

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

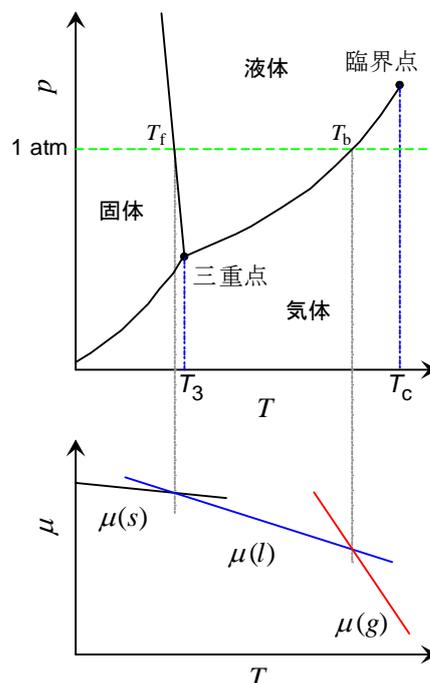


図 5.1 水の相図と化学ポテンシャル

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]

(4.17), (4.16) 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)

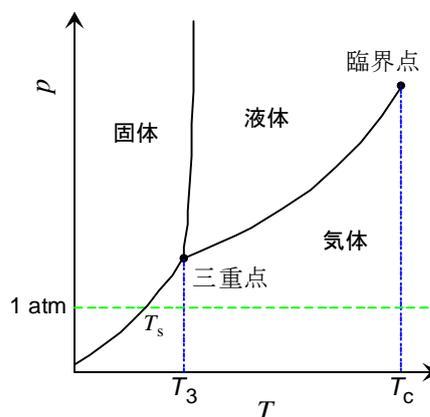


図 5.2 CO_2 の相図

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

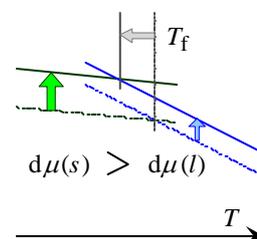


図 5.3 μ の変化による融点の変化

演習 5.1

氷と水の密度は $\rho_{\text{ice}} = 0.9168$, $\rho_{\text{water}} = 0.9998 \text{ g cm}^{-3}$ で一定であるとする。

- 融解のモル体積変化 $\Delta_{\text{fus}}V$ を求めよ。分子量は $M = 18.02 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$ である。
- 1 bar における融点 $T_f = 273.15 \text{ K}$ での、標準融解エンタルピーは $\Delta_{\text{fus}}H^\circ = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。この温度・圧力近傍における固-液相境界の傾き dp/dT を求めよ。
- 氷の融点が 1 bar における融点よりも 1 K 低下する圧力を推定せよ。

[液-気相境界]

(3.16), (5.4) から

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

$\Delta H, \Delta V$: 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

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

演習 5.2

ヘキサン (C_6H_{14}) の 1 atm における沸点は、 $68.74 \text{ }^\circ\text{C}$ 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、 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ のヘキサンの蒸気圧を推定せよ。

[標準熱力学関数と相平衡]

例題 5.1

以下から、500 K における Hg の蒸気圧を求めよ。気体は完全気体であるとし、液体の体積は無視してよい。

	$\Delta_f H^\circ$ (500 K) kJ mol ⁻¹	S°_{m} (500 K) J K ⁻¹ mol ⁻¹
Hg(g)	60.0	185.7
Hg(l)	(0.0)	90.2

解

$$\mu^\circ(\text{g}) - \mu^\circ(\text{l}) = \Delta_{\text{vap}}G^\circ = \Delta_{\text{vap}}H^\circ - T \Delta_{\text{vap}}S^\circ_{\text{m}} = 60.0 - 500 \times (185.7 - 90.2) / 1000 = 12.25 \text{ kJ mol}^{-1}$$

液体の体積を無視 $\rightarrow \mu(\text{l}) = \mu^\circ(\text{l})$

完全気体 $\rightarrow \mu(\text{g}) = \mu^\circ(\text{g}) + RT \ln(p/p^\circ)$

相平衡状態において $\mu(\text{g}) - \mu(\text{l}) = 0$ でなければならないから、

$$\mu(\text{g}) - \mu(\text{l}) = \mu^\circ(\text{g}) - \mu^\circ(\text{l}) + RT \ln(p/p^\circ) = \Delta_{\text{vap}}G^\circ + RT \ln(p/p^\circ) = 0$$

$$\begin{aligned} \text{よって、} p &= p^\circ \exp(-\Delta_{\text{vap}}G^\circ / RT) = 1 \times 10^5 \exp[-12.25 \times 1000 / (8.314472 \times 500)] = 5.25 \times 10^3 \text{ Pa} \\ & [= 5.25 \text{ kPa} = 0.0525 \text{ bar}] \end{aligned}$$

演習 5.3

以下から、298 K におけるベンゼンの蒸気圧を求めよ。気体は完全気体であるとし、液体の体積は無視してよい。

	$\Delta_f H^\circ$ (298 K) kJ mol ⁻¹	S°_m (298 K) J K ⁻¹ mol ⁻¹
C ₆ H ₆ (g)	82.9	269.3
C ₆ H ₆ (l)	49.0	173.3

