

2. 化学平衡

ギブス自由エネルギー

$$\begin{aligned}dG &= dU + \delta W - \delta Q \\&= dU + d(pV) - d(TS) \\&= dU + Vdp + pdV - TdS - SdT\end{aligned}$$

熱力学第一法則 $dU = \delta Q + \delta W = TdS - pdV$ より

$$dG = Vdp - SdT$$

定温変化では $dT = 0$

$$dG = Vdp = nRT \frac{dp}{p}$$

モルギブス自由エネルギーで表すと

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln \frac{p}{p_0} = RT \ln a$$

a : 活量

純粋固体 : 1

溶液 : $\gamma_i x_i$

γ_i : 活量係数
(理想希薄溶液では $\gamma_i = 1$)

x_i : モル分率

理想気体 : p / p_0

2. 化学平衡

$bB + cC \leftrightarrow eE + fF$ の反応を考える。

$$\Delta G_B = \Delta G_B^\circ + RT \ln a_B$$

$$\Delta G_C = \Delta G_C^\circ + RT \ln a_C$$

$$\Delta G_E = \Delta G_E^\circ + RT \ln a_E$$

$$\Delta G_F = \Delta G_F^\circ + RT \ln a_F$$

$$\Delta G = e\Delta G_E + f\Delta G_F - b\Delta G_B - c\Delta G_C$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + eRT \ln a_E + fRT \ln a_F - bRT \ln a_B - cRT \ln a_C$$

$$= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_E^e a_F^f}{a_B^b a_C^c}$$

$\Delta G = 0$: 化学平衡

$$K \equiv \frac{a_E^e a_F^f}{a_B^b a_C^c} : \text{熱力学的平衡定数}$$

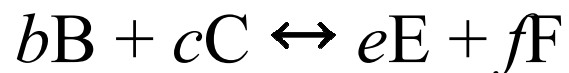
理想気体 :

p [atm], $p_0 = 1$ [atm]とすると

$$K_p \equiv \frac{p_E^e p_F^f}{p_B^b p_C^c} : \text{圧平衡定数}$$

2. 化学平衡

化学平衡とは、正反応と逆反応の速度が等しい状態



$$v_1 = k_1[B]^b[C]^c$$

$$v_2 = k_2[E]^e[F]^f$$

($[X]$ は体積モル濃度 [mol/L])

$$K_c \equiv \frac{[E]^e[F]^f}{[B]^b[C]^c} : \text{濃度平衡定数}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

平衡定数 K はアレニウス型の
温度依存性を示す。
(ファントホッフの式)

成分 i の部分モルギブス自由エネルギー：化学ポテンシャル

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln a_i$$

2. 化学平衡

【問題②】 973 K、20 %H₂, 3 %H₂O, 77 %N₂混合ガス中における酸素分圧を求めよ。

ただし、 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の $\Delta G^\circ_{973\text{K}} = -194.21 \text{ kJ/mol}$ 、気体定数 $R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ である。

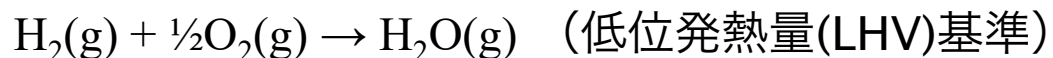
【正解】

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$\begin{aligned} p_{\text{O}_2} &= \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \frac{1}{\exp(-\Delta G^\circ / RT)} \right)^2 \\ &= \left(\frac{0.03}{0.20} \frac{1}{\exp(194210 / 8.3145 / 973.15)} \right)^2 = 3.191 \times 10^{-23} \text{ atm} \end{aligned}$$

