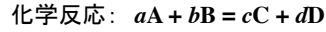


5章 化学平衡

5-8 平衡に及ぼす圧力・温度の影響-ル・シャトリエの法則



に対する, 圧力・温度の影響による平衡位置(ξ)のずれを調べる。

(復習) $G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c)$, $V = V(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c)$, $H = H(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c)$

$$\begin{aligned} \text{全微分 } dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \\ dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \bar{V}_i dn_i \\ dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \bar{H}_i dn_i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G \text{は状態量} \quad dG &= -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \\ \therefore \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n_i} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = -\bar{S}_i, \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = \bar{V}_i \end{aligned}$$

Gibbs-Helmholtzの式

$$\bar{H}_i = \mu_i + T\bar{S}_i = \mu_i - T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -T^2 \left(\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial T}\right)_{P, n_i}, \quad \therefore \left(\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2}$$

5-8-1 平衡に及ぼす圧力の影響 (温度一定)

◎重要: 全圧 P が増加 \Rightarrow 系全体の体積 V は減少する。

基本的に, 体積減少の方向に平衡位置(ξ)はずれる。

・化学反応: $aA + bB = cC + dD$

・平衡位置が($\xi \rightarrow \xi + d\xi$)にずれたときの, 各成分の物質量的変化

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (\nu_A = -a, \nu_B = -b, \nu_C = c, \nu_D = d)$$

・反応(=平衡位置のずれ)による系の体積変化(全微分 $-T, P$ 一定) dV と反応の方向

$$\begin{aligned} dV &= \sum \bar{V}_i \cdot dn_i = \sum \bar{V}_i \cdot (\nu_i d\xi) = \left(\sum \nu_i \bar{V}_i\right) d\xi = (\Delta_r V) d\xi \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T, P} d\xi = [c\bar{V}_C + d\bar{V}_D - (a\bar{V}_A + b\bar{V}_B)] d\xi \end{aligned}$$

<注意> $\Delta_r V$ は反応進度が ξ のときの, 生成物と反応物の体積の差
(反応進度が ξ のときの T, P)

$$\text{反応進度が}\xi\text{のときの系の体積: } V(\xi) = \sum n_i(\xi) \cdot \bar{V}_i(\xi)$$

圧力増加の影響

- (1) $dV < 0$: $\Delta_r V < 0$ なら, $d\xi > 0 \rightarrow$ 平衡位置は正反応の方向にずれる。
- (2) $dV < 0$: $\Delta_r V > 0$ なら, $d\xi < 0 \rightarrow$ 平衡位置は逆反応の方向にずれる。
- (3) $\Delta_r V = 0$ なら, $dV = 0 \rightarrow$ 平衡位置は全圧の影響を受けない。
(各成分の \bar{V}_i が減少)

5-8-1 平衡に及ぼす圧力の影響 (温度一定)

(1) 気相反応(理想気体混合物)

・成分*i*の部分モル体積 $\bar{V}_i(T, P, x_i)$ → 成分*i*の化学ポテンシャル μ_i を圧力で偏微分

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i$$

$$\bar{V}_i(T, P, x_i) = \left(\partial \mu_i(T, P, x_i) / \partial P \right)_{T, n_i} = \left(\partial \mu_i^0(T, P) / \partial P \right)_T = V_{i,m}^0(T, P)$$

$$\therefore \bar{V}_i(T, P, x_i) = V_{i,m}^0(T, P) = V_{\text{ideal},m}^0(T, P) \quad (\text{組成と成分に依存しない})$$

・反応 (= 平衡位置のずれ) による, 系の体積変化 dV

$$dV = \left(\partial V / \partial \xi \right)_{T, P} d\xi = (\Delta_r V) d\xi = [c\bar{V}_C + d\bar{V}_D - (a\bar{V}_A + b\bar{V}_B)] d\xi$$

$$= [(c+d) - (a+b)] \cdot V_{\text{ideal},m}^0 \cdot d\xi = (\Delta v \cdot V_{\text{ideal},m}^0) d\xi$$

・平衡位置のずれの方向 → $\Delta_r V$ の正, 負, ゼロで決まる。

$$\Delta_r V = \Delta v \cdot V_{\text{ideal},m}^0 \quad [\Delta v = (c+d) - (a+b)]$$

(圧力増加による平衡位置のずれの方向は, 化学量論係数の差である Δv の正, 負, ゼロで決まる。)

