

『標準 化学工学 I 収支・流体・伝熱・平衡分離』

演習問題解答

(2019年8月9日作成)

## 第2章

### 【演習 2.1 の解】

まず  $\text{CO}_2$  のモル質量は  $44\text{g/mol}$  であるから、純  $\text{CO}_2$  の添加量は、 $\frac{132 \times 10^3}{44 \times 60} = 50.0\text{mol/s}$ .

次に破線の領域の物質収支を考えると、

全物質収支式

$$F + 50.0 = W \quad \text{①}$$

成分収支式

$$\text{CO}_2 : 0.080F + 50.0 = 0.160W \quad \text{②}$$

$$\text{その他} : 0.920F = 0.840W \quad \text{③}$$

であるから、式②に①を代入すると、

$$0.080F + 50.0 = 0.160(F + 50.0) = 0.160F + 0.160 \times 50.0$$

$$\therefore F = \frac{50.0 - 0.160 \times 50.0}{0.160 - 0.080} = \frac{42.0}{0.080} = 525\text{mol/s}$$

であるから、これを式①に代入すると、 $W$  が次のように求められる。

$$W = 525 + 50.0 = 575\text{mol/s}$$

そこで未使用の式③で検算すると、式③右辺= $0.920 \times 525 = 483$ 、式③左辺= $0.840 \times 575 = 483$ 。

よって、計算結果は正しい。

以上より、廃ガスを理想気体混合物と見なすと、その標準状態 ( $P=101325\text{Pa}$ ,  $T=273.15\text{K}$ ) の体積流量  $V[\text{m}^3/\text{s}]$  は、 $PV = nRT$  より、

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{525 \times 8.314 \times 273.15}{101325} = 11.77 \text{ m}^3/\text{s}$$

### 【演習 2.2 の解】

フローシート中の破線の領域、すなわち攪拌槽をめぐる物質収支を考えると、その収支式は、

全物質収支式

$$A + B + C = 100.0 \quad \text{①}$$

成分収支式

$$\text{アセトン} : 0.600A + 0.300C = 0.210 \times 100.0 = 21.0 \quad \text{②}$$

$$\text{クロロホルム} : 0.250A + 0.200B = 0.150 \times 100.0 = 15.0 \quad \text{③}$$

$$\text{メタノール} : 0.150A + 0.800B + 0.700C = 0.640 \times 100.0 = 64.0 \quad \text{④}$$

そこで式①、②、③を連立して解き、 $A$ 、 $B$ 、 $C[\text{kg/h}]$  を求めると、

$$A = 20.0\text{kg/h}, B = 50.0\text{kg/h}, C = 30.0\text{kg/h}$$

であり、この結果を未使用の収支式④で検算すると、

$$\text{式④左辺} = 0.150 \times 20.0 + 0.800 \times 50.0 + 0.700 \times 30.0 = 64.0$$

$$\text{式④左辺} = 64.0$$

∴左辺=右辺

よって、計算は正しく行われたことが確認できた。

### 【演習 2.3 の解】

この蒸発プロセスをめぐる破線の領域の物質収支を考えると、その収支式は次式で表される。

#### 全物質収支式

$$F = 1900 + W \quad \text{①}$$

#### 成分収支式

$$\text{無機塩} : \quad 0.300F = 0.800W + (0.200W) \times 0.350 = 0.870W \quad \text{②}$$

$$\text{水} : \quad 0.700F = 1900 + (0.200W) \times 0.650 = 1900 + 0.130W \quad \text{③}$$

そこで、式①と③を変形して、

$$F - W = 1900 \quad \text{①'}$$

$$0.700F - 0.130W = 1900 \quad \text{③'}$$

この 2 つの式を連立して解くと、

$$F = 2900\text{kg/h}, \quad W = 1000\text{kg/h}$$

であり、この結果を未使用の収支式②で検算すると、

$$\text{式②左辺} = 0.300 \times 2900 = 870$$

$$\text{式②右辺} = 0.870 \times 1000 = 870$$

∴左辺=右辺

よって、計算は正しく行われたことが確認できた。

以上より、原料の無機塩水溶液量  $F = 2900\text{kg/h}$

$$\text{析出塩量} = 0.800 \times 1000 = 800\text{kg/h}$$

### 【演習 2.4 の解】

この蒸留プロセスをめぐる破線の領域の物質収支を考えると、フローシート中の入量と出量に関する情報から、その収支式は次式で表される。

#### 全物質収支式

$$100.0 = D + W = D + 1.5D \quad \text{①}$$

#### 成分収支式

$$\text{ベンゼン} : \quad 0.390 \times 100.0 = 39.0 = 0.960D + x_1W \quad \text{②}$$

$$\text{トルエン} : \quad 0.060 \times 100.0 = 6.0 = 0.030D + x_2W \quad \text{③}$$

$$p\text{-キシレン} : \quad 0.550 \times 100.0 = 55.0 = 0.010D + x_3W \quad \text{④}$$

(1) まず、式①から塔頂物量  $D[\text{mol/h}]$  を求めると、直ちに  $40.00\text{mol/h}$  であるから、塔底物量  $W$  は  $60.0\text{mol/h}$  と求まる。

(2) この結果を式②および③に代入して、塔底物中のベンゼン組成  $x_1$  とトルエン組成  $x_2$  をそれぞれ算出する。

$$x_1 = \frac{39.0 - 0.960 \times 40.00}{60.0} = 0.010\text{mol 分率}$$

$$x_2 = \frac{6.0 - 0.030 \times 40.00}{60.0} = 0.080\text{mol 分率}$$

よって、塔底物中の *p*-キシレン組成  $x_3$  は、 $x_3=1-x_1-x_2=0.910\text{mol}$  分率である。

最後に、これらの結果を未使用の収支式④を用いて検算すると、

$$\text{式④の左辺}=55.0$$

$$\text{式④の右辺} = 0.010 \times 40.00 + 0.910 \times 60.0 = 55.0$$

$$\therefore \text{左辺}=\text{右辺}$$

よって、未知量および未知組成はすべて正しく計算されたことが確認できる。

### 【演習 2.5 の解】

まず、SO<sub>2</sub> のモル質量は 64g/mol であるから、

$$\text{供給 SO}_2 \text{ 量} = \frac{32.0 \times 10^3 \text{ g/h}}{64 \text{ g/mol}} = 500 \text{ mol/h}$$

ここで、理論 O<sub>2</sub> 量は酸化対象物質を過不足なく（反応完結度  $\alpha=1$ ）酸化させるために必要な O<sub>2</sub> 量と定義されるので、この問題では反応式より、

$$\text{理論 O}_2 \text{ 量} = \frac{1}{2} \times 500 = 250 \text{ mol/h}$$

したがって、O<sub>2</sub> の過剰量(%)が 110 であるから、

$$\text{実際に供給される O}_2 \text{ 量 } a = 250 \times 1.10 + 250 = 525 \text{ mol/h}$$

であり、

$$\text{O}_2 \text{ に同伴する空気中の N}_2 \text{ 量 } b = 525 \times \frac{79}{21} = 1975 \text{ mol/h}$$

