

第8章 エネルギーとエントロピー <参考> (→詳しくは物理化学Ⅱ)

(関連事項)

・系の内部エネルギー U

熱力学第一法則(エネルギー保存則): $\Delta U = w + q$, $-w = \int P_{\text{sur}} dV$ (P_{sur} : 外圧)
 <定積変化($dV=0$): $w=0$, $\therefore \Delta U = q$ (系が吸収した熱量)>

・エンタルピー $H = U + PV$

定圧変化($P_{\text{sur}} = P$): $q = \Delta U - w = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta(U + PV) = \Delta H$

・エントロピー S (ΔS : 系のエントロピー変化, ΔS_{sur} : 外界のエントロピー変化)

熱力学第二法則 [自然界で起こる変化(自発変化)の方向性を示す]

自発変化: $\Delta S + \Delta S_{\text{sur}} = \Delta S_{\text{tot}} > 0$ [$\Delta S = \int (dq_{\text{rev}}/T)$, $\Delta S_{\text{sur}} = \int (-dq/T_{\text{sur}})$]

平衡条件(可逆変化): $\Delta S + \Delta S_{\text{sur}} = \Delta S_{\text{tot}} = 0$ (これ以上変化しない)

[理想気体の定温変化: $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) = -nR \ln(P_2/P_1)$]

・ギブズエネルギー $G = H - TS$

・定温および定圧変化($T_{\text{sur}} = T$ かつ一定, $P_{\text{sur}} = P$ かつ一定):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = q - T\Delta S$$

自発変化: $\Delta S + \Delta S_{\text{sur}} = \Delta S - q/T = \Delta S - \Delta H/T > 0$ ($T_{\text{sur}} = T$, 定圧: $q = \Delta H$)

$$\therefore \Delta H - T\Delta S = \Delta G < 0$$

平衡条件: $\Delta S - \Delta H/T = 0 \rightarrow \therefore \Delta H - T\Delta S = \Delta G = 0$

・標準外界温度および圧力(Standard Ambient Temperature and Pressure)

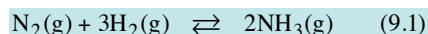
25°C, 1 atm (101.3 kPa) → 上肩にo印を付ける

第9章 化学平衡の原理

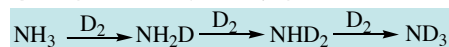
9.1 動的平衡

(例)アンモニアの合成

・化学平衡: 一定時間経過後, 分子種の濃度変化が停止する。すなわち, 正反応と逆反応の速度が等しくなって, 反応が停止したように見える状態



・動的平衡: 化学平衡の状態であっても, 系では常に反応が起こっている。



9.2 平衡定数 (ここでは主に気相反応を取り扱う)

(1) 気相反応(アンモニアの合成)の平衡定数(一定の温度・圧力で一定値を示す)

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} \quad (9.2)$$

(K_p : 圧平衡定数)
(圧力 P は分圧)

(2) 一般式 $a\text{A}(\text{g}) + b\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons q\text{Q}(\text{g}) + r\text{R}(\text{g}) \quad (9.3)$

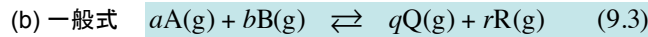
$$K_p = \frac{P_{\text{Q}}^q P_{\text{R}}^r}{P_{\text{A}}^a P_{\text{B}}^b} \quad (9.4)$$

(反応式での係数に注意)

(3) 濃度平衡定数 K_c 成分気体を理想気体とする(理想気体混合物): $P_i V = n_i RT$ 

$$[\text{H}_2] = \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{V}\right) = \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{RT}\right), \quad [\text{N}_2] = \left(\frac{n_{\text{N}_2}}{V}\right) = \left(\frac{P_{\text{N}_2}}{RT}\right), \quad [\text{NH}_3] = \left(\frac{n_{\text{NH}_3}}{V}\right) = \left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{RT}\right)$$

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} (RT)^2 = K_p (RT)^2 \quad (9.5)$$