5-8-1 平衡に及ぼす圧力の影響 (温度一定)

(2) 溶液内反応(理想希薄溶液)

・成分*i*の部分モル体積 $\bar{V}_i(T, P, x_i)$ → 成分*i*の化学ポテンシャル μ_i を圧力で偏微分

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$$

$$\bar{V}_i(T, P, x_i) = \left(\partial \mu_i(T, P, x_i) / \partial P \right)_{T, n_i} = \left(\partial \mu_i^*(T, P) / \partial P \right)_T = \bar{V}_i^*(T, P) \quad (\text{組成依存性なし})$$

・反応 (= 平衡位置のずれ) による, 系の体積変化 dV

$$dV = \left(\partial V / \partial \xi \right)_{T, P} d\xi = (\Delta_r V) d\xi = [c\bar{V}_C + d\bar{V}_D - (a\bar{V}_A + b\bar{V}_B)] d\xi$$

$$= [(c\bar{V}_C^* + d\bar{V}_D^*) - (a\bar{V}_A^* + b\bar{V}_B^*)] d\xi = (\Delta_r V^*) d\xi$$

・平衡位置のずれの方向 → $\Delta_r V$ の正, 負, ゼロで決まる。

$$\Delta_r V = \Delta_r V^* = (c\bar{V}_C^* + d\bar{V}_D^*) - (a\bar{V}_A^* + b\bar{V}_B^*) \quad (\text{決定方法は?})$$

$\Delta_r V$ は反応進度が ξ のとき, 反応進度が $\xi = 1 \text{ mol}$ 進んだときの系の体積変化である。すなわち, 反応進度 ξ の溶液 (成分 A, B, C, D が存在) で, 生成物 ($cC + dD$) が寄与する体積と反応物 ($aA + bB$) が寄与する体積との差。

● 理想希薄溶液では, この差は溶質の標準状態での差に等しい。
(溶媒が関与する反応では, 溶媒の部分モル体積も入ってくる: 例えば, 酢酸の解離平衡など-後述)

5-8-2 平衡定数の圧力依存性

(1) 気相平衡

(a) 圧平衡定数 K_p の圧力依存性

・化学ポテンシャル: $\mu_i(T, p_i) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln p_i$

・平衡定数: $\Delta_r G^\ominus(T) = (c\mu_C^\ominus + d\mu_D^\ominus) - (a\mu_A^\ominus + b\mu_B^\ominus) = -RT \ln K_p$

・平衡定数 K_p の圧力依存性 (標準状態の化学ポテンシャルは温度のみに依存)

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G^\ominus}{\partial P}\right)_T = \left[c \left(\frac{\partial \mu_C^\ominus}{\partial P}\right)_T + d \left(\frac{\partial \mu_D^\ominus}{\partial P}\right)_T \right] - \left[a \left(\frac{\partial \mu_A^\ominus}{\partial P}\right)_T + b \left(\frac{\partial \mu_B^\ominus}{\partial P}\right)_T \right] = 0 = -RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial P}\right)_T$$

$$\therefore \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial P}\right)_T = 0$$

(b) 濃度平衡定数 K_c の圧力依存性

・化学ポテンシャル: $\mu_i(T, c_i) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln c_i = (\mu_i^\ominus(T) + RT \ln RT) + RT \ln c_i$

・平衡定数: $\Delta_r G^{\ominus'}(T) = (c\mu_C^{\ominus'} + d\mu_D^{\ominus'}) - (a\mu_A^{\ominus'} + b\mu_B^{\ominus'}) = -RT \ln K_c$

・平衡定数 K_c の圧力依存性: $\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial P}\right)_T = 0$

K_p と K_c からは、圧力増加による平衡位置のずれの方向は分からない。

(c) モル分率表示による平衡定数 K_x の圧力依存性

・化学ポテンシャル: $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^\ominus(T, P) + RT \ln x_i = (\mu_i^\ominus(T) + RT \ln P) + RT \ln x_i$

・平衡定数: $\Delta_r G^0(T, P) = (c\mu_C^0 + d\mu_D^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0) = -RT \ln K_x$

