

液体と液体の混合物（二成分系）の気液平衡

はじめに

純物質 A（液体）と純物質 B（液体）が存在し、
「分子 A の間に働く力≡分子 B の間に働く力≡分子 A と分子 B の間に働く力」のとき、
A と B の混合物は任意の組成（モル分率）においてラウールの法則が成り立つ。

ラウールの法則

ある温度で純物質 A が気液平衡状態にあるときの A の蒸気圧（飽和蒸気圧）を p_A^* 、
同温の A を含む溶液が気液平衡状態にあるときの溶液中の A のモル分率を x_A 、
このときの A の蒸気圧を p_A とすると、

$$p_A = x_A p_A^*$$

が成り立つ。

これをラウールの法則といい、化学的に類似の物質の溶液であるほど任意の x_A で
 p_A と $x_A p_A^*$ が近似する傾向が強い。

とくに、任意の x_A においてラウールの法則 $p_A = x_A p_A^*$ が成り立つ溶液を理想溶液
という。理想溶液に極めて近い溶液にベンゼンとトルエン、ヘキサンとヘプタン、
クロロベンゼンとブロモベンゼンの溶液などがある。

以後は、気液平衡状態で考える。

等温条件下における溶液の組成（モル分率）と混合気体の圧力の関係

等温条件下で、溶液中の物質のモル分率と混合気体の圧力（蒸気圧）の関係をグラフで
表したものを「液相の組成と圧力の関係を表す液相線」という。

純物質 A の蒸気圧： p_A^*

純物質 B 蒸気圧： p_B^*

