

第9回 化学平衡 (chemical equilibrium)

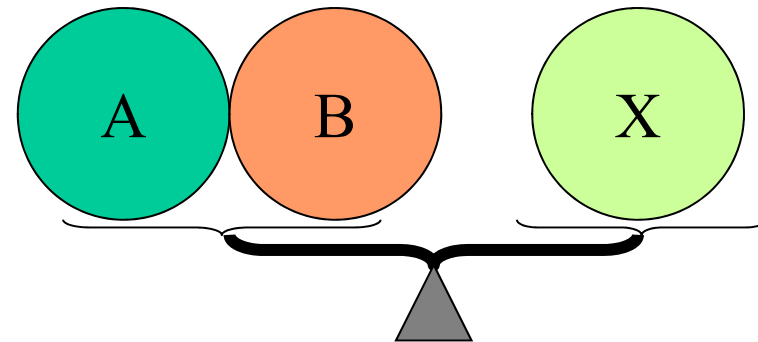
9.1 化学平衡

9.2 ギブズエネルギーと平衡定数

9.3 ルシャトリエの法則 平衡状態の変化

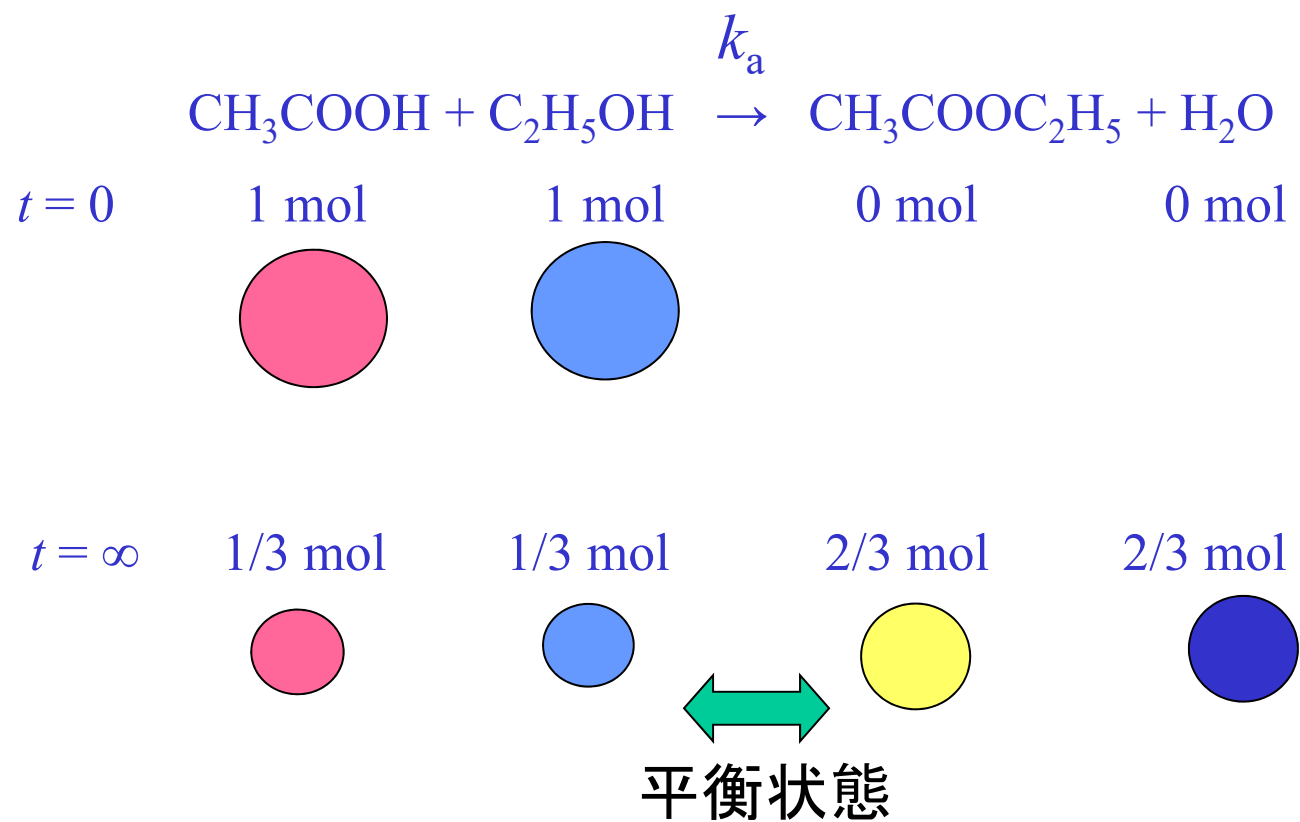
