

## 5章 化学平衡

5-1 化学反応の平衡の条件[温度 $T$ , 圧力(全圧) $P$ が一定の系]

・化学反応式:  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ , or  $aA + bB = cC + dD$

一般式:  $\sum v_i A_i = 0$ ,  $[\sum v_i = (c+d) - (a+b) = \Delta v]$  ( $v_i, \Delta v$ : 単位なし)

[ $A_i$ : 成分 $i$ ,  $v_i$ : 化学量論係数(反応物:  $v_i < 0$ , 生成物:  $v_i > 0$ )]

・反応進度(反応進行度) $\xi$ の定義:  $n_i(\xi) = n_i^0 + v_i \times \xi$  [ $\xi$ の単位: mol]

・反応が $\xi \rightarrow \xi + d\xi$ に進行したときの, 成分 $i$ の物質量的変化量  $dn_i$

$$dn_i = n_i(\xi + d\xi) - n_i(\xi) = [n_i^0 + v_i \times (\xi + d\xi)] - (n_i^0 + v_i \times \xi) = v_i d\xi$$

・( $\xi \rightarrow \xi + d\xi$ )に対する, 系全体のギブズエネルギー $G$ の変化量(全微分)  $dG$

$$dG = -SdT + VdP + \sum (\mu_i \cdot dn_i) \quad G(\xi) = \sum n_i(\xi) \cdot \mu_i(\xi)$$

$$(T, P) \text{ 一定} \quad dG = \sum (\mu_i \cdot dn_i) = \sum (\mu_i \cdot v_i d\xi) = \left( \sum v_i \mu_i \right) d\xi = (\Delta_r G) d\xi \quad (5)$$

$$\Delta_r G = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) \quad (\text{反応進度 } \xi = 1 \text{ mol に対応}) \\ (\text{ただし, 反応進度 } \xi \text{ での値})$$

・一般に,  $G$ は( $T, P$ と  $\xi$ )の関数であり[ $G = G(T, P, \xi)$ ], その全微分は

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi \\ = -SdT + VdP + \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi \quad (6)$$

$$(\text{比較}) \quad dG = -SdT + VdP + \sum (\mu_i \cdot dn_i)$$

・( $T, P$ )一定のとき, (5)・(6)式より

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi = \sum (\mu_i \cdot dn_i) = \left( \sum v_i \mu_i \right) d\xi = (\Delta_r G) d\xi \\ \therefore \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \Delta_r G = \sum v_i \mu_i = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B)$$

各成分の化学ポテンシャル  $\mu_i$  は反応進度が  $\xi$  のときの値  
 $\Delta_r G$ の単位:  $\text{J mol}^{-1}$ , 化学量論係数  $v_i$ の単位: なし

・化学反応の平衡の条件=系全体の $G$ が最小

反応進度が $\xi$ のときの系全体の $G(\xi)$ と, その変化量(全微分)  $dG$

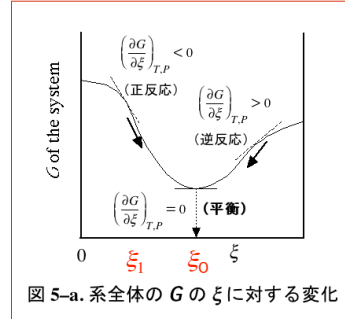
$$G(\xi) = \sum n_i(\xi) \cdot \mu_i(\xi), \quad dG = (\Delta_r G) d\xi$$

・化学反応の平衡の条件=系全体のGが最小

(a)  $dG < 0$ :  $(\partial G / \partial \xi)_{T,P} = \Delta_r G < 0 \rightarrow d\xi > 0$   
 反応は正方向に進む

(b)  $dG < 0$ :  $(\partial G / \partial \xi)_{T,P} = \Delta_r G > 0 \rightarrow d\xi < 0$   
 反応は逆方向に進む

(c)  $(\partial G / \partial \xi)_{T,P} = \Delta_r G = 0 \rightarrow dG = 0$   
 反応は進まない(化学平衡)



気相反応で (a) のとき ( $dG < 0$ ), 反応進度が  $\xi_1$  で

$$(\partial G / \partial \xi)_{T,P} = \Delta_r G = \sum v_i \mu_i = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) < 0$$

$$\therefore (c\mu_C + d\mu_D) < (a\mu_A + b\mu_B) \quad (\text{反応進度が } \xi_1 \text{ での } \mu_i)$$

