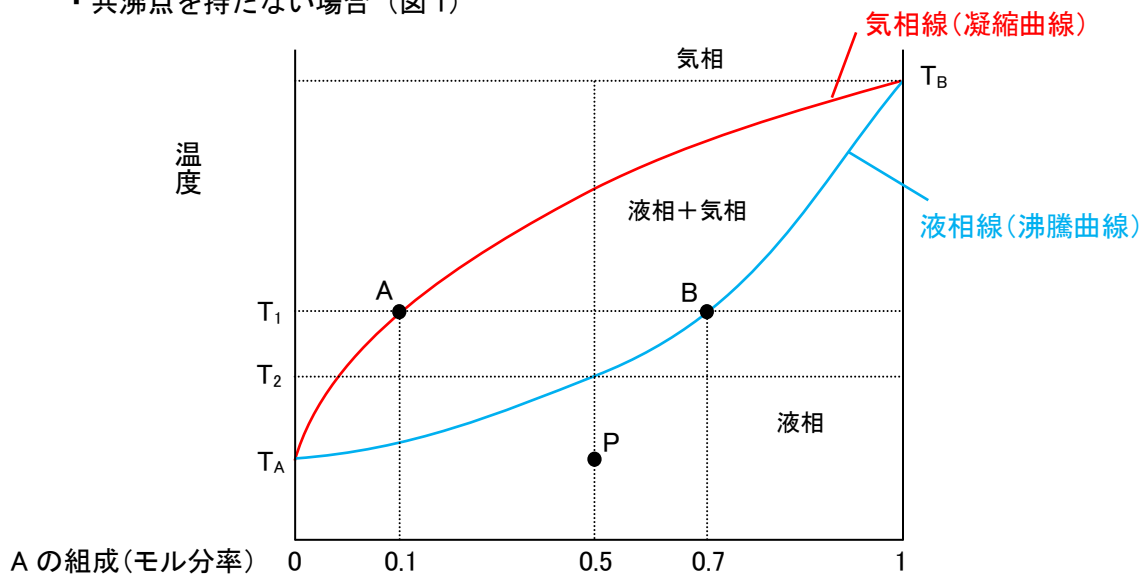
温度 40°C のとき、
水相とフェノール相の 2 相に分離
水相中の質量比は水 : フェノール = 9 : 1
フェノール相中の質量比は水 : フェノール = 3 : 7
水相とフェノール相の質量比は
水相 : フェノール相 = 1 : 2
このとき、比重の重いフェノールが多く含まれた
フェノール相が下層にくる。

