

純物質の相平衡

相図: 相境界を p - T 平面に示したもの (例) H_2O , CO_2

[三重点]

三相が平衡共存できる相図上の点 (例) 水: $T_3 = 273.16 \text{ K}$, $p_3 = 611 \text{ Pa}$

1 atm では: (温度上昇に伴い) 固体(氷) \rightarrow 液体(水) \rightarrow 気体(水蒸気)

(例) CO_2 : $p_3 > 1 \text{ atm}$

1 atm では: (温度上昇に伴い) 固体(ドライアイス) \rightarrow 気体(昇華し、二酸化炭素となる)

[臨界点]

気液界面が消失する点 (例) 水: 647.3 K , 22.12 MPa

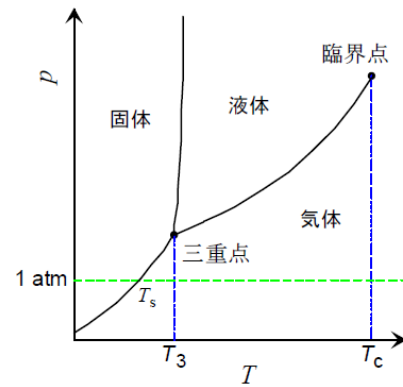
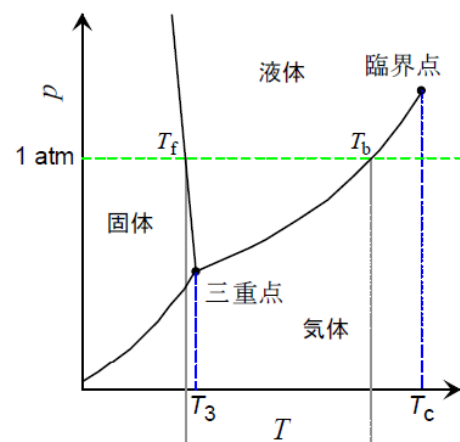
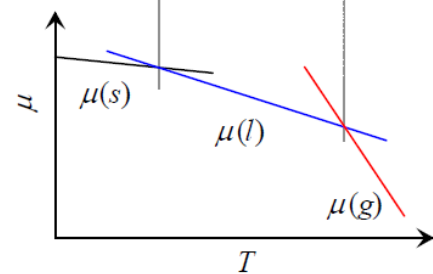


図 CO_2 の相図

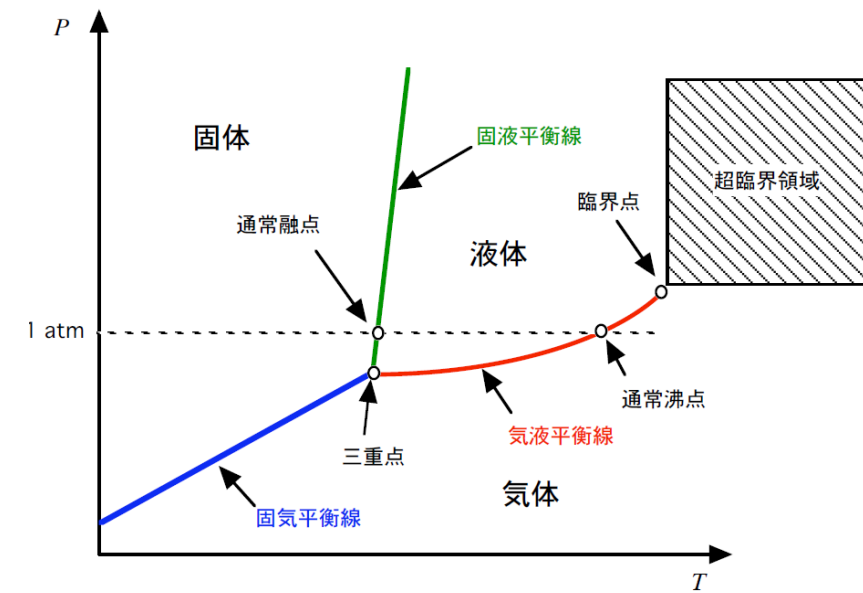


相の安定性

化学ポテンシャル (μ) 最小の相が 安定相である。

平衡で共存する相では、共存する相の μ (化学ポテンシャル) は等しい。

純物質の相図



気液平衡線の終点が**臨界点** (Critical point) である。

臨界点では、蒸気と液体の密度差はなくなり、気液界面が消失する。

(共存する蒸気の密度と液体の密度が同じだから、完全に混じり合う。よって、界面は消失する。)