2. 化学平衡

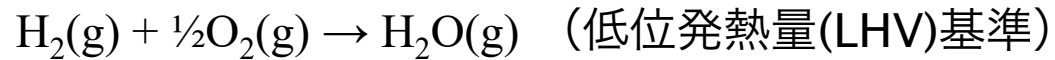
エンタルピー，ギブス自由エネルギー，エントロピー



温度 T (°C)	エンタルピー ΔH (kJ mol ⁻¹)	ギブス自由 エネルギー ΔG (kJ mol ⁻¹)	エントロピー ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	温度 T (°C)	エンタルピー ΔH (kJ mol ⁻¹)	ギブス自由 エネルギー ΔG (kJ mol ⁻¹)	エントロピー ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
25	-241.826	-228.582	-44.421	550	-246.482	-202.345	-53.620
100	-242.566	-225.163	-46.638	600	-246.857	-199.652	-54.063
150	-243.043	-222.801	-47.836	650	-247.218	-196.939	-54.464
200	-243.508	-220.382	-48.877	700	-247.562	-194.206	-54.828
250	-243.964	-217.915	-49.793	750	-247.890	-191.457	-55.157
300	-244.411	-215.405	-50.609	800	-248.201	-188.691	-55.453
350	-244.848	-212.856	-51.339	850	-248.493	-185.912	-55.720
400	-245.274	-210.272	-51.998	900	-248.767	-183.120	-55.958
450	-245.689	-207.657	-52.593	950	-249.021	-180.317	-56.170
500	-246.092	-205.014	-53.132	1000	-249.259	-177.503	-56.361

2. 化学平衡

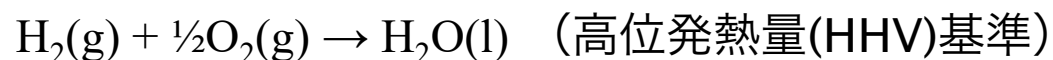
熱力学の平衡定数



温度 $T(^{\circ}\text{C})$	K	$\log_{10} K$	温度 $T(^{\circ}\text{C})$	K	$\log_{10} K$
25	1.1218E+40	40.050	550	6.9382E+12	12.841
100	3.3239E+31	31.522	600	8.8072E+11	11.945
150	3.2013E+27	27.505	650	1.3942E+11	11.144
200	2.1464E+24	24.332	700	2.6611E+10	10.425
250	5.7523E+21	21.760	750	5.9595E+09	9.7752
300	4.2930E+19	19.633	800	1.5316E+09	9.1852
350	6.9790E+17	17.844	850	4.4358E+08	8.6470
400	2.0792E+16	16.318	900	1.4260E+08	8.1541
450	1.0017E+15	15.001	950	5.0242E+07	7.7011
500	7.1127E+13	13.852	1000	1.9195E+07	7.2832

2. 化学平衡

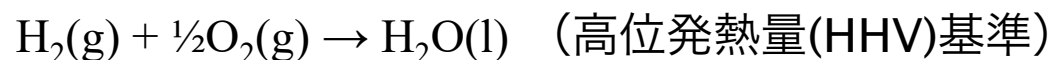
エンタルピー, ギブス自由エネルギー, エントロピー



温度 T (°C)	エンタルピー ΔH (kJ mol ⁻¹)	ギブス自由 エネルギー ΔG (kJ mol ⁻¹)	エントロピー ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	温度 T (°C)	エンタルピー ΔH (kJ mol ⁻¹)	ギブス自由 エネルギー ΔG (kJ mol ⁻¹)	エントロピー ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
25	-285.830	-237.141	-163.303	550	-257.973	-163.998	-114.165
100	-283.439	-225.170	-156.153	600	-254.450	-158.395	-110.010
150	-281.791	-217.468	-152.010	650	-250.943	-152.993	-106.104
200	-280.024	-209.966	-148.067	700	-247.452	-147.780	-102.422
250	-278.034	-202.662	-144.074	750	-243.977	-142.747	-98.940
300	-275.603	-195.566	-139.644	800	-240.518	-137.883	-95.638
350	-272.246	-188.719	-134.039	850	-237.072	-133.181	-92.500
400	-268.649	-182.158	-128.488	900	-233.642	-128.631	-89.512
450	-265.072	-175.863	-123.361	950	-230.225	-124.227	-86.659
500	-261.514	-169.816	-118.603	1000	-226.821	-119.963	-83.932

2. 化学平衡

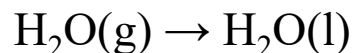
熱力学的平衡定数



温度 $T(^{\circ}\text{C})$	K	$\log_{10} K$	温度 $T(^{\circ}\text{C})$	K	$\log_{10} K$
25	3.5448E+41	41.550	550	2.5567E+10	10.408
100	3.3316E+31	31.523	600	2.9954E+09	9.4765
150	7.0303E+26	26.847	650	4.5448E+08	8.6575
200	1.5195E+23	23.182	700	8.5683E+07	7.9329
250	1.7248E+20	20.237	750	1.9420E+07	7.2882
300	6.6774E+17	17.825	800	5.1513E+06	6.7119
350	6.6136E+15	15.820	850	1.5645E+06	6.1944
400	1.3682E+14	14.136	900	5.3429E+05	5.7278
450	5.0587E+12	12.704	950	2.0210E+05	5.3056
500	2.9775E+11	11.474	1000	8.3605E+04	4.9222

