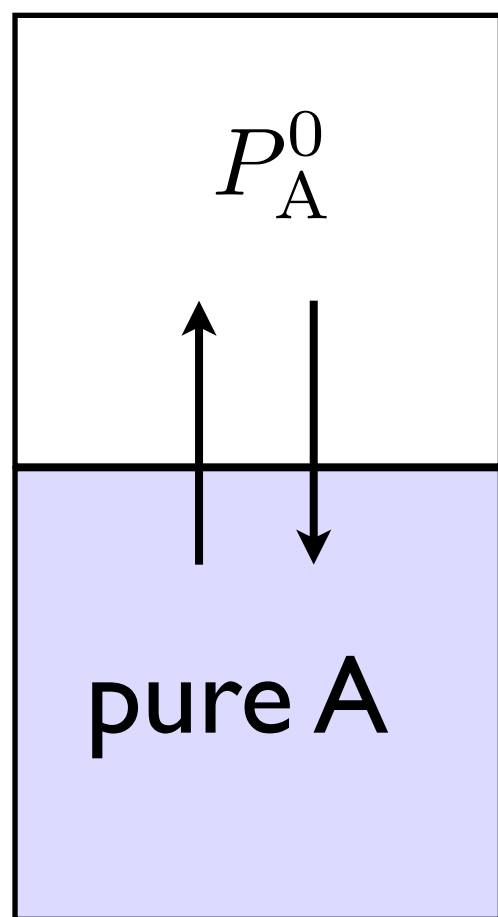
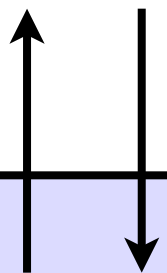