次に、反応完結度についての条件がないので、反応物質である SO<sub>2</sub> の  $\alpha$  は 1、つまり供給された SO<sub>2</sub> はすべて反応することから、SO<sub>2</sub> の反応量は 500mol/h、よって反応式より、

$$\text{生成 SO}_3 \text{ 量 } A = 500 \text{ mol/h}$$

$$\text{未反応 O}_2 \text{ 量 } B = \text{供給量} - \text{反応量} = 525 - \frac{1}{2} \times 500 = 275 \text{ mol/h}$$

$$\text{未反応 N}_2 \text{ 量 } C = 1975 \text{ mol/h}$$

である。以上より、

(1)供給空気量は、 $a+b=525+1975=2500\text{mol/h}$  であるから、空気を理想気体混合物として、この物質量を標準状態 ( $P=101325\text{Pa}, T=273.15\text{K}$ ) における体積  $V[\text{m}^3/\text{h}]$  に換算すると、 $PV=nRT$  より、

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{2500 \times 8.314 \times 273.15}{101325} = 56.03 \text{ m}^3/\text{h}$$

(2)

成分	物質量[mol/h]	mol%
SO <sub>3</sub>	500	18.2
O <sub>2</sub>	275	10.0
N <sub>2</sub>	1975	71.8
合計	2750	100.0

### 【演習 2.6 の解】

まず理論 O<sub>2</sub> 量を求めるとき、理論 O<sub>2</sub> 量は完全燃焼のみを考えるので、完全燃焼の反応式より、

$$\text{理論 O}_2 \text{ 量} = \frac{13}{2} \times 1000 = 6500 \text{ mol/h}$$

したがって、O<sub>2</sub> の過剰量(%)が 60.0 であるから、

$$\text{実際に供給される O}_2 \text{ 量 } a = 6500 \times 0.600 + 6500 = 3900 + 6500 = 10400 \text{ mol/h}$$

であり、

$$O_2 \text{ に同伴する空気中の } N_2 \text{ 量 } b = 10400 \times \frac{79}{21} = 39124 \text{ mol/h}$$

次に燃焼ガス中の成分の物質量であるが、反応完結度についての条件がないので、反応物質である  $C_4H_{10}$  の  $z$  は 1、つまり供給された  $C_4H_{10}$  はすべて反応し。また、生成する CO 量は  $CO_2$  量の  $3/7$  であるから、 $CO_2 : CO = 7 : 3$  であるから、供給された  $C_4H_{10}$  の 7 割が式①により  $CO_2$  に変換し、3 割が式②により CO に変換するので、

$$\text{生成 } CO_2 \text{ 量 } A = 1000 \times 0.7 \times 4 = 2800 \text{ mol/h}$$

$$\text{生成 } CO \text{ 量 } B = 1000 \times 0.3 \times 4 = 1200 \text{ mol/h}$$

$$\text{生成 } H_2O \text{ 量 } C = 1000 \times 0.7 \times 5 + 1000 \times 0.3 \times 5 = 5000 \text{ mol/h}$$

$$\text{未反応 } O_2 \text{ 量 } D = \text{供給量} - \text{反応量} = 10400 - \left( 1000 \times 0.7 \times \frac{13}{2} + 1000 \times 0.3 \times \frac{9}{2} \right) = 10400 - 5900 = 4500 \text{ mol/h}$$

$$\text{未反応 } N_2 \text{ 量 } E = 39124 \text{ mol/h}$$

である。以上より、

(1) 理論  $O_2$  量 = 6500 mol/h

(2)

成分	物質量[mol/h]	mol%
$CO_2$	2800	5.3
CO	1200	2.3
$H_2O$	5000	9.5
$O_2$	4500	8.6
$N_2$	39124	74.3
合計	52624	100.0

### 【演習 2.7 の解】

まず理論  $O_2$  量であるが、原料ガス中に  $O_2$  が含まれているので、この量を新たに空気中の  $O_2$  として供給する必要はないので、反応式から計算される完全燃焼に必要な  $O_2$  から原料ガス中の  $O_2$  を引いた量を理論  $O_2$  量として求める。

$$\begin{aligned} \text{理論 } O_2 \text{ 量} &= 0.400 \times 100 \times 2 + 0.300 \times 100 \times \frac{5}{2} + 0.050 \times 100 \times \frac{1}{2} - 0.150 \times 100 \\ &= 40.0 \times 2 + 30.0 \times \frac{7}{2} + 5.0 \times \frac{1}{2} - 15.0 = 80.0 + 105.0 + 2.5 - 15.0 = 187.5 - 15.0 = 172.5 \text{ kmol/h} \end{aligned}$$

したがって、 $O_2$  の過剰量(%)が 140 であるから、

$$\text{実際に供給される } O_2 \text{ 量 } a = 172.5 \times 1.40 + 172.5 = 241.5 + 172.5 = 414.0 \text{ kmol/h}$$

であり、

$$O_2 \text{ に同伴する空気中の } N_2 \text{ 量 } b = 414.0 \times \frac{79}{21} = 1557.4 \text{ kmol/h}$$

次に燃焼ガス中の成分の物質量であるが、反応完結度についての条件がないので、反応物質の  $z$  はいずれも 1、つまり供給された反応物質である  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ , CO はすべて反応するので、

$$\text{生成 } CO_2 \text{ 量 } A = 40.0 \times 1 + 30.0 \times 2 + 5.0 \times 1 = 105.0 \text{ kmol/h}$$

$$\text{生成 } H_2O \text{ 量 } B = 40.0 \times 2 + 30.0 \times 3 = 170.0 \text{ kmol/h}$$

$$\text{未反応 } O_2 \text{ 量 } C = \text{供給量} - \text{反応量} = 414.0 + 15.0 - \left( 40.0 \times 2 + 30.0 \times \frac{7}{2} + 5.0 \times \frac{1}{2} \right) = 429.0 - 187.5 = 241.5 \text{ kmol/h}$$

$$\text{未反応 } N_2 \text{ 量 } D = 0.100 \times 100 + 1557.4 = 10.0 + 1557.4 = 1567.4 \text{ kmol/h}$$

である。以上より、

(1) 理論  $O_2$  量 = 172.5 kmol/h

(2)

成分	物質量[kmol/h]	mol%
CO <sub>2</sub>	105.0	5.0
H <sub>2</sub> O	170.0	8.2
O <sub>2</sub>	241.5	11.6
N <sub>2</sub>	1567.4	75.2
合計	2083.9	100.0

### 【演習 2.8 の解】

題意より、フレッシュガス中の CO と H<sub>2</sub>の組成比は反応式中の化学量論的比率と同じ CO : H<sub>2</sub>=1 : 2 であり、このような条件では、未反応の CO と H<sub>2</sub>の組成比も反応可完結度の値によらず、CO : H<sub>2</sub>=1 : 2 である。したがって、この問題では未反応の CO と H<sub>2</sub>をすべてリサイクルするので、フレッシュガスとリサイクルガス中とともに、CO と H<sub>2</sub>の組成は、それぞれ 0.3333mol 分率、0.6667mol 分率である。

そこで、まず反応器に入る CO 量を考えると、

$$\text{反応器に入る CO 量} = 0.3333F + 0.3333r = 0.3333(F+r)$$

であり、これより、

$$\begin{aligned}\text{反応器を去る生成 CH}_3\text{OH 量} &= 0.3333(F+r)z = 0.3333(F+r)0.120 = \text{製品 CH}_3\text{OH 量} = 4.00\text{kmol/h} \\ \therefore F + r &= \frac{4.00}{0.3333 \times 0.120} = 100.0\text{kmol/h}\end{aligned}$$

