

5. 化学平衡・相平衡

5.1 純物質の相平衡

相図: 相境界を p - T 平面に示したもの
ex.) H_2O , CO_2 (図 5.1, 5.2)

[三重点]

三相が平衡共存できる相図上の点

ex.) 水: $T_3 = 273.16 \text{ K}$, $p_3 = 611 \text{ Pa} < 1 \text{ atm}$

1 atm では: (温度上昇に伴い) 固 \rightarrow 液 \rightarrow 気

ex.) CO_2 : $p_3 > 1 \text{ atm}$

1 atm では: (温度上昇に伴い) 固(ドライアイス) \rightarrow [昇華] 気

[臨界点]

気液界面が消失する点 水: 647.3 K , 22.12 MPa

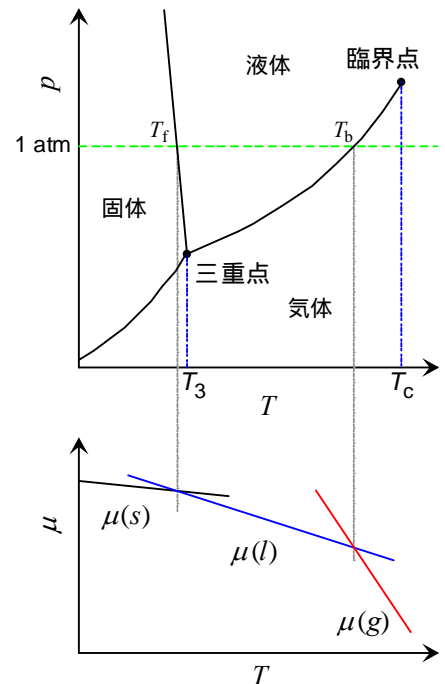


図 5.1 水の相図と化学ポテンシャル

5.1.1 相の安定性

- 化学ポテンシャル (μ) 最小の相: 安定相
- 平衡で共存する相では、すべての相の μ が等しい

[相安定性の温度・圧力依存]

(4.16b), (4.16a) から

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_p = -S_m < 0 \quad (5.1)$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G_m}{\partial p}\right)_T = V_m > 0 \quad (5.2)$$

ex.) H_2O @ 0°C , 1 atm

$$V_m(s) > V_m(l) \rightarrow \left[\frac{\partial \mu(s)}{\partial p}\right]_T > \left[\frac{\partial \mu(l)}{\partial p}\right]_T$$

圧力を上げると融点は下がる (図 5.3)

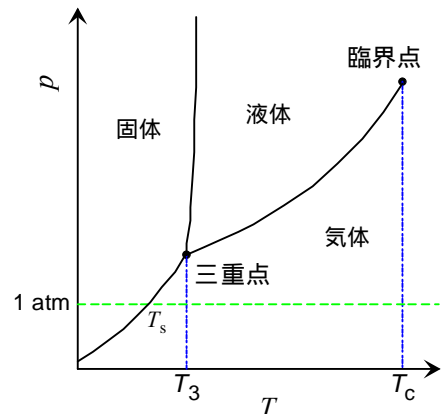


図 5.2 CO_2 の相図

5.1.2 相境界

(4.15) から

$$d\mu = V_m dp - S_m dT \quad (5.3)$$

相 α と相 β の境界では, $d\mu(\alpha) = d\mu(\beta)$

$$[V_m(\alpha) - V_m(\beta)]dp - [S_m(\alpha) - S_m(\beta)]dT = 0$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}} S}{\Delta_{\text{trs}} V} \quad (\text{クラペイロンの式}) \quad (5.4)$$

[固-液相境界]

(3.15), (5.4) から

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T \Delta_{\text{fus}} V} \quad (5.5)$$

ex.) 氷 \rightarrow 水 では $\Delta H > 0$, $\Delta V_m < 0$ なので、相境界の傾き, dp/dT , は負

[液-気相境界]