9.4 ファントホフの式 平衡定数と温度との関係

9.5 化学平衡の応用

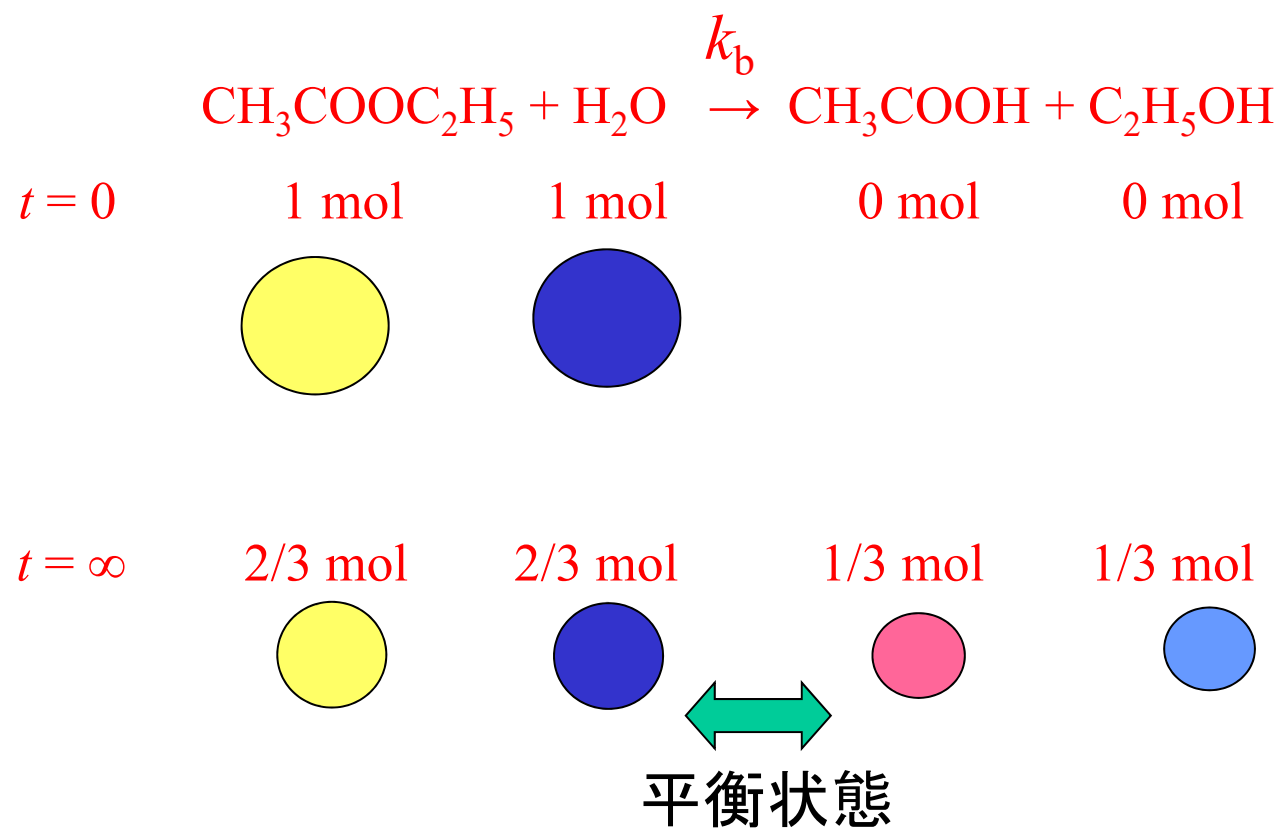


9.1 化学平衡

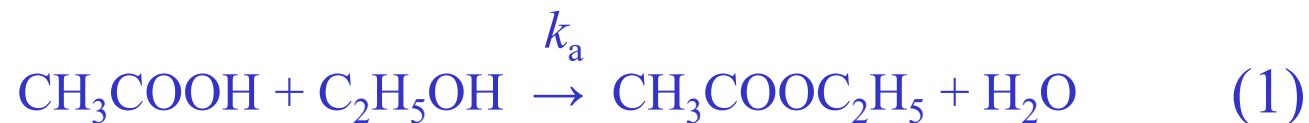
• 酸とアルコールのエステル化反応



- エステルの加水分解反応
(エステル化反応の逆反応)