反応が正方向 ( $aA + bB \rightarrow cC + dD$ ) に進行すると

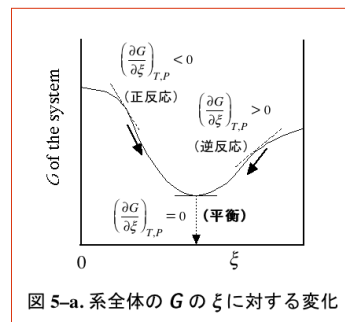
$\mu_C = \mu_C(T, p_C) = \mu_C^\ominus(T) + RT \ln p_C \quad (p_C = P x_C)$	→ 大きくなる	}	反応進度 $\xi_0$ で $\Delta_r G = 0$
$\mu_D = \mu_D(T, p_D) = \mu_D^\ominus(T) + RT \ln p_D \quad (p_D = P x_D)$			
$\mu_A = \mu_A(T, p_A) = \mu_A^\ominus(T) + RT \ln p_A \quad (p_A = P x_A)$	→ 小さくなる		
$\mu_B = \mu_B(T, p_B) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln p_B \quad (p_B = P x_B)$			

・化学反応の平衡の条件=系全体のGが最小

(a)  $dG < 0$ :  $(\partial G / \partial \xi)_{T,P} = \Delta_r G < 0 \rightarrow d\xi > 0$   
 反応は正方向に進む

(b)  $dG < 0$ :  $(\partial G / \partial \xi)_{T,P} = \Delta_r G > 0 \rightarrow d\xi < 0$   
 反応は逆方向に進む

(c)  $(\partial G / \partial \xi)_{T,P} = \Delta_r G = 0 \rightarrow dG = 0$   
 反応は進まない(化学平衡)



・ (T, P) 一定のときの, 化学反応の平衡の条件(まとめ)

$$dG = (\partial G / \partial \xi)_{T,P} d\xi = \left( \sum v_i \mu_i \right) d\xi = (\Delta_r G) d\xi = 0$$

$$\therefore (\partial G / \partial \xi)_{T,P} = \Delta_r G = \sum v_i \mu_i = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) = 0$$

$$\text{i.e., } a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D$$

<注意> 各成分の化学ポテンシャル  $\mu_i$  は反応進度が  $\xi$  のときの値である。

5-2 気相中(理想気体混合物)での化学反応の平衡

【温度 $T$ , 圧力(全圧) $P$ が一定の系】

(1) 気相中での成分 $i$ の化学ポテンシャルの表現

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad \mu_i(T, p_i) &= \mu_i^\ominus(T) + RT \ln p_i < \text{kihon} > \\ \text{(b)} \quad \mu_i(T, c_i) &= \mu_i^\ominus(T) + RT \ln c_i \quad [\mu_i^\ominus(T) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln RT] \\ \text{(c)} \quad \mu_i(T, P, x_i) &= \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i \quad [\mu_i^0(T, P) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln P] \\ \mu_i(T, p_i) &= \mu_i(T, c_i) = \mu_i(T, P, x_i), \quad \mu_i^\ominus(T) \neq \mu_i^\ominus(T) \neq \mu_i^0(T, P) \end{aligned}$$

(2) 気相反応の平衡定数の表現および  $K_p \cdot K_c \cdot K_x$  の関係

(平衡の条件に, それぞれの化学ポテンシャルを代入して, まとめるだけ)

平衡の条件:  $(\partial G / \partial \xi)_{T, P} = \Delta_r G = \sum v_i \mu_i = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) = 0$

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad \Delta_r G &= \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \prod_i p_i^{v_i} = 0 \\ \therefore \Delta_r G^\ominus(T) &= -RT \ln K_p \quad [\Delta_r G^\ominus = (c\mu_C^\ominus + d\mu_D^\ominus) - (a\mu_A^\ominus + b\mu_B^\ominus)] \\ \text{(b)} \quad \Delta_r G &= \Delta_r G^{\ominus'} + RT \ln \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} = \Delta_r G^{\ominus'} + RT \ln \prod_i c_i^{v_i} = 0 \\ \therefore \Delta_r G^{\ominus'}(T) &= -RT \ln K_c, \quad K_c = K_p (RT)^{-\Delta v} \quad [p_i = c_i RT] \end{aligned}$$

・各成分の $\mu_i$ は  
反応進度 $\xi$ での値  
・平衡定数の  
温度 $T$ ・圧力 $P$   
依存性に注意  
↓  
標準状態と関係