液体（液相）中の A のモル分率： x_{Al}

液体（液相）中の B のモル分率： $x_{Bl} = 1 - x_{Al}$

とすると、

ラウールの法則より、

$$p_A = x_{Al} p_A^* \quad \dots \textcircled{1}$$

$$p_B = x_{Bl} p_B^* = (1 - x_{Al}) p_B^*$$

よって、混合気体の全圧を P_T とすると、

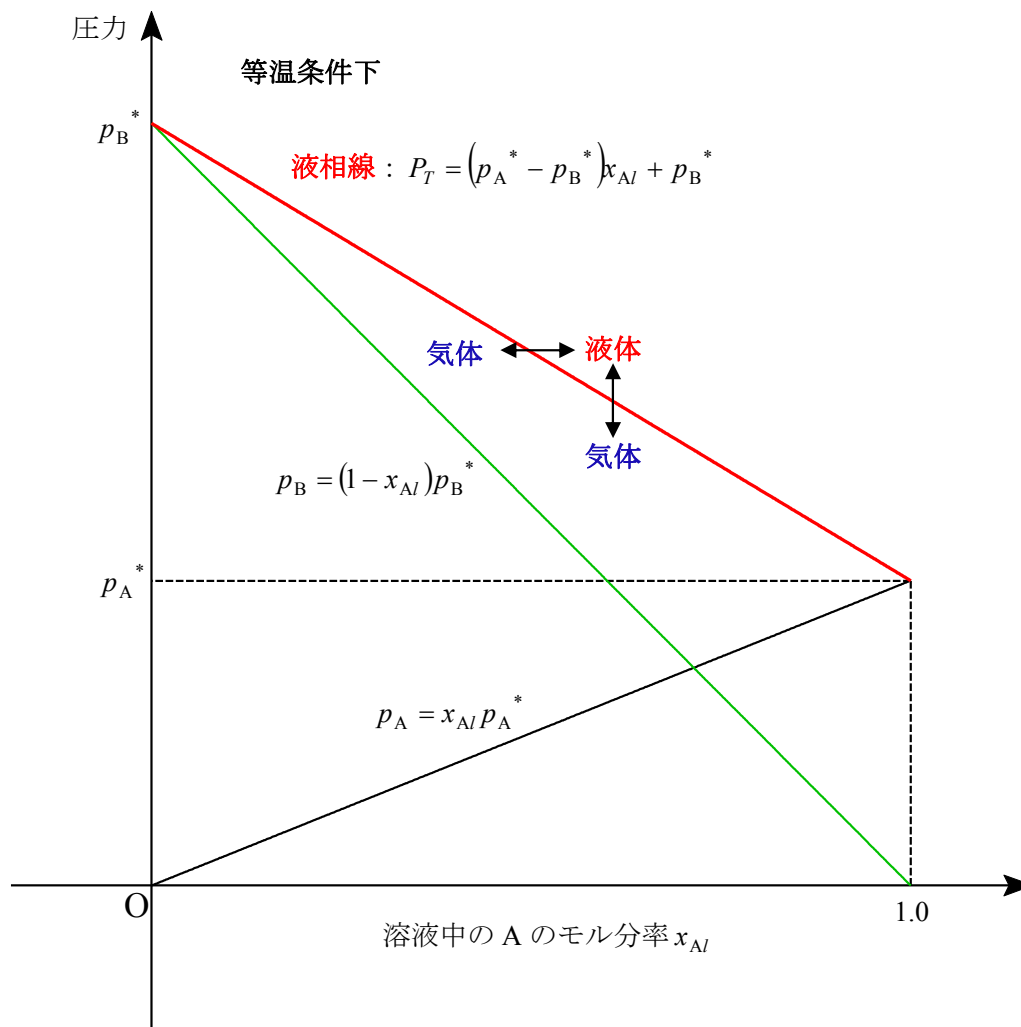
$$P_T = p_A + p_B$$

$$= x_{Al} p_A^* + (1 - x_{Al}) p_B^*$$

$$= (p_A^* - p_B^*) x_{Al} + p_B^*$$

$$\therefore P_T = (p_A^* - p_B^*) x_{Al} + p_B^* \quad \dots \textcircled{2}$$

等温条件下における理想溶液中の A のモル分率と混合気体の圧力（蒸気圧）の関係



液相線より上の領域の外圧をかけたとき：混合物はすべて液体になる。

液相線より下の領域の外圧をかけたとき：混合物はすべて気体として存在。

非理想溶液の場合、

異種分子間に働く力が同物質間のそれより強い場合

異種分子が混ざり合うと強い分子間相互作用の割合が増え、溶液は蒸発しにくくなる。

その結果、混合気体の物質量が減少し、その圧力は理想溶液のそれより小さくなる。

液相線は、極小点をもつ下に凸の曲線になる。