・平衡定数 K_x の圧力依存性 (標準状態の化学ポテンシャルは T, P に依存)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial P}\right)_T &= \left[c \left(\frac{\partial \mu_C^0}{\partial P}\right)_T + d \left(\frac{\partial \mu_D^0}{\partial P}\right)_T \right] - \left[a \left(\frac{\partial \mu_A^0}{\partial P}\right)_T + b \left(\frac{\partial \mu_B^0}{\partial P}\right)_T \right] \\ &= (cV_{C,m}^0 + dV_{D,m}^0) - (aV_{A,m}^0 + bV_{B,m}^0) = [(c+d) - (a+b)] \cdot V_{\text{ideal,m}}^0 \\ &= \Delta v \cdot V_{\text{ideal,m}}^0 = -RT \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T \end{aligned}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T = -\Delta v \cdot V_{\text{ideal,m}}^0 / RT = -\Delta v / P$$

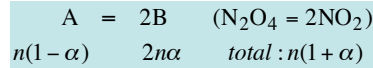
・任意の圧力 P での平衡定数 K_x :

$$d \ln K_x = \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T dP = (-\Delta v / P) dP$$

$$\int_{\ln K_x(P_1)}^{\ln K_x(P_2)} d \ln K_x = \ln \frac{K_x(P_2)}{K_x(P_1)} = \int_{P_1}^{P_2} \left(-\frac{\Delta v}{P}\right) dP = -\Delta v \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\therefore \ln K_x(P) = \ln K_x(P_0) - \Delta v \ln(P / P_0)$$

- 圧平衡定数 K_p の値から、圧力による平衡位置のずれの方向を知る方法
 (例) 気相中での反応 $A = 2B$ の化学平衡に対する圧力効果(解離度 α)



- ・各成分のモル分率と分圧

$$\begin{aligned} x_A &= \frac{n(1-\alpha)}{n(1-\alpha) + 2n\alpha} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}, & p_A &= x_A P = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P \\ x_B &= \frac{2n\alpha}{n(1-\alpha) + 2n\alpha} = \frac{2\alpha}{1+\alpha}, & p_B &= x_B P = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P \end{aligned}$$

- ・圧平衡定数と、解離度の圧力依存性

$$K_p = \left(\frac{p_B}{p_A} \right)_e = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P, \quad \therefore \alpha = \left(\frac{K_p}{K_p + 4P} \right)^{1/2}$$

圧力増加で平衡での解離度 α は小さくなる(逆方向にずれる)。

$$\text{(参考)} \quad K_p = \left(\frac{p_B}{p_A} \right)_e = \left(\frac{x_B}{x_A} \right)_e P = K_x P \quad (K_p \text{は一定: } P \rightarrow \text{大}, K_x \rightarrow \text{小})$$

5-8-2 平衡定数の圧力依存性

(2) 液相(溶液相)平衡

- (a) モル分率表示による平衡定数 K_x の圧力依存性

・化学ポテンシャル: $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$

・平衡定数: $\Delta_r G^*(T, P) = (c\mu_C^* + d\mu_D^*) - (a\mu_A^* + b\mu_B^*) = -RT \ln K_x$

- ・平衡定数 K_x の圧力依存性 (標準状態の化学ポテンシャルは T, P に依存)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta_r G^*}{\partial P} \right)_T &= \left[c \left(\frac{\partial \mu_C^*}{\partial P} \right)_T + d \left(\frac{\partial \mu_D^*}{\partial P} \right)_T \right] - \left[a \left(\frac{\partial \mu_A^*}{\partial P} \right)_T + b \left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial P} \right)_T \right] \\ &= (c\bar{V}_C^* + d\bar{V}_D^*) - (a\bar{V}_A^* + b\bar{V}_B^*) = \Delta_r V^* = -RT \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P} \right)_T \end{aligned}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P} \right)_T = -\Delta_r V^* / RT$$

- ・任意の圧力 P での平衡定数 K_x :

$$d \ln K_x = \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P} \right)_T dP = (-\Delta_r V^* / RT) dP$$

$$\int_{\ln K_x(P_1)}^{\ln K_x(P_2)} d \ln K_x = \ln \frac{K_x(P_2)}{K_x(P_1)} = \int_{P_1}^{P_2} \left(-\frac{\Delta_r V^*}{RT} \right) dP = -\frac{\Delta_r V^*}{RT} (P - P_0)$$

$$\therefore \ln K_x(P) = \ln K_x(P_0) - (\Delta_r V^* / RT)(P - P_0)$$

(b) 質量モル濃度表示による平衡定数 K_m の圧力依存性

・化学ポテンシャル:

$$\mu_i(T, P, m_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln m_i = \left(\mu_i^*(T, P) + RT \ln M_1 \right) + RT \ln m_i$$