$$X_A = 1$$

気体

$$P_A^0$$



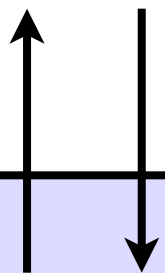
pure A

純A溶媒

$$X_A = 1$$

気体

$$P_A^0$$

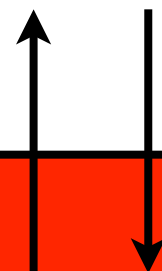


pure A

純A溶媒

$$X_A = 1$$

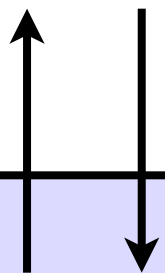
$$P_B^0$$



pure B

気体

$$P_A^0$$



pure A

純A溶媒

$$X_A = 1$$

$$P_B^0$$

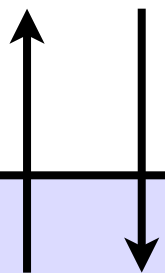


pure B

$$X_B = 1$$

気体

$$P_A^0$$



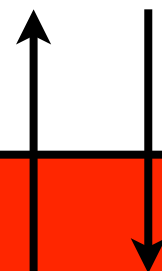
pure A

純A溶媒

$$X_A = 1$$

気体

$$P_B^0$$



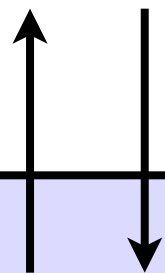
pure B

純B溶媒

$$X_B = 1$$

気体

$$P_A^0$$

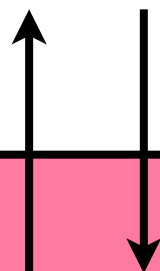


pure A

純A溶媒

$$X_A = 1$$

$$P_A, P_B$$



A + B

気体

$$P_B^0$$



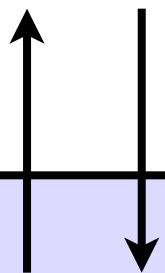
pure B

純B溶媒

$$X_B = 1$$

気体

$$P_A^0$$



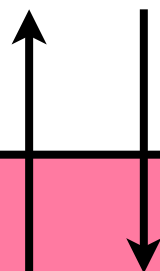
pure A

純A溶媒

$$X_A = 1$$

混合気体

$$P_A, P_B$$



A + B

混合
溶媒

気体

$$P_B^0$$

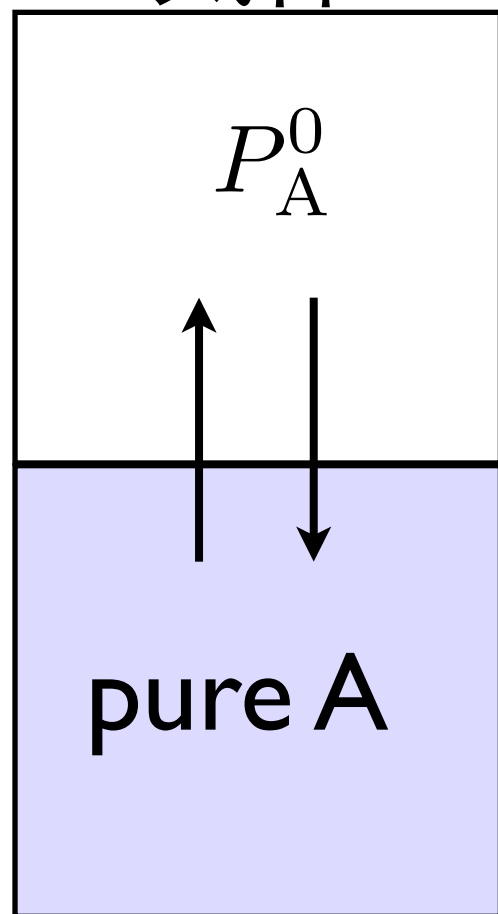


pure B

純B溶媒

$$X_B = 1$$

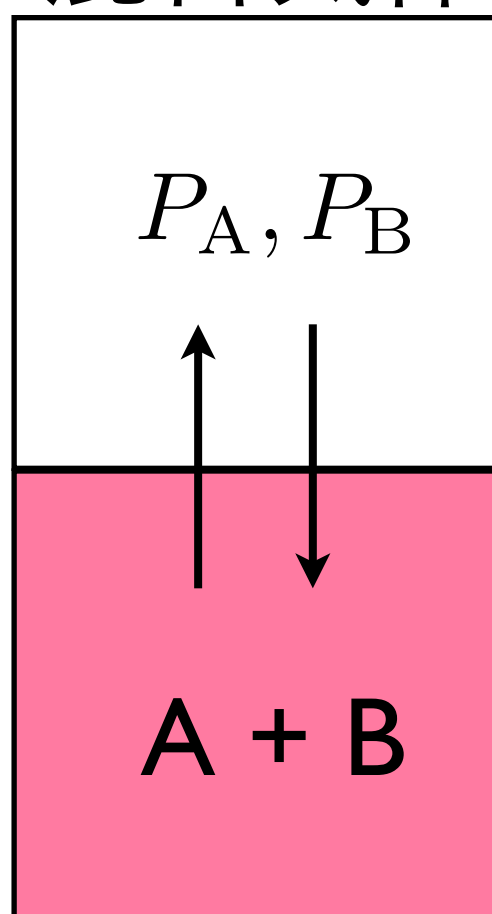
気体



純A溶媒

$$X_A = 1$$

