

5章 化学平衡

5-4 不均一系での(化学)平衡

(1) 液相不均一系での(化学)平衡の例 (4-6 分配平衡)

- 分配平衡(ギブズの相律とも関係する)[温度 T , 圧力(外圧) P]
2液相(α 相, β 相)に溶質2が溶けて, 溶質2が分配平衡にある系(図 4-w)
- 分配平衡になる条件 [$dn_2^\alpha = -d\xi$, $dn_2^\beta = d\xi$, $dG = dG^\alpha + dG^\beta = (\sum \nu_i \mu_i) d\xi$]
溶質2の物質 $dn_2 (= d\xi)$ が(α 相 \rightarrow β 相)に移動

$$dG = (\mu_2^\beta(T, P, x_2) - \mu_2^\alpha(T, P, x_2)) dn_2 = (\Delta_\alpha^\beta G_2) d\xi = 0$$

$$\therefore \Delta_\alpha^\beta G_2 = \mu_2^\beta(T, P, x_2) - \mu_2^\alpha(T, P, x_2) = 0 \quad (\xi = 1 \text{ mol})$$

- α 相, β 相とも理想希薄溶液と見なす。

$$\mu_2^\alpha(T, P, x_2) = \mu_2^{*\alpha}(T, P) + RT \ln x_2^\alpha$$

$$\mu_2^\beta(T, P, x_2) = \mu_2^{*\beta}(T, P) + RT \ln x_2^\beta$$

・各成分の μ_i は分配進度 ξ での値

$$\therefore \Delta_\alpha^\beta G_2 = \mu_2^\beta(T, P, x_2) - \mu_2^\alpha(T, P, x_2)$$

$$= (\mu_2^{*\beta}(T, P) - \mu_2^{*\alpha}(T, P)) + RT \ln(x_2^\beta / x_2^\alpha)$$

$$= \Delta_\alpha^\beta G_2^* + RT \ln(x_2^\beta / x_2^\alpha) = 0$$

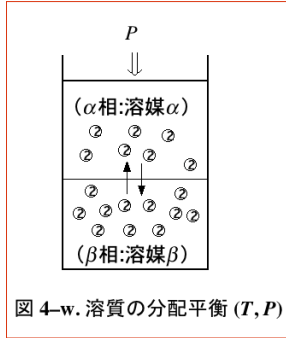


図 4-w. 溶質の分配平衡 (T, P)

$$\therefore \Delta_\alpha^\beta G_2^* = -RT \ln(x_2^\beta / x_2^\alpha)_e = -RT \ln K_D$$

$$(K_D: \text{分配係数, の大小は?}) \rightarrow K_D = \left(\frac{x_2^\beta}{x_2^\alpha}\right)_e = \exp\left[-(\mu_2^{*\beta}(T, P) - \mu_2^{*\alpha}(T, P)) / RT\right]$$

(2) 固相-液相を含む(化学)平衡の例

<塩化銀[AgCl(s)]の溶解平衡(飽和溶解度)[温度 T , 圧力(外圧) P] >

- 平衡式(反応式): $\text{AgCl(s)} = \text{Ag(aq)}^+ + \text{Cl(aq)}^-$
- 化学ポテンシャル: $\text{solute} : \mu_i = \mu_i^{*l} + RT \ln m_i, \text{ solid} : \mu_i = \mu_i^0$ (純固体)
- 塩化銀の溶解に伴う, 系全体の G の変化: $dG = dG^\alpha + dG^\beta = (\Delta_r G) d\xi$
- 反応(溶解)進度 $\xi = 1 \text{ mol}$ に対するギブズエネルギー変化 $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = (\mu(\text{Ag}^+) + \mu(\text{Cl}^-)) - \mu(\text{AgCl})$$

$$= [(\mu^{*l}(\text{Ag}^+) + \mu^{*l}(\text{Cl}^-)) - \mu^0(\text{AgCl})] + RT \ln m(\text{Ag}^+) \cdot m(\text{Cl}^-)$$

$$= \Delta_r G^{*l} + RT \ln m(\text{Ag}^+) \cdot m(\text{Cl}^-)$$

・各成分の μ_i は反応(溶解)進度 ξ での値

・溶解平衡: $\Delta_r G = 0, \therefore \Delta_r G^{*l} = -RT \ln [m(\text{Ag}^+) \cdot m(\text{Cl}^-)]_e = -RT \ln K_{sp}$

