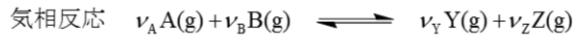


26章 化学平衡

26.1 反応進行度についてギブズエネルギーが極小である場合に化学平衡が実現する



$$\begin{array}{ll} \text{反応進行度 } \xi & dn_A = -\nu_A d\xi \qquad dn_Y = \nu_Y d\xi \\ & dn_B = -\nu_B d\xi \qquad dn_Z = \nu_Z d\xi \end{array}$$

$$\text{化学ポテンシャル} \quad \mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_B, n_Y, n_Z}$$

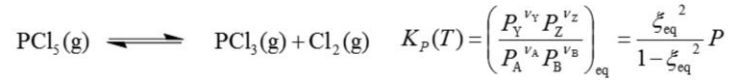
$$\begin{aligned} T, P \text{一定のもとでは} \quad dG &= \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_Y dn_Y + \mu_Z dn_Z \\ &= (-\nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B + \nu_Y \mu_Y + \nu_Z \mu_Z) d\xi \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = -\nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B + \nu_Y \mu_Y + \nu_Z \mu_Z \equiv \Delta_r G$$

平衡状態では $\Delta_r G = 0$

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K_p(T) \quad K_p(T) = \left(\frac{P_Y^{\nu_Y} P_Z^{\nu_Z}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}} \right)_{\text{eq}} \quad (\text{平衡定数})$$

26. 2 平衡定数は温度だけの関数である



平衡定数 $K_p(T)$ が全圧 P に依存するのではなく、 P によって ξ_{eq} が決まる
 ⇒ル・シャトリエの原理

圧力表現→濃度表現への変換 ($P^\circ = 0.1 \text{ MPa}$, $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$)

$$K_p = K_c \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ} \right)^{\nu_Y + \nu_Z - \nu_A - \nu_B} \quad K_c = \frac{(c_Y / c^\circ)^{\nu_Y} (c_Z / c^\circ)^{\nu_Z}}{(c_A / c^\circ)^{\nu_A} (c_B / c^\circ)^{\nu_B}}$$

26. 3 標準生成ギブズエネルギーを用いて平衡定数を計算できる

$\Delta_f H^\circ$ 標準生成エンタルピーより算出

$\Delta_f S^\circ$ 標準絶対エントロピーより算出

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= \nu_Y \Delta_f G^\circ[\text{Y}] + \nu_Z \Delta_f G^\circ[\text{Z}] - \nu_A \Delta_f G^\circ[\text{A}] - \nu_B \Delta_f G^\circ[\text{B}] \end{aligned} \quad \ln K_p(T) = \frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$$

26.4 反応混合物のギブズエネルギーを反応進行度に対してプロットすると平衡状態で最小になる



$$G(\xi) = (1-\xi)\bar{G}_{\text{N}_2\text{O}_4} + 2\xi\bar{G}_{\text{NO}_2}$$

$$= (1-\xi)G^\circ_{\text{N}_2\text{O}_4} + 2\xi G^\circ_{\text{NO}_2} + (1-\xi)RT \ln P_{\text{N}_2\text{O}_4} + 2\xi RT \ln P_{\text{NO}_2}$$

全圧を0.1 MPa とすれば

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-\xi}{1+\xi}, \quad P_{\text{NO}_2} = \frac{2\xi}{1+\xi}$$

$$\Delta_f G^\circ_{\text{N}_2\text{O}_4} = 97.787 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^\circ_{\text{NO}_2} = 51.258 \text{ kJ mol}^{-1}$$

標準状態を適当に選ぶことによって

$$G(\xi) = (1-\xi)\Delta_f G^\circ_{\text{N}_2\text{O}_4} + 2\xi\Delta_f G^\circ_{\text{NO}_2} + (1-\xi)RT \ln \frac{1-\xi}{1+\xi} + 2\xi RT \ln \frac{2\xi}{1+\xi}$$

$G(\xi)$ が極小となる $\xi = \xi_{\text{eq}}$ より平衡定数が算出できる $\Rightarrow K_p = 0.148$

これは $\ln K_p(T) = \frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$ から算出した値と一致する

26. 5 平衡定数と反応商の比が反応の進行方向を決定する



$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln \frac{P_Y^{\nu_Y} P_Z^{\nu_Z}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}} \quad (P \text{ は平衡圧とは限らない})$$