混合気体

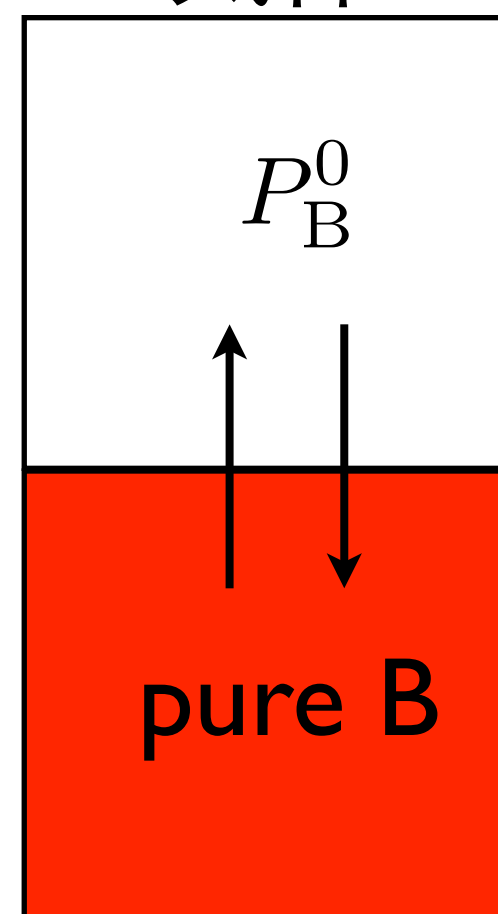


混合
溶媒

$$X_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}$$

$$X_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} = 1 - X_A$$

気体



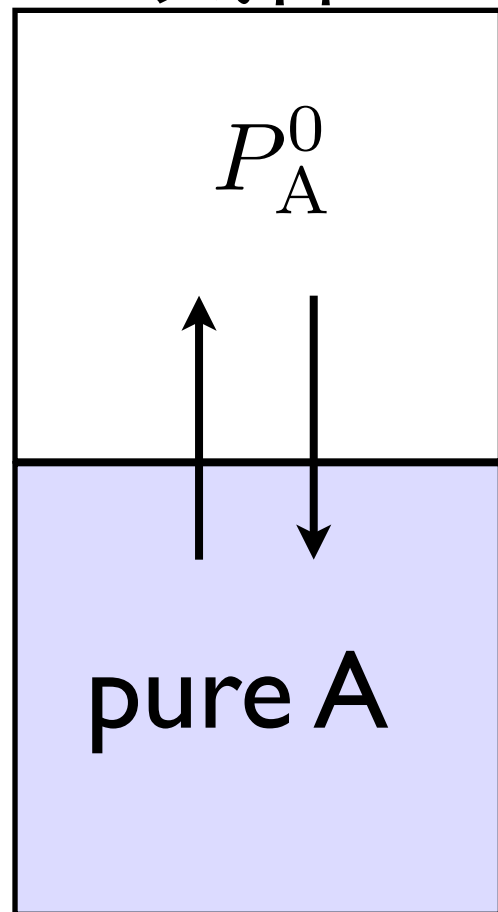
純B溶媒

$$X_B = 1$$

$$P_A = P_A^0 X_A$$

$$P_B = P_B^0 X_B$$

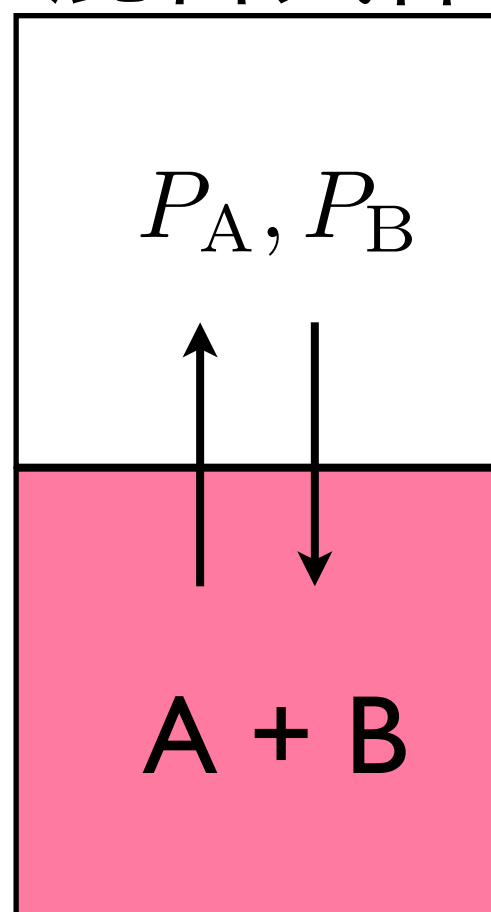
気体



純A溶媒

$$X_A = 1$$

混合気体

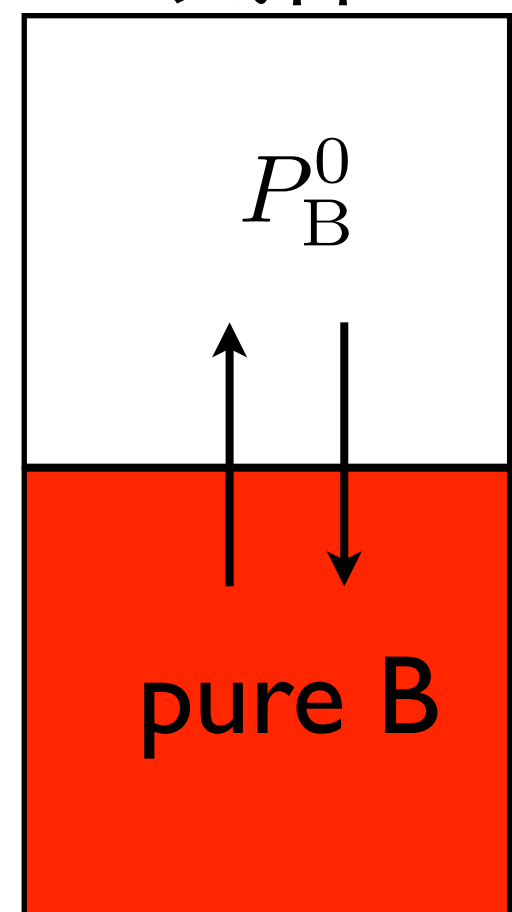


混合
溶媒

$$X_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}$$

$$X_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} = 1 - X_A$$

気体



純B溶媒

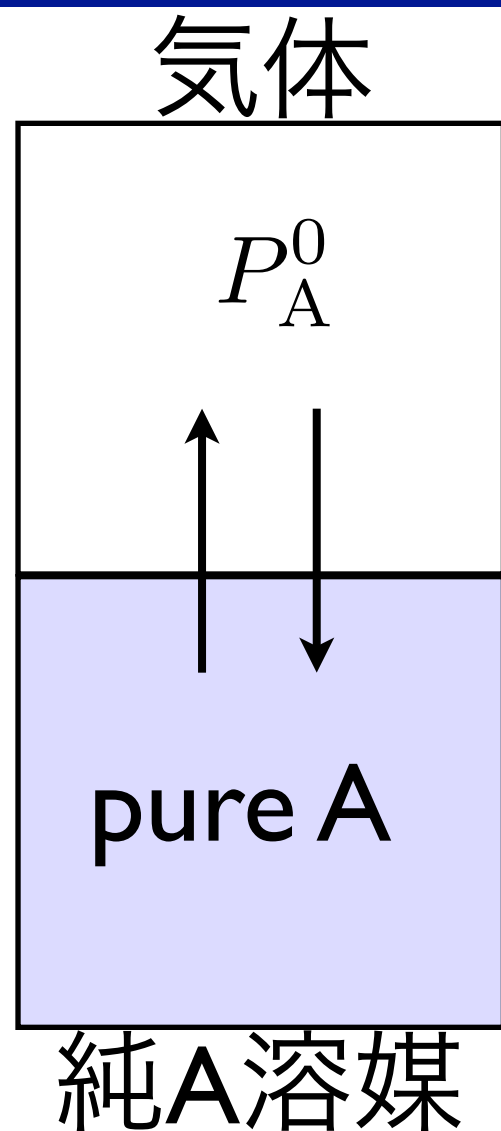
$$X_B = 1$$

Raoult's law ラウールの法則

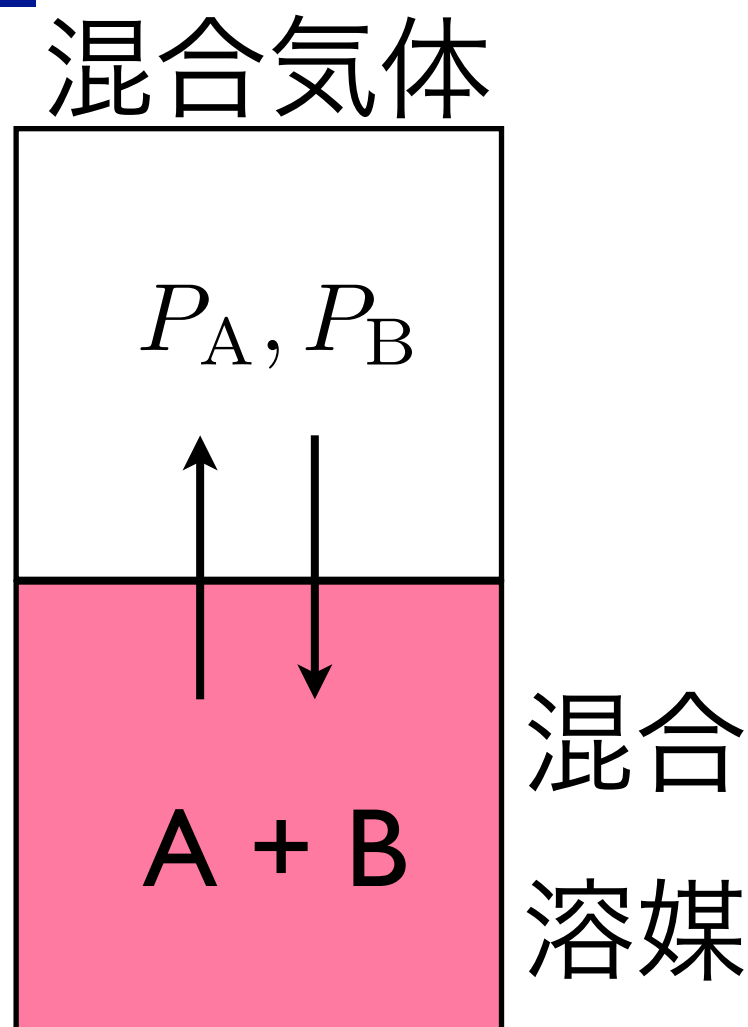
混合溶媒の分圧は
純溶媒の蒸気圧に分率
をかけた量に

$$P_A = P_A^0 X_A$$

$$P_B = P_B^0 X_B$$

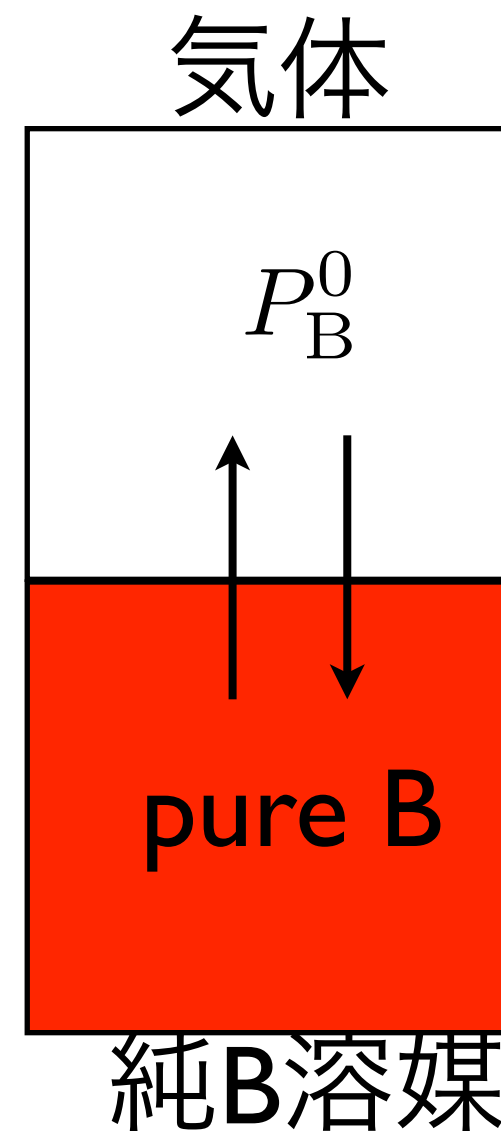


$$X_A = 1$$



$$X_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}$$

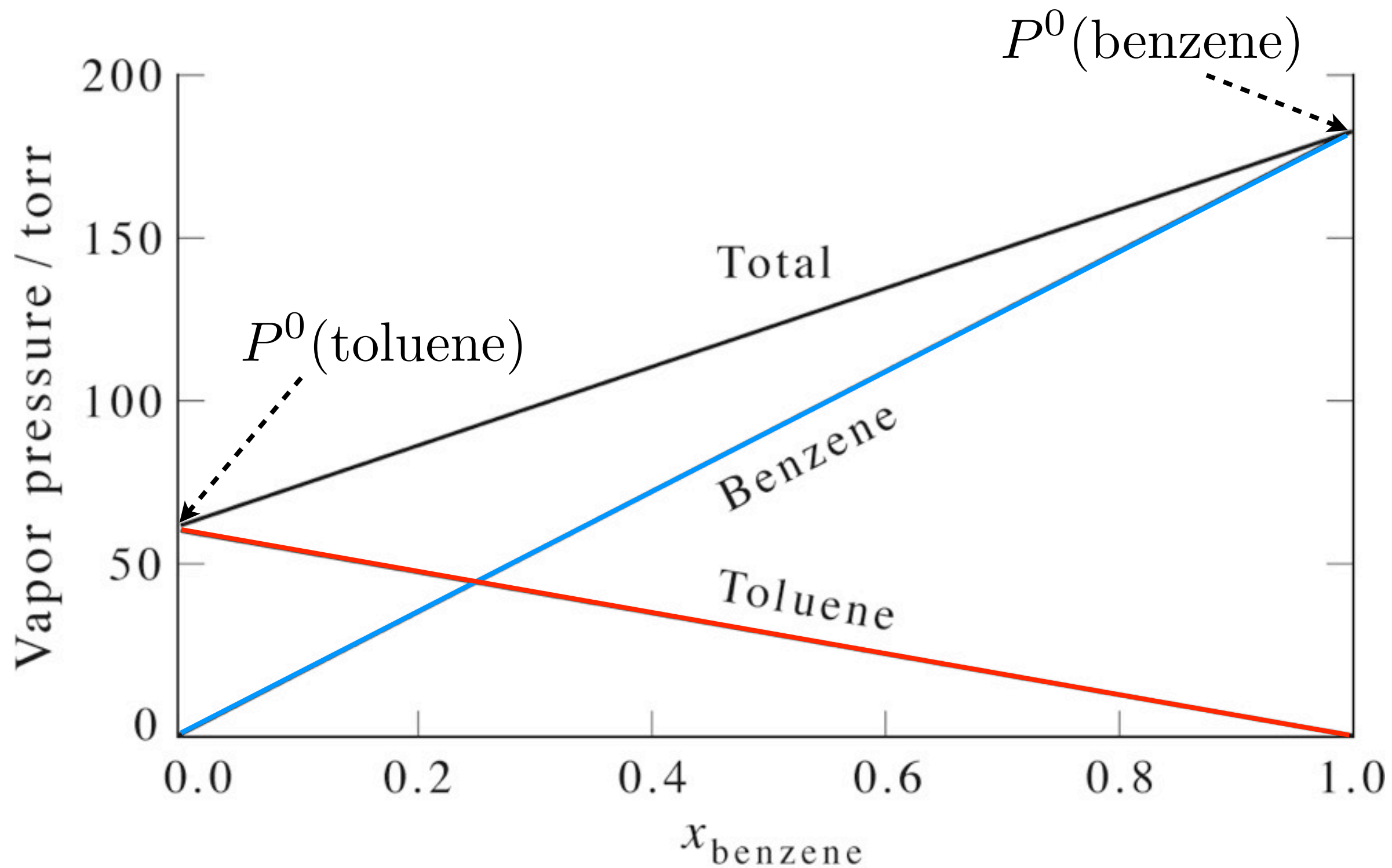
$$X_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} = 1 - X_A$$