・平衡定数:

$$\Delta_r G^*(T, P) = (c\mu_c^* + d\mu_d^*) - (a\mu_a^* + b\mu_b^*) = -RT \ln K_m$$

$$\Delta_r G^* = \Delta_r G^* + RT \ln(M_1)^{\Delta v} = -RT \ln K_x + RT \ln(M_1)^{\Delta v} = -RT \ln K_m$$

・平衡定数 K_m の圧力依存性(標準状態の化学ポテンシャルは T, P に依存)

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G^*}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \Delta_r G^*}{\partial P} \right)_T + \left[\partial \left(RT \ln(M_1)^{\Delta v} \right) / \partial P \right]_T = \Delta_r V^* = -RT \left(\frac{\partial \ln K_m}{\partial P} \right)_T$$

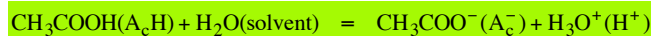
$$\therefore \left(\partial \ln K_m / \partial P \right)_T = -\Delta_r V^* / RT$$

・任意の圧力 P での平衡定数 K_m :

$$d \ln K_m = \left(\partial \ln K_m / \partial P \right)_T dP = (-\Delta_r V^* / RT) dP$$

$$\therefore \ln K_m(P) = \ln K_m(P_0) - (\Delta_r V^* / RT)(P - P_0)$$

○ 水溶液中の酢酸(弱酸)の解離定数 K_m の圧力変化



・化学ポテンシャル:

$$\mu_i(T, P, m_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln m_i = \left(\mu_i^*(T, P) + RT \ln M_1 \right) + RT \ln m_i$$

$$\mu(\text{H}_2\text{O}, \text{solvent}) = \mu^0(\text{H}_2\text{O})$$

・平衡の条件: $\Delta_r G = \left(\mu(\text{A}_c^-) + \mu(\text{H}^+) \right) - \left(\mu(\text{A}_c\text{H}) + \mu^0(\text{H}_2\text{O}) \right) = 0$

$$\therefore \Delta_r G^* = \left(\mu^*(\text{A}_c^-) + \mu^*(\text{H}^+) \right) - \left(\mu^*(\text{A}_c\text{H}) + \mu^0(\text{H}_2\text{O}) \right)$$

$$= -RT \ln \left[\frac{m(\text{A}_c^-) \cdot m(\text{H}^+)}{m(\text{A}_c\text{H})} \right]_e = -RT \ln K_m$$

・平衡定数 K_m の圧力依存性(上式を圧力で偏微分)

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G^*}{\partial P} \right)_T = \left[\left(\frac{\partial \mu^*(\text{A}_c^-)}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \mu^*(\text{H}^+)}{\partial P} \right)_T \right] - \left[\left(\frac{\partial \mu^*(\text{A}_c\text{H})}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \mu^0(\text{H}_2\text{O})}{\partial P} \right)_T \right]$$

$$= \bar{V}^*(\text{A}_c^-) + \bar{V}^*(\text{H}^+) - \left(\bar{V}^*(\text{A}_c\text{H}) + V_m^0(\text{H}_2\text{O}) \right) = \Delta_r V^* = -RT \left(\frac{\partial \ln K_m}{\partial P} \right)_T$$

$$\therefore \left(\partial \ln K_m / \partial P \right)_T = -\Delta_r V^* / RT \quad \text{実験より, } \Delta_r V^* < 0$$

(c) 容量モル濃度表示による平衡定数 K_c の圧力依存性

・化学ポテンシャル:

$$\mu_i(T, P, c_i) = \mu_i^{*n}(T, P) + RT \ln c_i = \left(\mu_i^*(T, P) + RT \ln V_{1,m}^0 \right) + RT \ln c_i$$

・平衡定数:

$$\Delta_r G^{*n}(T, P) = (c\mu_C^{*n} + d\mu_D^{*n}) - (a\mu_A^{*n} + b\mu_B^{*n}) = -RT \ln K_c$$

$$\Delta_r G^{*n} = \Delta_r G^* + RT \ln(V_{1,m}^0)^{\Delta v} = -RT \ln K_x + RT \ln(V_{1,m}^0)^{\Delta v} = -RT \ln K_c$$