・溶解度積: $K_{sp} = [m(\text{Ag}^+) \cdot m(\text{Cl}^-)]_e = \exp(-\Delta_r G^{*l} / RT)$ (一定値)

- 共通イオン効果: $m'(\text{Cl}^-) = m(\text{Cl}^-) + m_1(\text{Cl}^-), m(\text{Ag}^+) \cdot m'(\text{Cl}^-) > K_{sp}$
- (ル・シャトリエの法則) $K_{sp} = m_2(\text{Ag}^+) \cdot [m_2(\text{Cl}^-) + m_1(\text{Cl}^-)], m_2(\text{Ag}^+) < m(\text{Ag}^+)$

(3) 固相-気相を含む(化学)平衡の例

<炭酸カルシウム[CaCO₃(s)]の分解平衡[温度 T , 圧力(全圧) P]>・平衡式(反応式): $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ・化学ポテンシャル: $\text{gas} : \mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln p_i, \text{ solid} : \mu_i = \mu_i^\ominus$ (純固体)・CaCO₃(s)の分解に伴う, 系全体の G の変化:

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta + dG^\gamma = (\Delta_r G) d\xi$$

・反応(分解)進度 $\xi = 1 \text{ mol}$ に対するギブズエネルギー変化 $\Delta_r G$:

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= (\mu(\text{CaO}) + \mu(\text{CO}_2)) - \mu(\text{CaCO}_3) \\ &= \left[(\mu^\ominus(\text{CaO}) + \mu^\ominus(\text{CO}_2)) - \mu^\ominus(\text{CaCO}_3) \right] + RT \ln p(\text{CO}_2) \\ &= \Delta_r G^\ominus + RT \ln p(\text{CO}_2) \end{aligned}$$

・各成分の μ_i は
反応(分解)進度 ξ
での値・分解平衡: $\Delta_r G = 0, \therefore \Delta_r G^\ominus = -RT \ln [p(\text{CO}_2)]_e = -RT \ln K_p$

・平衡分解圧(=平衡定数):

$$K_p = [p(\text{CO}_2)]_e = \exp(-\Delta_r G^\ominus / RT)$$

5-5 (4-7) ギブズの相律 [多相系]

(1) ギブズの相律

・系の自由度(f)を決める[系の大きさ(物質量)は問題にしない]。

自由度: 系の状態を規定するのに必要な最少の示強性変数[温度・圧力・成分の組成(濃度)]の数(独立変数の数)

・式の導出: 系の自由度(f) = 全示強性変数の数 - 組成間の等式の数 = 未知数の数 - 系の状態(多相平衡系): 温度 T , 圧力 P , 相の数= p , 成分の数= c' (a) 全示強性変数の数 = 温度 T + 圧力 P + 各相での各成分の組成の数 = $2 + c'p$

$$T, P, x_1^1, x_2^1, x_3^1, \dots, x_{c'}^1, x_1^2, x_2^2, x_3^2, \dots, x_{c'}^2, \dots, x_1^p, x_2^p, x_3^p, \dots, x_{c'}^p$$

(b) 組成(濃度)に関する等式の数

(1) 各相での成分(i)のモル分率の和は1 (等式の数= p)

$$\sum_{i=1}^{c'} x_i^\alpha = 1 \quad (\alpha = 1, 2, \dots, p)$$

(2) 成分 i に対する分配平衡 [等式の数 = $c'(p-1)$]

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^p \quad (i = 1, 2, \dots, c')$$

[分配係数-成分間の組成(濃度)に関する等式が得られる]

(3) 化学反応に対する平衡条件 [等式の数 = r]

$$\Delta_r G^j = \sum_i \nu_i^j \mu_i^j = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, r) \rightarrow \Delta_r G^* = -RT \ln K_x$$

[平衡定数一成分間の組成(濃度)に関する等式が得られる]

(4) 組成(濃度)の当量関係式 [等式の数 = m]

$$x_i^k = x_j^k \quad (k = 1, 2, \dots, m) \quad [\text{例: } x(\text{Na}^+) = x(\text{Cl}^-)]$$

(c) 自由度(f)の計算(未知数=独立変数の数)

$$f = (2 + c'p) - [p + c'(p-1) + r + m]$$

$$= 2 + [c' - (r + m)] - p = 2 + c - p$$

$$c = c' - (r + m) \quad \text{独立成分の数}$$

(2) 状態図と自由度

(a) 1成分系($c = 1$), [例: CO_2 の状態図]