$$X_B = 1$$

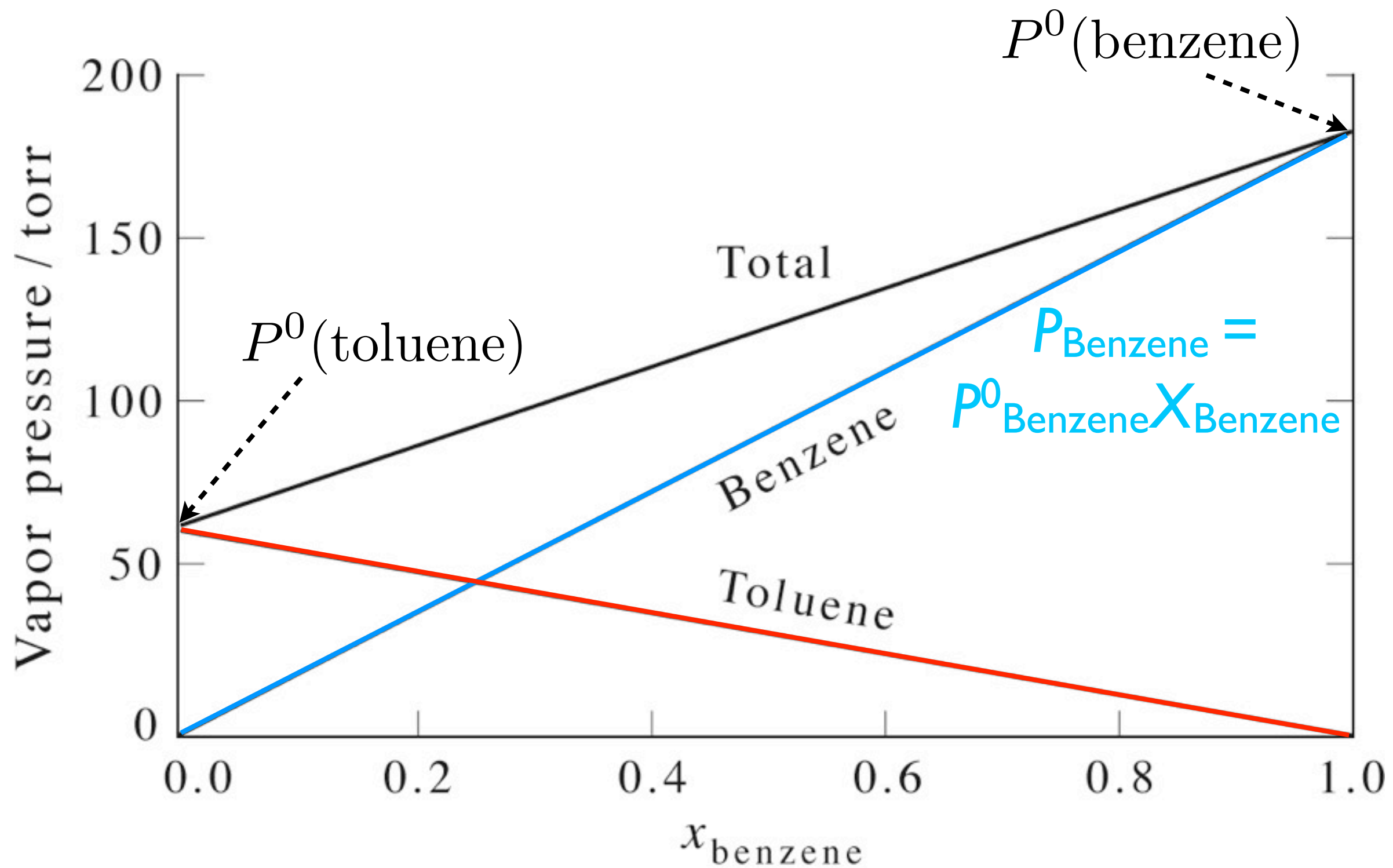
ラウールの法則は十分に希薄な溶液について成り立つ。任意のモル分率においてラウールの法則が成立する溶液を理想溶液という。

理想溶液では各成分は互いに異なる分子間力を及ぼさない。理想溶液に比較的近い溶液としては、しばしばベンゼンとトルエンの混合溶液があげられる。一般には分子構造の似た物質どうしの混合液が理想溶液に近いとされる。



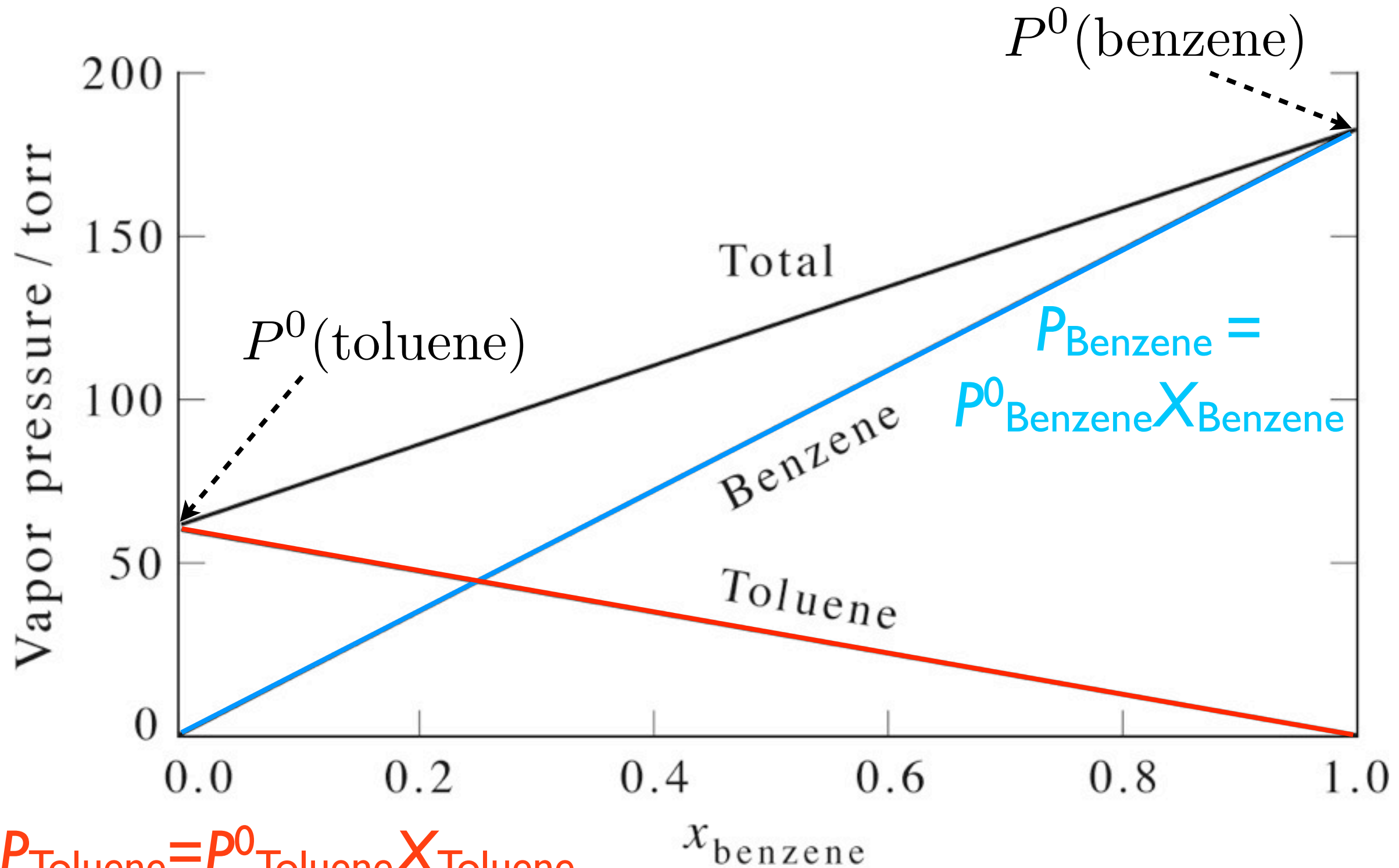
McQuarrie & Simon's PHYSICAL CHEMISTRY
©2008 University Science Books, all rights reserved.

40°C ベンゼンとトルエン：理想溶液



McQuarrie & Simon's PHYSICAL CHEMISTRY
©2008 University Science Books, all rights reserved.