異種分子間に働く力が同物質間のそれより弱い場合

異種分子が混ざり合うと弱い分子間相互作用の割合が増え、溶液は蒸発しやすくなる。

その結果、混合気体の物質量が増加し、その圧力は理想溶液のそれより大きくなる。

液相線は、極大点をもつ上に凸の曲線になる。

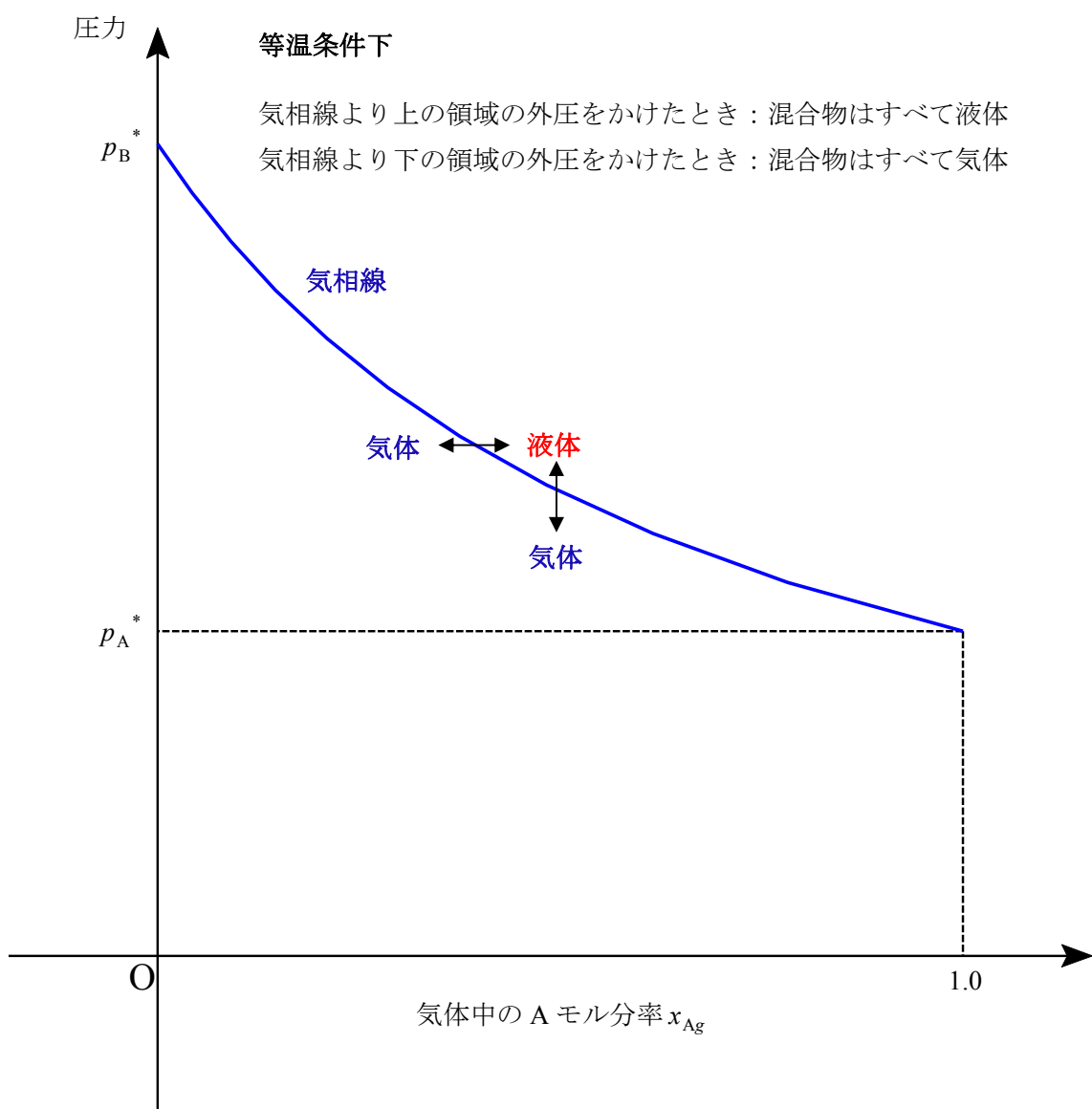
等温条件下における混合気体の組成（モル分率）とその圧力の関係

等温条件下で、混合気体中の物質のモル分率と混合気体の圧力（蒸気圧）の関係をグラフで表したものを、「気相の組成と圧力（蒸気圧）の関係を表す気相線」という。気体（気相）中の A のモル分率を x_{Ag} 、分圧を p_A 、全圧を P_T とすると、

$$p_A = x_{Ag} P_T \text{ より, } x_{Ag} = \frac{p_A}{P_T}$$

$$\text{これと①, ②より, } (x_{Ag}, P_T) = \left(\frac{p_A^* x_{Al}}{(p_A^* - p_B^*) x_{Al} + p_B^*}, (p_A^* - p_B^*) x_{Al} + p_B^* \right)$$

これから x_{Al} を消去すると、気相線の方程式 $P_T = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* - (p_A^* - p_B^*) x_{Ag}}$ が得られる。