反応商 Q_P を導入

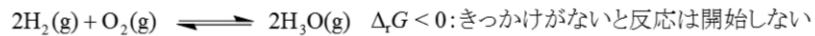
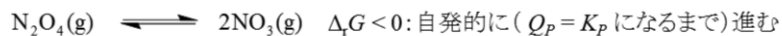
$$Q_P = \frac{P_Y^{\nu_Y} P_Z^{\nu_Z}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}} \quad \Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_P / K_P)$$

$Q_P < K_P \Rightarrow$ 反応は左から右へ自発的に進む ($Q_P > K_P \Rightarrow$ 右から左へ)

26. 6 $\Delta_r G^\circ$ ではなく $\Delta_r G$ の符号が反応の自発的な方向を決定する

$\Delta_r G^\circ < 0 \Rightarrow K_P > 1$: 反応は左から右へ

$\Delta_r G^\circ > 0 \Rightarrow K_P < 1$: 反応は右から左へ



26. 7 平衡定数の温度依存性はファンツ・ホッフの式で与えられる

ギブズ-ヘルムホルツの式

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right)_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

ギブズエネルギーを平衡定数を使って表すと

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad \begin{array}{l} \Delta_r H^\circ > 0 \text{ (吸熱反応)} \quad T \text{高} \rightarrow K_p \text{大} \\ \Delta_r H^\circ < 0 \text{ (発熱反応)} \quad T \text{高} \rightarrow K_p \text{小} \end{array}$$

温度 T_1 から T_2 まで積分

$$\frac{\ln K_p(T_2)}{\ln K_p(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} dT = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$\ln K_p$ は $1/T$ に対して線形になる (cf. クラウジウス-クラペイロン式)

$\Delta_r H^\circ$ の温度依存性

$$\Delta_r H^\circ(T) = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \dots$$

→ K_p の温度依存性へ

$$\ln K_p(T) = A - \frac{\alpha}{RT} + \frac{\beta}{R} \ln T + \frac{\gamma}{R} T + \frac{\delta}{2R} T^2 + \dots$$

26.8 分配関数を用いて平衡定数を計算できる

V, T 一定の気相反応



ヘルムホルツエネルギー $dA = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_Y dn_Y + \mu_Z dn_Z$

化学平衡の条件 $\nu_Y \mu_Y + \nu_Z \mu_Z - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B = 0$

混合気体の分配関数は各成分の分配関数の積

$$\begin{aligned} Q &= Q(N_A, N_B, N_Y, N_Z, V, T) \\ &= Q(N_A, V, T) \times Q(N_B, V, T) \times \dots \\ &= \frac{q_A(V, T)^{N_A}}{N_A!} \times \dots \end{aligned}$$

化学ポテンシャル

$$\mu_A = -RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_A} \right)_{N_j, V, T} = -RT \ln \frac{q_A(V, T)}{N_A} \quad (\because A = U - TS = -RT \ln Q)$$

平衡の式に代入すると $\frac{N_Y^{\nu_Y} N_Z^{\nu_Z}}{N_A^{\nu_A} N_B^{\nu_B}} = \frac{q_Y^{\nu_Y} q_Z^{\nu_Z}}{q_A^{\nu_A} q_B^{\nu_B}} \Rightarrow K_c$ を表す式へ

26. 8 分配関数を用いて平衡定数を計算できる(つづき)

A. 二原子分子の化学反応



$$K(T) = \frac{q_{\text{HI}}^2}{q_{\text{H}_2} q_{\text{I}_2}} = \left(\frac{m_{\text{HI}}^2}{m_{\text{H}_2} m_{\text{I}_2}} \right)^{3/2} \left(\frac{4\theta_{\text{rot}}^{\text{H}_2} \theta_{\text{rot}}^{\text{I}_2}}{(\theta_{\text{rot}}^{\text{HI}})^2} \right) \frac{\{1 - \exp[-\theta_{\text{vib}}^{\text{H}_2}/T]\} \{1 - \exp[-\theta_{\text{vib}}^{\text{I}_2}/T]\}}{\{1 - \exp[-\theta_{\text{vib}}^{\text{HI}}/T]\}^2} \exp \frac{2D_0^{\text{HI}} - D_0^{\text{H}_2} - D_0^{\text{I}_2}}{RT}$$

右表の数値を使って K_p を算出

→ $1/T$ に対してプロット

→ 直線の傾きから ΔH を算出

計算値: -12.9 kJ/mol

実験値: -13.4 kJ/mol

T/K	$K_p(T)$	$\ln K_p(T)$
500	138	4.92
750	51.1	3.93
1000	28.5	3.35
1250	19.1	2.95
1500	14.2	2.65