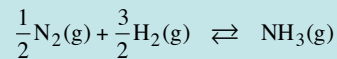


$$K_c = \frac{[\text{Q}]^q [\text{R}]^r}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} = \frac{P_{\text{Q}}^q P_{\text{R}}^r}{P_{\text{A}}^a P_{\text{B}}^b} (RT)^{-[(q+r)-(a+b)]} = K_p (RT)^{-(q+r)-(a+b)} = K_p (RT)^{-\Delta n}$$

 Δn : 反応に伴う分子数の変化 (注意: 単位はない) $K_c \rightarrow K_p$ への変換, 容量モル濃度の単位に注意 (mol m^{-3}): p.125

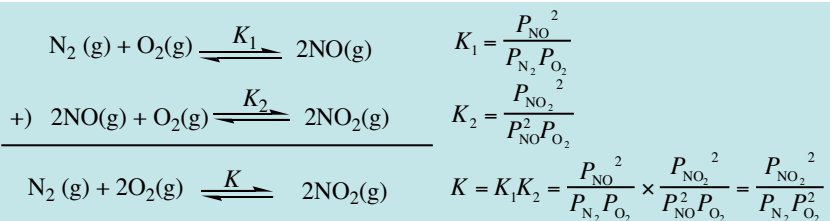
(4) 平衡定数に関する一般的な注意

(a) 同じ反応で, 化学量論係数が異なるとき, 平衡定数も異なる(何故か)。



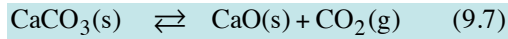
$$K_p' = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{3/2}} = \left(\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} \right)^{1/2}$$

(b) 2段階以上からなる反応の平衡定数(各段階の平衡定数の積)



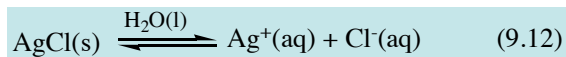
(5) 2相から成る系や、液相反応での平衡定数

(a) 固相-気相反応



$$K_p = P_{\text{CO}_2}, \quad K_c = [\text{CO}_2] \quad (\text{固体は平衡定数に現れない})$$

(b) 固相-液相反応



$$K_c = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (\text{溶解度積})$$

(c) 液相反応 (触媒-硫酸)



$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} \quad (\text{ここでは、水は溶媒ではない})$$

平衡定数の決定や、平衡定数から成分濃度の決定: p.127~128

9.3 ギブズエネルギーと平衡定数 (主に気相) (→詳しくは物理化学Ⅲ)

(1) 理想気体のモルギブズエネルギーの圧力変化

・ギブズエネルギー: $G = H - TS$ ($H = U + PV$)・定温変化(変化するのは圧力, 体積): $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 定温変化: $\Delta H = 0, \Delta S = -nR \ln(P_2/P_1)$

$$\therefore \Delta \bar{G} = \bar{G}_2 - \bar{G}_1 = -T\Delta S = RT \ln(P_2/P_1) \quad (1 \text{ mol})$$

$$\bar{G} = \bar{G}^\circ + RT \ln(P \times 101.3 \text{ kPa} / 101.3 \text{ kPa}) = \bar{G}^\circ + RT \ln P$$

$$(P_2 = P \times 101.3 \text{ kPa}, P_1 = P^\circ = 101.3 \text{ kPa} \rightarrow \bar{G}^\circ)$$

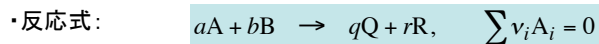
(2) 理想気体混合物中の成分*i*の化学ポテンシャル(部分モルギブズエネルギー)

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^\circ + RT \ln P_i \quad (P_i: \text{partial pressure})$$

(注意: 分圧は濃度に比例, 濃度が高くなると \bar{G}_i は大きくなる)

(3) 定温・定圧下での反応の平衡条件と平衡定数

<p.131とp.135の囲み項目参照>



$$\text{反応進行度 } \xi: \quad \frac{dn_1}{v_1} = \frac{dn_2}{v_2} = \dots = \frac{dn_i}{v_i} = \dots = d\xi \quad \text{化学量論係数 } v_i \text{ の正負に注意}$$