2. 化学平衡

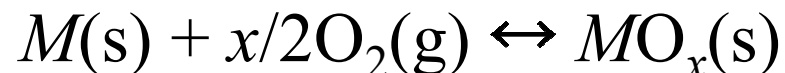
エンタルピー，ギブス自由エネルギー，エントロピー



温度 T (°C)	エンタルピー ΔH (kJ mol ⁻¹)	ギブス自由 エネルギー ΔG (kJ mol ⁻¹)	エントロピー ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	温度 T (°C)	エンタルピー ΔH (kJ mol ⁻¹)	ギブス自由 エネルギー ΔG (kJ mol ⁻¹)	エントロピー ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
25	-44.004	-8.559	-118.882	550	-11.491	38.347	-60.545
100	-40.873	-0.007	-109.515	600	-7.592	41.258	-55.947
150	-38.748	5.333	-104.173	650	-3.725	43.946	-51.640
200	-36.516	10.416	-99.190	700	0.110	46.426	-47.594
250	-34.070	15.253	-94.281	750	3.913	48.710	-43.783
300	-31.192	19.839	-89.035	800	7.683	50.808	-40.185
350	-27.398	24.136	-82.700	850	11.421	52.731	-36.781
400	-23.376	28.114	-76.490	900	15.125	54.489	-33.554
450	-19.383	31.793	-70.769	950	18.797	56.089	-30.489
500	-15.422	35.198	-65.471	1000	22.438	57.540	-27.571

2. 化学平衡

金属 M と酸化物 MO_x の平衡を考える。



金属と酸化物が共存する場合、**固体の活量は1**

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{MO_x}}{a_M p_{O_2}^{x/2}} = RT \ln p_{O_2}^{x/2}$$

(p_{O_2} : 平衡酸素分圧)