次に、

$$\text{反応器を去る未反応 CO 量} = 0.3333(F+r)(1-z) = 0.3333(F+r)(1-0.120) = 0.3333 \times 100.0 \times 0.880 = 29.33\text{kmol/h}$$

であり、未反応 CO はすべてリサイクルするので、

$$\begin{aligned}\text{未反応 CO 量} &= 29.33 = \text{リサイクルガス中の CO 量} = 0.3333r \\ \therefore r &= \frac{29.33}{0.3333} = 88.00\text{kmol/h}\end{aligned}$$

よって、F + r = 1000 であるから、フレッシュガス量 F は次のように求められる。

$$F = 100.0 - 88.00 = 12.0\text{kmol/h}$$

以上より、

(1) フレッシュガスとリサイクルガスを理想気体混合物として、これらの物質量を標準状態 (P=101325Pa, T=273.15K) における体積 V[m<sup>3</sup>/h]に換算すると、PV=nRT より、

$$\begin{aligned}\text{フレッシュガス : } V &= \frac{nRT}{P} = \frac{FRT}{P} = \frac{12.0 \times 10^3 \times 8.314 \times 273.15}{101325} = 2.69 \times 10^2 \text{ m}^3/\text{h} \\ \text{リサイクルガス : } V &= \frac{nRT}{P} = \frac{rRT}{P} = \frac{88.00 \times 10^3 \times 8.314 \times 273.15}{101325} = 1.972 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{h}\end{aligned}$$

(2) 反応器出口の混合ガスの成分は、生成 CH<sub>3</sub>OH、未反応 CO および未反応 H<sub>2</sub>であり、この中で、生成 CH<sub>3</sub>OH 量 = 4.00kmol/h、未反応 CO 量 = 29.33kmol/h であり、未反応 H<sub>2</sub>量はリサイクルガス量 r=88.00kmol/h であるから、

$$\text{反応器を去る未反応 H}_2\text{量} = \text{サイクルガス量 } r - \text{反応器を去る未反応 CO 量} = 88.00 - 29.33 = 58.67\text{kmol/h}$$

よって、反応器出口の混合ガスの mol% は次のようにある。

成分	物質量[kmol/h]	mol%
CH <sub>3</sub> OH	4.00	4.3
CO	29.33	31.9
H <sub>2</sub>	58.67	63.8

合計	92.00	100.0
----	-------	-------

別解

$\text{CH}_3\text{OH}$  のモル質量は 32 kg/kmol であるから,

$$\text{製品 } \text{CH}_3\text{OH} \text{ 量} = 4.00 \text{ kmol/h} \times 32 \text{ kg/kmol} = 128 \text{ kg/h}$$

であり、一方、この反応プロセスの物質収支から、次の関係が成立する。

$$\text{フレッシュガス量 [kg/h]} (\text{入量}) = \text{製品 } \text{CH}_3\text{OH} \text{ 量 [kg/h]} (\text{出量}) = 128 \text{ kg/h}$$

そこで、フレッシュガスの成分である CO と  $\text{H}_2$  の分子量から、フレッシュガスの平均分子量 (CO : 28,  $\text{H}_2$  : 2) を求めると、

$$\text{平均分子量 } \bar{M} = 0.3333 \times 28 + 0.6667 \times 2 = 10.7$$

が得られるので、

$$\text{フレッシュガス量 } F [\text{mol/h}] = \frac{128 \text{ kg/h}}{10.7 \text{ kg/kmol}} = 12.0 \text{ kmol/h}$$

からも、フレッシュガス量  $F$  を求められる。このように  $F$  があらかじめ計算できれば、 $F + r = 100.0$  より、ただちに  $r = 100.0 - 12.0 = 88.0 \text{ kmol/h}$  と算出できる。

### 【演習 2.9 の解】

まず、 $\text{C}_3\text{H}_6$  のモル質量が 42g/mol であるから、

$$\text{製品 } \text{C}_3\text{H}_6 \text{ 量} = \frac{420 \text{ kg/h}}{42 \text{ kg/kmol}} = 10.0 \text{ kmol/h}$$

であり、次に、

$$\text{反応塔に入る } \text{C}_3\text{H}_8 \text{ 量} = F + r [\text{kmol/h}]$$

そこで、反応式①より ( $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{C}_3\text{H}_6 = 1:1$ ),

$$\text{C}_3\text{H}_8 \text{ の反応量 } (=F + r)0.160 = \text{反応塔を去る生成 } \text{C}_3\text{H}_6 \text{ 量 } (=10.0 \text{ kmol/h})$$

であるから、

$$(F + r)0.160 = 10.0 \text{ kmol/h}$$

$$\therefore F + r = 62.5 \text{ kmol/h}$$

一方、反応式②も加味して、

$$\begin{aligned} \text{反応塔を去る未反応 } \text{C}_3\text{H}_8 \text{ 量} &= (F + r)(1 - 0.160 - 0.050) \\ &= 62.5 \times 0.790 = 49.38 \text{ kmol/h} \end{aligned}$$

この未反応  $\text{C}_3\text{H}_8$  量をすべてリサイクルさせてるので、

$$\text{リサイクル } \text{C}_3\text{H}_8 \text{ 量 } r = \text{未反応 } \text{C}_3\text{H}_8 \text{ 量} = 49.38 \text{ kmol/h}$$

$$\therefore F = 62.5 - 49.38 = 13.1 \text{ kmol/h}$$

が得られる。

以上より、

(1)  $\text{C}_3\text{H}_8$  のモル質量が 44g/mol であるから、

$$\text{フレッシュ } \text{C}_3\text{H}_8 \text{ 量} = 13.1 \text{ kmol/h} \times 44 \text{ kg/kmol} = 576.4 \text{ kg/h}$$

(2) フレッシュ  $\text{C}_3\text{H}_8$  に対するリサイクル  $\text{C}_3\text{H}_8$  との割合は、 $F : r = 13.1 : 49.38$  より、

$$\frac{F}{r} = \frac{13.1}{49.38} = 0.265$$

である。

## 第5章

### 【演習 5.1 の解】

(1) 本系は理想溶液であり、沸点計算を行うので、平衡式として本文の式(5.4)を用いることになると、全圧  $P$  と液相組成  $x_1$  は既知であるから、まず、未知数の中で沸点  $T$ について、計算を始めるための初期温度  $T_{\text{初期値}}$  を仮定し、次に  $T_{\text{初期値}}$ における飽和蒸気圧  $P_1^S, P_2^S$  を計算し、その後、次式に示す  $\Delta$ を求める。

$$\Delta = 1 - \frac{x_1 P_1^S}{P} - \frac{(1-x_1) P_2^S}{P}$$

もし仮定した  $T_{\text{初期値}}$ が沸点として正しければ、 $\Delta=0$ 、つまり  $T_{\text{初期値}}$ は気液平衡式(5.4)を満足することになる。しかし  $\Delta \neq 0$  の場合は、 $T_{\text{初期値}}$ を適当な方法で修正し、 $\Delta=0$ を満足する温度を試行法により決定する。

そこで、全圧  $P=101.3\text{kPa}$ におけるメタノール(1)+エタノール(2)系の沸点計算を、題意の  $x_1=0.500\text{mol 分率}$  ( $x_2=0.500\text{mol 分率}$ )において行うと、 $T=343.85\text{K}$ において、 $P_1^S = 128.34\text{kPa}, P_2^S = 74.261\text{kPa}$ であるから、

$$\Delta = 1 - \frac{0.500 \times 128.34}{101.3} - \frac{0.500 \times 74.261}{101.3} = 1 - 0.633 - 0.367 = 0$$

