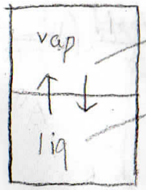
2成分系の相図

☆ 理想溶液と理想気体の気-液平衡

2成分 AとB がともに揮発性

気相と液相で平衡



理想気体 A(g)+B(g)

モル分率 y_A, y_B

A(l)+B(l)

モル分率 x_A, x_B 理想溶液

ラウールの法則

$$P_A = x_A P_A^*$$

$$P_B = x_B P_B^*$$

全圧 $P = P_A + P_B = x_A P_A^* + x_B P_B^*$

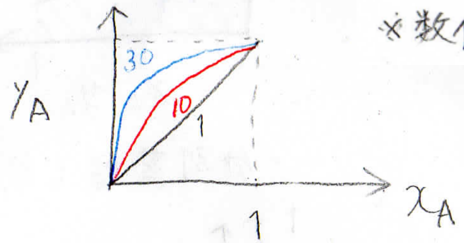
気相中のモル分率

$$y_A = \frac{P_A}{P}$$ ドルトンの法則

$$= \frac{x_A P_A^*}{P_B^* + (P_A^* - P_B^*)x_A}$$

Aのほうが揮発性が高いとき

$$P_A^* \geq P_B^*$$



※数値は P_A^*/P_B^*

$P_A^*/P_B^* > 1$のとき、$y_A > x_A$

気相のモル分率で全圧を表す

$$y_A = \frac{x_A P_A^*}{P_B^* + (P_A^* - P_B^*)x_A}$$ より

$$[P_A^* - (P_A^* - P_B^*)y_A]x_A = y_A P_B^*$$

$$x_A = \frac{y_A P_B^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*)y_A}$$

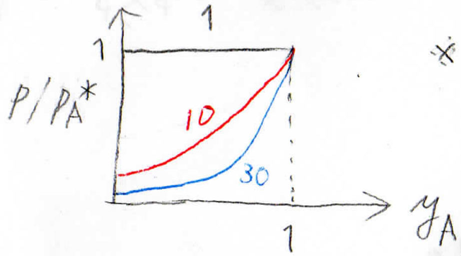
$$x_B = 1 - x_A$$

$$= \frac{(1-y_A)P_A^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*)y_A}$$

$$P = x_A P_A^* + x_B P_B^*$$

$$= \frac{y_A P_A^* P_B^* + (1-y_A)P_A^* P_B^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*)y_A}$$

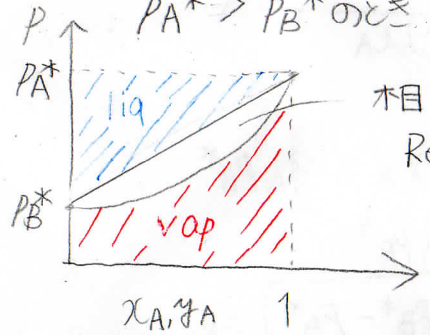
$$= \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*)y_A}$$



※数値は P_A^*/P_B^*

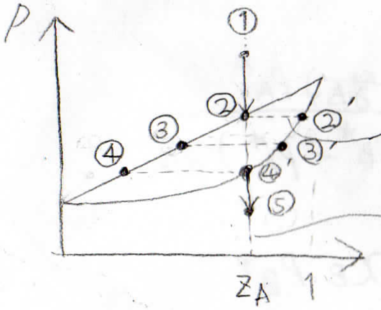
☆蒸気圧図

$p_A^* > p_B^*$ のとき



相分離領域
Region Of Demixing (ROD)
この領域の組成は存在しない

すべて液相 → すべて気相までの過程

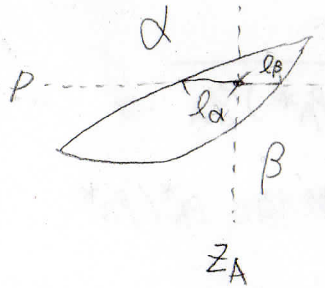


仕込み比 z_A

連結線 (tie line)

定組成線

てこの規則 (lever rule)



α, β相の全物質量 n_α, n_β とすると、

$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta$ が常に成立する

証明

$$n = n_\alpha + n_\beta$$

$$n_A = n_\alpha x_{A,\alpha} + n_\beta x_{A,\beta} = n z_A$$

$$n_\alpha (z_A - x_{A,\alpha}) = n_\beta (x_{A,\beta} - z_A)$$

☆温度－組成図

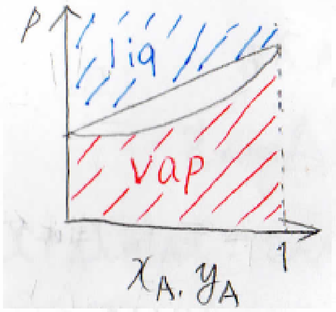
圧力一定、温度を変化させる

$$\frac{dp^*}{dT} = \frac{p \Delta_{vap} H}{RT^2}$$ クラウジウス－クラペイロンの式

$$p^*(T) = p^*(T_0) \exp\left[-\frac{\Delta_{vap} H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$$

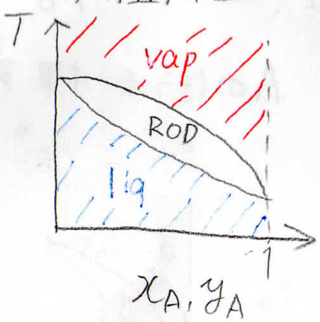
$$\begin{cases} p = x_A p_A^* + (1 - x_A) p_B^* \\ p = \dfrac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A} \end{cases}$$ に代入

蒸気圧図

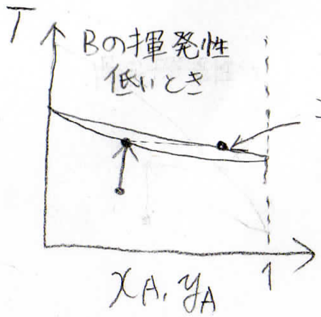


⇔

温度-組成図

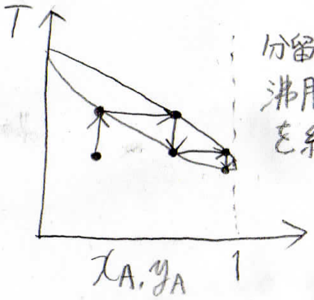


・単蒸留



これを凝縮
高純度溶媒

・分別蒸留（分留）



分留カラム中で
沸騰と凝縮
を繰り返す