5.2 混合物**5.2.1 部分モル体積**

- ・ 大量の水に、1 mol の水を加えると、体積は 18 cm³ 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 cm³ 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:

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

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

5.2.2 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]

- ・ 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 5.4

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。

5.2.3 混合物の相平衡

[理想溶液]

= (5.17) が成立する溶液

p_A : A の気相の平衡分圧, x_A : 液相の A のモル分率, p_A^* : 純粋な液体 A の蒸気圧

$$p_A = x_A p_A^* \quad [\text{ラウールの法則}] \quad (5.17)$$

・ 化学ポテンシャル

*: 純粋な液体 A に関する量

平衡で $\mu_A^* \equiv \mu_A^*(g) = \mu_A^*(l)$ かつ $\mu_A \equiv \mu_A(g) = \mu_A(l)$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \left(\frac{p_A}{p_A^*} \right) \quad (5.18)$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad (5.19)$$

[沸点上昇・凝固点降下]

・ 溶質 B による溶媒 A の μ_A の減少に起因

$x_B \ll 1$ で $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B$ と (5.19) から $\Delta\mu_A = -RT x_B$

($\partial G / \partial T$)_p = -S (4.17) から、図 5.6 $\mu_A^*(g)$ 傾き = $-\Delta_{\text{vap}}S$

よって、 $\Delta T = RT x_B / \Delta_{\text{vap}}S$.

$\Delta_{\text{vap}}S = \Delta_{\text{vap}}H / T^*$ (3.16) を使うと、

$$\Delta T = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{vap}}H} x_B \quad (5.20)$$

・ 沸点上昇定数

$$\Delta T = K_b b \quad (5.21)$$

K_b : 沸点上昇定数, b : B(溶質)の質量モル濃度 (溶媒 1kg あたりの溶質の物質質量, mol kg⁻¹)

A の分子量を M (kg mol⁻¹) とすれば $x_B = \frac{b}{M^{-1} + b} \approx Mb$

$$K_b = \frac{MRT^{*2}}{\Delta_{\text{vap}}H} \quad (5.22)$$

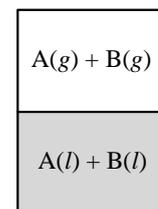


図 5.4 混合物の気液平衡

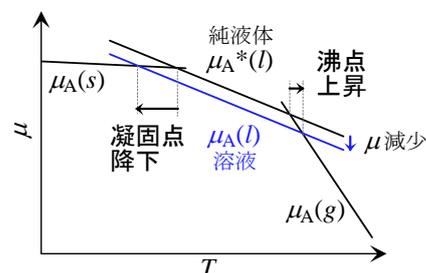


図 5.5 沸点上昇と凝固点降下

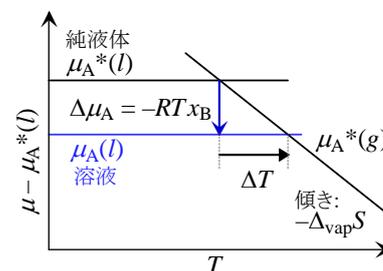


図 5.6 沸点上昇定数

演習 5.5

a) 凝固点降下定数 K_f について (5.22) と同様な式を導け。

b) H_2O の $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(273.15 \text{ K}) = 6.008 \text{ kJ mol}^{-1}$ から K_f (K mol⁻¹) を求めよ

5.3 化学平衡

[質量作用の法則]

反応 $A + B + \dots \rightarrow X + Y + \dots$ の平衡状態において

$$K = \frac{(p_X / p^\circ)_e (p_Y / p^\circ)_e \cdots}{(p_A / p^\circ)_e (p_B / p^\circ)_e \cdots} \quad (5.23)$$

は p_A, p_B, \dots に依存しない定数 \equiv 平衡定数 (温度には依存)

[平衡定数]

平衡状態において

$$\mu_X + \mu_Y + \dots = \mu_A + \mu_B + \dots \quad (5.24)$$

完全気体で $\mu_X = \mu_X^\circ + RT \ln(p_X / p^\circ), \dots$ なので

$$\begin{aligned} (\mu_X + \mu_Y + \dots) - (\mu_A + \mu_B + \dots) &= \Delta_r G^\circ + RT \ln K = 0 \\ \text{ただし } \Delta_r G^\circ &= (G^\circ_X + G^\circ_Y + \dots) - (G^\circ_A + G^\circ_B + \dots) \end{aligned}$$

よって

$$RT \ln K = -\Delta_r G^\circ \quad (5.25)$$

$$\text{cf.) } \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

演習 5.6

a) 以下から 298 K における反応 $N_2O_4(g) \leftrightarrow 2 NO_2(g)$ の平衡定数

$$K = \frac{[p(NO_2) / p^\circ]_e^2}{[p(N_2O_4) / p^\circ]_e} \text{ を求めよ。}$$

(298 K)	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$N_2O_4(g)$	9.16	304.29
$NO_2(g)$	33.18	240.06

b) 全圧 $p [= p(NO_2) + p(N_2O_4)] = 1 \text{ bar}$ と 10 bar における平衡分圧を計算し、(圧力に関する)ル・シャトリエの法則を確認せよ。

c) $\Delta_r H^\circ$ および $\Delta_r S^\circ$ の温度依存性を無視して、温度 348 K における平衡定数を計算し、(温度に関する)ル・シャトリエの法則を確認せよ。