平衡酸素分圧以下：金属が安定

平衡酸素分圧以上：酸化物が安定

ΔG° は温度に依存 → 平衡酸素分圧も温度に依存

各元素についてプロットした図：**エリンガム図**

2. 化学平衡

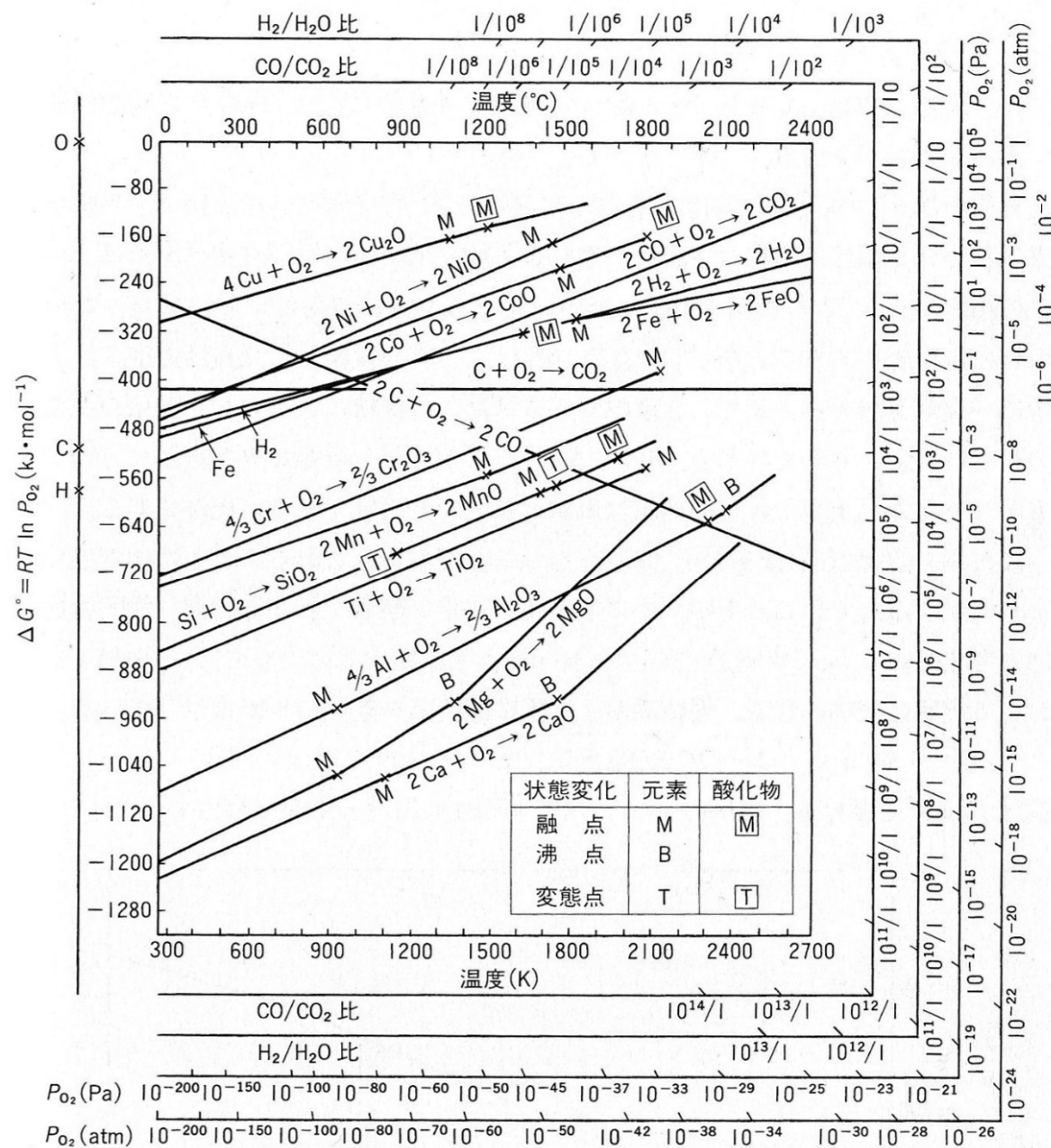


図 エリンガム図

2. 化学平衡

【問題③】 973 Kにおいてニッケルが酸化される平衡酸素分圧を求めよ。

ただし、 $\text{Ni(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{NiO(s)}$ の $\Delta G^\circ_{973\text{K}} = -150.91 \text{ kJ/mol}$ 、気体定数 $R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ である。

【正解】

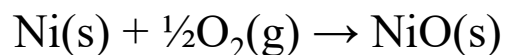
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{\text{NiO}}}{a_{\text{Ni}} p_{\text{O}_2}^{1/2}} = RT \ln p_{\text{O}_2}^{1/2}$$

$$p_{\text{O}_2} = \left(\exp \frac{\Delta G^\circ}{RT} \right)^2 = \left(\exp \frac{-150910}{8.3145 \times 973.15} \right)^2 = 6.309 \times 10^{-17} \text{ [atm]}$$

ちなみに、973 K、20 %H₂, 3 %H₂O, 77 %N₂混合ガス中の酸素分圧は $3.191 \times 10^{-23} \text{ atm}$ なので、金属Niが安定である。

2. 化学平衡

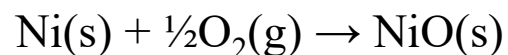
エンタルピー，ギブス自由エネルギー，エントロピー



温度 T (°C)	エンタルピー ΔH (kJ mol ⁻¹)	ギブス自由 エネルギー ΔG (kJ mol ⁻¹)	エントロピー ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	温度 T (°C)	エンタルピー ΔH (kJ mol ⁻¹)	ギブス自由 エネルギー ΔG (kJ mol ⁻¹)	エントロピー ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
25	-239.700	-211.585	-94.297	550	-236.529	-164.043	-88.059
100	-239.472	-204.531	-93.639	600	-236.249	-159.648	-87.730
150	-239.108	-199.871	-92.727	650	-235.975	-155.269	-87.424
200	-238.564	-195.264	-91.515	700	-235.706	-150.905	-87.141
250	-237.785	-190.726	-89.954	750	-235.444	-146.555	-86.878
300	-237.405	-186.248	-89.256	800	-235.189	-142.217	-86.635
350	-237.309	-181.792	-89.092	850	-234.940	-137.891	-86.408
400	-237.340	-177.334	-89.142	900	-234.697	-133.576	-86.196
450	-237.098	-172.885	-88.797	950	-234.459	-129.271	-85.998
500	-236.812	-168.454	-88.415	1000	-234.230	-124.976	-85.813