5-3 溶液中(理想希薄溶液)での化学反応の平衡

【温度 $T$ , 圧力(全圧) $P$ が一定の系】

(1) 溶液中での溶質 $i$ の化学ポテンシャルの表現

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad \mu_i(T, P, x_i) &= \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i < \text{kihon} > \\ \text{(b)} \quad \mu_i(T, P, m_i) &= \mu_i^{\dagger}(T, P) + RT \ln m_i \quad [\mu_i^{\dagger}(T, P) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln M_1] \\ \text{(c)} \quad \mu_i(T, P, c_i) &= \mu_i^{**}(T, P) + RT \ln c_i \quad [\mu_i^{**}(T, P) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln V_{1,m}^0] \\ \mu_i(T, P, x_i) &= \mu_i(T, P, m_i) = \mu_i(T, P, c_i), \quad \mu_i^*(T, P) \neq \mu_i^{\dagger}(T, P) \neq \mu_i^{**}(T, P) \end{aligned}$$

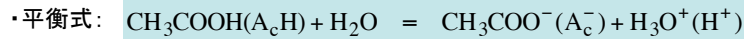
(2) 溶液内反応の平衡定数の表現および  $K_x \cdot K_m \cdot K_c$  の関係

(平衡の条件に, それぞれの化学ポテンシャルを代入して, まとめるだけ)

平衡の条件:  $(\partial G / \partial \xi)_{T, P} = \Delta_r G = \sum v_i \mu_i = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) = 0$

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad \Delta_r G &= \Delta_r G^* + RT \ln \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} = \Delta_r G^* + RT \ln \prod_i x_i^{v_i} = 0 \\ \therefore \Delta_r G^*(T, P) &= -RT \ln K_x \quad [\Delta_r G^* = (c\mu_C^* + d\mu_D^*) - (a\mu_A^* + b\mu_B^*)] \\ \text{(b)} \quad \Delta_r G &= \Delta_r G^{\dagger} + RT \ln \frac{m_C^c m_D^d}{m_A^a m_B^b} = \Delta_r G^{\dagger} + RT \ln \prod_i m_i^{v_i} = 0 \\ \therefore \Delta_r G^{\dagger}(T, P) &= -RT \ln K_m, \quad K_m = K_x \cdot M_1^{-\Delta v} \quad [x_i = M_1 m_i] \end{aligned}$$

・各成分の $\mu_i$ は  
反応進度 $\xi$ での値  
・平衡定数の  
温度 $T$ ・圧力 $P$   
依存性に注意  
↓  
標準状態と関係

(3) 液相均一系の化学平衡の具体例 [温度 $T$ , 圧力(全圧) $P$ が一定の系]<酢酸水溶液: 酢酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )の解離平衡>

・化学ポテンシャル:

$$\text{solute: } \mu_i = \mu_i^{*'} + RT \ln m_i, \quad \text{solvent: } \mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1 \approx \mu_1^0 \text{ (純溶媒)}$$

・反応進捗 $\xi$ での,  $\xi = 1 \text{ mol}$  に対応するギブズエネルギー変化  $\Delta_r G$ :

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

・解離平衡:  $\Delta_r G = 0, \therefore \Delta_r G^{*'} = -RT \ln \left[ \frac{m(\text{A}_c^-) \cdot m(\text{H}^+)}{m(\text{A}_c\text{H})} \right]_e = -RT \ln K_m$

・平衡定数:  $K_m = \left[ \frac{m(\text{A}_c^-) \cdot m(\text{H}^+)}{m(\text{A}_c\text{H})} \right]_e = \frac{\alpha^2 m}{1 - \alpha} \quad (\alpha: \text{解離度}) \quad (K_m \text{の大小})$

生成物と反応物との標準状態の化学ポテンシャルの差  $\Rightarrow$  平衡定数を決める

## ○まとめ: 平衡定数の決定

生成物と反応物との標準状態の化学ポテンシャルの差  $\Rightarrow$  平衡定数を決める

・解離平衡:  $\Delta_r G = 0, \therefore \Delta_r G^{*'} = -RT \ln \left[ \frac{m(\text{A}_c^-) \cdot m(\text{H}^+)}{m(\text{A}_c\text{H})} \right]_e = -RT \ln K_m$

・従って

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

(注意1) もちろん平衡状態では各成分が存在し, 系は平衡混合物の状態になっている。

(注意2) 反応式, および  $\Delta_r G, \Delta_r G^*$  の表現

溶媒の分子種が変わらないで, 相互作用だけが変化するとき  
[固体の溶解反応(不均一反応)など], 反応式に溶媒を示す必要はない。  
希薄溶液であれば, 反応前後で溶媒の化学ポテンシャルは打ち消しあう。

