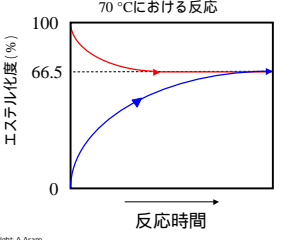
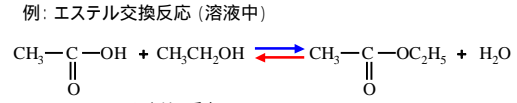
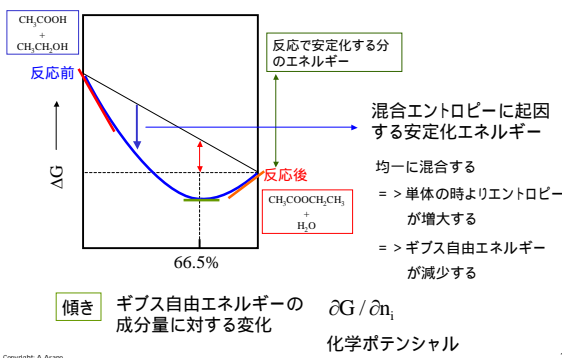


化学平衡の熱力学 なぜ化学平衡は存在するのか？(熱力学的考察)



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]} = \frac{[0.665][0.665]}{[0.335][0.335]} = 3.940_3$$

【化学平衡と自由エネルギー】



化学ポテンシャル (μ_i) 内部エネルギーとエントロピーの関係 (閉鎖系)

複数成分 (i 成分) から成る開放系の内部エネルギー U の全微分は、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} dn_i = - + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right) dn_i$$

$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j}$ を化学ポテンシャルと呼ぶ。

混合物中の i 成分を添加した時に変化する状態量の割合 (状態量が内部エネルギーの場合、エントロピー、体積、他の成分量を一定とする)。

定義によると $G = - +$ であり、
定温定圧条件下では

$$dG = - + G = \sum n_i \mu_i$$

系のギブス自由エネルギーは、系を構成している全成分の個々の化学ポテンシャルの総和

理想気体 (ideal gas)

凝集力が全く働かない気体。相互作用しない気体。
体積変化による内部エネルギー変化がない。(ジュールの法則)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

理想溶液 (ideal solution)

凝集力が一様である。

A と B から成る溶液中で、A - B という異種の分子間の相互作用が、A - A と B - B という同種の分子間で働く相互作用と同程度の大きさである溶液。

化学ポテンシャルを求める。

ギブスの自由エネルギーの微分形 $dG = dU - - + +$ と

$dU = TdS - PdV$ から $dG = -SdT + VdP$ — U は S と V が自然な変数、
 G は T と P が自然な変数

さらに dG とギブスの自由エネルギーの全微分 $dG(T, P) = - +$ が等しくなる必要性から

$$\left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_T = -S \quad \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_P = V$$

【混合理想気体のギブスの自由エネルギー】

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_P = V \rightarrow \int_{P_i^*}^{P_i} dG = \int_{P_i^*}^{P_i} V dP$$

i 成分純粋状態の圧力 P_i^* から混合理想気体の分圧の状態 p_i へ変化した時のギブス自由エネルギー (定温状態)

$$G = \sum n_i \mu_i^* + RT \sum n_i \ln \frac{p_i}{P_i^*}$$

$$G = \sum n_i \mu_i^* + RT \sum n_i \ln \frac{p_i}{P_i^*} = \sum n_i \mu_i^* - RT \sum n_i \ln P_i^* + RT \sum n_i \ln p_i$$

$$\mu_i^* - RT \ln P_i^* \equiv \mu_i^0(T) \text{ において}$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \leftarrow \text{理想気体の化学ポテンシャル}$$

標準化学ポテンシャル (1atm) 純物質 1 mol 当たりのギブス自由エネルギー

Gibbs-Duhemの式

ギブスの自由エネルギーの全微分は化学ポテンシャルを用いた形から

$$G = \sum n_i \mu_i \longrightarrow dG = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i$$

となるが、ここで定義から $dG = \sum \mu_i dn_i$ となるので、結局

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

となるので、結局

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad \text{Gibbs-Duhemの式}$$

Copyright A.Azawa 7

理想溶液 (ideal solution) 凝集力が一樣である。

AとBから成る溶液中で、A - Bという異種の分子間の相互作用が、A - AとB - Bという同種の分子間で働く相互作用と同程度の大きさである溶液。

理想溶液では、ラウールの法則 (Raoult's law) が成り立つ。

$$p_i = x_i P_i^*$$

P_i : 溶液中の i 成分の部分蒸気圧 (partial vapor pressure)
 x_i : 溶液中の i 成分のモル分率
 P_i^* : i 溶媒の蒸気圧 (vapor pressure)