(3.16), (5.4) から

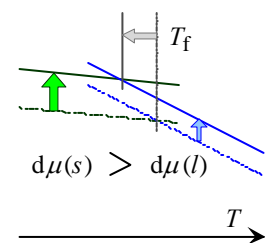


図 5.3 μ の変化による融点の変化

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T\Delta_{\text{vap}}V} \quad (5.6)$$

$\Delta H, \Delta V$: 正 \rightarrow 相境界の傾き, dp/dT , は正
 $\Delta_{\text{vap}}V \sim V_{\text{m}}(\text{g}) \sim RT/p$ を使うと

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2/p}$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} \quad (\text{クラウジウス-クラペイロン式}) \quad (5.7)$$

演習 5.1

ヘキサン (C_6H_{14}) の 1 atm における沸点は、68.74 °C である。

- 沸点において $\Delta_{\text{vap}}S \sim 85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (トルートン則) を仮定し、 $\Delta_{\text{vap}}H$ を推定せよ。
- $\Delta_{\text{vap}}H$ が温度に依存しないと仮定し、クラウジウス-クラペイロン式を積分して、 $p = f(T)$ の形にせよ。
- 上の結果から、20 °C のヘキサンの蒸気圧を推定せよ。

5.2 混合物

5.2.1 部分モル量

[部分モル体積]

- ・ 大量の水に、1 mol の水を加えると、体積は 18 cm^3 増加 (25 °C)
- ・ 大量のエタノールに、1 mol の水を加えると、体積は 14 cm^3 増加 (25 °C)

混合物中の成分 i の部分モル体積:

$$V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad (5.8)$$

*部分モル体積は組成の関数

A, B 二成分:

$$dV = V_A dn_A + V_B dn_B \quad (5.9)$$

$$V = n_A V_A + n_B V_B \quad (5.10)$$

[部分モルギブスエネルギー]

- ・ 混合物中の化学ポテンシャル = 部分モルギブスエネルギー

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad (5.11)$$

A, B 二成分:

(5.10) と同様に、

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (5.12)$$

化学熱力学の基本方程式:

$$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (5.13)$$

定圧・等温では

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (5.14)$$

[混合物中の化学ポテンシャルの関係]

(5.12) から一般的には $dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B$ だが、(5.14) が成立 \rightarrow

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0 \quad (5.15)$$

$$\frac{d\mu_B}{d\mu_A} = -\frac{n_A}{n_B} \quad (5.15')$$

一般に多成分系で:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{ギブス-デュエム式}) \quad (5.16)$$

* 同じ議論はすべての部分モル量について成立

演習 5.2

20 °C における 50 w% (重量%) のエタノール水溶液の密度は 0.914 g cm^{-3} であり、エタノールの部分モル体積は $56.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ である。水の部分モル体積を求めよ。 $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.02 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46.07 \text{ g mol}^{-1}$ である。

5.2.2 混合の熱力学**[混合ギブスエネルギー]**

気体 A [$n_A \text{ mol}$] + 気体 B [$n_B \text{ mol}$] (T, p , 完全気体) の混合

$$\text{混合前: } G_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A \left[\mu_A^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right) \right] + n_B \left[\mu_B^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right) \right]$$

$$\text{混合後: } G_f = n_A \left[\mu_A^\circ + RT \ln \left(\frac{p_A}{p^\circ} \right) \right] + n_B \left[\mu_B^\circ + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\circ} \right) \right]$$

$$p_A = \frac{n_A}{n} p = x_A p, \quad p_B = \frac{n_B}{n} p = x_B p$$

混合ギブスエネルギー:

$$\Delta_{\text{mix}} G = G_f - G_i = n_A RT \ln \left(\frac{p_A}{p} \right) + n_B RT \ln \left(\frac{p_B}{p} \right)$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (5.17)$$

$$x_A, x_B < 1 \rightarrow \Delta_{\text{mix}} G < 0$$

[混合エントロピー]

(4.16b) から

$$\Delta_{\text{mix}} S = - \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial T} \right)_p = -nR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (5.18)$$

$$x_A, x_B < 1 \rightarrow \Delta_{\text{mix}} S > 0 \rightarrow \text{混合は自発的に起こる}$$