・平衡定数 K_c の圧力依存性 (標準状態の化学ポテンシャルは T, P に依存)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta_r G^{*n}}{\partial P} \right)_T &= \left(\frac{\partial \Delta_r G^*}{\partial P} \right)_T + \left[\frac{\partial (RT \ln(V_{1,m}^0)^{\Delta v})}{\partial P} \right]_T = \Delta_r V^* + \Delta v \cdot RT \left(\frac{\partial \ln V_{1,m}^0}{\partial P} \right)_T \\ &= \Delta_r V^* - \Delta v \cdot RT \beta = -RT \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial P} \right)_T \end{aligned}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial P} \right)_T = -\Delta_r V^* / RT + \Delta v \cdot \beta$$

$$(\text{圧縮率}) \beta = -\frac{1}{V_{1,m}^0} \left(\frac{\partial V_{1,m}^0}{\partial P} \right)_T = -\left(\frac{\partial \ln V_{1,m}^0}{\partial P} \right)_T$$

5-8-3 平衡に及ぼす温度の影響 (圧力一定)

◎重要: 系の温度 T が増加 \Rightarrow 系は熱を吸収 \Rightarrow 系全体のエンタルピー H は増加

基本的に、吸熱反応の方向に平衡位置(ξ)はずれる。

・化学反応: $aA + bB = cC + dD$

・平衡位置が($\xi \rightarrow \xi + d\xi$)にずれたときの、各成分の物質量的変化

$$dn_i = v_i d\xi \quad (v_A = -a, v_B = -b, v_C = c, v_D = d)$$

・反応 (= 平衡位置のずれ) による系のエンタルピー変化 (全微分) dH と反応の方向

$$\begin{aligned} dH &= \sum \bar{H}_i \cdot dn_i = \sum \bar{H}_i \cdot (v_i d\xi) = \left(\sum v_i \bar{H}_i \right) d\xi = (\Delta_r H) d\xi \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi = [c\bar{H}_C + d\bar{H}_D - (a\bar{H}_A + b\bar{H}_B)] d\xi \end{aligned}$$

<注意> $\Delta_r H$ は反応進度が ξ のときの、生成物と反応物のエンタルピーの差 (反応進度が ξ のときの T, P)

$$\text{反応進度が}\xi\text{のときの系全体のエンタルピー: } H(\xi) = \sum n_i(\xi) \cdot \bar{H}_i(\xi)$$

温度増加の影響

- (1) $dH > 0$: $\Delta_r H > 0$ なら, $d\xi > 0 \rightarrow$ 平衡位置は正反応の方向にずれる。
- (2) $dH > 0$: $\Delta_r H < 0$ なら, $d\xi < 0 \rightarrow$ 平衡位置は逆反応の方向にずれる。
- (3) $\Delta_r H = 0$ なら, $dH = 0 \rightarrow$ 平衡位置は温度の影響を受けない。
(各成分の \bar{H}_i が増加)

5-8-3 平衡に及ぼす温度の影響 (圧力一定)

(1) 気相反応(理想気体混合物)

・成分*i*の部分モルエンタルピー $\bar{H}_i(T, P, x_i) \rightarrow (\mu_i/T)$ を温度で偏微分

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i$$

$$-\frac{\bar{H}_i(T, P, x_i)}{T^2} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right]_{P, n_i} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^0}{T} \right) \right]_P = -\frac{H_{i,m}^0(T, P)}{T^2}$$

Gibbs-Helmholtz
の式

$$\therefore \bar{H}_i(T, P, x_i) = H_{i,m}^0(T, P) = H_{i,m}^\ominus(T, P=1) \text{ (圧力依存性なし)}$$

・反応(=平衡位置のずれ)による, 系のエンタルピー変化 dH

$$\begin{aligned} dH &= \left(\partial H / \partial \xi \right)_{T, P} d\xi = (\Delta_r H) d\xi = [(c\bar{H}_C + d\bar{H}_D) - (a\bar{H}_A + b\bar{H}_B)] d\xi \\ &= [(cH_{C,m}^0 + dH_{D,m}^0) - (aH_{A,m}^0 + bH_{B,m}^0)] d\xi = (\Delta_r H^0) d\xi \\ &= [(cH_{C,m}^\ominus + dH_{D,m}^\ominus) - (aH_{A,m}^\ominus + bH_{B,m}^\ominus)] d\xi = (\Delta_r H^\ominus) d\xi \end{aligned}$$