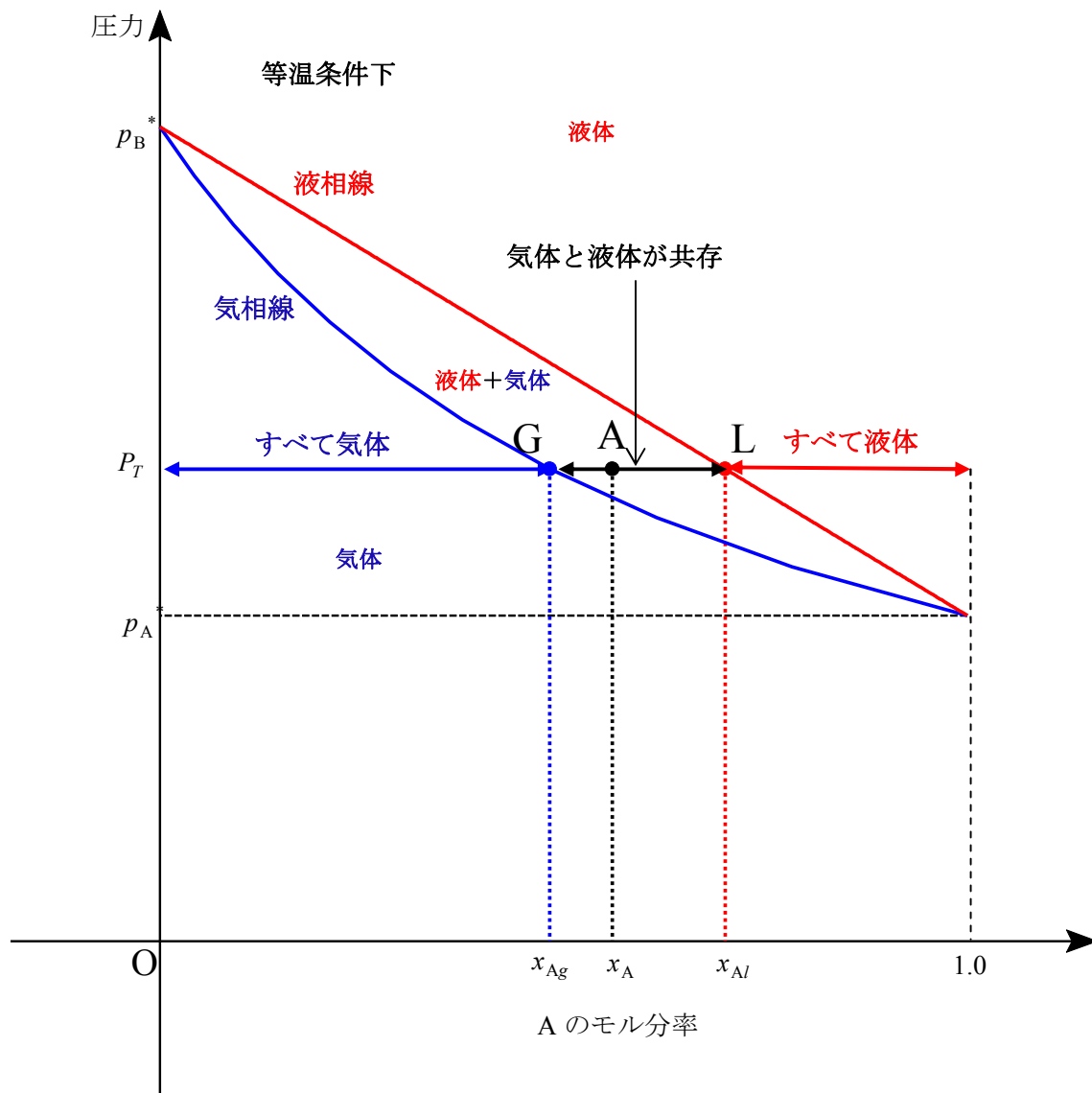


液相線と気相線のグラフを重ねると以下ようになる。

液相線より上の領域の外圧をかけたとき：すべて液体になる。

液相線と気相線に囲まれた領域の外圧をかけたとき：液体と気体が共存する。

気相線より下の領域の外圧をかけたとき：すべて気体



等温等圧（上図では圧力 p_T ）下における容器中の物質 A のモル分率 x_A と状態の関係

$x_A < x_{Ag}$ のとき

混合物は、すべて気体