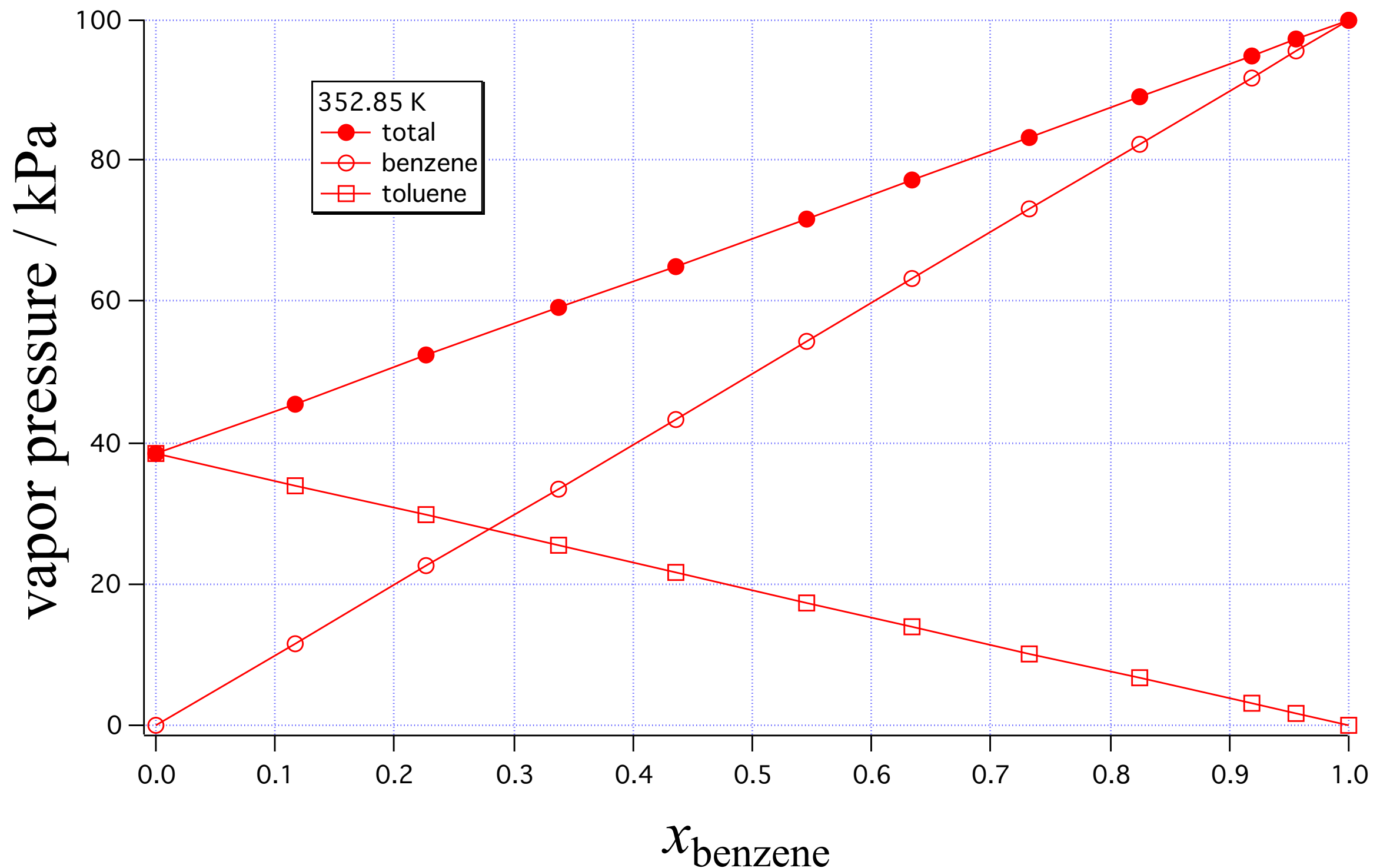
40°C ベンゼンとトルエン：理想溶液



$$P_{\text{Toluene}} = P^0_{\text{Toluene}} X_{\text{Toluene}} = P^0_{\text{Toluene}} (1 - X_{\text{Benzene}})$$

McQuarrie & Simon's PHYSICAL CHEMISTRY
©2008 University Science Books, all rights reserved.

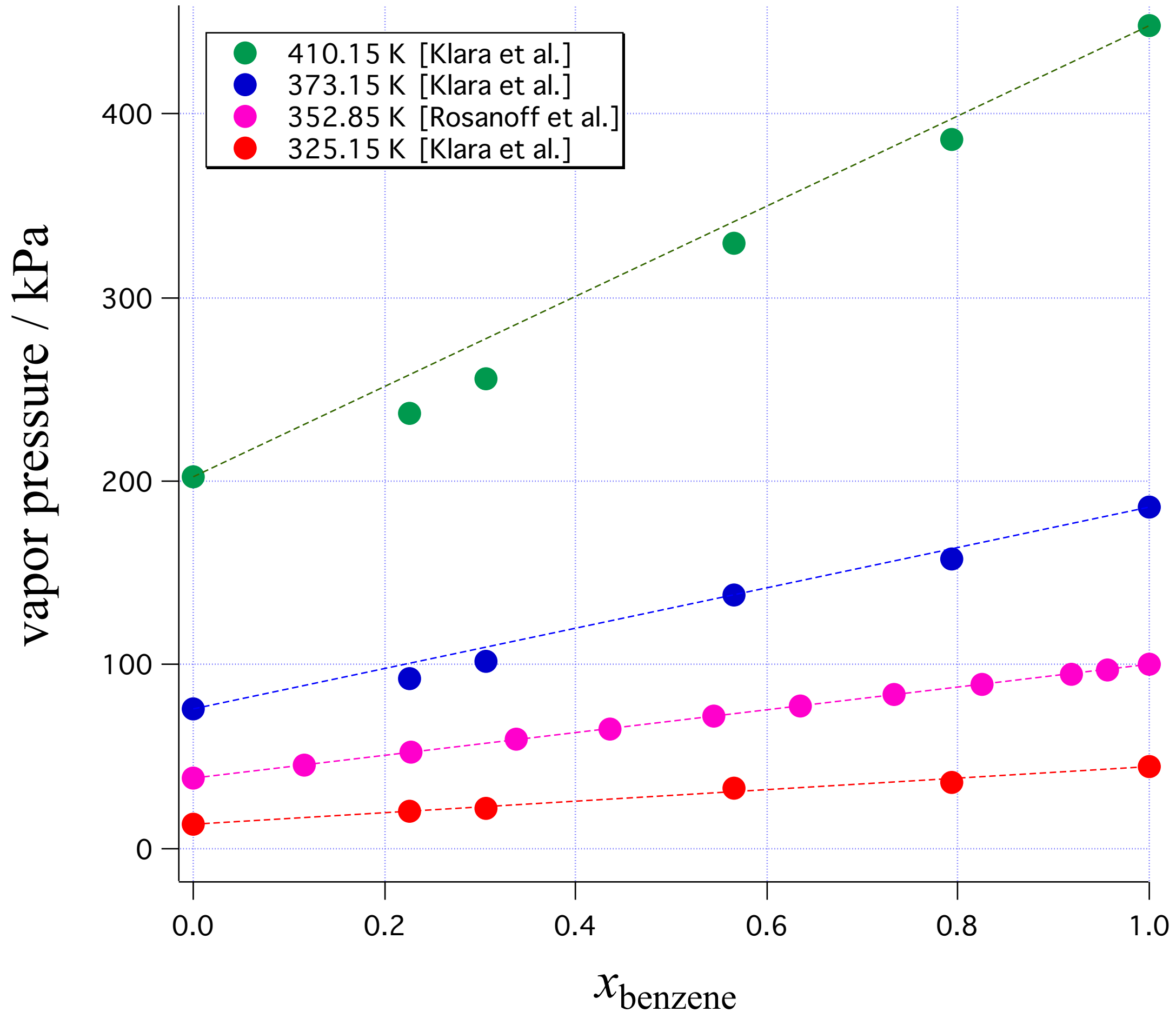
40°C ベンゼンとトルエン：理想溶液



1914年にRosanoffらによりトルエンとベンゼンの混合溶液の352.85 Kにおける蒸気圧が測定され，理想溶液としてのラウールの法則が成立することが示された。以下に彼らのデータをもとに全圧，分圧をプロットした。[M. A. Rosanoff, C. W. Bacon, J. F. W. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.* **36**, 1993-2004 (1914)]

Q1: 352.85 Kにおいてトルエンとベンゼンを1:1で混合したときのそれぞれの分圧はいくらか？また，トルエンとベンゼンの分圧が等しくなる溶液組成を求めよ。

A1: 352.85 Kにおいてトルエンとベンゼンを1:1で混合したときの，ベンゼンの分圧は50 kPa,トルエンは20 kPaである。また，トルエンとベンゼンの分圧が等しくなる溶液組成は $x_{\text{benzene}} = 0.28$ である。



1987年にKlaraらは同じくベンゼン-トルエン混合系での全圧の温度依存性を調べた。[S. M. Klara, R. S. Mohamed, D. M. Dempsey, G. D. Holder, *J. Chem. Eng. Data*, **32**, 143-147 (1987)] Rosanoffらの結果とともに以下に示す。図中の破線は、純トルエンと純ベンゼンの蒸気圧のデータを直線で結んだものである。高温では理想溶液からの少しのずれが見られるが、基本的に理想溶液としてよい。

1987年にKlaraらは同じくベンゼン-トルエン混合系での全圧の温度依存性を調べた。[S. M. Klara, R. S. Mohamed, D. M. Dempsey, G. D. Holder, *J. Chem. Eng. Data*, **32**, 143-147 (1987)] Rosanoffらの結果とともに以下に示す。図中の破線は、純トルエンと純ベンゼンの蒸気圧のデータを直線で結んだものである。高温では理想溶液からの少しのずれが見られるが、基本的に理想溶液としてよい。