・平衡位置のずれの方向 $\rightarrow \Delta_r H$ の正, 負, ゼロで決まる。(決定方法は?)

$$\Delta_r H = \Delta_r H^0 = \Delta_r H^\ominus = (cH_{C,m}^\ominus + dH_{D,m}^\ominus) - (aH_{A,m}^\ominus + bH_{B,m}^\ominus)$$

(各成分で, 内部エネルギーが異なる)

5-8-3 平衡に及ぼす温度の影響 (圧力一定)

(2) 溶液内反応(理想希薄溶液)

・成分*i*の部分モルエンタルピー $\bar{H}_i(T, P, x_i) \rightarrow (\mu_i/T)$ を温度で偏微分

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$$

$$-\frac{\bar{H}_i(T, P, x_i)}{T^2} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right]_{P, n_i} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^*}{T} \right) \right]_P = -\frac{\bar{H}_i^*(T, P)}{T^2}$$

Gibbs-Helmholtz
の式

$$\therefore \bar{H}_i(T, P, x_i) = \bar{H}_i^*(T, P) \text{ (組成依存性なし)}$$

・反応(=平衡位置のずれ)による, 系のエンタルピー変化 dH

$$\begin{aligned} dH &= \left(\partial H / \partial \xi \right)_{T, P} d\xi = (\Delta_r H) d\xi = [(c\bar{H}_C + d\bar{H}_D) - (a\bar{H}_A + b\bar{H}_B)] d\xi \\ &= [(c\bar{H}_C^* + d\bar{H}_D^*) - (a\bar{H}_A^* + b\bar{H}_B^*)] d\xi = (\Delta_r H^*) d\xi \end{aligned}$$

・平衡位置のずれの方向 $\rightarrow \Delta_r H$ の正, 負, ゼロで決まる。

$$\Delta_r H = \Delta_r H^* = (c\bar{H}_C^* + d\bar{H}_D^*) - (a\bar{H}_A^* + b\bar{H}_B^*) \text{ (決定方法は?)}$$

(溶液中での部分モル量は, 特に溶媒との相互作用の強さに関係する。)

5-8-4 平衡定数の温度依存性

(1) 気相平衡

(a) 圧平衡定数 K_p の温度依存性

- 化学ポテンシャル: $\mu_i(T, p_i) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln p_i$
- 平衡定数: $\Delta_r G^\ominus(T) = (c\mu_C^\ominus + d\mu_D^\ominus) - (a\mu_A^\ominus + b\mu_B^\ominus) = -RT \ln K_p$
- 平衡定数 K_p の温度依存性 (標準状態の化学ポテンシャルは温度に依存)

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G^\ominus}{T} \right) \right]_P = c \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_C^\ominus}{T} \right) \right]_P + d \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_D^\ominus}{T} \right) \right]_P - a \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_A^\ominus}{T} \right) \right]_P - b \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_B^\ominus}{T} \right) \right]_P$$

$$= -\frac{1}{T^2} [(cH_{C,m}^\ominus + dH_{D,m}^\ominus) - (aH_{A,m}^\ominus + bH_{B,m}^\ominus)] = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{T^2} = -R \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_P$$

$$\therefore \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_P = \Delta_r H^\ominus / RT^2 \quad \text{or} \quad \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial (1/T)} \right)_P = -\Delta_r H^\ominus / R \quad \frac{\partial (1/T)}{\partial T} = -\frac{1}{T^2}$$

・任意の温度 T での平衡定数 K_p :

$$d \ln K_p = \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_P dT = (\Delta_r H^\ominus / RT^2) dT$$

$$\int_{\ln K_p(T_1)}^{\ln K_p(T_2)} d \ln K_p = \ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2} \right) dT = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\therefore \ln K_p(T) = \ln K_p(T_0) - \frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

(b) 濃度平衡定数 K_c の温度依存性

- 化学ポテンシャル: $\mu_i(T, c_i) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln c_i = (\mu_i^\ominus(T) + RT \ln RT) + RT \ln c_i$
- 平衡定数: $\Delta_r G^\ominus(T) = (c\mu_C^\ominus + d\mu_D^\ominus) - (a\mu_A^\ominus + b\mu_B^\ominus) = -RT \ln K_c$
- 平衡定数 K_c の温度依存性 (標準状態の化学ポテンシャルは温度に依存)

