

## 9章 WebにLink! 解説

### WebにLink!! (p. 139)

#### ・ 温度および濃度による平衡移動

化学平衡に対する温度の影響のしかたは、反応熱の正負（すなわち発熱であるか吸熱であるか）によって異なる。 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ の場合、反応熱は  $\Delta H^\circ = 58.04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ （吸熱反応）であり、 $\text{NO}_2$ 生成の方向に反応が進むと熱が発生する。ルシャトリエの原理に従うと、この発熱の影響を和らげる条件（すなわち低温）であるときには、 $\text{NO}_2$ 生成の方向に平衡移動すると予想される。その逆に、高温であるときには $\text{N}_2\text{O}_4$ 生成の方向に平衡移動することになる。

化学平衡に対する濃度の影響を考える際には、反応が平衡にある状態のときに、反応に含まれるいずれかの成分が新たに注入されるような状況を想定すると理解しやすい。 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ について考えると、化学平衡時には $\text{N}_2\text{O}_4$ と $\text{NO}_2$ がそれぞれ決まった濃度比で存在するが、この平衡混合物に $\text{N}_2\text{O}_4$ を新たに添加すると、 $\text{N}_2\text{O}_4$ と $\text{NO}_2$ の量のバランスが崩れ、 $\text{N}_2\text{O}_4$ が過剰にある状態となる。その結果、 $\text{N}_2\text{O}_4$ が一部分解して $\text{NO}_2$ になる方向に反応が起こり、それぞれの成分が新たな濃度（ただし濃度比は $\text{N}_2\text{O}_4$ 添加前と同じ）となる。

### WebにLink!! (p. 141)

#### ・ $\Delta G$ と $\Delta G^\circ$ の違い

この2つは、それぞれ異なる条件下でのギブスエネルギー変化を表す記号である。 $\Delta G$ と表現されるギブスエネルギー変化は、任意の圧力・温度のもとでの値を表す（従って、具体的な条件は別に指定される）。これに対して、右肩に $^\circ$ のついた $\Delta G^\circ$ は、圧力が標準圧力である条件（温度は任意）でのギブスエネルギー変化を表す。このように、熱力学量を取り扱う際には、どのような条件下での値であるかをつねに認識して取り扱うことが重要である。標準状態を表す記号には使い分けがあり、例えば $\ominus$ （プリムソル）は圧力・温度ともに決まった標準状態（101.325 kPa・298.15 K）での量であることを表す場合に用いられる。

### WebにLink!! (p. 142)

- ・ 複雑な方程式で表される $K_p$ の取り扱い

$K_p$ が $a$ の2次方程式で表される場合のように、解析的に解を得ることができる問題は容易に取り扱えるが、つねにそうであるとは限らない。たとえば、次のような反応が、プロピレン1 mol, 水素4 mol, 酸素2 mol から開始する場合を考える。



反応前	1 mol	4 mol	2 mol	0	0
平衡	$1-a$ mol	$4-4a$ mol	$2-2a$ mol	$3a$ mol	$a$ mol

この場合の $K_p$ は、 $a$ を用いて次式のように表される（自分で式を誘導してみるとよい）。

$$K_p = \frac{9a^4(7-3a)^3}{1024(1-a)^7}$$

この式から $a$ を求める方法としては、手計算で試行錯誤的に求めるやり方もあるが、かなりの手間を要するだろう。このような問題の解を得るには、一般には数値解法が用いられる。方程式の数値解法には、二分法、はさみうち法、ニュートン・ラプソン法などの方法がある。これらの数値計算のプログラムをコンピュータで実行することにより、効率的に解を得ることができる。具体的な方法については各自で調べてみてほしい。

### WebにLink!! (p. 143)

- ・ 平衡定数の圧力依存性

理想気体のみが関わる反応を除いては、平衡定数は圧力の関数となる。このことは、反応のギブスエネルギー変化の圧力依存性に基づいて理解できる。

ギブスエネルギー変化 $dG$ は、次式の通り温度変化と圧力変化を含む形で表される。

$$dG = Vdp - SdT$$

この表現に基づいて $(\partial G / \partial p)_T$ を表すと次式となる。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

この関係から、反応のギブスエネルギー変化 $\Delta G$ の圧力依存性は、反応物と生成物の間の体積変化 $\Delta V$ と結びつけられることがわかる。ある温度

$T$ ・圧力 $p$ での反応の $\Delta G$ と平衡定数 $K$ の関係が $\Delta G = -RT\ln K$ と表される場合、 $K$ の圧力依存性は次式のようなになる。

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}$$

理想気体系以外の反応で、反応に伴う体積変化が大きい場合や、きわめて高い圧力のもとで反応が起こる場合などでは、平衡定数に対する圧力の影響が顕著になることに注意してほしい。

### WebにLink!! (p.144)

- ・  $\Delta H^\circ$ が温度に依存する場合の $K_p$ の表現

$\Delta H^\circ$ を温度に依存する関数として扱う場合、ファンツ・ホッフの式の $\Delta H^\circ/RT^2$ が $\Delta H^\circ$ の関数形を含む形となる。 $\Delta H^\circ$ の温度依存性は、次のキルヒホッフの式で表現される。

$$\left(\frac{\partial \Delta H^\circ}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p$$

ここで、 $\Delta C_p$ は生成物と反応物の間での定圧熱容量 $C_p$ の差である。この式から、 $C_p$ がどのような温度の関数で表されるかによって $\Delta H^\circ$ の関数の表現が決まることがわかる。例えば、 $C_p$ を温度に依存しない定数とする場合には $\Delta H^\circ$ は $T$ の一次関数となり、 $C_p$ が $T$ の一次関数として表される場合には $\Delta H^\circ$ は $T$ の二次関数となる。

簡単な例として、 $aA(g) \rightleftharpoons bB(g)$ という反応について考えてみよう。AとBの定圧モル熱容量をそれぞれ $C_{p,m,A}$ と $C_{p,m,B}$ とする（いずれも定数とする）と、 $\Delta C_p$ は次式となる。

$$\Delta C_p = bC_{p,m,B} - aC_{p,m,A}$$

これをキルヒホッフの式に適用すると、次式の関数が得られる。

$$\Delta H^\circ = (bC_{p,m,B} - aC_{p,m,A})T + M$$

ここで、 $M$ は積分定数であり、ある温度 $T$ での $\Delta H^\circ$ がわかれば値を決めることができる。これをファンツ・ホッフの式に代入して積分すると次式を得る。

$$\ln K_p = \frac{1}{R} \int \left( \frac{bC_{p,m,B} - aC_{p,m,A}}{T} + \frac{M}{T^2} \right) dT = \frac{1}{R} [(bC_{p,m,B} - aC_{p,m,A}) \ln T - \frac{M}{T} + N]$$

ここで $M$ は積分定数であり、ある温度 $T$ での $K_p$ がわかれば値を決めることができる。このような手順で、 $K_p$ を表す温度の関数を得ることができる。

物質の熱力学的性質を収載したデータ集などでは、 $C_p$ は $T$ の二次関数として与えられていることが多い。その場合に $K_p$ がどのような式で表現されるかについては、各自で式を誘導してほしい。