を得るので、求める沸点は  $343.85\text{K}$ であり、気相組成は  $y_1=0.633\text{mol 分率}, y_2=0.367\text{mol 分率}$ である。

(2) 問(2)ではフラッシュ計算を行う。理想溶液のフラッシュ計算は、気液平衡式である式(5.1a)と(5.1b)を次のように変形して、

$$\frac{y_1}{x_1} = \frac{1-y_2}{1-x_2} = \frac{P_1^S}{P} \quad \textcircled{1}$$

$$\frac{y_2}{x_2} = \frac{1-y_1}{1-x_1} = \frac{P_2^S}{P} \quad \textcircled{2}$$

そこで、式①から、

$$y_1 = \frac{P_1^S}{P} x_1 \quad \textcircled{3}$$

また、式②を用いると、

$$1 - y_1 = \frac{P_2^S}{P} (1 - x_1)$$

$$\therefore y_1 = 1 - \frac{P_2^S}{P} (1 - x_1) = 1 - \frac{P_2^S}{P} + \frac{P_2^S}{P} x_1 \quad \textcircled{4}$$

この式④を③に代入すると、

$$1 - \frac{P_2^S}{P} + \frac{P_2^S}{P} x_1 = \frac{P_1^S}{P} x_1 \quad \therefore \frac{P_1^S}{P} x_1 - \frac{P_2^S}{P} x_1 = 1 - \frac{P_2^S}{P}$$

であるから、

$$\frac{P_1^S - P_2^S}{P} x_1 = \frac{P - P_2^S}{P}$$

より、

$$x_1 = \frac{P - P_2^S}{P_1^S - P_2^S} \quad (5)$$

であり、同様に、 $x_2$ についても次式を得る。

$$y_2 = \frac{P_2^S}{P} x_2 \quad (6)$$

$$x_2 = \frac{P - P_1^S}{P_2^S - P_1^S} \quad (7)$$

以上より、 $T=340\text{K}$ における $P_1^S$ と $P_2^S$ を求める

$$P_1^S = 10^{\left(7.20587 - \frac{1582.27}{340.00 - 33.450}\right)} = 10^{2.0443} = 110.74\text{kPa}$$

$$P_2^S = 10^{\left(6.80607 - \frac{1332.04}{340.00 - 73.950}\right)} = 10^{1.7993} = 62.994\text{kPa}$$

であるから、式⑤と⑦を用いて、

$$x_1 = \frac{101.3 - 62.994}{110.74 - 62.994} = 0.802 \text{モル分率}$$

$$x_2 = \frac{101.3 - 110.74}{62.994 - 110.74} = 0.198 \text{モル分率}$$

であり、また $y_1$ と $y_2$ は式③と⑥より、次のように求められる。

$$y_1 = \frac{110.74}{101.3} \times 0.802 = 0.877 \text{モル分率}$$

$$y_2 = \frac{62.994}{101.3} \times 0.198 = 0.123 \text{モル分率}$$

(3) 問(3)では露点計算を行う、このとき、気液平衡式である式(5.1a)と(5.1b)より、 $x_1$ および $x_2$ が次式で表される。

$$x_1 = \frac{Py_1}{P_1^S} \quad (1)$$

$$x_2 = \frac{Py_2}{P_2^S} \quad (2)$$

そこで式①と②を式(5.2a)に代入すると、露点を求めるための平衡式として式③が得られる。

$$\frac{Py_1}{P_1^S} + \frac{Py_2}{P_2^S} = \frac{Py_1}{P_1^S} + \frac{P(1-y_1)}{P_2^S} = 1 \quad (3)$$

よって、全圧 $P=101.3\text{kPa}$ 、 $y_1=0.200\text{mol 分率}$ において、次の $\Delta$ が0となる温度 $T$ を試行法により求めると（つまり露点計算を行うと）、

$$\Delta = 1 - \frac{Py_1}{P_1^S} - \frac{P(1-y_1)}{P_2^S}$$

$T=349.31\text{K}$ において、 $P_1^S = 157.21\text{kPa}$ 、 $P_2^S = 93.030\text{kPa}$ であるから、

$$\Delta = 1 - \frac{101.3 \times 0.200}{157.21} - \frac{101.3 \times 0.800}{93.030} = 1 - 0.129 - 0.871 = 0$$

となるので、求める露点は $349.31\text{K}$ であり、液相組成は $x_1=0.129\text{mol 分率}$ 、 $x_2=0.871\text{mol 分率}$ である。

### 【演習 5.2 の解】

標準大気圧 $101.3\text{kPa}$ における $n$ -ヘプタンと $n$ -オクタンの沸点 $T_{b,1}$ 、 $T_{b,2}$ はアントアン式を用いると、 $T_{b,1}=371.53\text{K}$ 、 $T_{b,2}=398.74\text{K}$ であり、この温度における各飽和蒸気圧 $P_1^S$ 、 $P_2^S$ はアントアン式を用いて、次のように計算できる。

$$T_{b,1}=371.53\text{K} : P_1^S = 101.3\text{kPa}, P_2^S = 44.46\text{kPa}$$

$$T_{b,2}=398.74\text{K} : P_1^S = 212.4\text{kPa}, P_2^S = 101.3\text{kPa}$$

したがって、全圧 101.3kPa における平均相対揮発度  $\alpha_{av}$  は式(5.8)より、

$$\alpha_{av} = \sqrt{\frac{\left(\frac{101.3}{44.46}\right)_{T_{b,1}} \left(\frac{212.4}{101.3}\right)_{T_{b,2}}}{}} = 2.19$$

と求められる。この  $\alpha_{av}$  を用いると、液相組成  $x_1$  から気相組成  $y_1$  が式(5.7)を使用して算出できる。

一例として、 $x_1=0.100\text{mol 分率}$  ( $x_2=0.900\text{mol 分率}$ ) における  $y_1$  を求めると、

$$y_1 = \frac{2.19 \times 0.100}{1 + (2.19 - 1) \times 0.100} = \frac{0.219}{1.119} = 0.196 \text{ mol 分率}$$

である。同様にして、他の液相組成について求めた気相組成を次表に示す。

$x_1$	$y_1$
0.000	0.000
0.100	0.196
0.200	0.354
0.300	0.484
0.400	0.593
0.500	0.687
0.600	0.767
0.700	0.836
0.800	0.898
0.900	0.952
1.000	1.000

### 【演習 5.3 の解】

(1) 非理想溶液であるエタノール(1)+水(2)系の全圧 101.3kPa における定圧気液平衡の計算を行うために、活量係数式としてウイルソン式を用いる。具体的には本文の例題 5.3 と同様に沸点計算を行うものとすると、気液平衡式として式(5.12)を用いて、次の手順で沸点計算を行うことができる。

つまり全圧  $P=101.3\text{kPa}$  と液相組成  $x_1$  を既知として、まず、ウイルソン式を用いて活量係数  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  を算出し、次に沸点  $T$  について、計算を始めるための初期温度  $T_{\text{初期値}}$  を仮定し、 $T_{\text{初期値}}$  における飽和蒸気压  $P_1^S, P_2^S$  を計算、その後、次式に示す  $\Delta$  を求める。

$$\Delta = 1 - \frac{x_1 \gamma_1 P_1^S}{P} - \frac{(1-x_1) \gamma_2 P_2^S}{P}$$

もし仮定した  $T_{\text{初期値}}$  が沸点として正しければ、 $\Delta=0$ 、つまり  $T_{\text{初期値}}$  は気液平衡式(5.12)を満足することになる。しかし  $\Delta \neq 0$  の場合は、 $T_{\text{初期値}}$  を適当な方法で修正し、 $\Delta=0$  を満足する温度を試行法により決定する。