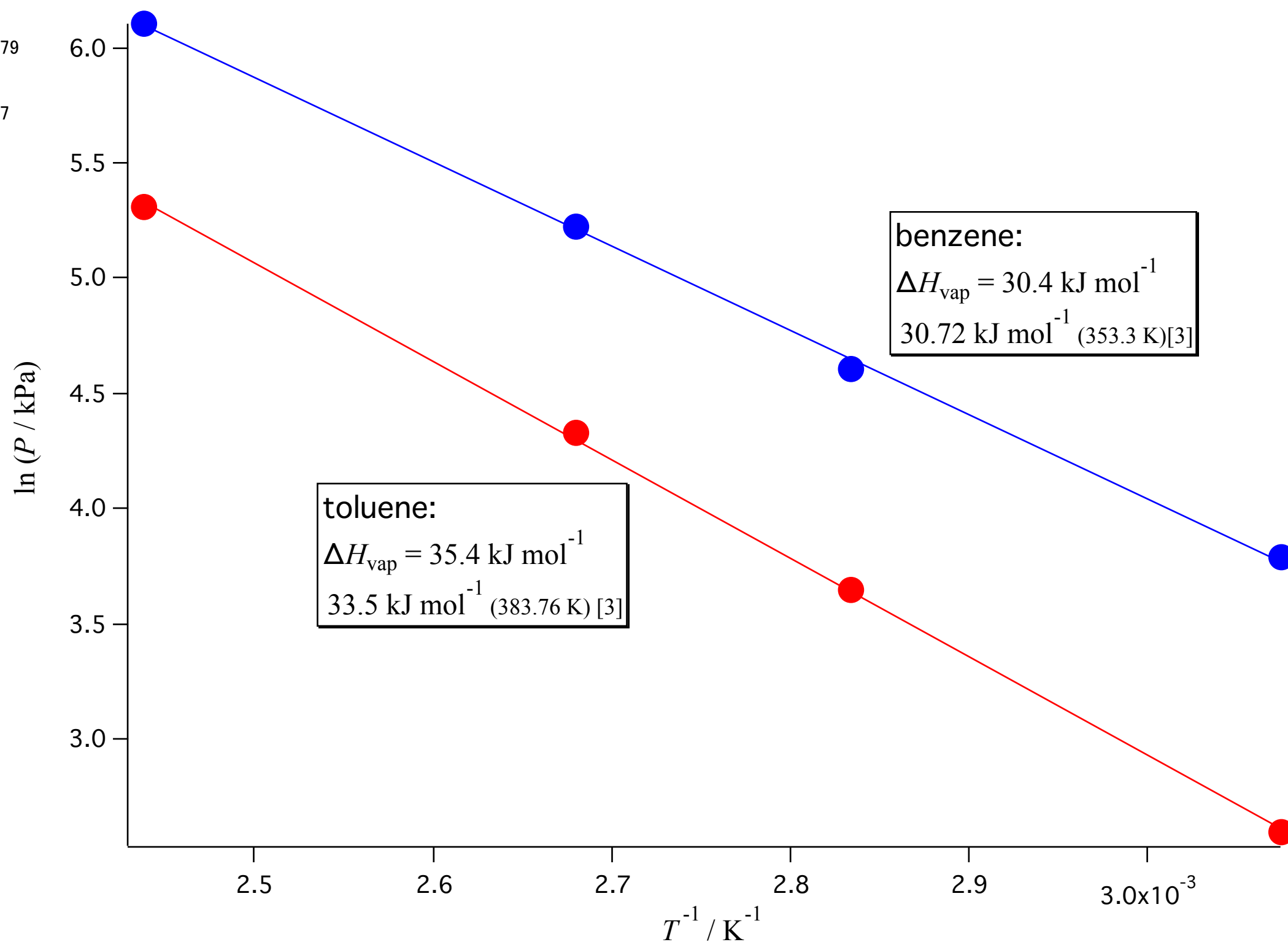
Q2: 純トルエン，純ベンゼンの蒸気圧の温度依存性からそれぞれの蒸発熱を求めよ。それぞれの数値は以下の表に示す。

Q3: この混合溶液系が理想溶液系と見なしていい理由を求めよ。

Q4: 混合溶液中のベンゼン-ベンゼン間の相互作用を ω_{BB} ，トルエン-トルエン間の相互作用を ω_{TT} ，ベンゼン-トルエン間の相互作用を ω_{BT} とする。 $\omega = 2\omega_{BT} - (\omega_{BB} + \omega_{TT})$ とすると，理想溶液系では ω が0に近く，図*のような蒸気圧を示す。いま，ベンゼン-トルエン間により斥力の相互作用が働き $\omega > 0$ となった場合，どのような蒸気圧を示すか定性的に示せ。また，ベンゼン-トルエン間により引力の相互作用が働き $\omega < 0$ となった場合，どのような蒸気圧を示すか定性的に示せ。

温度 / K 純トルエン蒸気圧 / kPa 純ベンゼン蒸気圧 / kPa

325.15	13.4	44.1
352.85	38.454	99.79
373.15	75.8	185.8
410.15	201.9	447.7



A2: $\ln P$ と T^{-1} のプロットをとると直線になりその傾きは、 $(-\Delta H_{\text{vap}} / R)$ となる。以下のプロットより、トルエンの蒸発熱は 35.4 kJ mol^{-1} (化学便覧 383.76 K で 33.5 kJ mol^{-1})ベンゼンの蒸発熱は 30.4 kJ mol^{-1} (化学便覧 353.5 K で $30.72 \text{ kJ mol}^{-1}$)となる。

A2: どの温度でも純トルエンと純ベンゼンの蒸気圧のデータを直線で結んだところに実験データがあるので以下相互作用の観点から理想溶液と見なしていい。

A3: ベンゼン-トルエン間により斥力の相互作用があると、混合溶液中の全圧・分圧とも理想系より上昇する。混合溶液から気体に蒸発しやすいからである。従って、全圧・分圧ともに蒸気圧曲線は上に凸となる。ベンゼン-トルエン間により引力の相互作用があると、混合溶液中の全圧・分圧とも減少する。混合溶液から気体に蒸発しにくくなるからである。従って、全圧・分圧ともに蒸気圧曲線は下に凸となる。

問題 20 °Cにおけるベンゼンとトルエンの蒸気圧は、それぞれ 9.96×10^4 Pa, 5.93×10^4 Pa である。ベンゼンとトルエンは分子構造が似通っているので、その混合物は理想混合系であると近似できる。このため、ラウールの法則が適用できる。ここで、ベンゼン：トルエン = 1 : 3 (モル比) の混合溶液と、この混合溶液と平衡状態にある蒸気について考える。以下の (1)～(4) に答えよ。

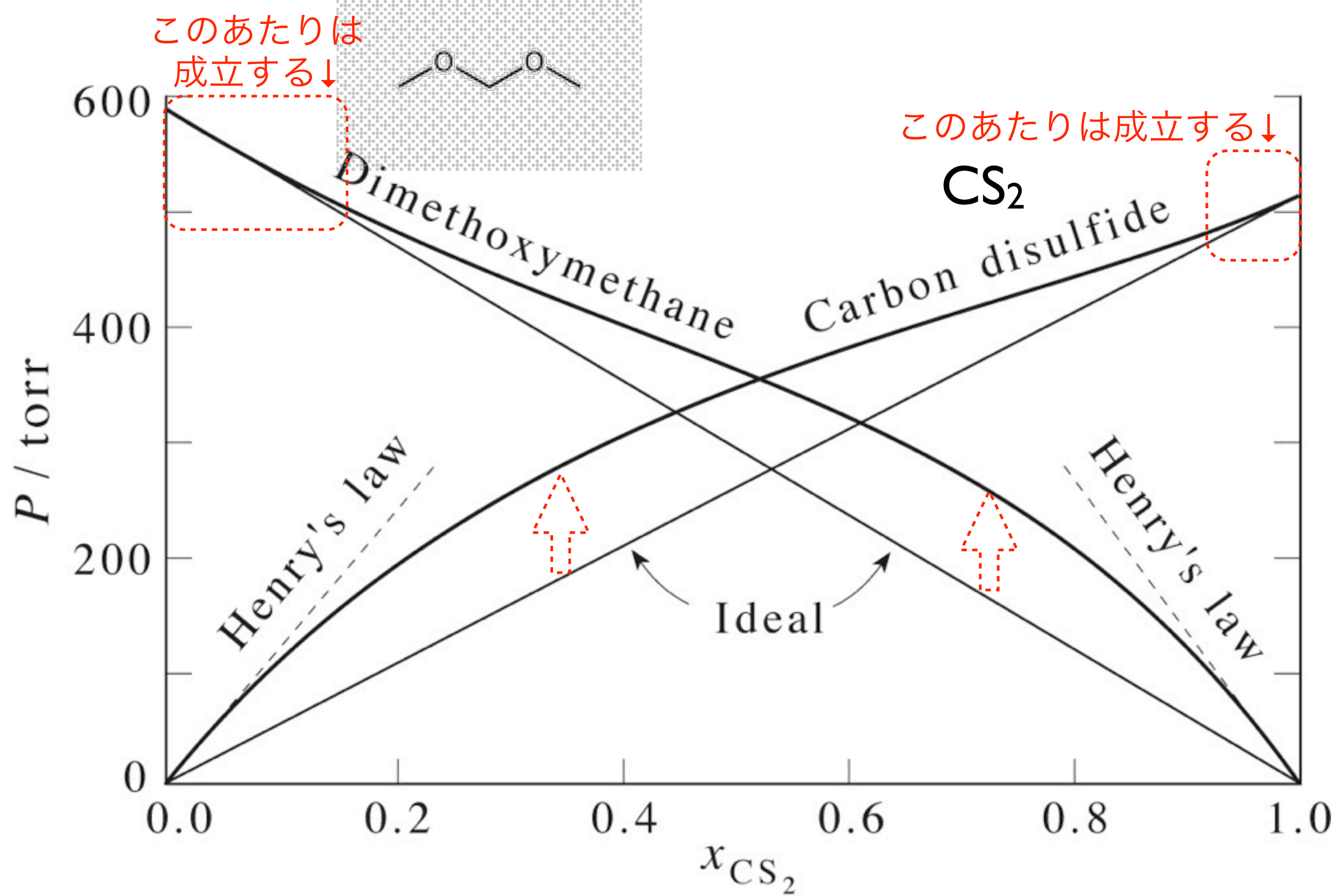
(1) 20 °Cにおける上記混合溶液と平衡状態にある蒸気中でのベンゼン、トルエンの分圧をそれぞれ有効数字3桁で求めよ。また、蒸気的全圧を有効数字3桁求めよ。

