

## 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.)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  (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.)  $\text{CO}_2$ :  $p_3 > 1 \text{ atm}$

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:  $647.3 \text{ K}$ ,  $22.12 \text{ MPa}$

#### 5.1.1 相の安定性

- 化学ポテンシャル ( $\mu$ ) 最小の相: 安定相
- 平衡で共存する相では、すべての相の  $\mu$  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.)  $\text{H}_2\text{O}$  @  $0^\circ\text{C}$ , 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)

#### 5.1.2 相境界

(4.15) から

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

相  $\alpha$  と相  $\beta$  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

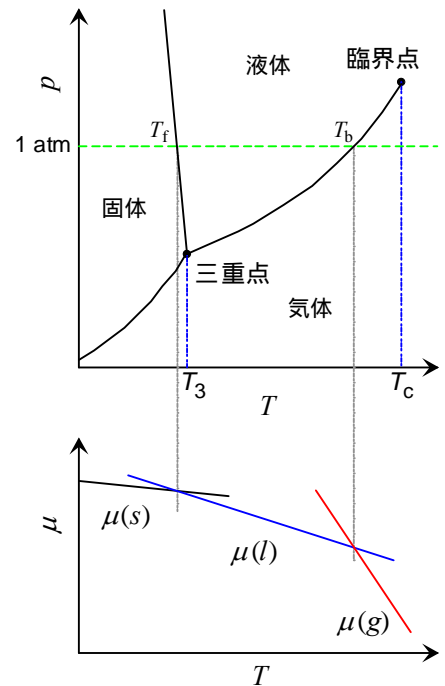


図 5.1 水の相図と化学ポテンシャル

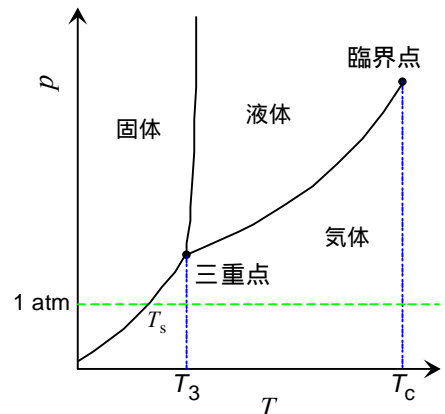


図 5.2  $\text{CO}_2$  の相図

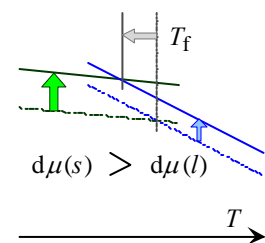


図 5.3  $\mu$  の変化による融点の変化

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

$\Delta H, \Delta V$ : 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 ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) 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  $\text{cm}^3$  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  $\text{cm}^3$  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: [cf. 4.15 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  $0.914 \text{ g cm}^{-3}$  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

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

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

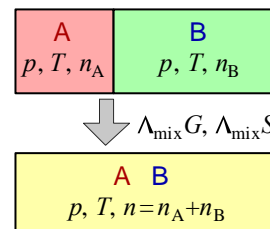


図 5.4 混合ギブスエネルギー

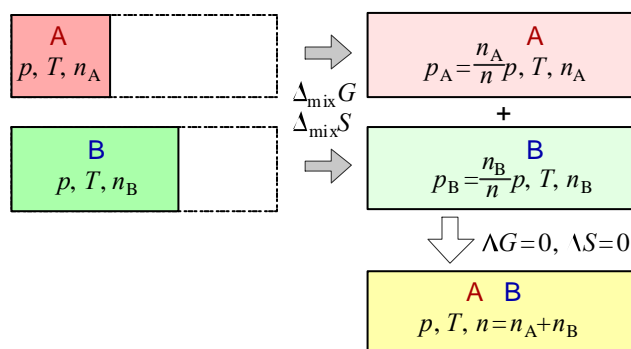


図 5.5 混合エントロピー=体積増のエントロピー

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、

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

## 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  $\alpha$  とおくと、

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

高圧 ( $p$  大) では分解率  $\alpha$  減少, 低圧 ( $p$  小) では分解率  $\alpha$  増大

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