そこで、全圧 101.3kPa におけるエタノール(1)+ $n$ -プロパノール(2)系の沸点計算を  $x_1=0.400\text{mol 分率}$  ( $x_2=0.600\text{mol 分率}$ ) において行うと、この組成で Excel を用いて計算すると、活量係数は  $\gamma_1=1.414$ ,  $\gamma_2=1.335$  であり、 $T=353.69\text{ K}$  において、 $P_1^S = 110.75\text{kPa}$ ,  $P_2^S = 48.312\text{kPa}$  であるから、

$$\Delta = 1 - \frac{0.400 \times 1.414 \times 110.75}{101.3} - \frac{0.600 \times 1.335 \times 48.312}{101.3} = 1 - 0.618 - 0.382 = 0$$

を得るので、求める沸点は 353.69K であり、気相組成は  $y_1=0.618\text{mol 分率}$ ,  $y_2=0.382\text{mol 分率}$  で

ある。

なお、活量係数を電卓で順を追って計算すると次のように求められる。

$$\begin{aligned}\ln \gamma_1 &= -\ln(0.400 + 0.1663 \times 0.600) + 0.600 \left( \frac{0.1663}{0.400 + 0.1663 \times 0.600} - \frac{0.8612}{0.8612 \times 0.400 + 0.600} \right) \\ &= -\ln(0.400 + 0.0998) + 0.600 \left( \frac{0.1663}{0.400 + 0.0998} - \frac{0.8612}{0.3445 + 0.600} \right) = -\ln(0.500) + 0.600 \left( \frac{0.1663}{0.500} - \frac{0.8612}{0.945} \right) \\ &= -(-0.693) + 0.600(0.3326 - 0.9113) = 0.693 + 0.600(-0.5787) \\ &= 0.693 - 0.3472 = 0.346 \\ \therefore \gamma_1 &= e^{0.346} = 1.413\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ln \gamma_2 &= -\ln(0.8612 \times 0.400 + 0.600) - 0.400 \left( \frac{0.1663}{0.400 + 0.1663 \times 0.600} - \frac{0.8612}{0.8612 \times 0.400 + 0.600} \right) \\ &= -\ln(0.3445 + 0.600) - 0.400 \left( \frac{0.1663}{0.400 + 0.0998} - \frac{0.8612}{0.3445 + 0.600} \right) = -\ln(0.945) - 0.400 \left( \frac{0.1663}{0.500} - \frac{0.8612}{0.945} \right) \\ &= -(-0.0566) - 0.400(0.3326 - 0.9113) = 0.0566 - 0.400(-0.5787) \\ &= 0.0566 + 0.2315 = 0.2881 \\ \therefore \gamma_2 &= e^{0.2881} = 1.334\end{aligned}$$

(2) 全圧 101.3kPa におけるエタノール(1)+*n*-プロパノール(2)系の沸点計算を  $x_1=0.950\text{mol 分率}$  ( $x_2=0.050\text{mol 分率}$ )において行うと、この組成で Excel を用いて計算すると、活量係数は  $\gamma_1=1.002$ ,  $\gamma_2=2.507$  であり、 $T=351.28\text{ K}$ において、 $P_1^S=100.69\text{kPa}$ ,  $P_2^S=43.793\text{kPa}$  であるから、

$$\Delta = 1 - \frac{0.950 \times 1.002 \times 100.69}{101.3} - \frac{0.050 \times 2.507 \times 43.793}{101.3} = 1 - .946 - 0.054 = 0$$

を得るので、求める沸点は 351.28K であり、気相組成は  $y_1=0.946\text{mol 分率}$ ,  $y_2=0.054\text{mol 分率}$  である。

(3) 全圧 101.3kPa におけるエタノール(1)+*n*-プロパノール(2)系の沸点計算を  $x_1=0.888\text{mol 分率}$  ( $x_2=0.112\text{mol 分率}$ )において行うと、この組成で Excel を用いて計算すると、活量係数は  $\gamma_1=1.009$ ,  $\gamma_2=2.319$  であり、 $T=351.22\text{ K}$ において、 $P_1^S=100.45\text{kPa}$ ,  $P_2^S=43.686\text{kPa}$  であるから、

$$\Delta = 1 - \frac{0.888 \times 1.009 \times 100.45}{101.3} - \frac{0.112 \times 2.319 \times 43.686}{101.3} = 1 - .888 - 0.112 = 0$$

を得るので、求める沸点は 351.22K であり、気相組成は  $y_1=0.888\text{mol 分率}$ ,  $y_2=0.112\text{mol 分率}$  あり、 $x_1=y_1$  であるから、 $x_1=0.888\text{mol 分率}$ が共沸点の組成である。

#### 【演習 5.4 の解】

(1) 留出液量  $D$  と缶出液量  $W$  は、式(5.27)と(5.28)からそれぞれ求められる。つまり、 $x_F=0.350\text{mol 分率}$ ,  $x_D=0.960\text{mol 分率}$ ,  $x_W=0.030\text{mol 分率}$ および  $F=100.0\text{kmol/h}$  を当該の式に代入すると、

$$D = \frac{100.0(0.350 - 0.030)}{0.960 - 0.030} = \frac{100.0 \times 0.320}{0.930} = 34.4\text{kmol/h}$$

$$W = \frac{100.0(0.960 - 0.350)}{0.960 - 0.030} = \frac{100.0 \times 0.610}{0.930} = 65.6\text{kmol/h}$$

(2) まず濃縮部を下降する溶液量  $L$  は式(5.24)を用いて、 $D=34.4\text{kmol/h}$ ,  $R=3.5$  を代入して、

$$L=DR=34.4 \times 3.5=120.4\text{kmol/h}$$

次に濃縮部を上昇する混合蒸気量  $V$  は式(5.32)'を用いて、

$$V = (R+1)D = (3.5+1)34.4 = 154.8 \text{ kmol/h}$$

一方、原料の供給状態を表す  $q$  を既知として、回収部を下降する溶液量  $L'$  と上昇する混合蒸気量  $V$  は、式(5.30)と式(5.31)'に  $F=100.0 \text{ kmol/h}$ ,  $L=120.4 \text{ kmol/h}$ ,  $V=154.8 \text{ kmol/h}$  を代入して、それぞれ次のように求められる。

$q=1$  の場合

$$L' = L + qF = 120.4 + 1 \times 100.0 = 220.4 \text{ kmol/h}$$

$$V = V - (1-q)F = 154.8 \text{ kmol/h}$$

$q=0.7$  の場合

$$L' = L + qF = 120.4 + 0.7 \times 100.0 = 190.4 \text{ kmol/h}$$

$$V = V - (1-q)F = 154.8 - (1-0.7)100.0 = 124.8 \text{ kmol/h}$$

(3) 濃縮部の操作線は式(5.34)により(式(5.35)を用いることもできる),回収部の操作線は式(5.38)を用いて表される。つまり、前問の(1)と(2)の解を(5.34)と(5.38)に代入すると次式が得られる。

