

# 物理化学2

## 第10回目

4セメスター

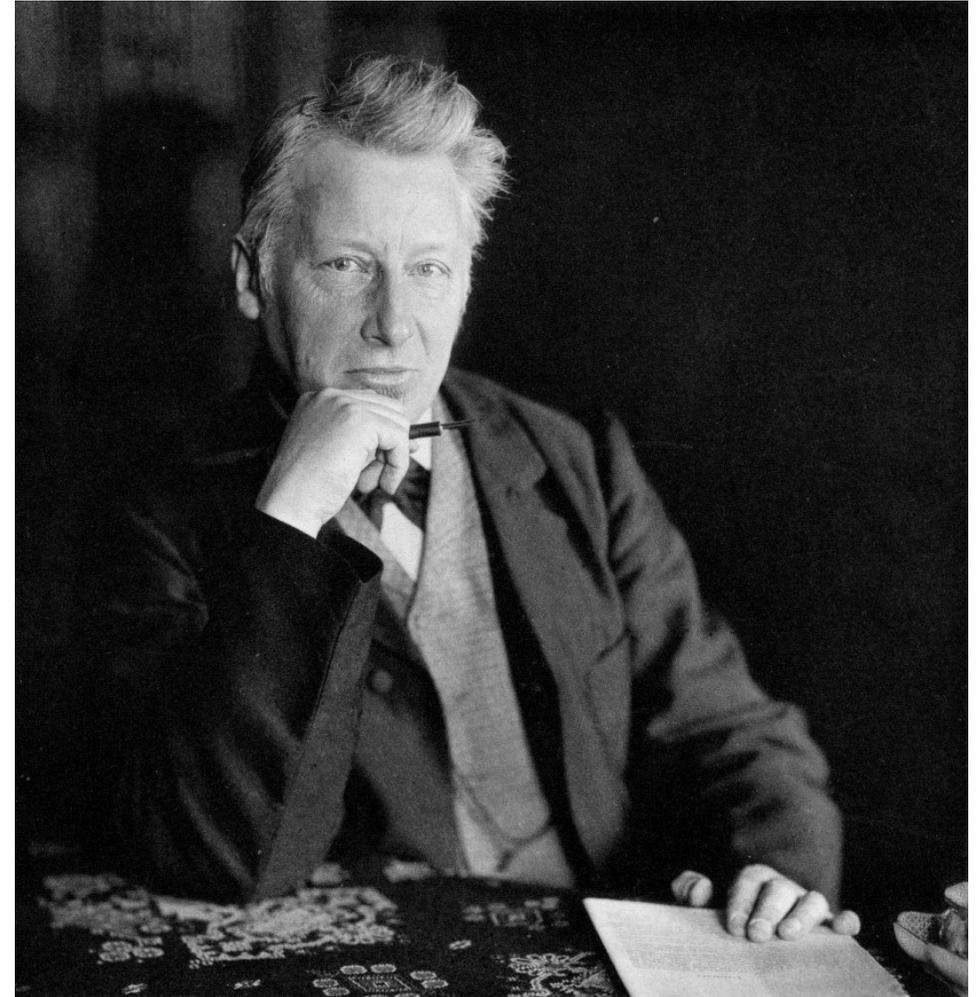
木曜日 2限

### 目次

1. ファントホッフの式
2. レポート課題

理工学部 応用化学コース

友野 和哲



# 孤立系と閉鎖系(定圧下と定容下)の自発変化判定

孤立系

---

$$\Delta S_{\text{孤立系}} > 0$$

閉鎖系

---

$$\Delta G_{\text{系(閉鎖系)}} < 0 \quad (\text{等温定圧過程})$$

$$(\Delta G = \Delta H - T\Delta S)$$

$$\Delta A_{\text{系(閉鎖系)}} < 0 \quad (\text{等温定容過程})$$

$$(\Delta A = \Delta U - T\Delta S)$$

# 開放系(化学ポテンシャル)の自発変化判定

開放系

化学ポテンシャル；部分モルで割った○○エネルギー(A,G)