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r U^\ominus}{RT^2}, \quad \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial (1/T)} \right)_P = -\frac{\Delta_r U^\ominus}{R} \quad (\text{活性化エネルギーと関係})$$

$$\Delta_r H^\ominus - \Delta v \cdot RT = \Delta_r H^\ominus - \Delta_r (P^\ominus V^\ominus) = \Delta_r U^\ominus$$

(c) モル分率表示による平衡定数 K_x の温度依存性

- 化学ポテンシャル: $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i = (\mu_i^\ominus(T) + RT \ln P) + RT \ln x_i$
- 平衡定数: $\Delta_r G^0(T, P) = (c\mu_C^0 + d\mu_D^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0) = -RT \ln K_x$
- 平衡定数 K_x の温度依存性 (標準状態の化学ポテンシャルは T, P に依存)

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}, \quad \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial (1/T)} \right)_P = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R}$$

5-8-4 平衡定数の温度依存性

(2) 液相 (溶液相) 平衡

(a) モル分率表示による平衡定数 K_x の温度依存性

・化学ポテンシャル: $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$

・平衡定数: $\Delta_r G^*(T, P) = (c\mu_C^* + d\mu_D^*) - (a\mu_A^* + b\mu_B^*) = -RT \ln K_x$

・平衡定数 K_x の温度依存性 (標準状態の化学ポテンシャルは T, P に依存)

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G^*}{T} \right) \right]_P = c \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_C^*}{T} \right) \right]_P + d \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_D^*}{T} \right) \right]_P - a \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_A^*}{T} \right) \right]_P - b \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_B^*}{T} \right) \right]_P$$

$$= -\frac{1}{T^2} [c\bar{H}_C^* + d\bar{H}_D^* - (a\bar{H}_A^* + b\bar{H}_B^*)] = -\frac{\Delta_r H^*}{T^2} = -R \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T} \right)_P$$

$$\therefore (\partial \ln K_x / \partial T)_P = \Delta_r H^* / RT^2, \quad \text{or} \quad (\partial \ln K_x / \partial (1/T))_P = -\Delta_r H^* / R$$

・任意の温度 T での平衡定数 K_x :

$$d \ln K_x = (\partial \ln K_x / \partial T)_P dT = (\Delta_r H^* / RT^2) dT$$

$$\int_{\ln K_x(T_1)}^{\ln K_x(T_2)} d \ln K_x = \ln \frac{K_x(T_2)}{K_x(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\Delta_r H^*}{RT^2} \right) dT \approx -\frac{\Delta_r H^*}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\therefore \ln K_x(T) = \ln K_x(T_0) - \frac{\Delta_r H^*}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

(b) 質量モル濃度表示による平衡定数 K_m の温度依存性

・化学ポテンシャル: $\mu_i(T, P, m_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln m_i = \left(\mu_i^*(T, P) + RT \ln M_1 \right) + RT \ln m_i$

・平衡定数: $\Delta_r G^*(T, P) = (c\mu_C^* + d\mu_D^*) - (a\mu_A^* + b\mu_B^*) = -RT \ln K_m$

$$\Delta_r G^* = \Delta_r G^* + RT \ln (M_1)^{\Delta v} = -RT \ln K_x + RT \ln (M_1)^{\Delta v} = -RT \ln K_m$$

・平衡定数 K_m の温度依存性 (標準状態の化学ポテンシャルは T, P に依存)

$$\left(\frac{\partial \ln K_m}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H^*}{RT^2}, \quad \left(\frac{\partial \ln K_m}{\partial (1/T)} \right)_P = -\frac{\Delta_r H^*}{R}$$

(c) 容量モル濃度表示による平衡定数 K_c の温度依存性

・化学ポテンシャル: $\mu_i(T, P, c_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln c_i = \left(\mu_i^*(T, P) + RT \ln V_{1,m}^0 \right) + RT \ln c_i$