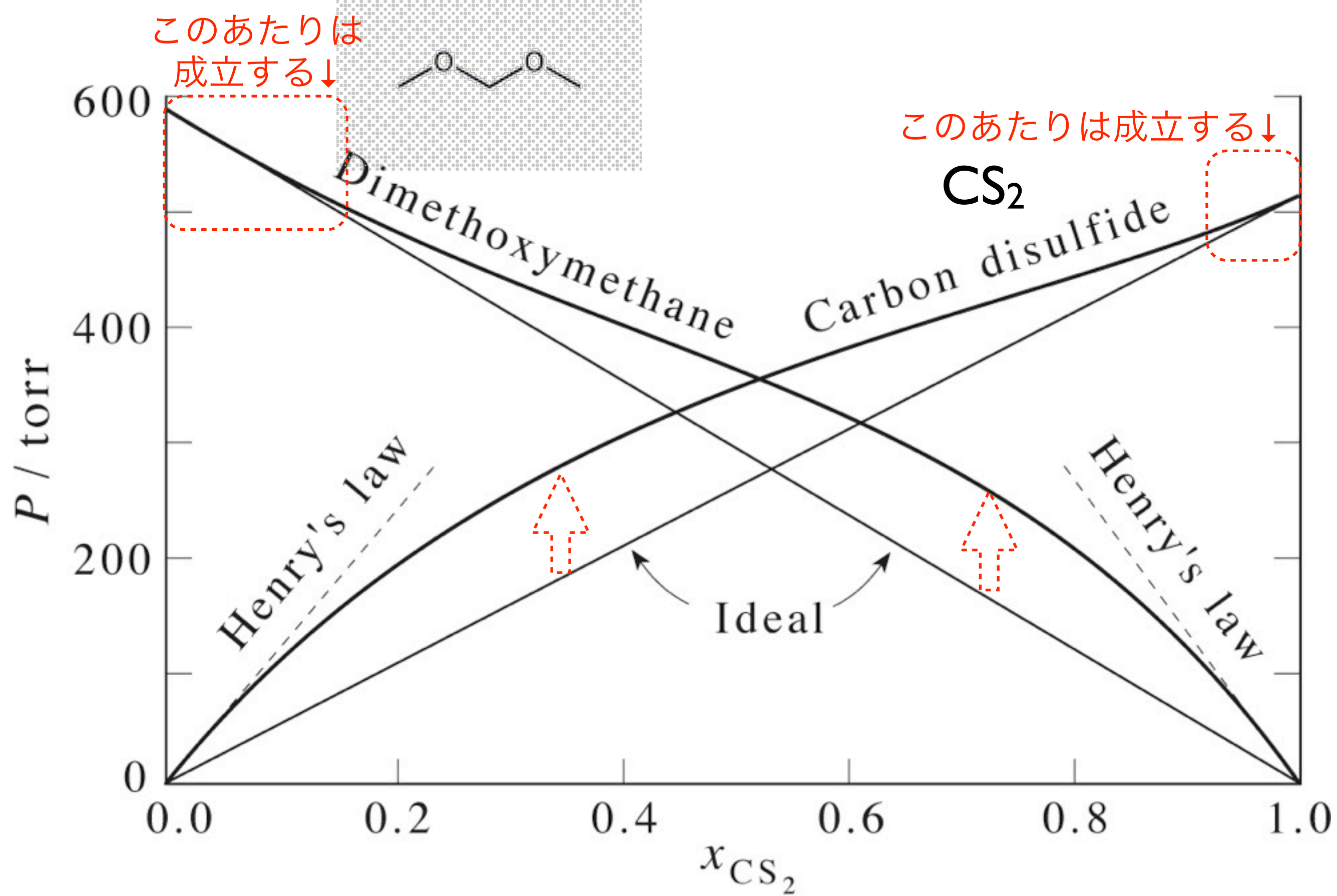
(2) 20 °Cにおける上記混合溶液と平衡状態にある蒸気中でのベンゼンのモル分率を有効数字3桁求めよ。

(3) また、ベンゼンとトルエンのモル蒸発熱は 41.4 および 33.5 kJ mol⁻¹ である。クラジウス-クラペイロンの関係式 $\ln(P_2/P_1) = -(\Delta H_v/R)(1/T_2 - 1/T_1)$ を用いて、40 °Cにおけるベンゼンとトルエンの蒸気圧をそれぞれ有効数字3桁求めよ。気体定数 R は 8.31 J mol⁻¹ K⁻¹ とする。

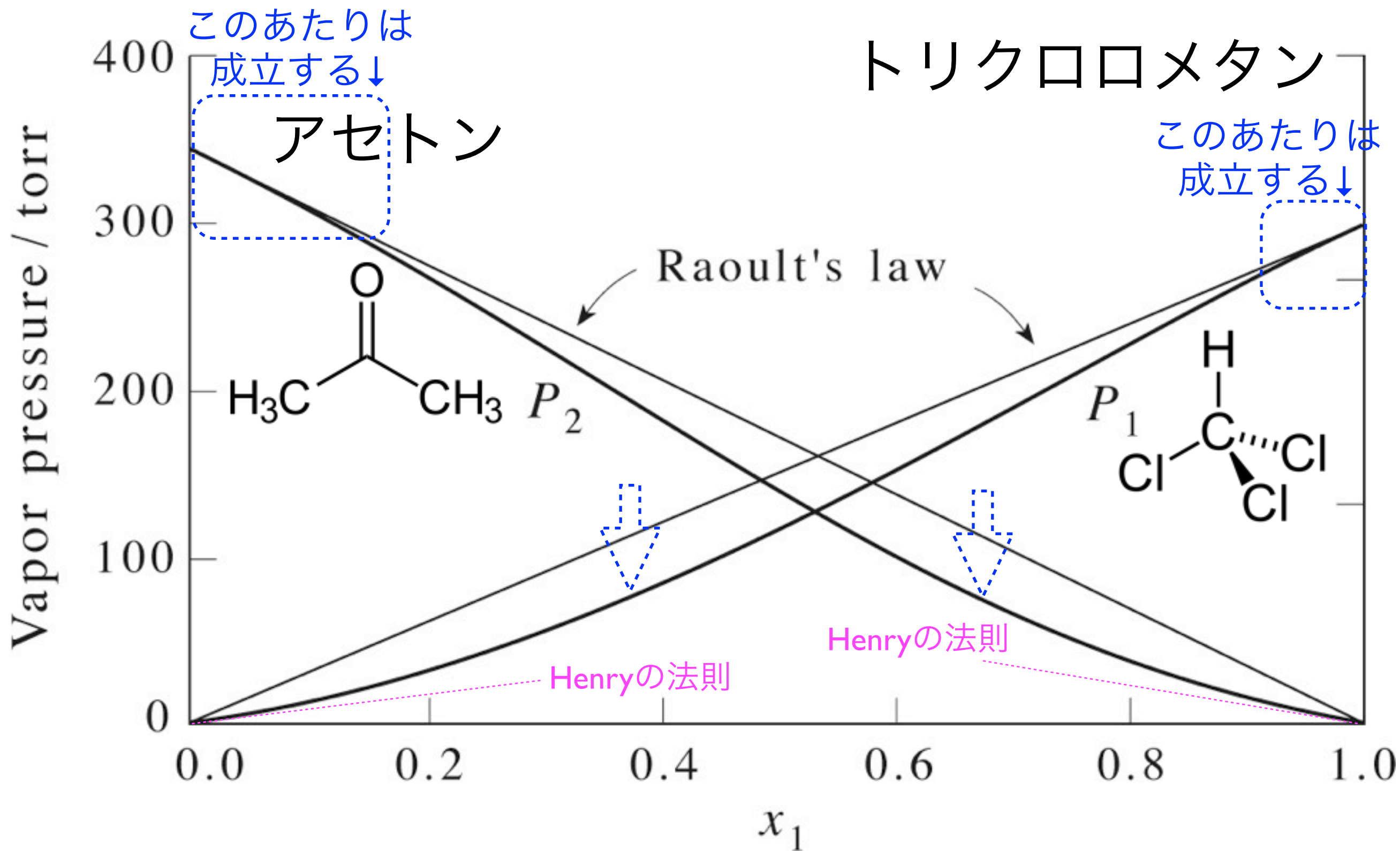
(4) 40 °Cにおいて、ベンゼン：トルエン = 1 : 3 (モル比) の混合溶液と平衡状態にある蒸気中のベンゼンのモル分率を有効数字3桁で求めよ。