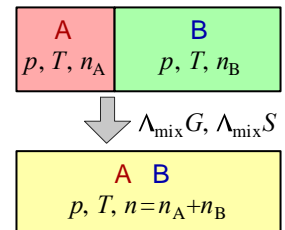


図 5.4 混合ギブスエネルギー

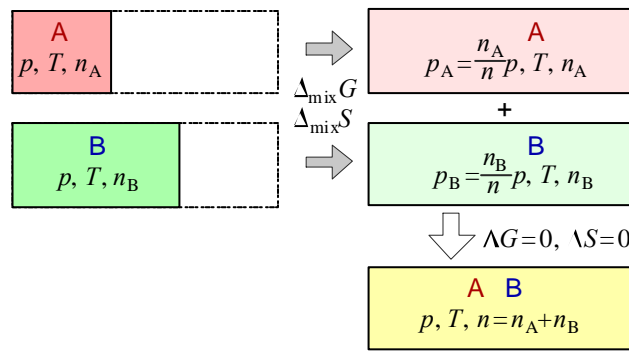


図 5.5 混合エントロピー=体積増のエントロピー

cf.) 気体 A (n_A, T, p_A, V) + 気体 B (n_B, T, p_B, V) → 混合物 ($n = n_A + n_B, T, p = p_A + p_B, V$)
 ではギブスエネルギー, エントロピーは変化しない。

... 混合エントロピー = 各成分の体積増 (or 圧力減) のエントロピー変化 (3.9)

5.3 化学平衡

・ 反応 $A \rightarrow B$ の反応ギブスエネルギー

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A \quad (5.19)$$

平衡状態では $\Delta_r G = 0$

[平衡定数 (完全気体)]

$$\begin{aligned} \Delta_r G = \mu_B - \mu_A &= \left(\mu_B^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p^\circ} \right) - \left(\mu_A^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} \right) \\ &= \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p_A} \end{aligned} \quad (5.20)$$

ここで、 $\Delta_r G^\circ = \Delta_f G_B^\circ - \Delta_f G_A^\circ$

平衡状態では $0 = \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_B}{p_A}$

平衡定数: $K = \left(\frac{p_B}{p_A} \right)_e$ を使うと、

$$RT \ln K = -\Delta_r G^\circ \quad (5.21)$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

一般の反応 $A + B + \dots \rightarrow X + Y + \dots$ について平衡定数は、

$$K = \left(\frac{p_X p_Y \dots}{p^\circ p^\circ \dots} \frac{p^\circ p^\circ \dots}{p_A p_B \dots} \right)_e \quad (\text{質量作用の法則}) \quad (5.22)$$

演習 5.3

以下のデータから 298 K における反応 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ の平衡定数

$$K = \frac{[p(\text{NO}_2)/p^\circ]^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^\circ} \text{ を求めよ。}$$

(298 K)	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	9.16	304.29
$\text{NO}_2(\text{g})$	33.18	240.06

[外乱と平衡]

・ 平衡系は外乱の効果を低減する方向に応答する (ル・シャトリエの原理)

〈温度外乱〉

$$K = \exp\left(\frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT}\right) \quad (5.21')$$

発熱反応 ($\Delta_r H^\circ < 0$) では高温で K 減少, 吸熱反応 ($\Delta_r H^\circ > 0$) では高温で K 増大

〈圧力外乱〉

K は標準反応ギブスエネルギー (@ $p = p^\circ$) のみの関数なので、

$$\left(\frac{\partial K}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (5.23)$$

A, B のみからなる系での反応, $\text{A} \rightarrow 2 \text{B}$, において, 分解率を α とおくと、

$$\alpha^2 = \left(1 + \frac{4}{K} \frac{p}{p^\circ}\right)^{-1} \quad (5.24)$$

高压 (p 大) では分解率 α 減少, 低压 (p 小) では分解率 α 増大

cf.) 他の気体 C で加圧 ($p = p_A + p_B + p_C$) しても K も α も変化しない