2. 化学平衡

熱力学的平衡定数



温度 $T(^{\circ}\text{C})$	K	$\log_{10} K$	温度 $T(^{\circ}\text{C})$	K	$\log_{10} K$
25	1.1803E+37	37.072	550	2.5735E+10	10.411
100	4.2981E+28	28.633	600	3.5601E+09	9.5515
150	4.7269E+24	24.675	650	6.1143E+08	8.7863
200	3.6178E+21	21.558	700	1.2608E+08	8.1006
250	1.1088E+19	19.045	750	3.0385E+07	7.4827
300	9.4478E+16	16.975	800	8.3728E+06	6.9229
350	1.7365E+15	15.240	850	2.5910E+06	6.4135
400	5.7782E+13	13.762	900	8.8713E+05	5.9480
450	3.0822E+12	12.489	950	3.3189E+05	5.5210
500	2.4092E+11	11.382	1000	1.3426E+05	5.1279

2. 化学平衡

水素と二酸化炭素からメタノールを製造する。



$$\Delta H = -49.3 \text{ kJ/mol}, \Delta G = +3.5 \text{ kJ/mol}$$

ルシャトリエの法則

可逆反応が平衡状態にある時、物質の濃度、圧力、温度などの条件を変化させた時、その変化による影響を打ち消す方向に平衡が移動する。

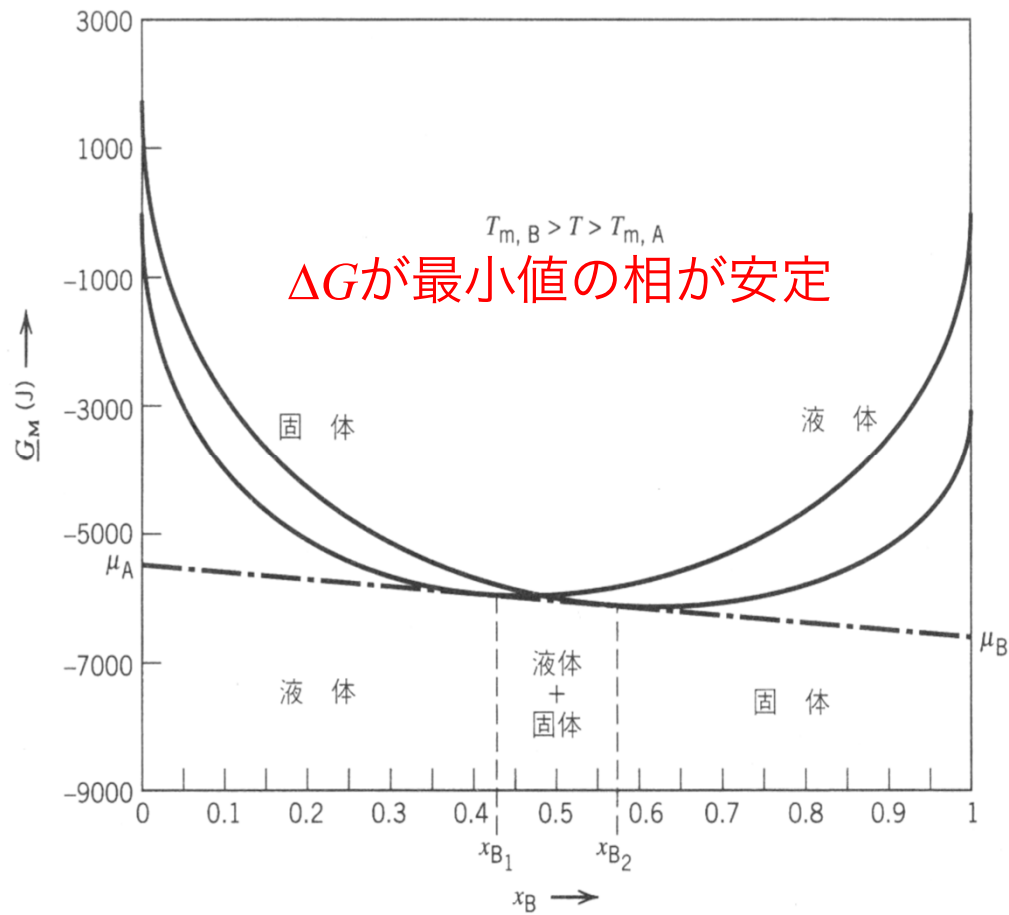
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 濃度を下げる：正反応が進行