温度 70°C のとき、水とフェノールは均一
な液相として 1 相で存在する。
液相中の質量比は
水 : フェノール = 1 : 1 となる。

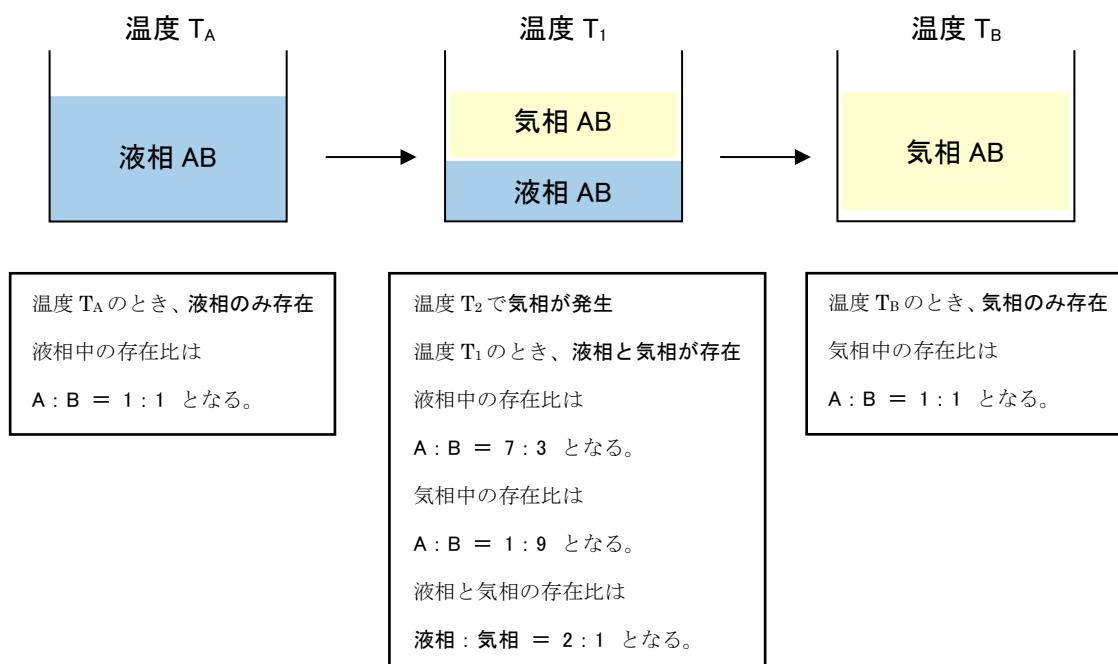
(3) 気-液平衡

一定圧力下、2つの成分（成分 A、成分 B）を混合したときの気相-液相曲線は共沸点の有無によって下図（図 1、図 2）のように表される。

・ 共沸点を持たない場合（図 1）

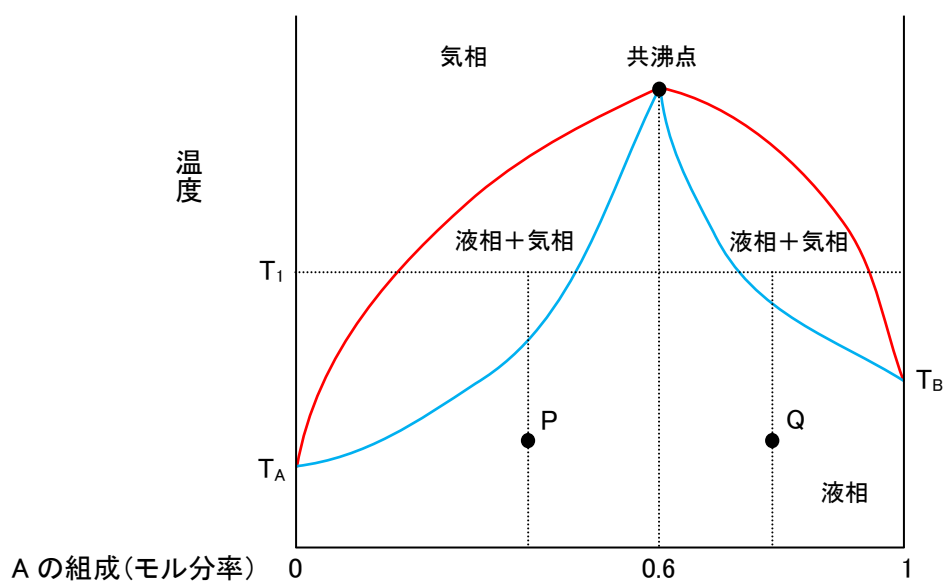


・ 点 P から加熱していく場合



温度 T_1 で、蒸気を集めて冷却して液化したものを再蒸留する。この操作を繰り返すと、ほぼ成分 B の蒸気得られる。（純物質 A と純物質 B に分離することができる。）

- ・ 共沸点を持つ場合（図 2）



- ・ 点 P からの蒸留操作

温度 T_1 で、蒸気を集めて冷却して液化したものを再蒸留する。この操作を繰り返すと、
 ほぼ成分 B の蒸気と共沸混合物 (AB) の液体が得られる。

（純物質 B と混合物 AB に分離することができる。）

- ・ 点 Q からの蒸留操作

温度 T_1 で、蒸気を集めて冷却して液化したものを再蒸留する。この操作を繰り返すと、
 ほぼ成分 A の蒸気と共沸混合物 (AB) の液体が得られる。

（純物質 A と混合物 AB に分離することができる。）