- 各反応の反応速度

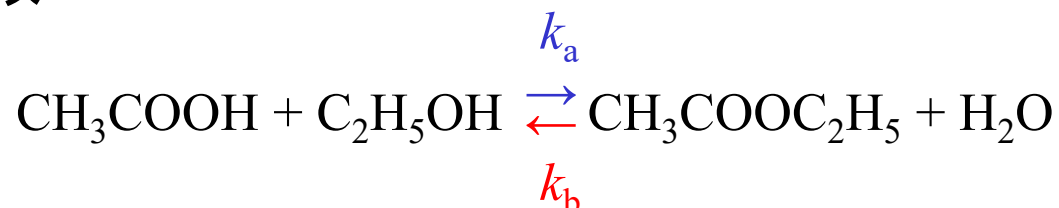


$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^a[B]^b$$

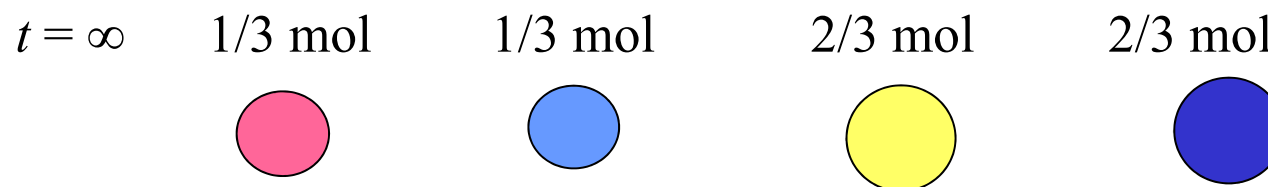
$$(1) \text{ の反応速度} = k_a [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$$

$$(2) \text{ の反応速度} = k_b [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] [\text{H}_2\text{O}]$$

●平衡定数



$$\text{反応速度} = k_a [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = k_b [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] [\text{H}_2\text{O}]$$



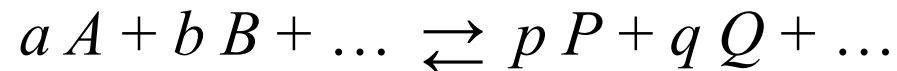
$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{k_a}{k_b} = \text{平衡定数 } K = \frac{(2/3) \times (2/3)}{(1/3) \times (1/3)} = 4$$

K は(一定温度・圧力では)濃度に関係
(反応式の左辺→分母)

K が大 \Rightarrow 平衡は右辺にかたよる

K が小 \Rightarrow 平衡が左辺にかたよる

- ・ 一定温度で次のような化学平衡が成り立つ場合



$$\text{平衡定数 } K = \frac{[P]^p [Q]^q \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

左辺の物質の濃度を分母
右辺の物質の濃度を分子

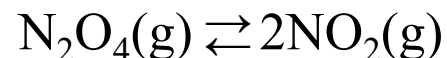
- ・ 気体反応の場合

$$K_p = \frac{(p(P) / p^o)^p (p(Q) / p^o)^q \dots}{(p(A) / p^o)^a (p(B) / p^o)^b \dots}$$

$p(i)$: 気体 i の分圧、 p^o : 標準圧力 (1 bar)

演習1 25°Cで N_2O_4 が NO_2 に分解するときの反応率 α を求めよ。

ただし、 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ の平衡定数 K_p は 0.15 である。また、平衡時の全圧は1 barである。



反応前	1 mol	0 mol	合計	1 mol
平衡	$(1-\alpha)$ mol	2α mol	合計	$1+\alpha$ mol

$$K_p = (p(\text{NO}_2)/p^\circ)^2 / (p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^\circ)$$