$x_{Ag} < x_A < x_{Al}$ のとき

気体と液体が共存し、A のモル分率は気体中で x_{Ag} 、液体中で x_{Al}

$x_{Al} < x_A$ のとき

混合物は、すべて液体

気体と液体が共存するときの液体の物質質量と気体の物質質量の比（てこの規則）

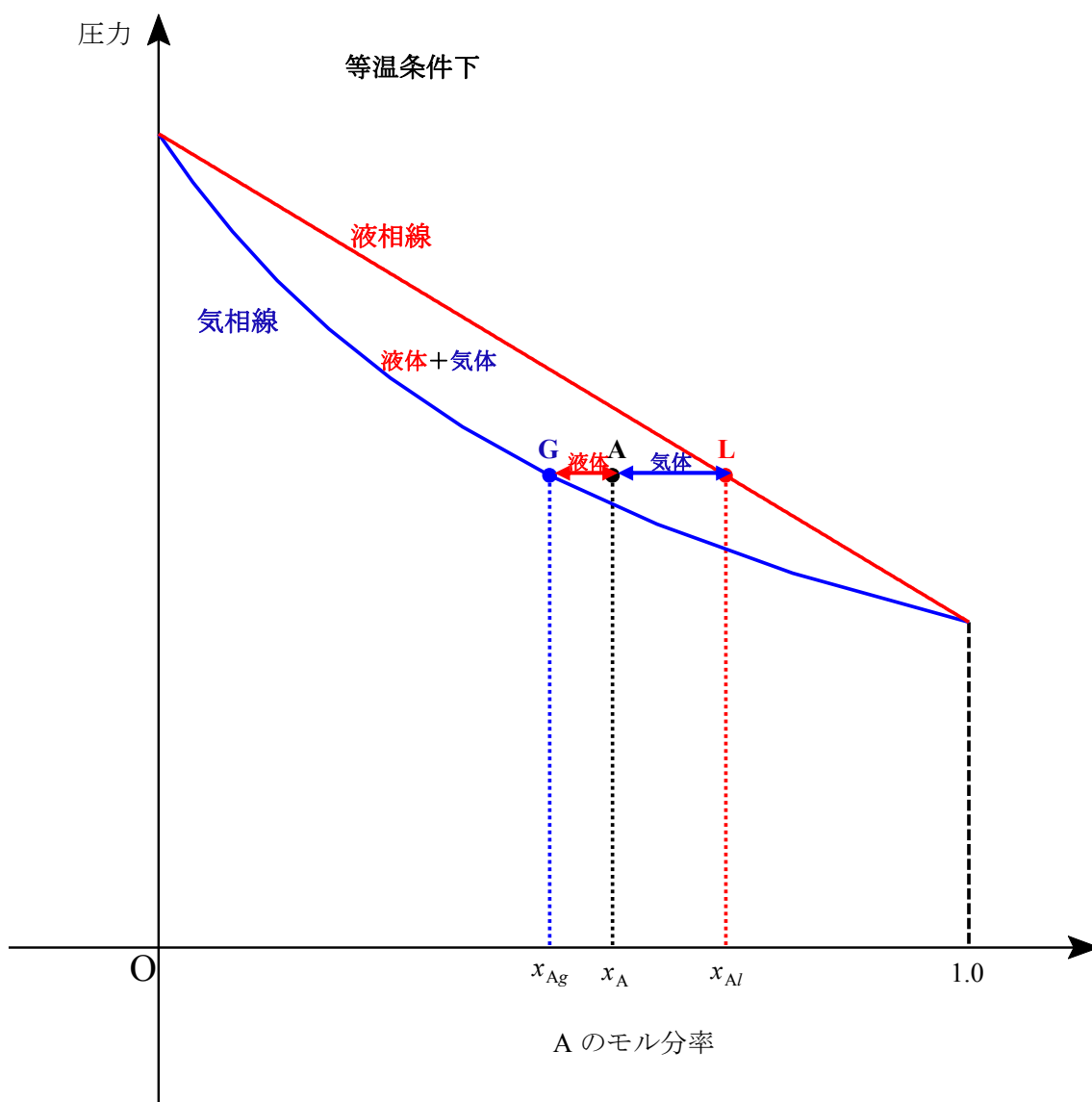
等温等圧条件下で $x_{Ag} < x_A < x_{Al}$ のとき、気体と液体が共存する。