圧力を上げる：正反応が進行（総モル数が小さい方向）

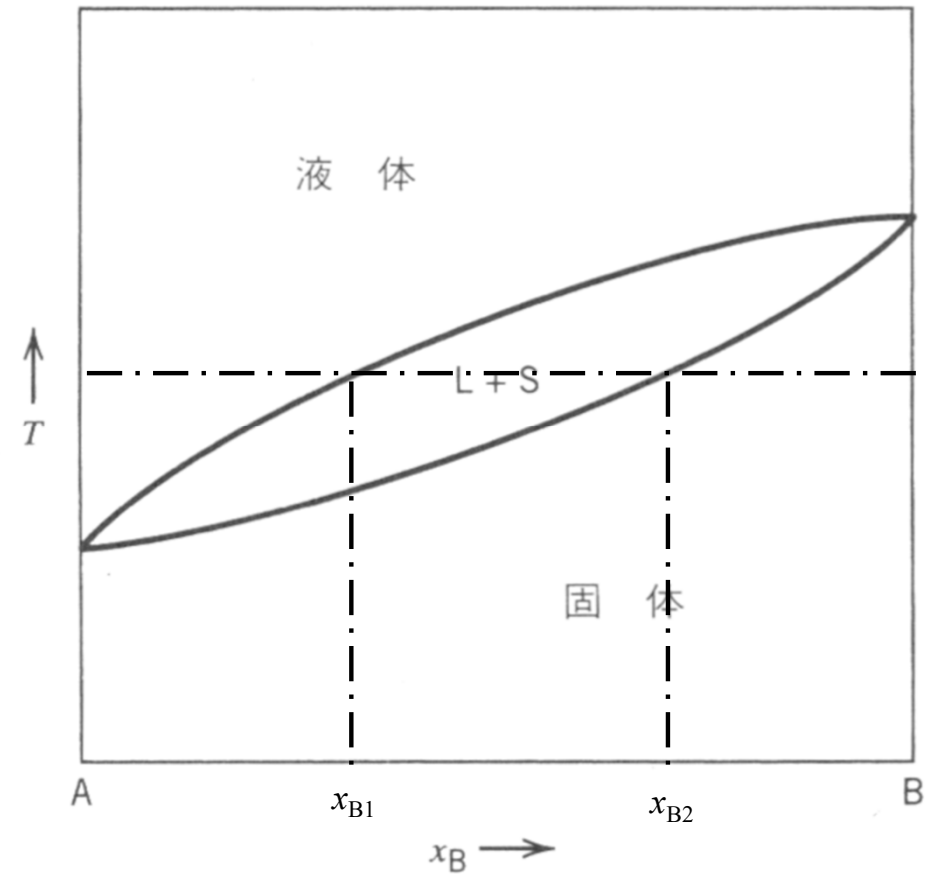
温度を下げる：正反応が進行（発熱する方向）

2. 化学平衡

ギブズ自由エネルギー