$q=1$  の場合

$$y_{n+1} = \frac{L}{V}x_n + \frac{D}{V}x_D = \frac{120.4}{154.8}x_n + \frac{34.4}{154.8}0.960 = 0.7778x_n + 0.2133$$

$$y_{m+1} = \frac{L'}{V'}x_m - \frac{W}{V'}x_W = \frac{220.4}{154.8}x_m - \frac{65.6}{154.8}0.030 = 1.4238x_m - 0.0127$$

$q=0.7$  の場合

$$y_{n+1} = \frac{L}{V}x_n + \frac{D}{V}x_D = 0.7778x_n + 0.2133$$

$$y_{m+1} = \frac{L'}{V'}x_m - \frac{W}{V'}x_W = \frac{190.4}{124.8}x_m - \frac{65.6}{124.8}0.030 = 1.526x_m - 0.0158$$

### 【演習 5.5 の解】

(1)

最小理論段数

理想溶液である  $n$ -ヘプタン +  $n$ -オクタン系については、最小理論段数  $N_{\min}$  の計算は式(5.43)を用いて行うことができる。つまり、 $x_D=0.960 \text{ mol 分率}$ ,  $x_W=0.030 \text{ mol 分率}$ ,  $\alpha_{av}=2.19$  を式(5.43)に代入して、

$$N_{\min} + 1 = \frac{\ln\left(\frac{0.960}{1-0.960} \cdot \frac{1-0.030}{0.030}\right)}{\ln(2.19)} = \frac{\ln\left(\frac{0.960}{0.040} \cdot \frac{0.970}{0.030}\right)}{0.784} = \frac{\ln(776)}{0.784} = \frac{6.65}{0.784} = 8.5$$

よって、 $N_{\min}=7.5$  である。

最小還流比

最小還流比  $R_{\min}$  は式(5.44)から求められる。式中、 $x_D=0.960 \text{ mol 分率}$  であり、 $x_C$  および  $y_C$  は、理想溶液かつ  $q=1$  の場合、 $x_C = x_F$  であり、 $y_C$  は式(5.45)より、 $\alpha_{av}=2.19$  を用いて、

$$x_C = x_F = 0.350 \text{ mol 分率}$$

$$y_C = \frac{2.19 \times 0.350}{1 + (2.19-1) \times 0.350} = \frac{0.767}{1.417} = 0.5413 \text{ mol 分率}$$

よって、 $R_{\min}$  は次のように求められる。

$$R_{\min} = \frac{x_D - y_c}{y_c - x_c} = \frac{0.960 - 0.5413}{0.5413 - 0.350} = \frac{0.419}{0.191} = 2.19$$

(2) 原料供給量  $F=100\text{kmol/h}$ , 低沸点成分組成  $x_F=0.350\text{mol 分率}$  の 2 成分理想溶液を, 原料の供給状態を  $q=1$ かつ還流比は  $R=1.9\times2.19=4.16$  として, 留出液組成  $x_D=0.960\text{mol 分率}$ , 缶出液組成  $x_W=0.030\text{mol 分率}$ まで成分分離する. この分離条件および操作変数のとき, 留出液量  $D$  および缶出液量  $W$ は演習 5.4 の解より,  $D=34.4\text{kmol/h}$ , 缶出液量は  $W=65.6\text{kmol/h}$ , また,

濃縮部 : 溶液量  $L=DR=143.1\text{kmol/h}$ , 蒸気量  $V=(R+1)D=177.5\text{kmol/h}$

回収部 : 溶液量  $L'=243.1\text{kmol/h}$ , 蒸気量  $V=V=177.5\text{kmol/h}$

であり, 濃縮部および回収部の操作線の式は次のようにある.

$$\text{濃縮部操作線} : y_{n+1} = \frac{L}{V}x_n + \frac{D}{V}x_D = 0.8062x_n + 0.1861$$

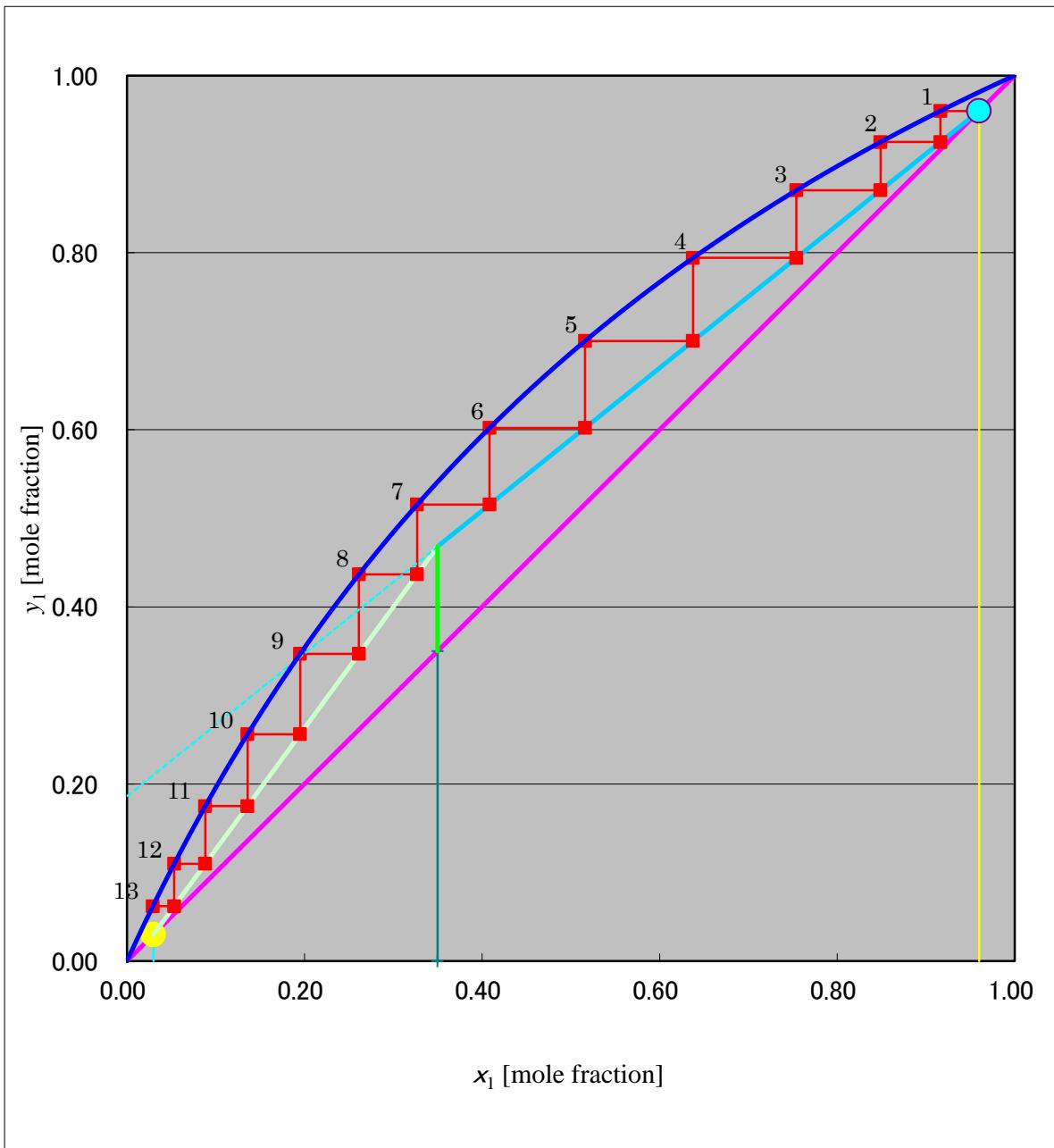
$$\text{回収部操作線} : y_{m+1} = \frac{L'}{V'}x_m - \frac{W}{V'}x_W = 1.3696x_m - 0.0111$$

また  $q$  線は  $q=1$  であるから, その傾き  $-\frac{q}{1-q}$  は無限大であるので,  $q$  線は  $x=x_F$  を通る垂直線として描かれる.