平衡時の全圧を P とおくと

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = [(1-\alpha) / (1+\alpha)] P$$

$$p(\text{NO}_2) = [2\alpha / (1+\alpha)] P$$

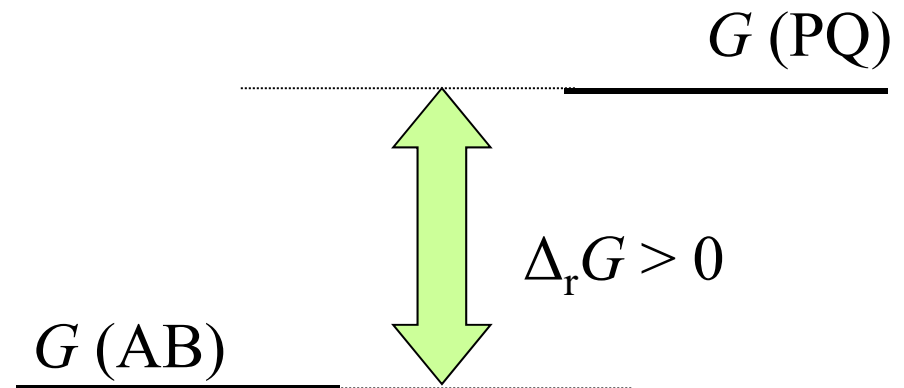
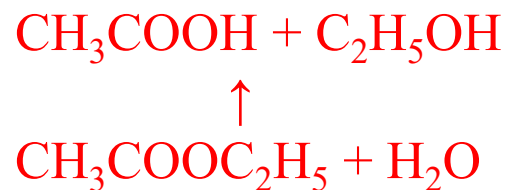
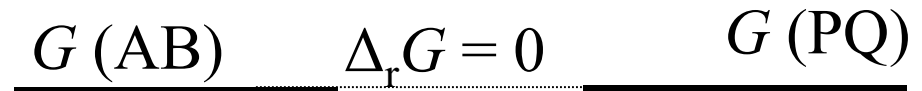
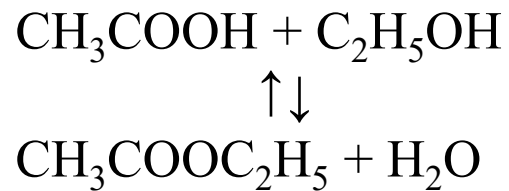
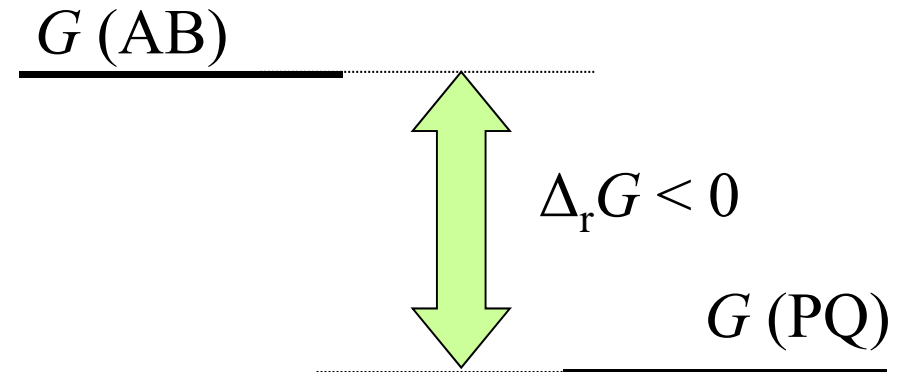
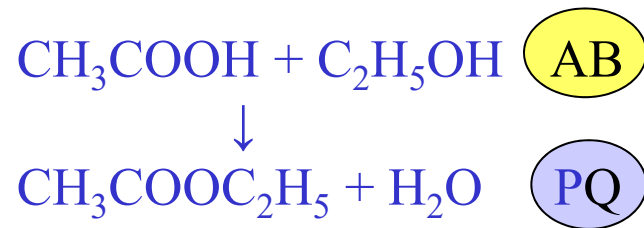
$P = 1$ barであるとき

$$K_p = (p(\text{NO}_2)/p^\circ)^2 / (p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^\circ) = [4\alpha^2 / (1-\alpha^2)] = 0.15$$