希薄溶液ではラウールの法則が成り立つ ⇔ 理想希薄溶液 (ideal-dilute solution)

異種相互作用が同種と大きく異なる場合 (非理想溶液) でもAが希薄な時にはA・Bの影響は局所的であり、大部分のBはB・Bの同種相互作用となる。

Copyright A.Azawa 8

[混合溶液のギブスの自由エネルギー]

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \longrightarrow G = \sum n_i \mu_i^* + RT \sum n_i \ln \frac{P_i}{P_i^*}$$

i成分純粋状態 (溶媒) の蒸気圧 P_i^* の状態から混合溶液の部分蒸気圧の状態 P_i へ変化した時のギブス自由エネルギー (定温状態)

μ_i^* は1mol当たりの純溶媒のギブス自由エネルギー (化学ポテンシャル)

気体: 圧力に大きく影響される。
 溶液: 濃度により大きく影響され、圧力の影響は小さい。

ラウールの法則を適用して、溶液の場合はモル分率を用いる。

定義 $G = \sum n_i \mu_i$ から $\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

混合溶液中の i 成分を添加した時に変化するギブス自由エネルギーの割合 (定温、定圧、他の成分量を一定とする)

Copyright A.Azawa 9

活量 $\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$ は、実際の溶液では成立しない。

理想希薄溶液の大量にある溶媒Aは、ほぼ上式が当てはまる。

$$\mu_A = \mu_A^*(T, P) + RT \ln x_A \longrightarrow d\mu_A = \frac{RT}{x_A} dx_A$$

溶質Bはどうか?

Gibbs-Duhemの式 ($x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$) より $d\mu_B = -\frac{x_A}{x_B} d\mu_A$

より $d\mu_B =$ $=$ $=$

積分 $x_A + x_B = 1 \rightarrow dx_A + dx_B = 0$

$$\mu_B = \mu_B^*(T, P) + RT \ln x_B$$

純溶質の化学ポテンシャルとは一致しない。

$\mu_B^*(T, P)$ は $x_B = 1$ で仮想的に成立する溶質の化学ポテンシャル

Copyright A.Azawa 10

$\mu_B = \mu_B^*(T, P) + RT \ln x_B$ の形で非理想溶液で適用可能にするために、

$$\mu_B = \mu_B^*(T, P) + RT \ln(x_B \cdot f_B) = \mu_B^*(T, P) + RT \ln a_B$$

$a_i = f_i \cdot x_i$ a_i : 活量 (有効濃度、実効濃度; ただし次元はない)
 f_i : 活量係数

活量 (activity)

化学ポテンシャルの式は、モル分率でなくとも、モル濃度や質量モル濃度などを用いても成り立つ。分析化学ではモル濃度を用いることが多いので、右表にモル濃度における活量係数を記す。ただし、希薄溶液では活量係数の値は濃度の表し方にあまり依存しない。

	濃度 0.0005	0.001	0.01	0.05	0.10
H ⁺	0.975	0.967	0.914	0.86	0.83
OH ⁻	0.975	0.964	0.900	0.81	0.76
Na ⁺	0.975	0.964	0.902	0.82	0.775
PO ₄ ³⁻	0.796	0.725	0.395	0.16	0.065
CH ₃ COO ⁻	0.975	0.964	0.902	0.82	0.775

Copyright A.Azawa 11

なぜ化学平衡は存在するのか? (熱力学的考察) $\Delta G = \Delta U - T\Delta S + P\Delta V = \Delta H - T\Delta S$

反応前 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

反応後 $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

混合エントロピーに起因する安定化エネルギー

均一に混合する => 単体の時よりエントロピーが増大する => ギブス自由エネルギーが減少する

混合しない系の反応には化学平衡は存在しない。

Copyright A.Azawa 12

A ↔ B の単純な系において、温度Tと圧力Pが一定の時、この系のギブス自由エネルギーは、定義により

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

→ $dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$

反応が右へ少し進んだとすると、 $dn_A = -d\xi$ であり、 $dn_B = +d\xi$ である。

$$dG = (\mu_B - \mu_A)d\xi$$

$$\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,P} = \mu_B - \mu_A$$

反応の進行方向(勾配)を表す。

μ_i : 成分 i の化学ポテンシャル

[平衡定数と自由エネルギー]