そこで, この成分分離に必要な理論段数をマッケーブ-シーレ法を用いて求めるために, まず  $n$ -ヘプタン+  $n$ -オクタン系の全圧  $101.3\text{kPa}$  における  $x-y$  曲線を作図する. 本系の  $x-y$  曲線については, 演習 5.2 に示したように,  $n$ -ヘプタン+  $n$ -オクタン系が理想溶液であることから, その平均相対揮発度  $\alpha_{AV}=2.19$  から式(5.7)を用いて求められる. 次に d 点 ( $x=x_D$ ,  $y=x_D$ ) を基点として濃縮部操作線を, f 点 ( $x=x_F$ ,  $y=x_F$ ) を基点として  $q$  線 (垂直線) を描き, 濃縮部操作線と  $q$  線の交点として i 点を求め, i 点と w 点 ( $x=x_W$ ,  $y=x_W$ ) を結ぶことにより, 回収部操作を作図する.

その後, 図中の d 点を始点として,  $x-y$  曲線と操作線の間で水平線と垂直線からなる階段作図を, w 点を水平線が超えるまで行う. ただし階段作図が交点 i を越えたならば, 操作線を濃縮部から回収部に切り替える. 階段作図の結果を図に示すが, 図のように  $x-y$  曲線上に作図した点の数, つまり, ステップ数は 13.0 段であるので, 理論段数  $N$  は式(5.40)より,  $N=\text{ステップ数}-1=12.0$  段と求められる.

また原料供給段は塔頂から数えて i 点を越えた段であるから, その段番号は図より, 7 段である



### 【演習 5.6 の解】

理想溶液について使用できる式(5.48)を用いて、演習 5.5 の(2)と同条件で理論段数  $N$  を計算すると、問題 5.5 の(1)の解より、最小理論段数  $N_{\min}=7.5$ 、最小還流比  $R_{\min}=2.19$  であるから、還流比  $R=4.16$  においては、

$$\log \frac{N-7.5}{N+2} = -0.9 \left( \frac{1.97}{5.16} \right) - 0.17 = -0.9 \times 0.382 - 0.17 = -0.51$$

$$\frac{N-7.5}{N+2} = 10^{-0.51} = 0.309 \therefore N - 7.5 = 0.309(N + 2)$$

よって理論段数は、

$$N = \frac{0.309 \times 2 + 7.5}{1 - 0.309} = \frac{8.1}{0.691} = 11.7 \text{ 段}$$

### 【演習 5.7 の解】

本系は理想溶液であり、塔頂より 1 番目の段上の溶液と平衡状態にある塔頂の混合蒸気の組成  $y_1$  は留出液の  $n$ -ヘプタン組成  $x_D$  と等しいので、 $y_{1,\text{ヘプタン}}=0.960\text{mol 分率}$  であり、この混合蒸気の温度は  $P=101.3\text{kPa}$ 、 $y_{1,\text{ヘプタン}}=0.960\text{mol 分率}$  ( $x_{1,\text{オクタン}}=0.040\text{mol 分率}$ ) において露点計算を行うことにより求められる。このとき、気液平衡式である式(5.1a)と(5.1b)より、 $x_{1,\text{ヘプタン}}$  および  $x_{1,\text{オクタン}}$  が次式で表される。

$$x_{1,\text{ヘプタン}} = \frac{P y_{1,\text{ヘプタン}}}{P^S_{\text{ヘプタン}}} \quad ①$$

$$x_{1,\text{オクタン}} = \frac{P y_{1,\text{オクタン}}}{P^S_{\text{オクタン}}} \quad ②$$

そこで式①と②を式(5.2a)に代入すると、露点を求めるための平衡式として式③が得られる。

$$\frac{P y_{1,\text{ヘプタン}}}{P^S_{\text{ヘプタン}}} + \frac{P y_{1,\text{オクタン}}}{P^S_{\text{オクタン}}} = \frac{P y_{1,\text{ヘプタン}}}{P^S_{\text{ヘプタン}}} + \frac{P(1-y_{1,\text{ヘプタン}})}{P^S_{\text{オクタン}}} = 1 \quad ③$$

よって、全圧  $P=101.3\text{kPa}$ 、 $y_{1,\text{ヘプタン}}=0.960\text{mol 分率}$ において、次の $\Delta$ が 0 となる温度  $T$ を試行法により求めると、

$$\Delta = 1 - \frac{P y_{1,\text{ヘプタン}}}{P^S_{\text{ヘプタン}}} - \frac{P(1-y_{1,\text{ヘプタン}})}{P^S_{\text{オクタン}}}$$

$T=373.21\text{K}$ において、 $P^S_{\text{ヘプタン}}=106.41\text{kPa}$ 、 $P^S_{\text{オクタン}}=46.979\text{kPa}$ であるから、

$$\Delta = 1 - \frac{\frac{101.3 \times 0.960}{106.41} - \frac{101.3 \times 0.040}{46.979}}{1} = 1 - 0.914 - 0.086 = 0$$

となるので、求める塔頂の混合蒸気の温度（露点）は  $373.21\text{K}$  である（液相組成は  $x_{1,\text{ヘプタン}}=0.914\text{mol 分率}$ 、 $x_{1,\text{オクタン}}=0.086\text{mol 分率}$ ）。

次に缶出液の温度は、 $P=101.3\text{kPa}$ 、缶出液組成  $x_{W,\text{ヘプタン}}=0.030\text{mol 分率}$  ( $x_{W,\text{オクタン}}=0.970\text{mol 分率}$ )において、沸点計算を行うことにより求められる。このとき、平衡式として式(5.4)を用いることになると、全圧  $P$  と液相組成は既知であるから、まず、未知数の中で沸点  $T$ について、計算を始めるための初期温度  $T_{\text{初期値}}$  を仮定し、次に  $T_{\text{初期値}}$ における飽和蒸気圧  $P^S_{\text{ヘプタン}}$ 、 $P^S_{\text{オクタン}}$  を計算し、その後、次式に示す $\Delta$ を求める。

$$\Delta = 1 - \frac{x_{W,\text{ヘプタン}} P^S_{\text{ヘプタン}}}{P} - \frac{(1-x_{W,\text{ヘプタン}}) P^S_{\text{オクタン}}}{P}$$

もし仮定した  $T_{\text{初期値}}$  が沸点として正しければ、 $\Delta=0$ 、つまり  $T_{\text{初期値}}$  は気液平衡式(5.4)を満足することになる。しかし  $\Delta \neq 0$  の場合は、 $T_{\text{初期値}}$ を適当な方法で修正し、 $\Delta=0$  を満足する温度を試行法により決定する。

その結果、 $T=397.57\text{ K}$ において、 $P^S_{\text{ヘプタン}}=206.26\text{kPa}$ 、 $P^S_{\text{オクタン}}=98.042\text{kPa}$ であるから、

$$\Delta = 1 - \frac{\frac{0.030 \times 206.26}{101.3} - \frac{0.970 \times 98.042}{101.3}}{1} = 1 - 0.061 - 0.939 = 0$$