自由度: $f = 2 + c - p = 3 - p$

1相領域: $f = 2$, 2相平衡領域: $f = 1$, 三重点: $f = 0$

(b) 2成分系($c = 2$), [例: 沸点-組成図(注意: 圧力一定)]

自由度: $f = 1 + c - p = 3 - p$

1相領域: $f = 2$, 2相平衡領域: $f = 1$

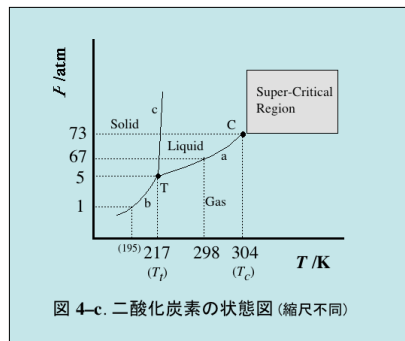


図 4-c. 二酸化炭素の状態図 (縮尺不同)

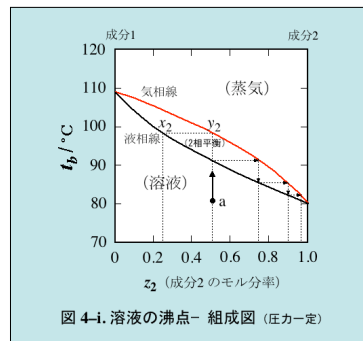


図 4-i. 溶液の沸点-組成図 (圧力一定)

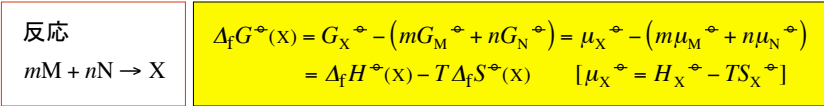
5-7 標準生成ギブズエネルギー [$\Delta_f G^\ominus(i)$]

- 考え方や利点は、標準生成エンタルピー [$\Delta_f H^\ominus(i)$] と全く同じである。
- 純物質のみが関与する反応には、非常に利点がある。
(溶液内での溶質間の反応では別の基準が必要)
- **利点とは**: 標準反応熱 [$\Delta_r H^\ominus$] のときと同様に、反応に関わる成分 i の標準生成ギブズエネルギー [$\Delta_f G^\ominus(i)$] が分かっていると、化学反応の**標準ギブズエネルギー変化** [$\Delta_r G^\ominus$] を簡単に求めることができる。(ポイント)

$\Delta_r G^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f G^\ominus(i)$	比較: $\Delta_r H^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f H^\ominus(i)$
---	---

- (1) 反応の標準ギブズエネルギー変化 [$\Delta_r G^\ominus$] (省略)
- (2) 標準生成ギブズエネルギー [$\Delta_f G^\ominus(i)$]

• 標準状態 (1 atm) にある 1 mol の物質 (化合物-純物質, X) を、標準状態にあるその成分元素の**単体** (純物質, M, N, ...) から作るとき、そのギブズエネルギー変化を、その物質 (X) の標準生成ギブズエネルギーという。

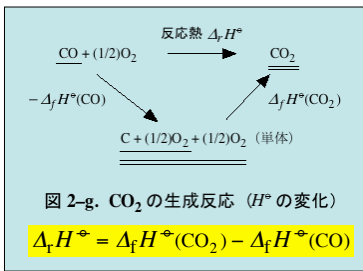
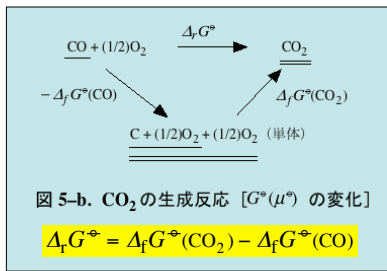


(3) 標準ギブズエネルギー変化と標準生成ギブズエネルギーとの関係

$$\Delta_r G^\ominus = \sum \nu_i \mu_i^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f G^\ominus(i) = \sum \nu_j \Delta_f G^\ominus(j, \text{product}) - \sum \nu_k \Delta_f G^\ominus(k, \text{reactant})$$

($\nu_j, \nu_k > 0$)

反応物 → (分解) → 単体 → (反応) → 生成物



(4) [$\Delta_r G^\ominus$] と [$\Delta_f G^\ominus(i)$] と平衡定数 K との関係
(純物質のみが関与する反応系で、気相を含む)

$$\Delta_r G^\ominus = \sum \nu_i \mu_i^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f G^\ominus(i) = -RT \ln K_p \quad (\text{平衡定数には気体が関与})$$