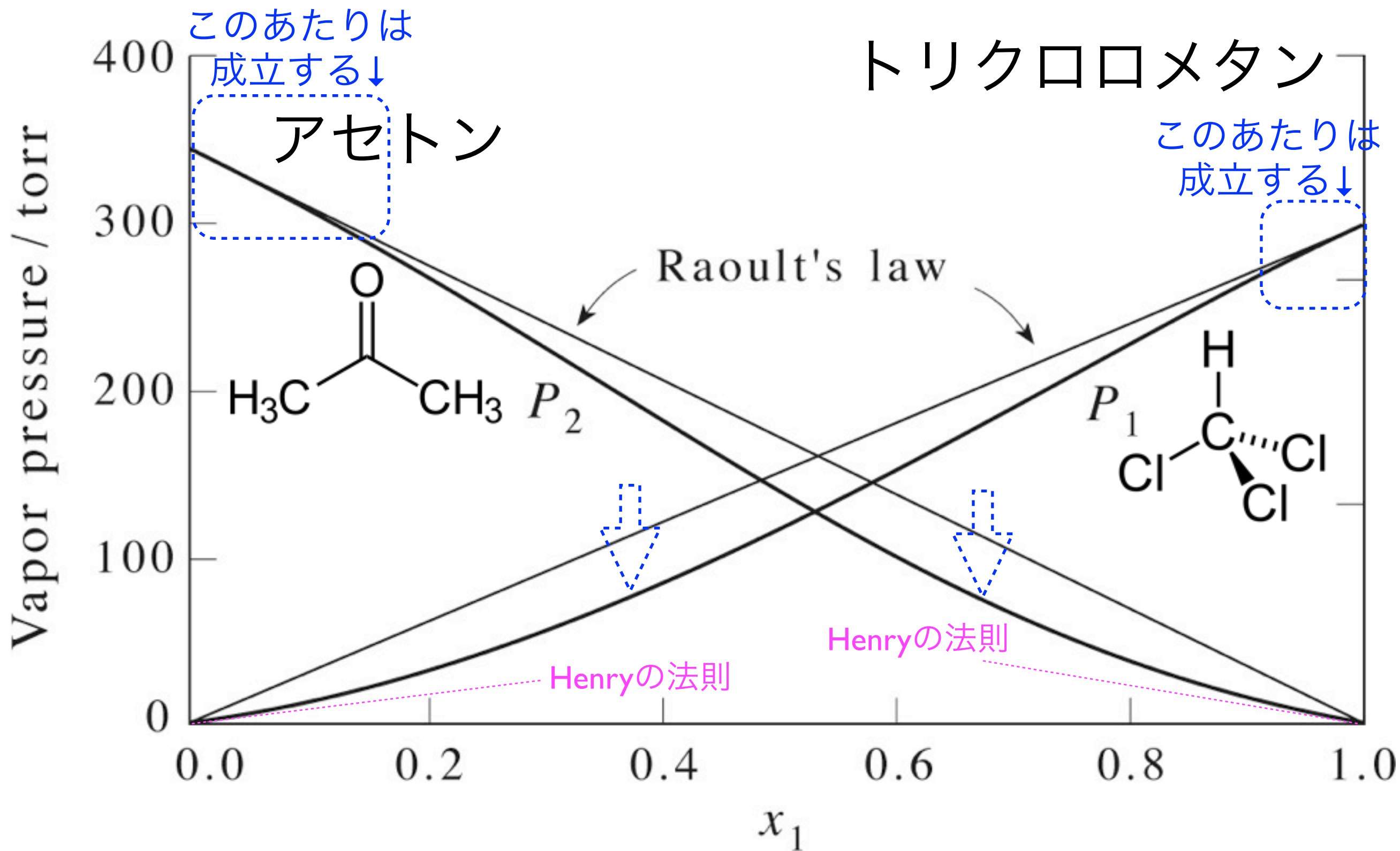
ラウールの法則は実際の溶液においては
溶液中の多量成分（溶媒）については良
く成り立つが、少量成分（溶質）におい
ては成り立たないことが多い。





$$2\epsilon_{\text{AB}} - (\epsilon_{\text{AA}} + \epsilon_{\text{BB}}) > 0$$





$$2\epsilon_{AB} - (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) < 0$$

A+B mixed system

$$\mu_A(\text{gas}) = \mu_A(\text{liq})$$

$$\mu_B(\text{gas}) = \mu_B(\text{liq})$$

$$\mu_A^\ominus(\text{gas}) + RT \ln \frac{P_A}{P^\ominus} = \mu_A^\ominus(\text{liq}) + RT \ln \underbrace{a_A}_{\simeq X_A}$$

$$RT \ln \frac{P_A}{P^\ominus X_A} = \mu_A^\ominus(\text{liq}) - \mu_A^\ominus(\text{gas}) = -\Delta G_A^\ominus = RT \ln K$$

$$P_A = K P^\ominus X_A = K_A X_A$$

A+B mixed system

$$\mu_A(\text{gas}) = \mu_A(\text{liq})$$

$$\mu_B(\text{gas}) = \mu_B(\text{liq})$$

$$\mu_A^\ominus(\text{gas}) + RT \ln \frac{P_A}{P^\ominus} = \mu_A^\ominus(\text{liq}) + RT \ln \underbrace{a_A}_{\simeq X_A}$$

$$RT \ln \frac{P_A}{P^\ominus X_A} = \mu_A^\ominus(\text{liq}) - \mu_A^\ominus(\text{gas}) = -\Delta G_A^\ominus = RT \ln K$$

$$P_A = K P^\ominus X_A = K_A X_A$$

A+B mixed system

$$\mu_A(\text{gas}) = \mu_A(\text{liq})$$

$$\mu_B(\text{gas}) = \mu_B(\text{liq})$$

$$\mu_A^\ominus(\text{gas}) + RT \ln \frac{P_A}{P^\ominus} = \mu_A^\ominus(\text{liq}) + RT \ln \underbrace{a_A}_{\simeq X_A}$$

$$RT \ln \frac{P_A}{P^\ominus X_A} = \mu_A^\ominus(\text{liq}) - \mu_A^\ominus(\text{gas}) = -\Delta G_A^\ominus = RT \ln K$$

$$P_A = K P^\ominus X_A = K_A X_A$$

Henry's law ヘンリーの法則

気体の溶解度は分圧に比例する

蒸気圧（UV-VIS測定）の測定と溶液組成

根本先生から聞いた話

某繊維会社で合成綿（ポリエステル）の重合の終点がわからないという問題があった。溶液側の粘性とかで経験的に求めていたが歩留まりがあまりにも悪い！ 物理化学の研究室出身の新人が、学生時代に習ったラウールの法則を思い出して、終点近くでは気液平衡が成立しているはず、気相のUV-VIS測定を行い気相の成分を求めれば液相の成分も決定できるはずと考えた結果、終点がキッチリ決まって歩留まりが大幅に向上した。コストダウンに成功して、世界的なシェアを会社は得ることに成功した。その彼は社長賞をもらって、その後も信頼を得て。。。。

物理化学の勝利ですね！