・反応進行度が ξ のときの物質 $n_i(\xi)$: $n_i(\xi) = n_i^0 + \nu_i \times \xi$ ($dn_i = \nu_i d\xi$)

・反応進行度が ξ のときの系全体のギブズエネルギー G

$$G = \sum n_i \times \bar{G}_i = \sum n_i \times (\bar{G}_i^0 + RT \ln P_i) \quad \bar{G}_i^0: \text{成分}i\text{の標準ギブズエネルギー}$$

・反応が ξ から、 $(\xi + d\xi)$ に進行したときの、系の G の微小変化量(全微分)

$$dG = \sum dn_i \times \bar{G}_i = \sum dn_i \times (\bar{G}_i^0 + RT \ln P_i) = \sum (\nu_i d\xi) \times (\bar{G}_i^0 + RT \ln P_i) \\ = \left[\sum \nu_i \times (\bar{G}_i^0 + RT \ln P_i) \right] \cdot d\xi = (\Delta G) \cdot d\xi \quad (\nu_i \text{の正負に注意})$$

(注意: ΔG は反応進行度が ξ のときの生成物と反応物との差)

$$\Delta G = (q\bar{G}_Q + r\bar{G}_R) - (a\bar{G}_A + b\bar{G}_B) = \sum \nu_i \times \bar{G}_i \quad (\text{電池とも関連})$$

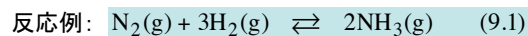
○化学平衡: 系の G が最小 $\rightarrow dG = 0 \rightarrow \Delta G = 0$

$$\Delta G = \sum \nu_i \times \bar{G}_i = \sum \nu_i \times (\bar{G}_i^0 + RT \ln P_i) \quad (\nu_i \text{の正負に注意})$$

$$= \left(\sum \nu_i \bar{G}_i^0 \right) + RT \ln \prod P_i^{\nu_i} = \Delta G^0 + RT \ln \prod P_i^{\nu_i}$$

$$(\text{化学平衡}) \quad \Delta G = 0, \quad \therefore \Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad \Delta G^0: \text{標準ギブズエネルギー変化}$$

・ギブズエネルギー変化 ΔG , 標準ギブズエネルギー変化 ΔG^0 と, 平衡定数 K_p



ギブズエネルギー変化 ΔG (反応進行度が ξ のときの生成物と反応物との差)

$$\Delta G = 2\bar{G}_{\text{NH}_3} - \bar{G}_{\text{N}_2} - 3\bar{G}_{\text{H}_2} \\ = \left(2\bar{G}_{\text{NH}_3}^0 - \bar{G}_{\text{N}_2}^0 - 3\bar{G}_{\text{H}_2}^0 \right) + \left(2RT \ln P_{\text{NH}_3} - RT \ln P_{\text{N}_2} - 3RT \ln P_{\text{H}_2} \right)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} \right)$$

反応進行度が ξ のときに化学平衡に達したとすると

$$\Delta G = 0 \rightarrow \left(\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} \right)_e = K_p \quad (e \text{は平衡を示す})$$

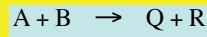
$$\therefore \ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (\Delta G^0 = -RT \ln K_p), \quad K_p = e^{-\Delta G^0/RT}$$

○溶液反応: 標準状態は異なるが, 表現は気相反応と同様

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[Q]^q [R]^r}{[A]^a [B]^b} \quad (9.21)$$

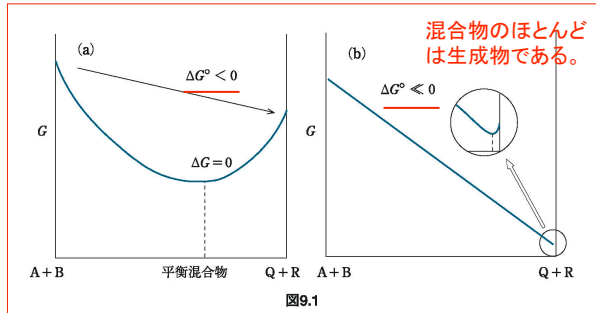
○反応の進行度ξと、系のギブズエネルギーGの変化

反応の例



化学量論係数は1, $\Delta G^\circ < 0$ とする。

$$\Delta G^\circ = (\bar{G}_Q^\circ + \bar{G}_R^\circ) - (\bar{G}_A^\circ + \bar{G}_B^\circ) < 0$$



