

10 化学平衡

10.1 混合気体の分配関数

同一容器内に二種類の分子 1 と 2 とがそれぞれ N_1 個と N_2 個と存在するとする。分子分配関数は q_1 と q_2 とである。カノニカル分配関数は

$$(10.1) \quad Q = \frac{q_1^{N_1} q_2^{N_2}}{N_1! N_2!}$$

混合系でも一成分子系でも、分配関数 Q と Helmholtz 自由エネルギー A の関係は同じである。

$$(10.2) \quad A = -k_B T \log Q = -N_1 k_B T \log \frac{q_1 e}{N_1} - N_2 k_B T \log \frac{q_2 e}{N_2}$$

熱力学より、二成分系では

$$(10.3) \quad \begin{aligned} dA &= \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, N_1, N_2} dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, N_1, N_2} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial N_1} \right)_{V, T, N_2} dN_1 + \left(\frac{\partial A}{\partial N_2} \right)_{V, T, N_1} dN_2 \\ &= -pdV - SdT + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 \end{aligned}$$

成分 1 の化学ポテンシャル μ_1 は

$$(10.4) \quad \mu_1 = \left(\frac{\partial A}{\partial N_1} \right)_{V, T, N_2} = -k_B T \left(\frac{\partial \log Q}{\partial N_1} \right)_{N_2, V, T} = -k_B T \log \frac{q_1}{N_1}$$

q_1 は V と T との関数である。 V に関係しているのは並進の分子分配関数 q_t だけで、内部自由度の分子分配関数 $q_{\text{int}} = q_r q_v q_e$ は T のみの関数である。つまり

$$(10.5) \quad q_1 = \frac{V}{\Lambda^3} q_{\text{int}} = \frac{q_1}{V} V$$

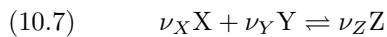
で q_1/V は温度のみの関数である。理想気体で $p_1 V = N_1 k_B T$ を使うと

$$(10.6) \quad \begin{aligned} \mu &= -k_B T \log \frac{q_1 V}{V N_1} = -k_B T \log \frac{q_1 k_B T}{V p_1} = -k_B T \log \frac{q_1 k_B T}{V} + k_B T \log p_1 \\ &\equiv \mu_1^\circ(T) + k_B T \log p_1 \end{aligned}$$

μ_1° は成分 1 の標準化学ポテンシャル, p_1 は分圧である。

10.2 平衡定数

次のような気相化学反応を考える。気体は理想気体であるとする。



定温定積の条件下での平衡の条件は $dA = 0$ である。

$$(10.8) \quad dA = -SdT - pdV + \mu_X dN_X + \mu_Y dN_Y + \mu_Z dN_Z$$

定温定積では当然 $dT = dV = 0$ である。

さらに反応進行度 ξ を使う。

$$(10.9) \quad dN_X = -\nu_X d\xi$$

$$(10.10) \quad dN_Y = -\nu_Y d\xi$$

$$(10.11) \quad dN_Z = \nu_Z d\xi$$

反応物と生成物で符号が異なることに注意せよ。

dA の式は次のように書き直すことができる。

$$\begin{aligned}
 (10.12) \quad dA &= \mu_X dN_X + \mu_Y dN_Y + \mu_Z dN_Z = -\mu_X \nu_X d\xi - \mu_Y \nu_Y d\xi + \mu_Z \nu_Z d\xi \\
 &= (-\mu_X \nu_X - \mu_Y \nu_Y + \mu_Z \nu_Z) d\xi \\
 &\equiv \Delta\mu d\xi = 0
 \end{aligned}$$

つまり平衡の条件は $\Delta\mu = 0$ である。

$$(10.13) \quad -\nu_X \mu_X - \nu_Y \mu_Y + \nu_Z \mu_Z = 0$$

先に求めた化学ポテンシャルをこの式に入れると

$$(10.14) \quad \frac{N_Z^{\nu_Z}}{N_X^{\nu_X} N_Y^{\nu_Y}} = \frac{q_Z^{\nu_Z}}{q_X^{\nu_X} q_Y^{\nu_Y}}$$

q_i は V, T の関数だが q_i/V は T のみの関数である。よって $c_i = N_i/V$ 等として

$$(10.15) \quad \frac{c_Z^{\nu_Z}}{c_X^{\nu_X} c_Y^{\nu_Y}} = \frac{(q_Z/V)^{\nu_Z}}{(q_X/V)^{\nu_X} (q_Y/V)^{\nu_Y}} = K_c(T)$$