$$\mu_i < 0$$

断熱

等温

定容

$$\mu_i = \left( \frac{\Delta U}{dn_i} \right)_{S, V, n_j}$$

$$\mu_i = \left( \frac{\Delta A}{dn_i} \right)_{T, V, n_j}$$

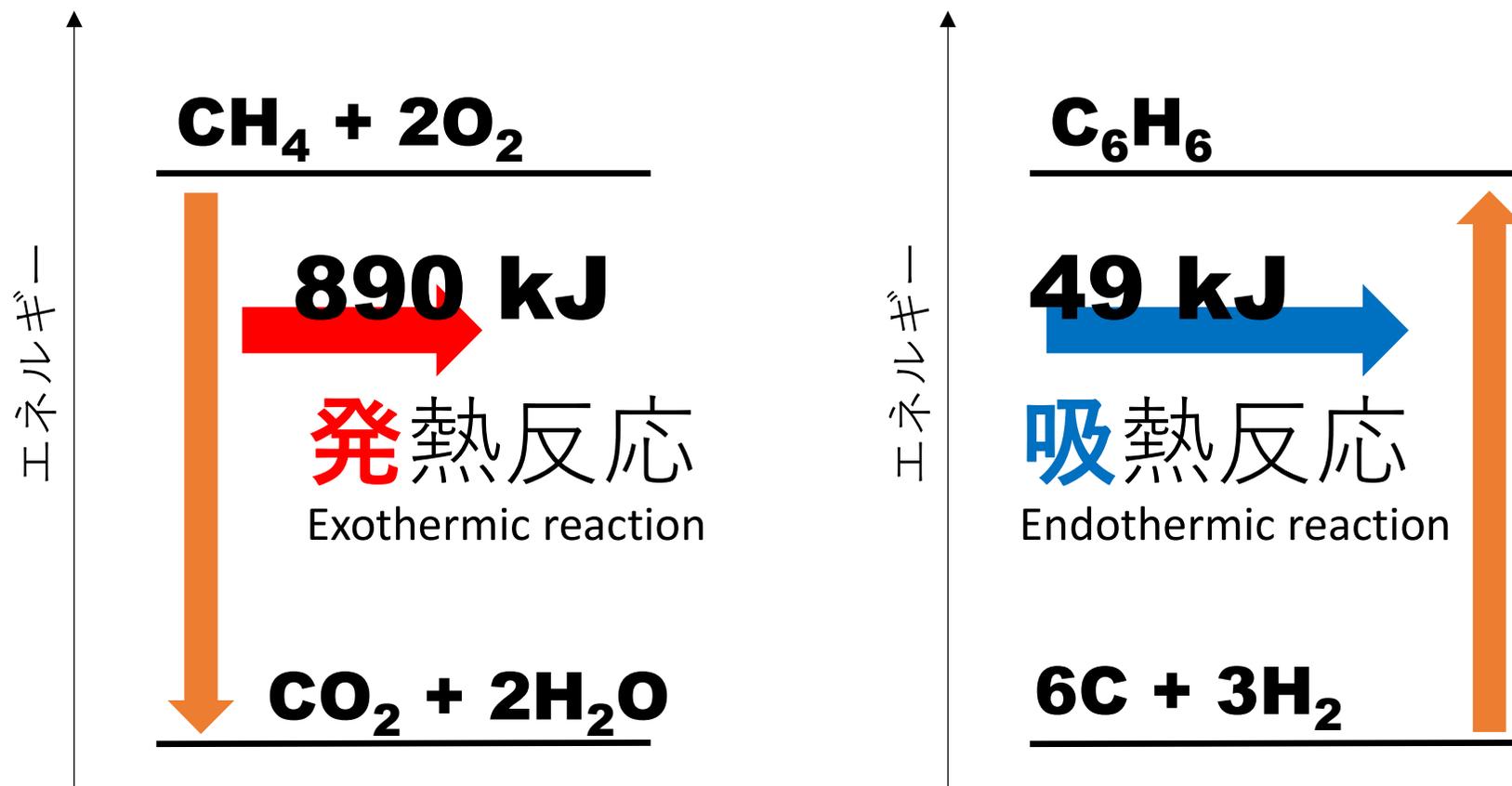
定圧

$$\mu_i = \left( \frac{\Delta H}{dn_i} \right)_{S, p, n_j}$$

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

# そういえば、発熱と吸熱の話し忘れてました。

【第5回目P21-22】 エンタルピーで自発は判断できない



エネルギーの流れやすい方向が見えるので、

間違えやすいのですが

エンタルピーからは、反応が**自発的**かどうかは、実は判断できない

(自発的か否かは、必ず【**エントロピー**】が関与します。)

# 吸熱反応なのに，自発的に進むのは？



$$(\Delta G = \Delta H - T\Delta S)$$



水の蒸発は，**吸熱**反応です。  
液体が気体になることで**無秩序性( $\Delta S$ )**が増加することで  
ギブスエネルギー変化は【負】となる。

