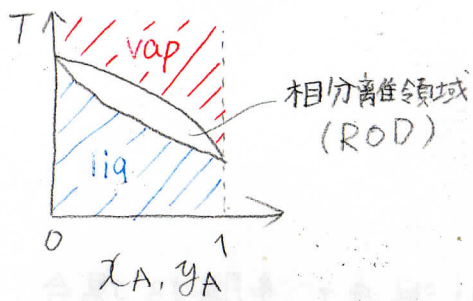


# 実在溶液の相図

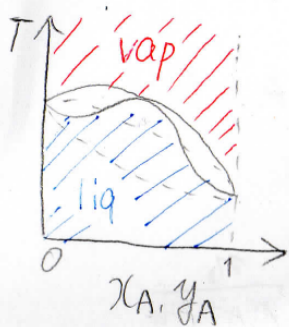
## ☆ 気-液相図

2成分(AとB)系

- 理想溶液 (A-A, A-B, B-B間の相互作用に差がない)



- A-B間で引力相互作用が優勢なとき  
→ AとBは近づこうとする(液相領域の拡大)

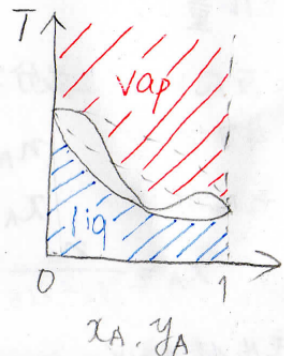


※ 2つの曲線が接するとは限らない  
(引力の程度による)

過剰ギブズエネルギー  $G^E$

$$G^E = \Delta_{mix}G - nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) < 0$$

- A-B間で斥力相互作用が優勢なとき  
→ AとBは離れようとする(気相領域の拡大)



※ 2つの曲線が接するとは限らない  
(斥力の程度による)

$$EG > 0$$

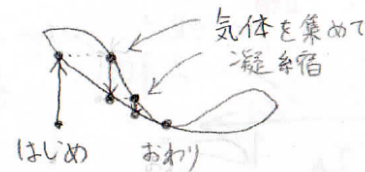
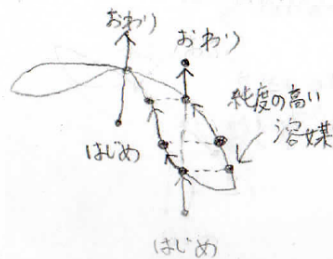
※ 液-液相分離は考えていない

## ☆ 共沸

蒸留による2成分の分離 (2つの曲線は接しているとする)

・ 引力優勢

・ 斥力優勢



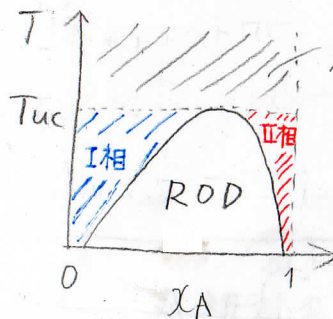
接点では、液相と気相の組成が同じになるため、蒸留による分離が不可能になる → 共沸

接点の組成 → 共沸組成

共沸の状態にある物質 → 共沸混合物

## ☆ 液-液相図

多くの系で、温度が高いほど溶解度は大きくなる



混和

$T_c$ : 上部臨界溶解温度

・  $T < T_{uc}$   
部分相溶

・  $T > T_{uc}$   
全域相溶

例)

・ ニロタンセン/メタン

・ パラジウム/水素

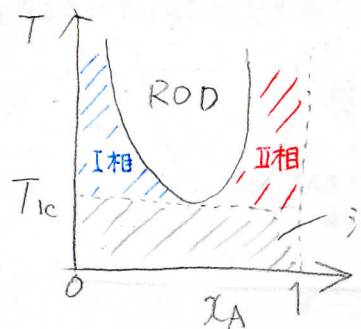
正則溶液を用いた説明

$$\Delta_{mix}G = \Delta_{mix}H - T\Delta_{mix}S \quad (T-定)$$

$$= nRT(\sum x_A x_B + x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

分子間力が変化しないとき、 $\sum RT$ が一定、 $\sum \propto T^{-1}$   
ある温度以上で  $\sum \leq 2$  となる。

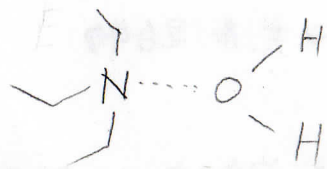
下部臨界溶解温度  $T_{lc}$



- $T < T_{lc}$   
全域相溶
- $T > T_{lc}$   
部分相溶

例) 水 / トリエチルアミン

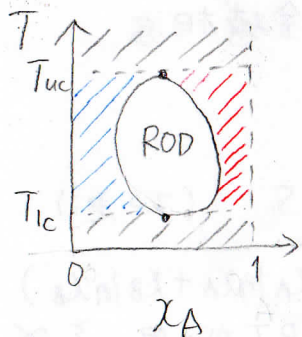
- $T < T_{lc}$   
会合体を形成



※ 詳しい様相は  
はっきりしていない

- $T > T_{lc}$   
会合が解離

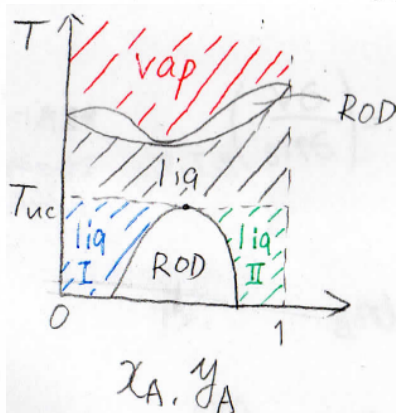
水 / ニコチン



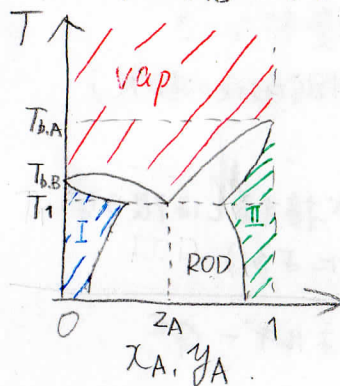
- $T < T_{lc}$   
会合体形成
- $T_{lc} < T < T_{uc}$   
会合体解離、  
部分相溶
- $T_{uc} < T$   
 $\Delta_{mix}H < T\Delta_{mix}S$   
全域相溶

☆ 部分可溶性液体の蒸留

- ・ 沸騰より低い温度で全域相溶となる場合



- ・ 全域相溶となるより低い温度で沸騰する場合



$T < T_1$  で仕込み比  $z_A$  の液相は 2相に分かれる

$T > T_1$  で気相の組成比は  $z_A$

$T = T_1$  では、溶液全体と気相の組成は同じ(共沸)