このとき液体の総物質質量を n_L 、気体の総物質質量を n_G とすると、

$$\frac{n_L}{n_G} = \frac{AG}{LA} \text{ が成り立つ。}$$

てこのつり合いのような関係なので、これを、てこの規則という。

また、線分 GL を連結線という。



証明

液体の総物質量を n_L ，気体の総物質量を n_G とすると，
液体中の A のモル分率 = x_{Al} ，気体中の A のモル分率 = x_{Ag} より，

$$A \text{ の全物質質量} = n_L x_{Al} + n_G x_{Ag} \quad \dots \textcircled{3}$$

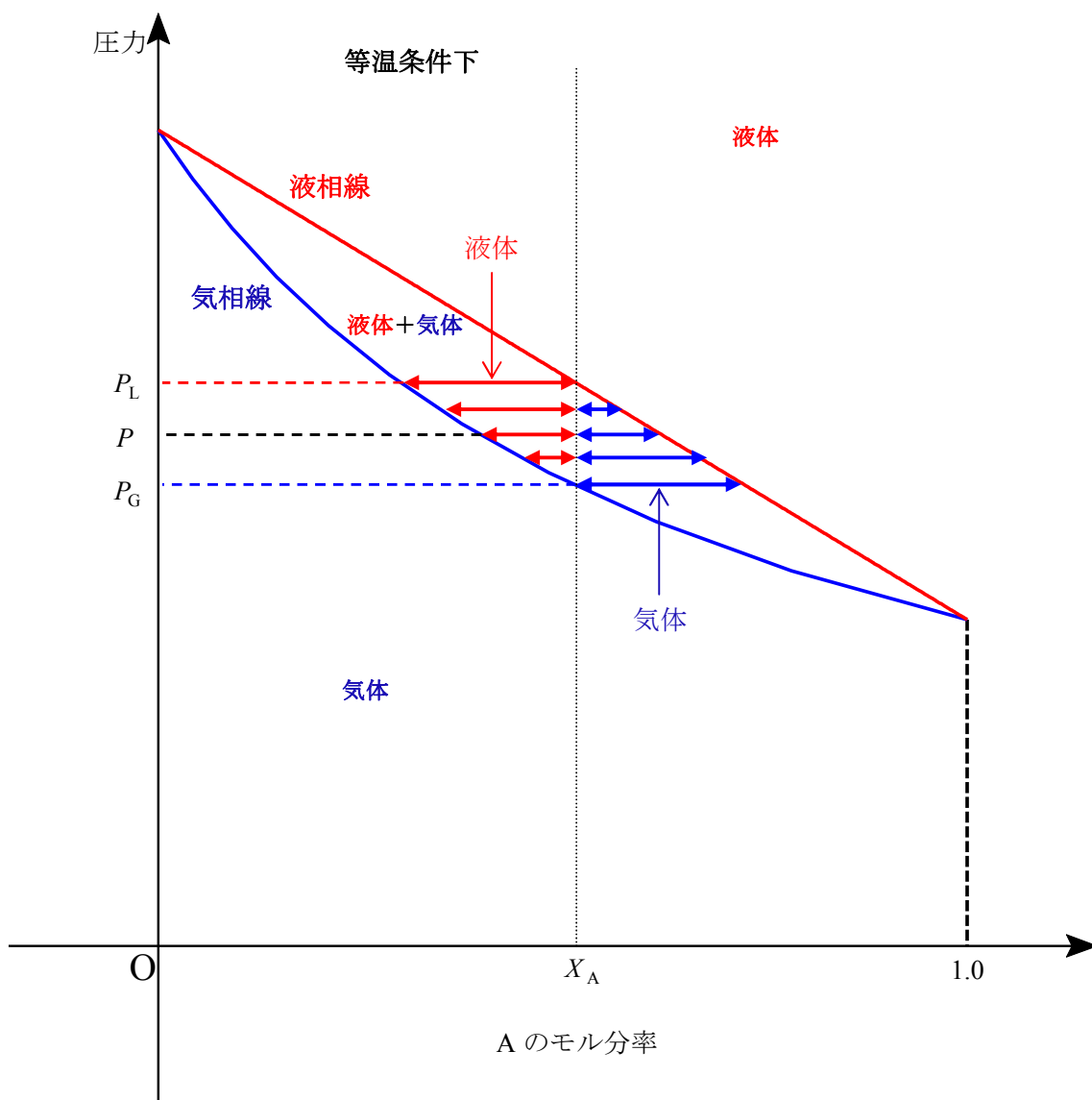
また，容器中（気体＋液体）の A のモル分率 = x_A より，

$$A \text{ の全物質質量} = (n_L + n_G) x_A \quad \dots \textcircled{4}$$

$$\textcircled{3} = \textcircled{4} \text{ より， } n_L x_{Al} + n_G x_{Ag} = n_L x_A + n_G x_A \quad \therefore n_L (x_{Al} - x_A) = n_G (x_A - x_{Ag})$$

$$\text{ゆえに， } \frac{n_L}{n_G} = \frac{x_A - x_{Ag}}{x_{Al} - x_A} = \frac{AG}{LA}$$

液体の物質質量：気体の物質質量と混合気体の圧力の関係（てこの規則の応用）



A のモル分率を X_A に固定し、容器内の混合気体の圧力 P を変化させると、その圧力が $P_G < P < P_L$ のとき、容器内に液体と気体が共存し、このときの容器内の液体と気体の物質質量の比は、
 ←→ (液体) の長さ と ←→ (気体) の長さの比で与えられる。

温度-組成図 (沸点図)

一定圧力の下で、液相の組成と沸点の関係を表す液相線（沸騰曲線）と気相の組成と凝縮温度の関係を表す気相線（凝縮曲線）を合わせた図を温度-組成図（沸点図）という。

例

次の表をもとに、1.00atmにおける温度-組成図（沸点図）を描いてみよう。

p_A^* (Aの蒸気圧), p_B^* (Bの蒸気圧) と温度の関係

温度°C	80	84	88	92	96	100	104	108	110.4
p_A^* atm	0.395	0.438	0.499	0.608	0.647	0.736	0.822	0.926	1.00
p_B^* atm	1.00	1.12	1.26	1.42	1.58	1.77	1.97	2.18	2.37

液体が表の各温度で沸騰するとき、それぞれの温度の液体中のAのモル分率

式② $P_T = (p_A^* - p_B^*)x_{Al} + p_B^*$ において, $P_T = 1.00 \text{ atm}$ より,

$$1.00 = (p_A^* - p_B^*)x_{Al} + p_B^* \quad \therefore x_{Al} = \frac{p_B^* - 1.00}{p_B^* - p_A^*}$$