B. 多原子分子の反応

非対称コマの回転温度を使う

基準振動モードの各振動温度をつかう

$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の生成定数の計算→

T/K	$\ln K_p(T)$ (calcd.)	$\ln K_p(T)$ exptl.
1000	23.5	23.3
1500	13.1	13.2
2000	8.52	8.15

26. 9 分子分配関数とそれに関連した熱力学データの膨大な表ができている(省略)

26. 10 実在気体の平衡定数は部分フガシティーで表される

非理想気体の化学ポテンシャル(フガシティー f の導入)

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{f}{f^\circ} = \mu^\circ(T) + RT \ln f \quad \text{標準状態 } f^\circ \text{ に対する相対値}$$

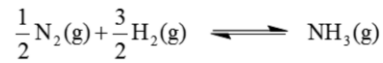
気相反応



平衡($\Delta_r G = 0$)条件では

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{f_Y^{\nu_Y} f_Z^{\nu_Z}}{f_A^{\nu_A} f_B^{\nu_B}} = 0 \Rightarrow \Delta_r G^\circ = -RT \ln K_f \quad K_f(T) = \left(\frac{f_Y^{\nu_Y} f_Z^{\nu_Z}}{f_A^{\nu_A} f_B^{\nu_B}} \right)_{\text{eq}}$$

熱力学的平衡定数



全圧/MPa	$K_p/10^{-3}$	$K_f/10^{-3}$
1	6.59	6.55
3	6.76	6.59
5	6.90	6.50
10	7.25	6.36
30	8.84	6.08

26. 11 熱力学的平衡定数は活量を使って表す

非理想溶液の化学ポテンシャル(活量 a の導入)

$$\mu_j = \mu_j^* + RT \ln a_j \quad \begin{array}{l} \text{希薄溶液の溶媒: } x_j \rightarrow 1 \text{ で } a_j \rightarrow x_j \\ \mu_j^* \text{ は純溶媒の化学ポテンシャル (ラウールの標準状態)} \end{array}$$

$$\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln a_j \quad \begin{array}{l} \text{希薄溶液の溶質: } c_j \rightarrow 0 \text{ で } a_j \rightarrow c_j \\ \mu_j^\circ \text{ は } 1 \text{ M 理想溶液中の溶質の化学ポテンシャル} \\ \text{(ヘンリーの標準状態)} \end{array}$$

一般的な反応



平衡 ($\Delta_r G = 0$) 条件で

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{a_Y^{\nu_Y} a_Z^{\nu_Z}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} = 0 \Rightarrow \Delta_r G^\circ = -RT \ln K_a \quad K_a(T) = \left(\frac{a_Y^{\nu_Y} a_Z^{\nu_Z}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} \right)_{\text{eq}}$$

熱力学的平衡定数

活量の計算 $\ln a = \frac{1}{RT} \int_1^P \bar{V} dP'$ (気体)

$$= \frac{\bar{V}}{RT} (P-1) \quad \text{(凝縮相)}$$

26. 12 活量を使うとイオンが関与する溶解度の計算結果は大幅に変わる

酢酸水溶液 (0.100 M) の解離



$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 1.74 \times 10^{-5}$$

$$= \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \gamma_{\pm}^2}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad \gamma_{\pm} = 1 \text{ と近似すると } c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1.31 \text{ mM, pH} = 2.88$$

γ_{\pm} を計算する (デバイ-ヒュッケルの極限法則, I_c はイオン強度)

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{1.173 |z_+ z_-| (I_c)^{1/2}}{1 + (I_c)^{1/2}} \quad I_c = \frac{1}{2} (c_{\text{H}_3\text{O}^+} + c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) = c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

$\Rightarrow c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1.31 \text{ mM}$ を初期値として γ_{\pm} を求め、新しい $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ を求める (以下繰り返し)
 $\Rightarrow \gamma_{\pm} = 0.959, c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1.37 \text{ mM, pH} = 2.86$

溶解度の計算ではもっと大きい誤差が生じる

BaF₂ の場合: $\gamma_{\pm} = 1$ と近似すると $s = 7.52 \times 10^{-3} \text{ M}$
 反復法により $\gamma_{\pm} = 0.700 \Rightarrow s = 0.011 \text{ M}$