$$\alpha^2 = 0.15 / (4 + 0.15)$$

$$\alpha = 0.19$$

9.2 ギブズエネルギーと平衡状態



- 反応ギブズエネルギー

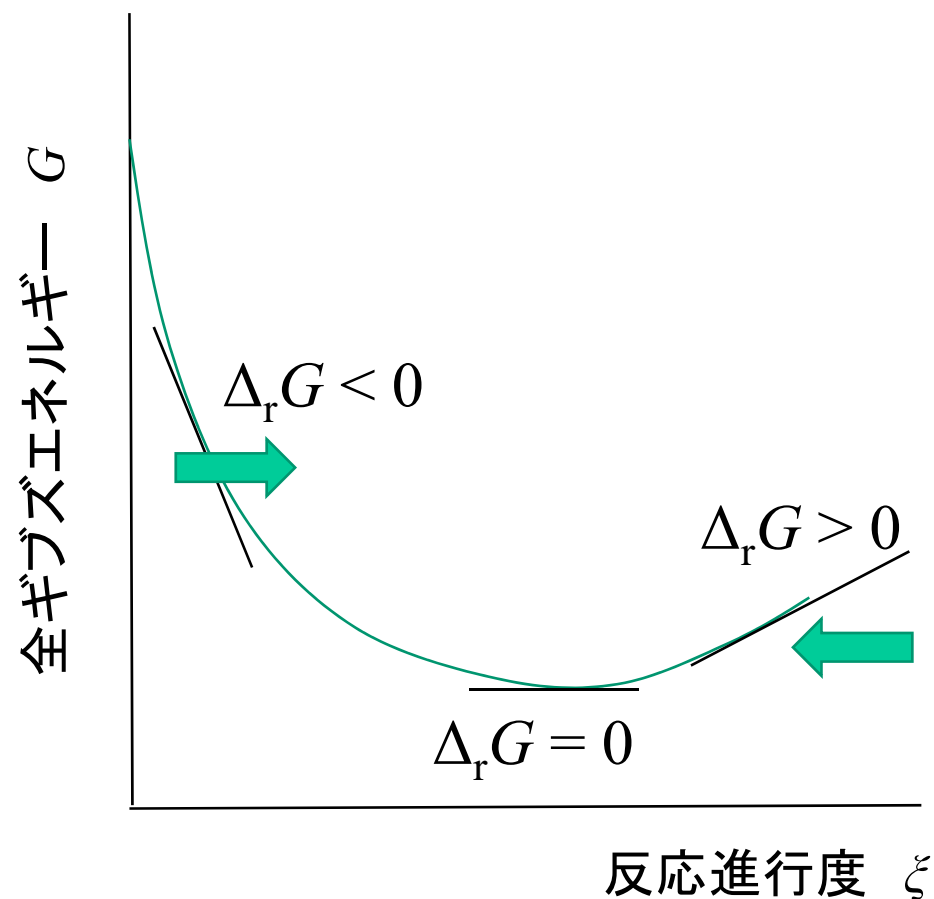
$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T}$$

ここでは G の ξ に関する勾配

- ギブズエネルギーの極小

$$\Delta_r G = 0$$

→ 反応混合物の平衡組成



- 反応ギブズエネルギーと反応比

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$$

$$\text{反応比 } Q = \frac{\text{生成物の活量}}{\text{反応物の活量}} = \frac{[P]^p [Q]^q \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

- 標準反応ギブズエネルギーと平衡定数

$$\text{平衡では } \Delta_r G = 0$$

$$RT \ln K = -\Delta_r G^\ominus \qquad K = \frac{[P]^p [Q]^q \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

●平衡状態の変化

平衡状態にある系が外部からの作用によって平衡が乱された場合
この作用による効果を弱める方向にその系の状態が変化する

演習2 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ $\Delta H = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$ (発熱反応)

(1) 温度 T を上げると、どちらの方向に反応が起こるか？

(2) 全圧 P を増加させると、どちらの方向に反応が起こるか？

$$K_p = \frac{(x(\text{NH}_3)P / p^\circ)^2}{(x(\text{N}_2)P / p^\circ)(x(\text{H}_2)P / p^\circ)^3} \quad K_p \text{ を一定にするように反応が起こる}$$