(例) 水の臨界点 674.3 K 218 atm

臨界点よりも温度・圧力が高い領域が**超臨界領域**である。

超臨界での水や二酸化炭素を用いた興味深い研究が現在進行中である。

参考URL

<http://ja.wikipedia.org/wiki/超臨界流体>

<http://www.tokai.t.u-tokyo.ac.jp/public/lab/beam/scw2/first.html>

<http://www.che.tohoku.ac.jp/~scf/index.html>

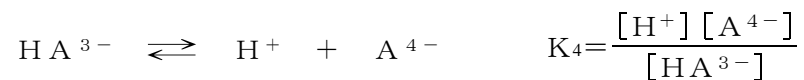
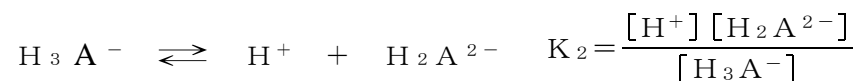
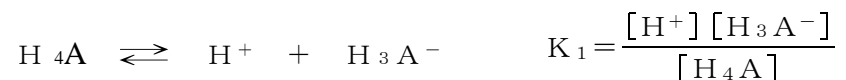
ケイ酸 (珪酸、silicic acid)

化学式 $[\text{SiO}_x(\text{OH})_{4-2x}]_n$ で表されるケイ素、酸素、水素の化合物の総称。
オルトケイ酸 (H_4SiO_4)、メタケイ酸 (H_2SiO_3)、メタ二ケイ酸 ($\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) など
単にケイ酸と呼ぶ場合、メタケイ酸のことを示すことが多い。
 $[\text{SiO}_x(\text{OH})_{4-2x}]_n$ は、配位結合でできた錯体で、ゲル状である。

オルトケイ酸 (H_4SiO_4)は、4価の酸である。 H_4SiO_4 を $\text{Si}(\text{OH})_4$ と表示する場合もある。

多価の酸の電離定数

たとえば、 H_4A で表される4価の酸では、4段階に電離が進み、それぞれの段階で電離定数が考えられる。



一般に、 $K_1 > K_2 > K_3 > K_4$ の関係がある。

また、このような多価の酸の電離平衡は、



このときの電離定数 K は、次式のように表される。

$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{H}^+]^4 [\text{A}^{4-}]}{[\text{H}_4\text{A}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{A}^-]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^{3-}]}{[\text{H}_2\text{A}^{2-}]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{4-}]}{[\text{HA}^{3-}]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{4-}]}{[\text{HA}^{3-}]} \\ &= K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 \end{aligned}$$

オルトケイ酸の PK_1 は9.86, PK_2 は13.1 である。 PK_3 、 PK_4 は測定が困難。

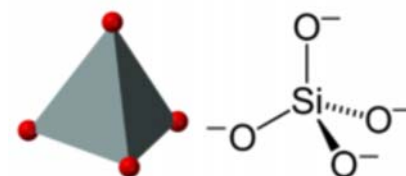
解離指数

なお、酸・塩基の電離を電離定数で表すほか、電離定数の逆数の常用対数で示すことがあり、解離指数といい、記号 pK で表す。

$$\text{pK} = \log \frac{1}{K} = -\log K$$

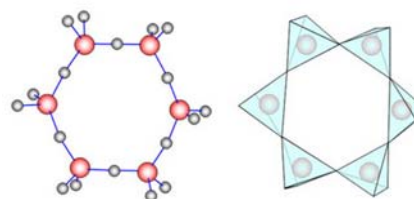
SiO_4^{4-} オルトケイ酸イオン(orthosilicate)

形式的にはオルトケイ酸の四段階の解離により生成するが、水溶液中ではたとえ強塩基性であってもこのイオンは確認されず、マグネシウム塩のネソケイ酸塩 (例: 橄欖石) のような天然鉱物中に存在する。
正四面体型構造で、鉄橄欖石結晶中では、 Si-O の結合距離は164pm(ピコメートル)である。
鎖状・環状で連なる。 酸素で架橋したポリケイ酸イオンで存在する。