$K_c(T)$ は温度のみの関数で、濃度平衡定数という。

また $p_i V = N_i k_B T$ 等を用いると

$$(10.16) \quad \frac{p_Z^{\nu_Z}}{p_X^{\nu_X} p_Y^{\nu_Y}} = \frac{(q_Z k_B T/V)^{\nu_Z}}{(q_X k_B T/V)^{\nu_X} (q_Y k_B T/V)^{\nu_Y}} = (k_B T)^{-\nu_X - \nu_Y + \nu_Z} K_c(T) = K_p(T)$$

これは圧平衡定数と呼ばれる。 $\mu_i = \mu_i^\circ + k_B T \log p_i$ を思い出すと

$$(10.17) \quad K_p(T) = \frac{p_Z^{\nu_Z}}{p_X^{\nu_X} p_Y^{\nu_Y}} = e^{\Delta - G^\circ / k_B T}$$

$$(10.18) \quad \Delta G^\circ = -\nu_X \mu_X^\circ - \nu_Y \mu_Y^\circ + \nu_Z \mu_Z^\circ$$

である。

このようにして、分子分配関数から気相反応の平衡定数を計算することが出来る。この際に、化学反応がどのような経路でどのような速さで起こるかについては、何も規定していないことに注意すること。

10.3 部分モル量 (復習)

前節で、Helmholtz 自由エネルギー A を用いて平衡を議論した。しかし、最終的に得られた平衡定数の表式には Gibbs 自由エネルギー G が現れる。 A と G はどこですり替わったのだろうか。これを理解するためには、化学ポテンシャルの定義、および部分モル量の性質を思い出す必要がある。

簡単のため、二成分系を考える。Gibbs 自由エネルギー G は、 T, p, N_1, N_2 の関数と考えることができる。

$$(10.19) \quad G = G(T, p, N_1, N_2)$$

G, N_1, N_2 は示量変数である。よって、同じ状態で系のサイズを a 倍したとき、これらの変数は a 倍される。式に表すと次の関係になる。

$$(10.20) \quad G(T, p, aN_1, aN_2) = aG(T, p, N_1, N_2)$$

この両辺を a で微分しよう。

$$\begin{aligned}
 (10.21) \quad \frac{\partial G(T, p, aN_1, aN_2)}{\partial a} &= \left(\frac{\partial a N_1}{\partial a} \right)_{N_1} \left(\frac{\partial G(T, p, aN_1, aN_2)}{\partial a N_1} \right)_{T, p, aN_2} \\
 &+ \left(\frac{\partial a N_2}{\partial a} \right)_{N_2} \left(\frac{\partial G(T, p, aN_1, aN_2)}{\partial a N_2} \right)_{T, p, aN_1} \\
 &= N_1 \left(\frac{\partial G(T, p, aN_1, aN_2)}{\partial a N_1} \right)_{T, p, aN_2} \\
 &+ N_2 \left(\frac{\partial G(T, p, aN_1, aN_2)}{\partial a N_2} \right)_{T, p, aN_1} \\
 &= G(T, p, N_1, N_2)
 \end{aligned}$$

特に $a = 1$ の場合について，次の式が得られる。

$$(10.22) \quad N_1 \left(\frac{\partial G(T, p, N_1, N_2)}{\partial N_1} \right)_{T, p, N_2} + N_2 \left(\frac{\partial G(T, p, N_1, N_2)}{\partial N_2} \right)_{T, p, N_1} = G(T, p, N_1, N_2)$$

ここで， G を用いた化学ポテンシャル μ_1, μ_2 の定義である式 (6.12) を思い出すと次の式が得られる。

$$(10.23) \quad N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2 = G(T, p, N_1, N_2)$$

つまり，系中各成分について，化学ポテンシャルと物質量（分子数）の積を足せば，Gibbs 自由エネルギーが得られる。言い換えれば，化学ポテンシャルは部分モル Gibbs 自由エネルギーであるということである。

それでは，Helmholtz 自由エネルギー A を用いて，同様の議論ができないだろうか。 A を， T, p, N_1, N_2 の関数と考えたとする。

$$(10.24) \quad A = A(T, p, N_1, N_2)$$

上と同様の計算で，次の式までは簡単に導かれる。

$$(10.25) \quad N_1 \left(\frac{\partial A(T, p, N_1, N_2)}{\partial N_1} \right)_{T, p, N_2} + N_2 \left(\frac{\partial A(T, p, N_1, N_2)}{\partial N_2} \right)_{T, p, N_1} = A(T, p, N_1, N_2)$$