全圧が n 倍になったとすると

$$K_p = \frac{n^2 (x'(\text{NH}_3)P / p^\circ)^2}{n(x'(\text{N}_2)P / p^\circ)n^3((x'(\text{H}_2)P / p^\circ)^3)} = \frac{\left(\frac{1}{n^2}\right)(x'(\text{NH}_3)P / p^\circ)^2}{(x'(\text{N}_2)P / p^\circ)(x'(\text{H}_2)P / p^\circ)^3}$$

$n > 1$ (全圧増加)であれば K_p 一定のためには $x'(\text{NH}_3) > x(\text{NH}_3)$
 NH_3 を増加させるために、右方向への反応が起こる

9.3 ファントホフの式 (van't Hoff's equation)

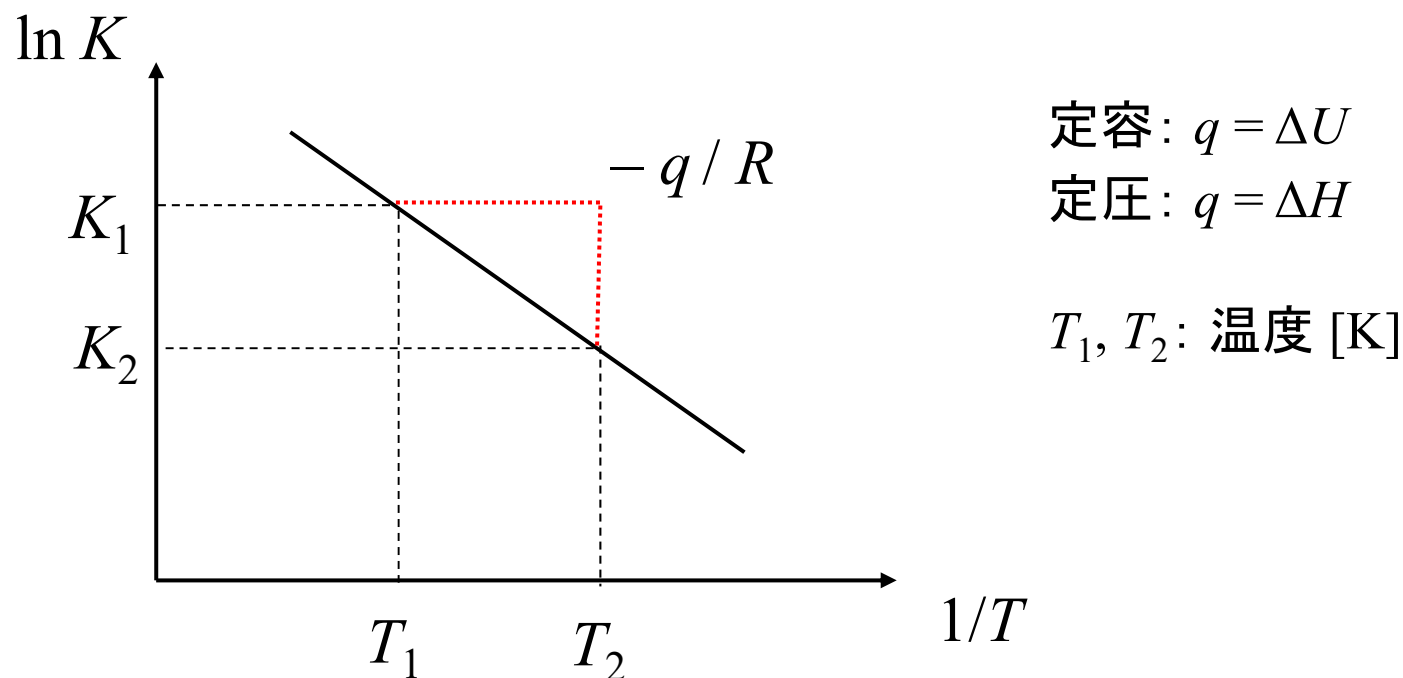
化学C-9-12

● 平衡定数と温度との関係

$$\frac{d \ln K}{d (1/T)} = - (q / R)$$

温度 T_1 のときの平衡定数 K_1 、温度 T_2 のときの K_2 とすると

$$\ln K_1 - \ln K_2 = - (q / R) (1/T_1 - 1/T_2)$$



$$\ln K_1 - \ln K_2 = - (q / R) (1/T_1 - 1/T_2)$$

右へ進む反応が発熱($\Delta H < 0$)である場合に、

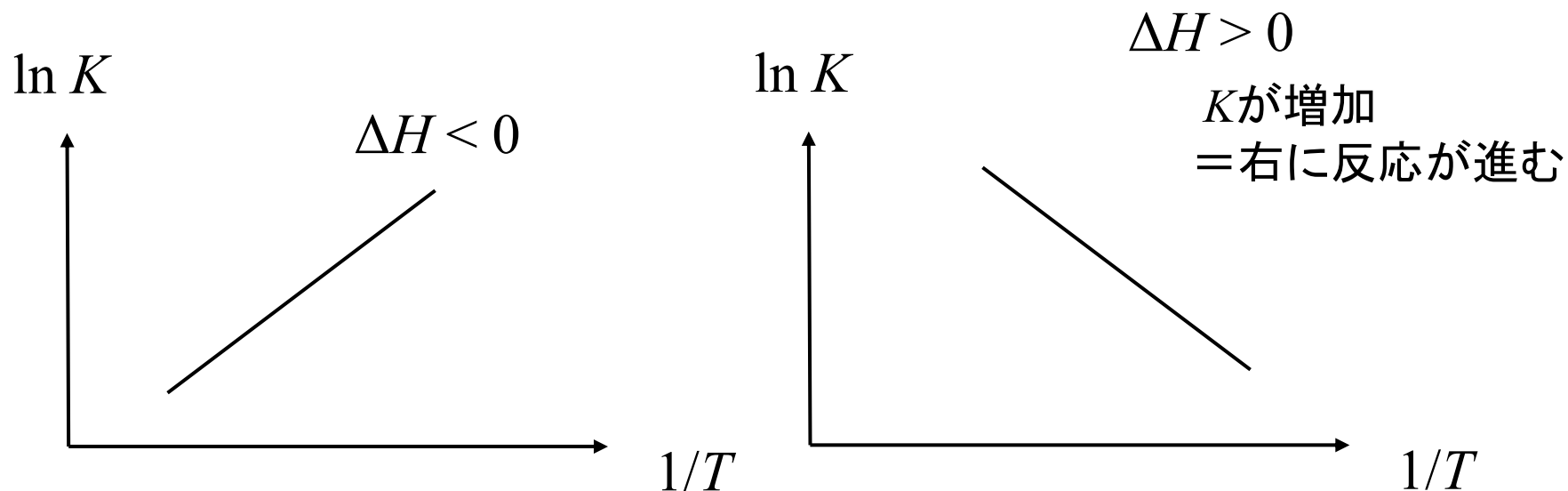
T_1 から T_2 へ温度を上昇させると ($T_1 < T_2$)、 $K_1 > K_2$ となり、