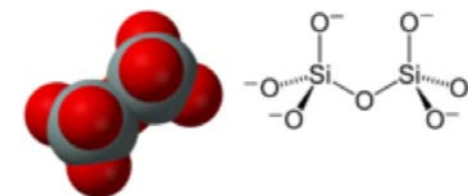


オルトケイ酸イオン

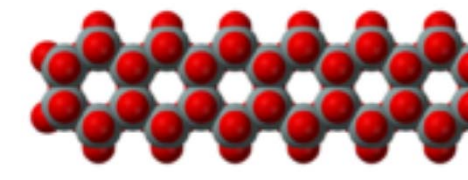
○ : 酸素 ● : 珪素



シクロケイ酸塩



縮合して2個の SiO_4 四面体を酸素で架橋した二ケイ酸イオン ($\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$) を含む鉱物はシロケイ酸塩 (例: 緑簾石) と呼ばれる。



サイクロ (シクロ)ケイ酸塩

地殻やマントル中に存在する水

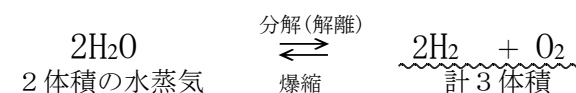
結晶水やシリカ (SiO_2 : silica) が関与している。



上記の反応式は便宜的なものである。実際は、シリカケイ酸塩から水が遊離する。(場合によっては、鉱物結晶中の結晶水が遊離し、水蒸気となる。)

地震の原因

高温・高圧では



爆縮……地震の(地震の第二段階)

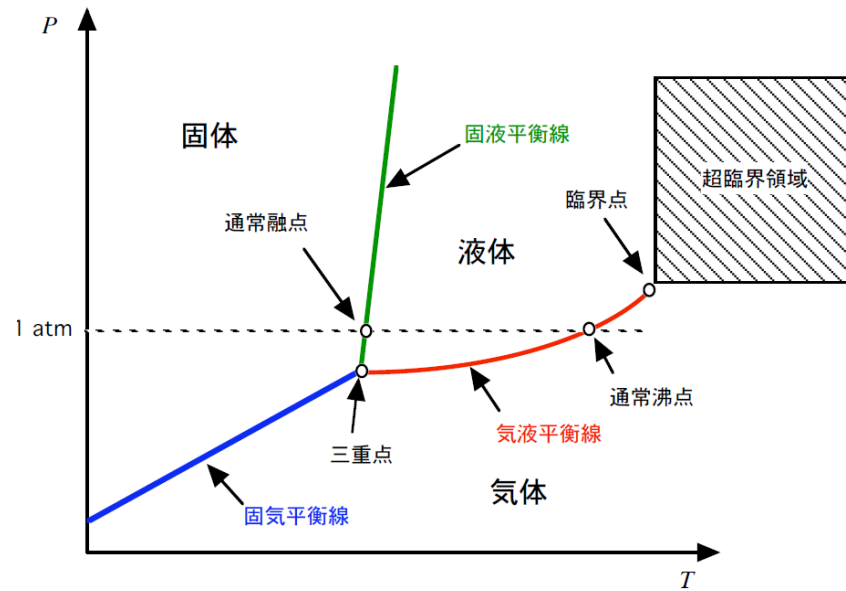
マグマ溜まりでの『熱解離した超臨界水の平衡破綻型爆発(膨張)と爆縮(収縮)の連動』が『地震』である。

*超臨界水が、さらに高温になると、酸素と水素に熱解離する。等解離度面が急激に上昇すると、解離度も上昇し、酸素と水素(プラズマ状態)の混合ガスが発生するが、これによる圧力増大によってマグマ溜りの壁にひび割れが生じると、平衡破綻型の爆発が起こり、押し領域を作る原因となる。(地震の第一段階……石田理論)

平衡破綻型水蒸気爆発

マグマや高圧の解離ガス(水素:酸素 = 2:1 の混合気体)が原因で岩盤に亀裂が入り、高温・高圧の熱水が急減圧された場合には平衡破綻型水蒸気爆発が起こる。(火山の噴火)

純物質の相図



気液平衡線の終点が**臨界点** (Critical point) である。
 臨界点では、蒸気と液体の密度差はなくなり、気液界面が消失する。
 (共存する蒸気の密度と液体の密度が同じだから、完全に混じり合う。よって、界面は消失する。)