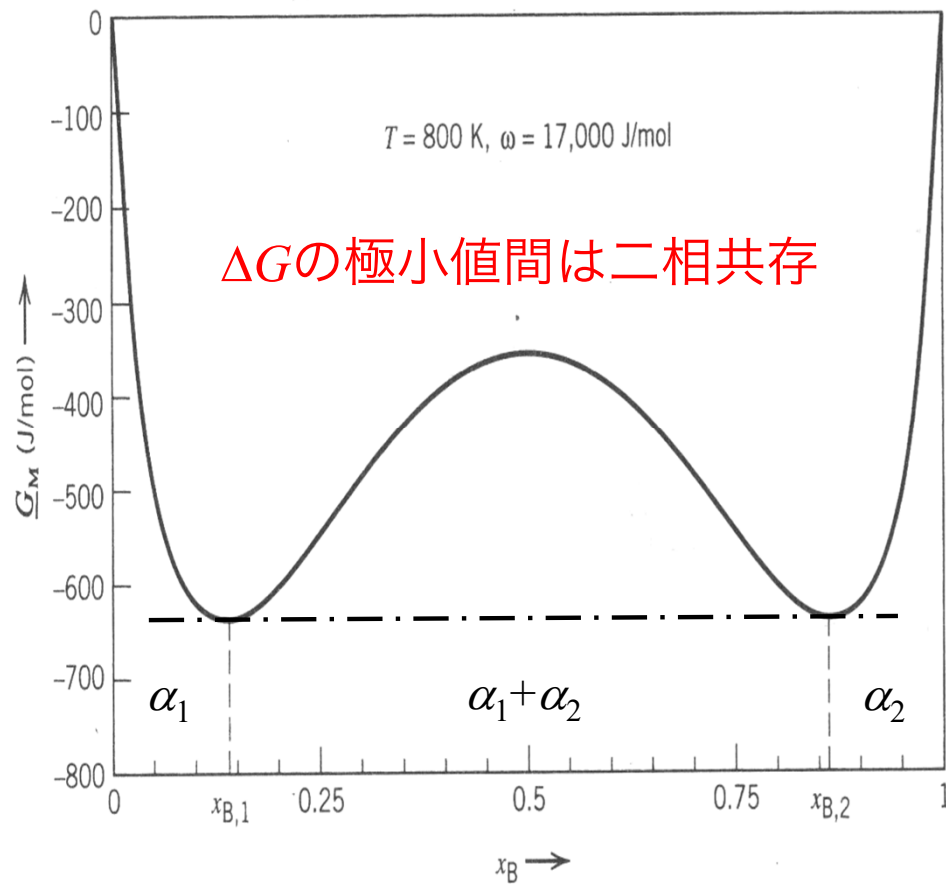


状態図

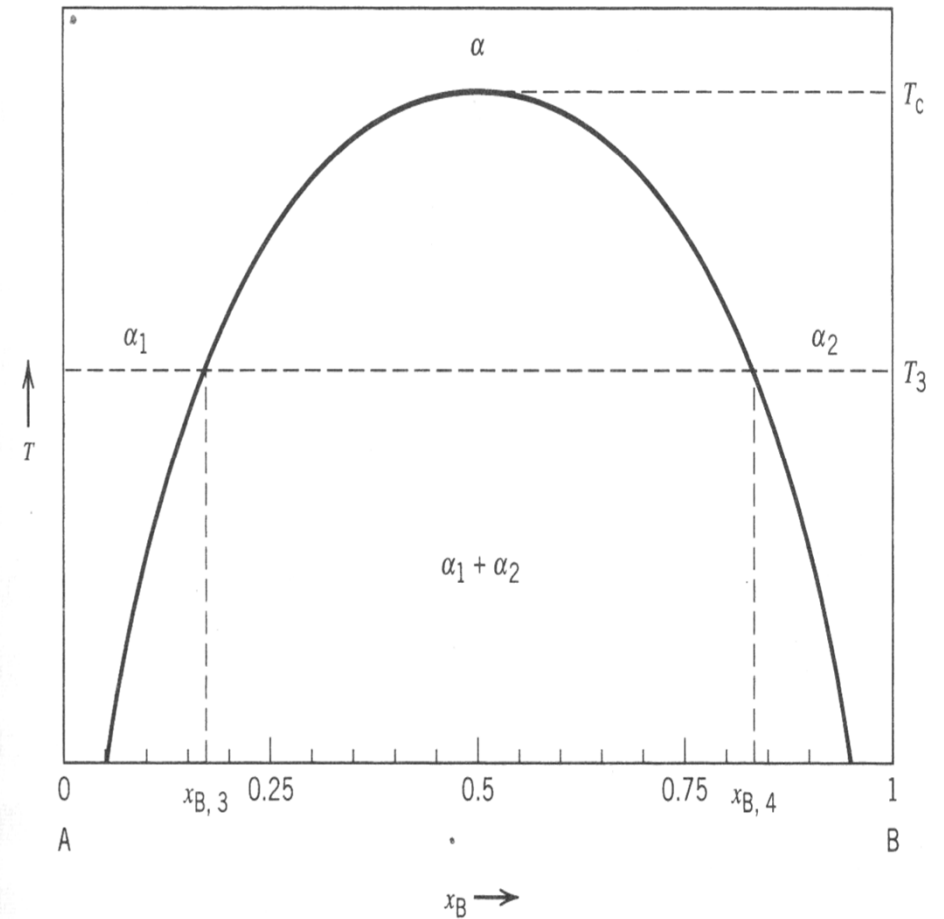


2. 化学平衡

ギブズ自由エネルギー



状態図



2. 化学平衡

Fe-C系状態図