平衡定数は減少する



左に反応が進む

= 温度上昇を弱めるように左へ進む吸熱反応が起こる

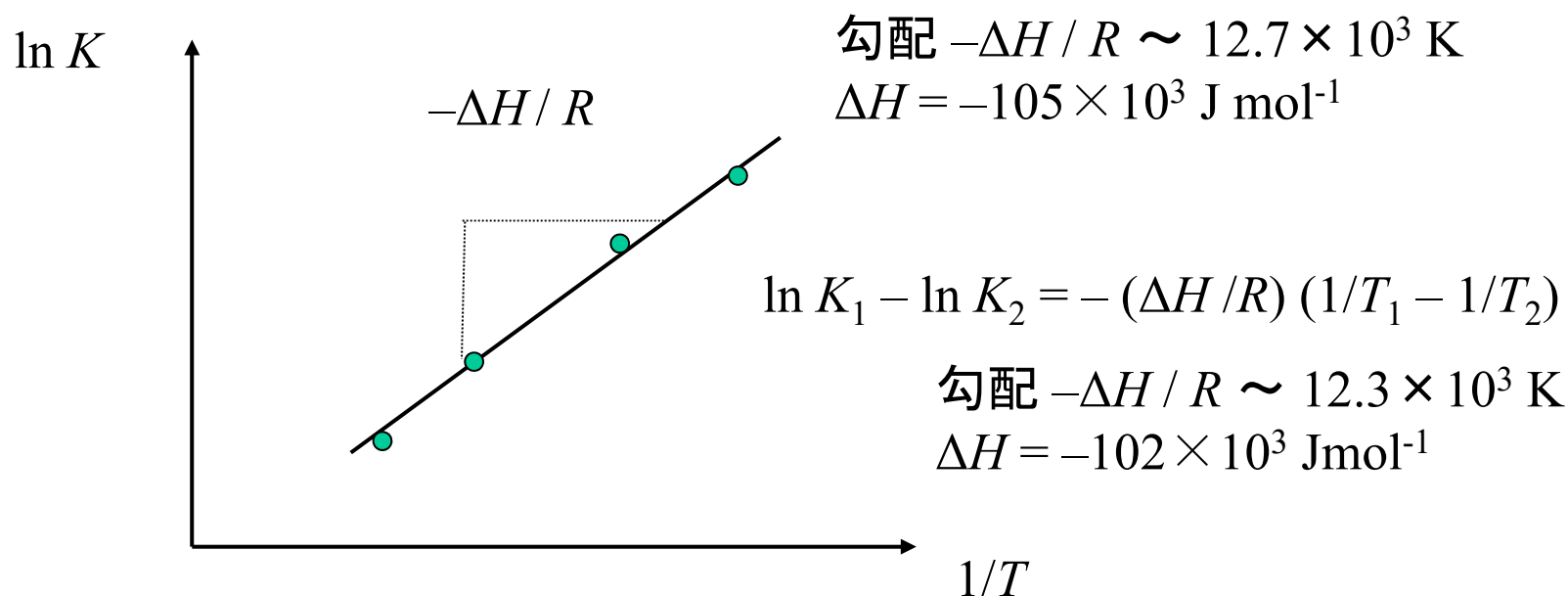


演習3 温度を変化させたときの $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ の K_p は表のように変化した。
この反応エンタルピー ΔH を求めよ。

$T (^{\circ}\text{C})$	350	400	450	500
$K_p (10^{-4})$	7.73	1.69	0.476	0.150



$T^{-1} (10^{-3} \text{ K}^{-1})$	1.605	1.486	1.383	1.294
$\ln K_p$	-7.165	-8.686	-9.953	-11.107

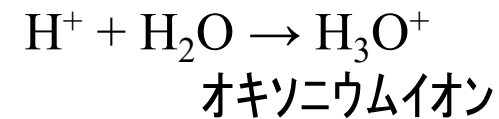


9.5 化学平衡の応用

●水の電離(解離)



$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$



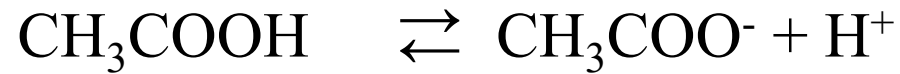
$[\text{H}_2\text{O}]$ は多量にあるので一定と見なせる

$$K_{\text{W}} = K [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (25^\circ\text{C}) \quad \text{水のイオン積}$$

$$\text{中性では } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = 7$$

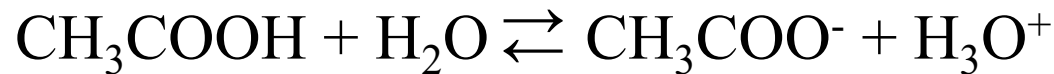
●酸の電離(解離)定数 (dissociation constant)



酸

共役塩基

共役酸塩基対



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

一般に $[\text{H}_2\text{O}] = 1$ とおく

$K_a = 1.75 \times 10^{-5} (25^\circ\text{C})$ 酸の電離定数(解離定数)

pHと同様に、 $\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$

$\text{p}K_a$: 解離指数 (dissociation index)

演習4 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ の 427°C における平衡定数 K_1 は 1×10^5 、この反応エンタルピーは -114 kJmol^{-1} である。 25°C における平衡定数 K_2 ($\ln K_2$) を求めよ。

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -(\Delta H / R) (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\ln K_2 - \ln 10^5 = -(-114 \times 10^3 / 8.314) (1/(298) - 1/(273+427))$$

=

$$\ln K_2 =$$

$$K_2 =$$