気体が表の各温度で凝縮するとき、それぞれの温度の気体中のAのモル分率

ラウールの法則より, $p_A = p_A^* x_{Al}$

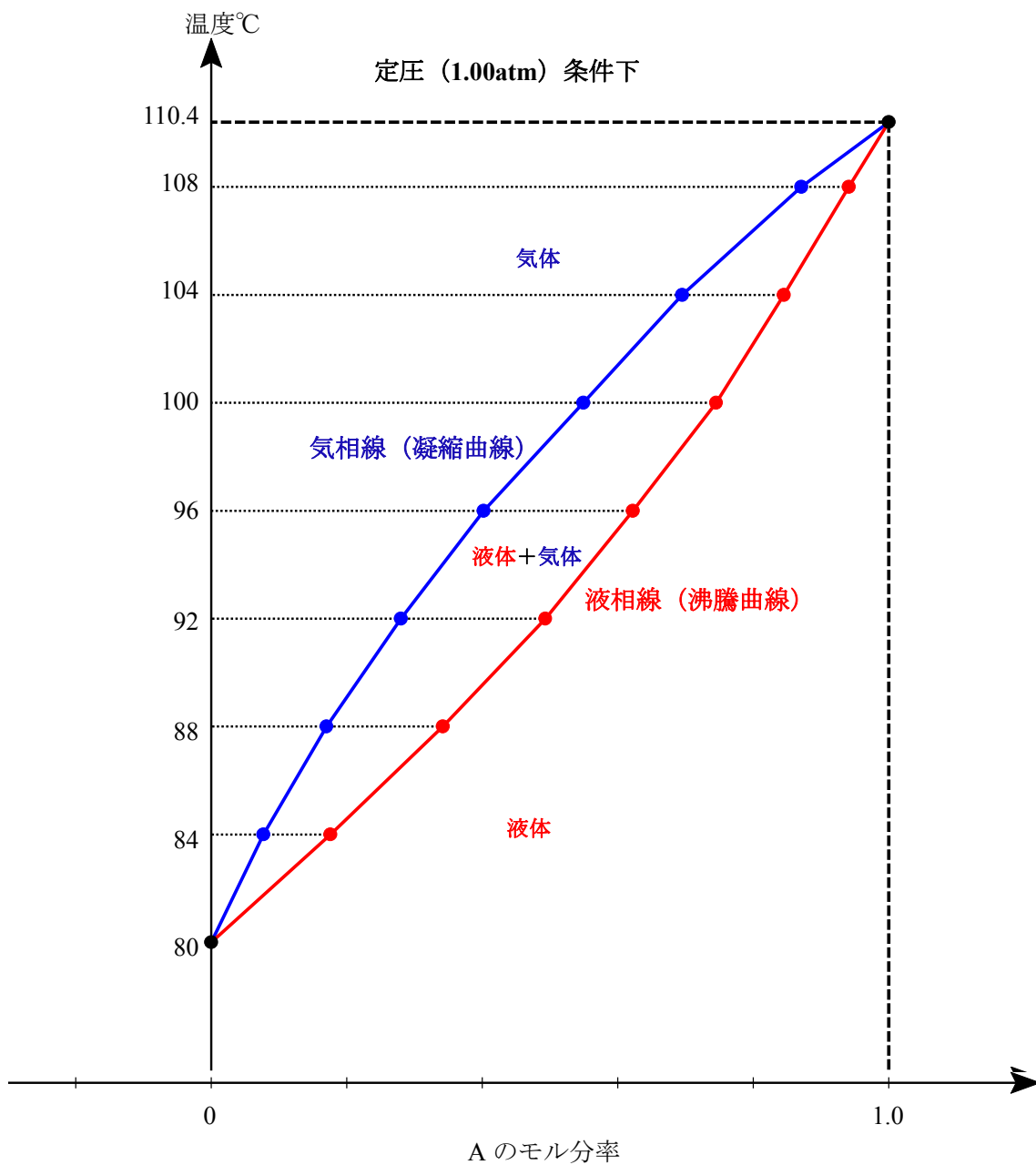
$$x_{Ag} = \frac{p_A}{p_A + p_B} = \frac{p_A^* x_{Al}}{1.00} = p_A^* x_{Al}$$