混合時の標準モルギブス自由エネルギー ΔG_m は

$$\text{平衡時 } \left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,P} = \mu_B - \mu_A = 0 \rightarrow \int dG = (\mu_B - \mu_A) \cdot \int d\xi = (\mu_B - \mu_A) \cdot \Delta\xi \equiv \mu_B^\circ - \mu_A^\circ$$

化学ポテンシャルは活量を用いて、 $\Delta G_m = \mu_B^\circ - \mu_A^\circ$ となるので

$$\mu_A = \mu_A^\circ(T, P) + RT \ln a_A$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ(T, P) + RT \ln a_B$$

よって

$$RT \ln \left(\frac{a_B}{a_A}\right) = \Delta G_m = -RT \ln K$$

$$\Delta G_m = -2.303 RT \log K$$

e: equilibrium (平衡)

標準ギブス自由エネルギーは測定されているので、各種反応の平衡定数を計算できる。

例: 次の酸化還元反応における25 の平衡定数を求めよ。ただしそれぞれの標準ギブス自由エネルギー(化学ポテンシャル)は、 $Fe^{2+}: -84.9\text{kJ}$, $Fe^{3+}: -10.5\text{kJ}$, $Hg^{2+}: 164.8\text{kJ}$, $Hg_2^{2+}: 153.9\text{kJ}$ である。

$$\text{Red } Fe^{2+} + \text{Ox } Hg^{2+} \rightleftharpoons \text{Ox } Fe^{3+} + \text{Red } \frac{1}{2} Hg_2^{2+}$$

(解答)

平衡位置への温度の影響 平衡定数はKであるが、実際はさまざまな変数に影響を受ける。例として温度の影響を考慮してK(T)と書くとする、

温度 T における平衡状態では $\Delta G_m(T) = -RT \ln K(T) \rightarrow \ln K(T) = -\frac{\Delta G_m(T)}{RT}$

同様に温度 T* では、 $\ln K(T^*) = -\frac{\Delta G_m(T^*)}{RT^*}$

したがって、両辺で下式から上式を引くと、

$$\ln K(T^*) = \ln K(T) + \left\{ \frac{\Delta G_m(T)}{RT} - \frac{\Delta G_m(T^*)}{RT^*} \right\}$$

ここで、ギブス自由エネルギーの定義 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ を用いて、

$$\ln K(T^*) = \ln K(T) + \left\{ \frac{\Delta H_m(T) - T\Delta S_m(T)}{RT} - \frac{\Delta H_m(T^*) - T^*\Delta S_m(T^*)}{RT^*} \right\}$$

$\ln K(T^*) = \ln K(T) + \left\{ \frac{\Delta H_m(T)}{RT} - \frac{\Delta H_m(T^*)}{RT^*} \right\} - \left\{ \frac{\Delta S_m(T)}{R} - \frac{\Delta S_m(T^*)}{R} \right\}$

温度 T と T* でエンタルピーとエントロピーが同じと仮定すれば、

$$\ln K(T^*) = \ln K(T) + \frac{\Delta H_m}{R} \left\{ \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right\} = \ln K(T) - \frac{\Delta H_m}{RTT^*} \Delta T$$

$\Delta T = T - T^*$

発熱反応の時: $\Delta H_m < 0$ $K(T^*) = \frac{[B]}{[A]}$

温度が上がる => $\Delta T < 0$ => $\ln K(T^*)$ => 左側に反応が進行

温度が下がる => $\Delta T > 0$ => $\ln K(T^*)$ => 右側に反応が進行

吸熱反応の時: $\Delta H_m > 0$ は上記と逆で温度が上がると生成物が増え、温度が下がると原系が増える。

LeChatelier - van't Hoffの法則: 化学平衡を決めている因子に変化が生じた時、その変化を打ち消す方向に平衡は移動する。

例1: シアン化水素酸の45 の平衡定数を求めよ。ただし25 の平衡定数は、 $K = 2.9 \times 10^{-10}$ であり、この平衡のエンタルピー ΔH_m は 46kJ である。

$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$$

(解答) $\ln K(T^*) = \ln K(T) + \frac{\Delta H_m}{R} \left\{ \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right\}$ を用いる。

例2: 1 atm, 25 °C の水のイオン積は $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2\text{dm}^{-3}$ で、純水の pH は 7.0 となる。50 °C の pH を求めよ。ただし、水の電離平衡のモル標準エンタルピー (中和熱) ΔH_m は 56.5 kJ である。

(解答)