例) 水の臨界点 674.3 K 218 atm

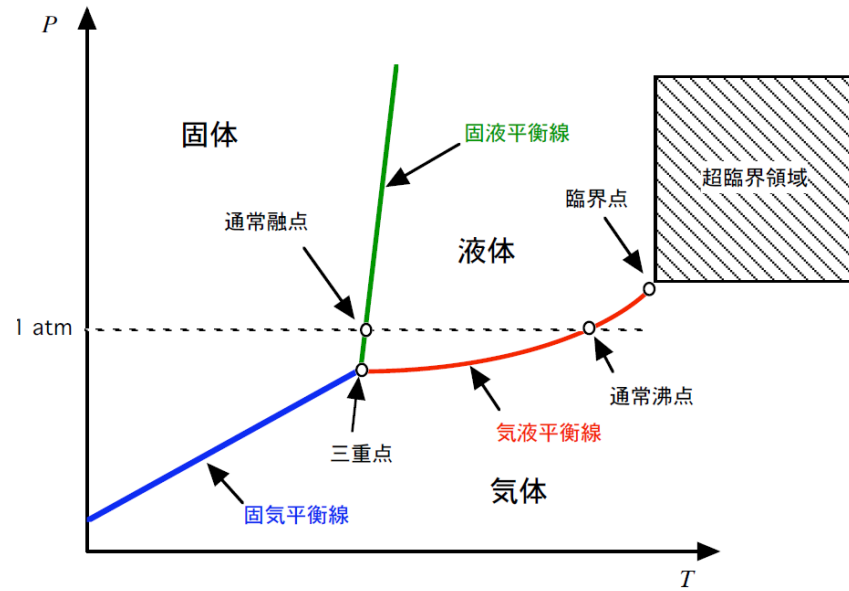
臨界点よりも温度・圧力が高い領域が**超臨界領域**である。
 超臨界での水や二酸化炭素を用いた興味深い研究が現在進行中である。

【問題A】 次の問に答えなさい。

- (1) 相境界を p-T 平面に示した図を何というか答えなさい。
- (2) 相図上で気液界面が消失する点(気液平衡線の終点)を何というか答えなさい。
- (3) 三相が平衡共存できる相図上の点を何というか答えなさい。
- (4) $[\text{SiO}_x(\text{OH})_{4-2x}]_n$ で表されるケイ素、酸素、水素の化合物の総称を何というか答えなさい。
- (5) 臨界点よりも温度・圧力が高い領域を何というか答えなさい。
- (6) 3体積の解離ガス(水素:酸素 = 2:1)が、2体積の水蒸気になる爆発を何というか答えなさい。
- (7) マグマや高圧の解離ガスが原因で岩盤に亀裂が入り、高温高圧の熱水が急減圧された場合に起こる爆発を何というか答えなさい。

(1)		(2)		(3)	
(4)		(5)	()領域	(6)	
(7)	平衡破綻型()爆発				

純物質の相図



気液平衡線の終点が**臨界点** (Critical point) である。
 臨界点では、蒸気と液体の密度差はなくなり、気液界面が消失する。
 (共存する蒸気の密度と液体の密度が同じだから、完全に混じり合う。よって、界面は消失する。)

例) 水の臨界点 674.3 K 218 atm

臨界点よりも温度・圧力が高い領域が**超臨界領域**である。
 超臨界での水や二酸化炭素を用いた興味深い研究が現在進行中である。

【問題A】 次の問に答えなさい。

- (1) 相境界を p-T 平面に示した図を何というか答えなさい。
- (2) 相図上で気液界面が消失する点 (気液平衡線の終点) を何というか答えなさい。
- (3) 三相が平衡共存できる相図上の点を何というか答えなさい。
- (4) $[\text{SiO}_x(\text{OH})_{4-2x}]_n$ で表されるケイ素、酸素、水素の化合物の総称を何というか答えなさい。
- (5) 臨界点よりも温度・圧力が高い領域を何というか答えなさい。
- (6) 3体積の解離ガス (水素 : 酸素 = 2:1) が、2体積の水蒸気になる爆発を何というか答えなさい。
- (7) マグマや高圧の解離ガスが原因で岩盤に亀裂が入り、高温高圧の熱水が急減圧された場合に起こる爆発を何というか答えなさい。

(1)	相図	(2)	臨界点	(3)	三重点
(4)	ケイ酸	(5)	(超臨界) 領域	(6)	爆縮
(7)	平衡破綻型 (水蒸気) 爆発				