を得るので、求める缶出液の温度（沸点）は  $397.57\text{K}$  である（気相組成は  $y_{W,\text{ヘプタン}}=0.061\text{mol 分率}$ 、 $y_{W,\text{オクタン}}=0.939\text{mol 分率}$ ）。

### 【演習 5.8 の解】

演習 5.7 の結果から、塔内の平均温度は  $385.39\text{K}\left(=\frac{373.21+397.57}{2}\right)$  であり、演習 5.5(2)の解より、

$V=177.5\text{kmol/h}$  であるから、塔内を上昇する混合蒸気の体積流量  $V_V[\text{m}^3/\text{s}]$  は、混合蒸気を理想気

体混合物次のように求められる。

$$V_v = \frac{(177.5/3600) \times 8.314 \times 385.39}{101.3} = 1.560 \text{m}^3/\text{s}$$

次に許容蒸気速度を  $u_A [\text{m}/\text{s}]$  を式(5.54)から計算すると,  $C_s=0.0700 \text{m}/\text{s}$ ,  $\rho_L=614.5 \text{kg}/\text{m}^3$ ,  $\rho_G=3.4 \text{kg}/\text{m}^3$  を代入して

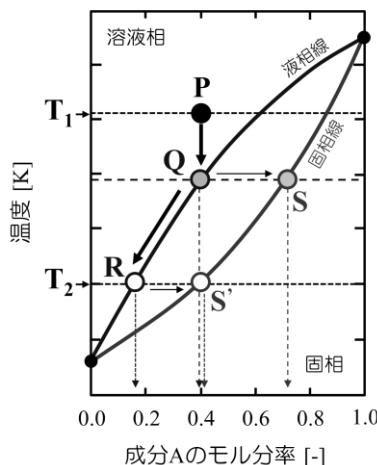
$$u_A = 0.0700 \sqrt{\frac{614.5 - 3.4}{3.4}} = 0.0700 \sqrt{180} = 0.0700 \times 13.42 = 0.939 \text{m}/\text{s}$$

であるから、結局、この段塔の内径  $D$  は式(5.53)から次のように求められる。

$$D = \sqrt{\frac{4 V_v}{\pi u_A}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 1.560}{3.14 \cdot 0.939}} = 1.455 \text{m}$$

### 【演習 5.9 の解】

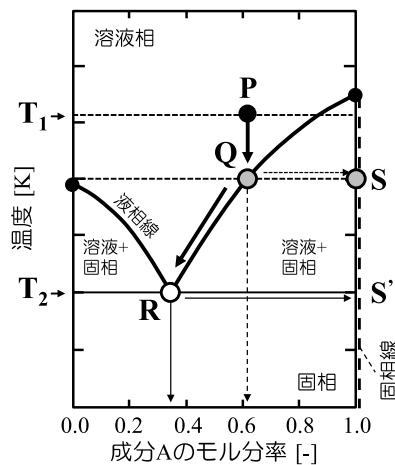
温度  $T_1$  の P 点の組成にある液体混合物を冷却すると、液相線に到達する (Q 点) までは組成の変化および固相の析出はみられないが、液相線に到達した Q 点では、S の組成をもつ A と B の 2 成分を含む固体が析出する。さらに冷却していくと温度低下にともない A 成分に富む固相が析出するので、液相組成は液相線に沿って減少する。R 点の温度  $T_2$  に到達すると S' の組成をもつ A と B の 2 成分を含む固体が析出する。



解答図

### 【演習 5.10 の解】

温度  $T_1$  の P 点の組成にある液体混合物を冷却すると、液相線に到達する (Q 点) までは組成の変化および固相の析出はみられないが、液相線に到達した Q 点以降 A の純固相が析出する。さらに、共晶点 (R 点の温度) まで冷却していくと温度低下にともない A の純固相が析出し続け、液相組成は液相線に沿って減少する。共晶点 R 点で液相が無くなり、A と B の混合物が固相として析出する。T<sub>2</sub> では A と B の混合物の固相 (P 点の組成と同じ組成) のみが得られる。



解答図

### 【演習 5.11 の解】

固相の重量を  $m_S$ , 液相重量を  $m_L$  とすると, 物質収支とてこの原理より以下の式が導かれる。

$$m_S + m_L = 100 \text{ g}, \quad m_L / m_S = l_S / l_L$$

これより, 固相と液相の重量は以下のようになる。

$$\text{固相重量: } m_S = \frac{l_S}{l_S + l_L} \times 150 = \frac{60-50}{60-20} \times 150 = 37.5 \text{ g}$$

$$\text{液相重量: } m_L = \frac{l_L}{l_S + l_L} \times 150 = \frac{50-20}{60-20} \times 150 = 112.5 \text{ g}$$

また, O 点での固相・液相中の各成分の重量は以下のように求まる。

#### 固相中の各成分の重量

固相の組成 (B 点) は Pt : 60 wt%, Au : 40 wt% であるので,

$$\text{Pt の重量: } 37.5 \text{ g} \times 0.60 = 22.5 \text{ g}$$

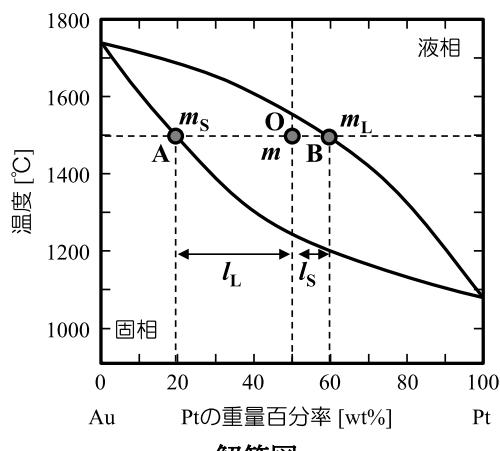
$$\text{Au の重量: } 37.5 \text{ g} \times 0.40 = 15.0 \text{ g}$$

#### 液相中の各成分の重量

液相の組成 (A 点) は Pt : 20 wt%, Au : 80 wt% であるので,

$$\text{Pt の重量: } 112.5 \text{ g} \times 0.20 = 22.5 \text{ g}$$

$$\text{Au の重量: } 112.5 \text{ g} \times 0.80 = 90.0 \text{ g}$$



解答図

【演習 5.12 の解】

溶液内のカドミウムの質量を  $x$ , 組成を  $y$  とすると,

全体収支 : (はじめの溶液量) = (析出結晶量) + (残りの溶液量)

$$100 \text{ g} = 37.5 \text{ g} + x \text{ g}$$

カドミウムの収支 :

(はじめの溶液中の Cd 量) = (Cd の析出量) + (残りの Cd 成分量)

$$100 \text{ g} \times (1.0 - 0.3) = 37.5 \text{ g} \times 1.0 + x \text{ g} \times y$$

(純粋な A の結晶が得られたので, 析出した Cd の組成 = 1.0)

これらを解くと,  $x = 32.5 \text{ g}$ ,  $y = 0.52$  となる。

したがって, 溶液内のカドミウムの組成は 52% となる。

【演習 5.13 の解】

晶析は混合物に含まれる各成分の融点差(溶解度差)を利用し, 一方の成分を固相として析出・分離する操作である。蒸留では分離が難しい沸点差が小さい物質や共沸混合物などは, 晶析により分離することが望ましい。