反応物AとBを(等量)混ぜると、 $\Delta G^\circ < 0$ であるので正反応は自発的に進む可能性がある。正反応が進むと系のGは小さくなる[$\Delta G < 0 \rightarrow dG = (\Delta G) d\xi < 0$]が、生成物であるQとRが増えてくる。その結果、QとRの分圧(濃度)が大きくなり、やがて $\Delta G = 0$ ($dG = 0$) となってそれ以上反応は進まず、平衡混合物となる。また、逆反応では $\Delta G^\circ > 0$ であり、逆反応は生じないと思われるかもしれないが、図9.1に示すように、逆反応が進むほど系のGは小さくなり、結局同じ平衡混合物となる。

$$dG = (\Delta G) \cdot d\xi, \quad \Delta G = (\bar{G}_Q + \bar{G}_R) - (\bar{G}_A + \bar{G}_B), \quad \bar{G}_i = \bar{G}_i^\circ + RT \ln P_i$$

9.4 平衡定数の温度依存性 (→詳しくは物理化学Ⅲ)

$$K = e^{-\Delta G^\circ / RT} = e^{-\Delta H^\circ / RT} e^{\Delta S^\circ / R} \quad (9.24) \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

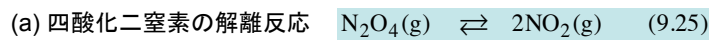


表9.1

T / °C	0	25	50	100
$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	9.23	4.84	0.45	- 8.34
K_p	0.017	0.14	0.85	14.7

(ΔH° : 標準反応熱, $\Delta H^\circ > 0$: 吸熱反応) → 求め方は次のスライド

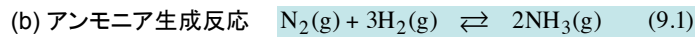
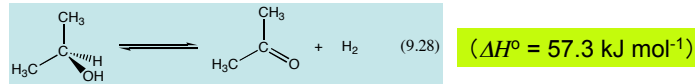


表9.2

T / K	300	500	700	900
K_p / Pa^{-2}	4.5×10^{-5}	1.0×10^{-11}	8.8×10^{-15}	1.5×10^{-16}

(ΔH° : 標準反応熱, $\Delta H^\circ < 0$: 発熱反応) → 求め方は次のスライド

(c) 2-プロパノールの蒸気と2-プロパノン(アセトン)の蒸気との平衡



$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$$

$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

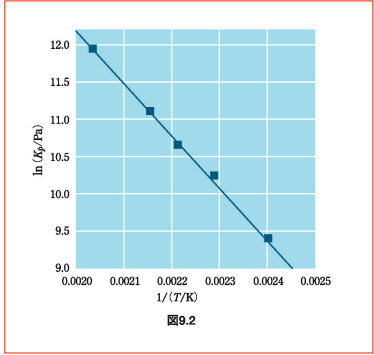


表9.3

T / K	416.7	436.4	452.2	464.3	491.6
$10^{-4} K_p / \text{Pa}^{-2}$	1.26	2.80	4.41	6.92	15.9

9.5 ル・シャトリエの原理

平衡にある反応系に変動を加えたときに、平衡が移動する方向についての法則 [変動を和らげる方向に平衡位置(ξ)は移動する]

- ・平衡状態にある反応系で、平衡の位置を決めているもの
 - 温度
 - 圧力
 - 反応に関与する物質の濃度

・(例) 四酸化二窒素の解離反応



温度をあげる: $\Delta H^\circ = 57.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ (吸熱反応) → 正方向に移動
 圧力をあげる: 体積変化が負の方向(分子数の減少) → 逆方向に移動
 反応に関与する物質を加える: 加えられた物質が減少する方向に移動