しかし，式 (10.23) で左辺が $A(T, p, N_1, N_2)$ になったような式は導くことができない。

$$(10.26) \quad N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2 \neq A(T, p, N_1, N_2)$$

なぜなら，式 (6.12) からわかるように， A を用いた化学ポテンシャルの定義では，偏微分で固定される変数は，他成分の分子数を除くと T と V であり，式 (10.25) に現れるような T と p ではない。

$$(10.27) \quad \mu_1 = \left(\frac{\partial A}{\partial N_1} \right)_{T, V, N_2} \neq \left(\frac{\partial A}{\partial N_1} \right)_{T, p, N_2}$$

それでは， p の代わりに A の自然な変数である V を用いたらどのようなようになるか考えよう。

$$(10.28) \quad A = A(T, V, N_1, N_2)$$

この場合， V は示量変数であることに注意が必要である。つまり，系のサイズを a 倍にしたときには，次の関

係が成り立つ。

$$\begin{aligned}
 (10.29) \quad \frac{\partial A(T, aV, aN_1, aN_2)}{\partial a} &= \left(\frac{\partial aV}{\partial a} \right)_V \left(\frac{\partial A(T, aV, aN_1, aN_2)}{\partial aV} \right)_{T, aN_1, aN_2} \\
 &+ \left(\frac{\partial aN_1}{\partial a} \right)_{N_1} \left(\frac{\partial A(T, aV, aN_1, aN_2)}{\partial aN_1} \right)_{T, aV, aN_2} \\
 &+ \left(\frac{\partial aN_2}{\partial a} \right)_{N_2} \left(\frac{\partial A(T, aV, aN_1, aN_2)}{\partial aN_2} \right)_{T, aV, aN_1} \\
 &= V \left(\frac{\partial A(T, aV, aN_1, aN_2)}{\partial aV} \right)_{T, aN_1, aN_2} \\
 &+ N_1 \left(\frac{\partial A(T, aV, aN_1, aN_2)}{\partial aN_1} \right)_{T, aV, aN_2} \\
 &+ N_2 \left(\frac{\partial A(T, aV, aN_1, aN_2)}{\partial aN_2} \right)_{T, aV, aN_1} \\
 &= A(T, p, N_1, N_2)
 \end{aligned}$$

特に $a = 1$ の場合について，次の式が得られる。

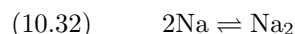
$$\begin{aligned}
 (10.30) \quad V \left(\frac{\partial A(T, V, N_1, N_2)}{\partial V} \right)_{T, N_1, N_2} &+ N_1 \left(\frac{\partial A(T, V, N_1, N_2)}{\partial N_1} \right)_{T, V, N_2} \\
 &+ N_2 \left(\frac{\partial A(T, V, N_1, N_2)}{\partial N_2} \right)_{T, V, N_1} = A(T, p, N_1, N_2)
 \end{aligned}$$

この式は，次のように書き換えられる。

$$(10.31) \quad -Vp + N_1\mu_1 + N_2\mu_2 = A(T, V, N_1, N_2) = G - pV$$

これで，矛盾のない式が得られた。

10.4 具体例



Na 原子。原子番号 11 質量数 23，電子基底状態で $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)$ だから縮退度は 2

Na₂ 分子。Θ_r = 0.221 K, Θ_v = 229 K, $D_0 = D_e - \frac{1}{2}h\nu = 72.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 電子基底状態の縮退なし

1000 K で $K_p(T) = 0.50 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ となる。ちなみに実測値は $K_p(T) = 0.475 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ である。

演習問題

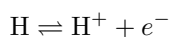
10-1. 気相中で次のような化学平衡を考える。容器の体積 V は一定で、温度 T は一定に保たれているものとする。粒子数は N_A, N_B とし，気体は理想気体であるとする。



(1) 分子分配関数が q_A, q_B で与えられるとして、カノニカル分配関数を書け。

(2) $N_A + 2N_B$ が一定であるという束縛条件のもとでヘルムホルツ自由エネルギー A が最小になるのはどのような場合か。

10-2. 気相中で次のような化学平衡を考える。容器の体積 V は一定で、温度 T は一定に保たれているものとする。また、気体は理想気体であるとする。



(1) 水素原子の基底状態エネルギー E_1 を量子力学的に計算するとどうなるか。結果だけ示せ。

- (2) 上の反応の濃度平衡定数を統計力学的に導け。
- (3) 1000 K における解離度を計算せよ。また、10000 K ではどうか。