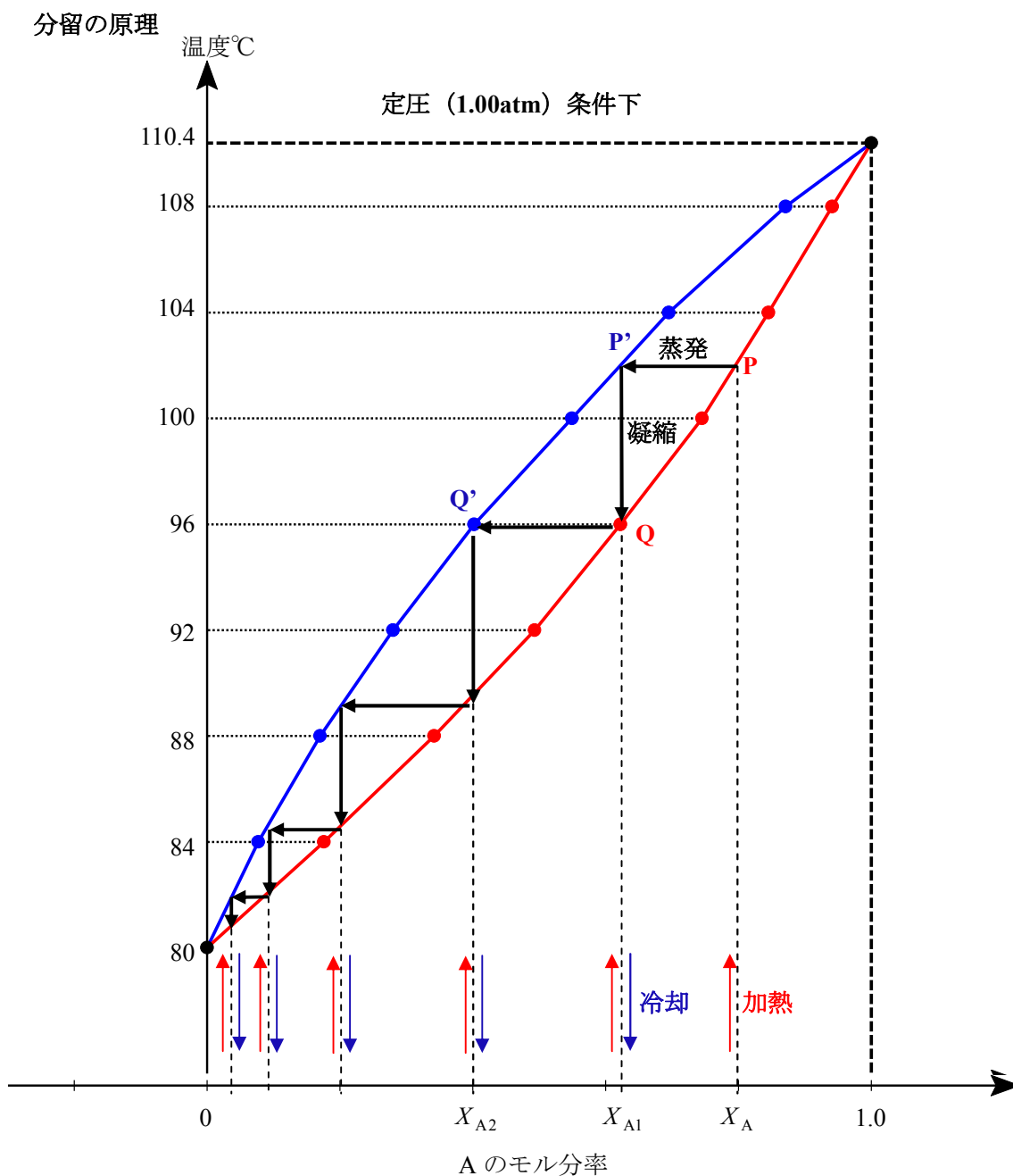
$$\text{これと } x_{Al} = \frac{p_B^* - 1.00}{p_B^* - p_A^*} \text{ より, } x_{Ag} = p_A^* \cdot \frac{p_B^* - 1.00}{p_B^* - p_A^*}$$

よって,

温度°C	80	84	88	92	96	100	104	108	110.4
x_{Al}	0	0.176	0.342	0.493	0.622	0.745	0.845	0.941	1.00
x_{Ag}	0	0.0771	0.170	0.280	0.402	0.549	0.695	0.871	1.00

これを、横軸をモル分率、縦軸を温度とするグラフにプロットした後、滑らかな曲線を描けばよい。





モル分率 X_A の溶液を加熱すると、P 点で沸騰し始め、
 気体（蒸気）中の A のモル分率が X_{A1} の蒸気が発生する。
 これを冷却すると、凝縮し、モル分率が X_{A1} の溶液が回収される。
 この溶液を再び加熱すると、Q 点で沸騰し始め、
 A のモル分率が X_{A2} の蒸気が発生する。
 これを冷却すると、凝縮し、モル分率が X_{A2} の溶液が回収される。
 この蒸留操作を繰り返すことにより、A のモル分率が限りなく 0 に近づいていくので、
 沸点が A より低い B が限りなく高い純度で得られる。

液相線（沸騰曲線）と気相線（凝集曲線）に極小点または極大点があり、
そこで2曲線が共有点をもつ場合がある。

共有点の溶液を沸騰させ蒸気にしてもモル分率が変化しないから、
溶液と留出物のモル分率が一致してしまい、これ以上分留できなくなる。
このような混合物を共沸混合物という。

たとえば、エタノール（沸点 78.3°C）と水（沸点 100°C）の混合溶液の場合、
エタノールの質量パーセント濃度が 96.0% のとき、液相線（沸騰曲線）の温度と気相線（凝
集曲線）の温度がともに 78.17°C の共沸点混合物になる。

また、このとき $\frac{PV}{nT} = \text{一定}$ において、

V と T は、それぞれ混合気体（蒸気）の体積と温度を表すから、 $\frac{P}{n} = \text{一定}$ となる。

よって、A と B の共沸混合物において、

A と B の蒸気圧をそれぞれ p_A , p_B

A と B の物質量をそれぞれ n_A , n_B とすると、

$$\frac{p_A + p_B}{n_A + n_B} = \frac{p_A}{n_A} = \frac{p_B}{n_B} \text{ より, } \frac{p_A}{p_B} = \frac{n_A}{n_B} \text{ となる。}$$

つまり、

「留出液中の A と B の物質量の比 = A と B の蒸気圧の比」
となる。