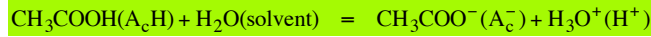
・平衡定数: $\Delta_r G^*(T, P) = (c\mu_C^* + d\mu_D^*) - (a\mu_A^* + b\mu_B^*) = -RT \ln K_c$

$$\Delta_r G^* = \Delta_r G^* + RT \ln (V_{1,m}^0)^{\Delta v} = -RT \ln K_x + RT \ln (V_{1,m}^0)^{\Delta v} = -RT \ln K_c$$

・平衡定数 K_c の温度依存性 (標準状態の化学ポテンシャルは T, P に依存)

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H^*}{RT^2} - \Delta v \cdot \alpha \quad (\text{膨張率}) \quad \alpha = \frac{1}{V_{1,m}^0} \left(\frac{\partial V_{1,m}^0}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \ln V_{1,m}^0}{\partial T} \right)_P$$

○ 水溶液中の酢酸(弱酸)の解離定数 K_m の温度変化



・化学ポテンシャル:

$$\mu_i(T, P, m_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln m_i = \left(\mu_i^*(T, P) + RT \ln M_1 \right) + RT \ln m_i$$

$$\mu(\text{H}_2\text{O}, \text{solvent}) = \mu^0(\text{H}_2\text{O})$$

・平衡の条件: $\Delta_r G = \left(\mu(\text{A}_c^-) + \mu(\text{H}^+) \right) - \left(\mu(\text{A}_c\text{H}) + \mu^0(\text{H}_2\text{O}) \right) = 0$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r G^* &= \left(\mu^{*'}(\text{A}_c^-) + \mu^{*'}(\text{H}^+) \right) - \left(\mu^{*'}(\text{A}_c\text{H}) + \mu^0(\text{H}_2\text{O}) \right) \\ &= -RT \ln \left[\frac{m(\text{A}_c^-) \cdot m(\text{H}^+)}{m(\text{A}_c\text{H})} \right]_c = -RT \ln K_m \end{aligned}$$

・平衡定数 K_m の温度依存性(上式を T で割り, 温度で偏微分)

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta_r G^*}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = -\frac{\Delta_r H^*}{T^2} = -\left(\frac{\partial \ln K_m}{\partial T} \right)_P, \quad \therefore \left(\frac{\partial \ln K_m}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H^*}{T^2}$$

<実験では, 温度上昇とともに, K_m は僅かに大きくなった>

$$\therefore \Delta_r H^* = \bar{H}^*(\text{A}_c^-) + \bar{H}^*(\text{H}^+) - \left(\bar{H}^*(\text{A}_c\text{H}) + H_m^0(\text{H}_2\text{O}) \right) > 0 \quad (\text{吸熱反応})$$

5-8-5 標準エントロピー変化

(平衡定数と, 標準状態での生成物と反応物の熱力学量の差)

・化学反応: $a\text{A} + b\text{B} = c\text{C} + d\text{D}$

・平衡定数(モル分率表示): 溶液内反応

$$\Delta_r G^* = -RT \ln K_x, \quad \Delta_r G^* = \Delta_r H^* - T \Delta_r S^*$$

・例えば, 溶質-溶媒間相互作用を解釈する場合

$\Delta_r G^*$ だけでは理解しにくい

$$\Delta_r G^* = (c\mu_C^* + d\mu_D^*) - (a\mu_A^* + b\mu_B^*)$$

$$\mu_i^* = \bar{H}_i^* - T\bar{S}_i^*$$

$\Delta_r H^*, \Delta_r S^*$ がよい

$$\Delta_r H^* = (c\bar{H}_C^* + d\bar{H}_D^*) - (a\bar{H}_A^* + b\bar{H}_B^*) \quad \leftarrow \text{平衡定数の温度変化}$$

$$\Delta_r S^* = (c\bar{S}_C^* + d\bar{S}_D^*) - (a\bar{S}_A^* + b\bar{S}_B^*)$$

$\Delta_r V^*$ も同様によい

$$\Delta_r V^* = (c\bar{V}_C^* + d\bar{V}_D^*) - (a\bar{V}_A^* + b\bar{V}_B^*) \quad \leftarrow \text{平衡定数の圧力変化}$$

5-8-6 平衡定数 K の計算方法のまとめ <省略>

宿題問題

5章練習問題: 5.1, 5.4, 5.8

(旧版: 2010年度以前生)

5章練習問題: 5.2, 5.5, 5.9

<注意>問5.5の本文中, 平衡定数は $1.00 \times 10^{-2} \text{ atm}$