

## 物理化学 6

### 化学平衡と反応速度

#### エンタルピー

系の圧力が一定で、自由に体積を変化させることができるとき、系に与えた熱は系の内部エネルギーと周囲を押し戻す仕事の総和として表すことができる。この時与えた熱を  $H$  とすると。

$$H = U + PV$$

#### エントロピー

エントロピー変化とは系が周囲から受け取った可逆的な熱量の変化を系の絶対温度で割ったもの

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

$\Delta S > 0$  反応は状態 a から状態 b へ自発的に進行

$\Delta S = 0$  反応は平衡状態で自発的過程にはない

$\Delta S < 0$  反応は逆方向、状態 b から状態 a へ自発的に進行

#### ギブスの自由エネルギー関数

$$G = H - TS$$

と、定義される関数

$\Delta G < 0$  反応は自発的に進行

$\Delta G = 0$  反応は平衡状態もしくは可逆的に進行

$\Delta G > 0$  逆反応が自発的に進行

↑

ギブスの自由エネルギーはその系の自然な変化方向を論じるための関数

様々な圧力と温度における自由エネルギーを計算する方法

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dU + dU_{mech} + dU_{therm} = 0 \quad \text{より}$$

$$dG = VdP - SdT$$

ところで、いま、一定温度で圧力が  $P_1$  から  $P_2$  に変化したとき、自由エネルギーも  $G_1$  から  $G_2$  に変化するとすると

$$G_2 - G_1 = \boxed{\phantom{000000}}$$

$$= \boxed{\phantom{000000}}$$

$$= nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$P_1=1 \text{ bar}$ ,  $G_1=G^\ominus$   $P_2=P \text{ bar}$ ,  $G_2=G$  とすると、1mol のとき次のように表すことができる

$$G = \boxed{\phantom{000000}}$$

○反応における自由エネルギーと平衡定数の関係式をもとめる

反応：  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  を考える

この反応における  $\Delta G$  をもとめるには、

$$\Delta G = G_{\text{PRODUCT}} - G_{\text{REACTANT}}$$

より、生成物の全自由エネルギーと反応物の全エネルギーを計算し、その差をもとめればよい。

温度  $T$ , 全圧  $P$  の下にある、気体 A,B,C,D において

A,  $a \text{ mol}$  における分圧を  $P_A$ , 自由エネルギーを  $a G_{m,A}$

B,  $b \text{ mol}$  における分圧を  $P_B$ , 自由エネルギーを  $b G_{m,B}$

C,  $c \text{ mol}$  における分圧を  $P_C$ , 自由エネルギーを  $c G_{m,C}$

D,  $d \text{ mol}$  における分圧を  $P_D$ , 自由エネルギーを  $d G_{m,D}$  とすると、

$$\boxed{\text{反応物の自由エネルギー}} \left\{ \begin{array}{l} a G_{m,A} = a G_{m,A}^0 + aRT \ln P_A \\ b G_{m,B} = b G_{m,B}^0 + bRT \ln P_B \end{array} \right.$$

$$\boxed{\text{生成物の自由エネルギー}} \left\{ \begin{array}{l} c G_{m,C} = c G_{m,C}^0 + cRT \ln P_C \\ d G_{m,D} = d G_{m,D}^0 + dRT \ln P_D \end{array} \right.$$

$$\Delta G = G_{\text{PRODUCT}} - G_{\text{REACTANT}}$$

$$= (cG_{m,C} + dG_{m,D}) - (aG_{m,A} + bG_{m,B})$$

$$= (cG_{m,C}^0 + dG_{m,D}^0) - (aG_{m,A}^0 + bG_{m,B}^0) + RT \ln \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

$$= \boxed{\phantom{000000}}$$

平衡状態において、 $\Delta G=0$  であるから

$$\Delta G^0 = \boxed{\phantom{0}}$$

この反応において、圧力が関与した平衡定数  $K_p$  は

$$K_p = \left[ \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \right] \quad \text{と置くことができるので、}$$

$$\Delta G^0 = \boxed{\phantom{0}}$$

反応温度における  $\Delta G^0$  がわかれば、平衡定数が計算できる。

あるいは、 $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  より、 $\Delta H^0$  と  $\Delta S^0$  がわかれば平衡定数は計算できる。

○298 K 以外での平衡関係をどのように算出するか？

標準生成エンタルピー ( $\Delta H_f^0$ ) :

25 °C, 1 atm で、その物質のエンタルピーからその物質を構成する元素のエンタルピーを差し引いたもの。そのエンタルピー変化をいう。

ここで、 $\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$  定圧比熱 or (定圧熱容量) をもちいて、

温度  $T_1$  から  $T_2$  に変化したときのエンタルピーをそれぞれ  $H_1$ ,  $H_2$  とすると、物質のエンタルピーは  $H_1$  から

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$H_2 = H_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \text{に変化する}$$

これは反応中の各物質で成り立つので、標準生成エンタルピー変化を使って、 $T$  K の化合物を合成するとき生成エンタルピー変化  $\Delta H_f(T)$  をもとめると

$$\Delta H_f(T) = \boxed{\phantom{0}}$$

となる。ここで  $C_p$  は化合物の定圧比熱で一般的には、次式のように温度の関数として表される。(ただし、経験式：ここで  $a, b, c$  は定数)

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad \text{or} \quad C_p = a + bT + cT^{-2}$$

よって、前述の積分式に代入することで、 $\Delta H_f(T)$  を求めることができる

同様に、 $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$  をもちいて、 $T$  Kでのエントロピーは

$$S(T) = \boxed{\phantom{\int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT}}$$

以上により、反応の原料および生成物の  $T$  Kにおける生成エンタルピー $\Delta H_f(T)$ ならびにエントロピー $S(T)$ が求まる

$$\begin{aligned}\Delta G(T) &= \Delta H(T) - T \times \Delta S(T) \\ &= \Delta H_f^o(298) + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \left\{ \Delta S^o(298) + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \right\}\end{aligned}$$