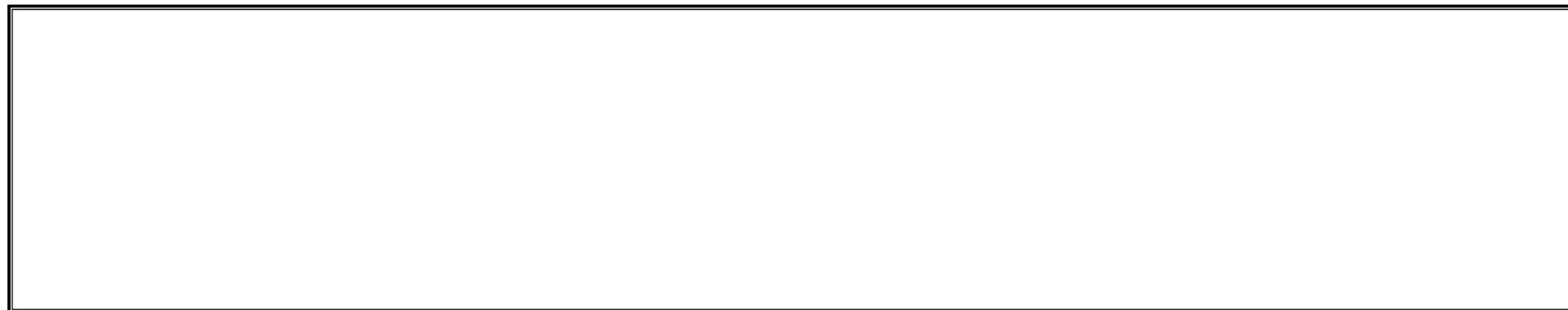
# (高校の復習;化学平衡)質量作用の法則



反応物**A,B**および生成物**C,D**, それらの係数**a, b, c, d**とし,  
可逆反応



上記反応が**平衡**状態にあるとき, 平衡時の各物質の濃度**[A], [B], [C], [D]**の間には, 次の関係式が成立する。



**K<sub>p</sub>**は平衡定数と言われ, 一定温度において各反応に固有の値をとる。

# (高校時代の復習)ルシャトリエの原理



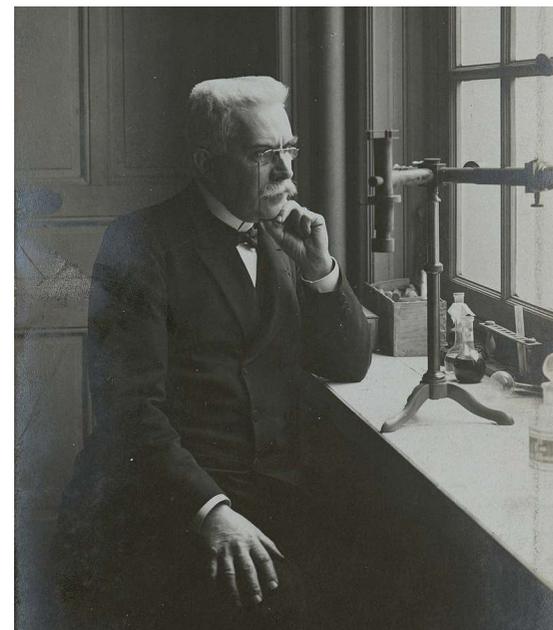
## ルシャトリエの原理

可逆反応が平衡状態にあるとき，ある外的な刺激を与えると，その**刺激を打ち消す方向へ反応が進み**，平衡状態を保とうと変化する。



$$\Delta H \text{ (-890kJ)} < 0$$

上記の反応は，**発熱**反応(左から右の反応)で



アンリ・ルシャトリエ  
1884(平衡移動の原理)

---

## 目次

1. ファントホッフの式
2. レポート課題

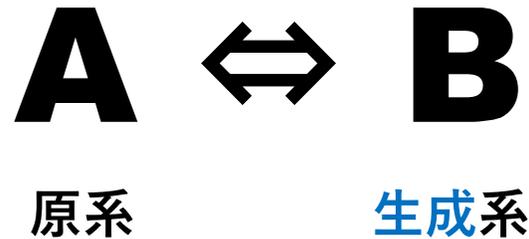
---

めっちゃ重要なファントホッフの式を導出するまでが長めです。  
忘れても良いですが、式だけ見ても理解が深まりませんので  
どうせなら、楽しんでください。

# 化学ポテンシャルと化学平衡

化学反応のほとんどは**平衡**反応である。

化学平衡(chemical equilibrium)とは、可逆反応において順方向と逆方向との反応速度が等しく、反応物と生成物の組成比がマクロ的に**変化していないように見える**



✓ 目的物質(**生成系**)をたくさんほしい。

つまりは、平衡反応を**生成系**へ傾けたい。

# 化学ポテンシャルの圧力依存と平衡定数

①



等温定圧過程のある温度 $T$ において、4種類の化学物質(**A**, **B**, **C**, **D**)が化学的に平衡に達していると仮定すると、



平衡なので**温度**は一定となる。 ※温度差があると平衡に達するように変化する。

**圧力**は粒子数に比例するので、

化学平衡時の粒子数は物質によって**異なる**ので、化学ポテンシャルと圧力(**分圧**)の関係を考える。初期圧力 $P_0$ は**1Bar**

# 化学ポテンシャルの圧力依存と平衡定数 ②

化学物質(A, B, C, D)はすべて理想気体とする。  
Aの化学ポテンシャルの圧力依存性を考えると,

$$\Delta G = \Delta \mu_A = -S_A \Delta T_A + V_A \Delta p_A$$

※ $\Delta n_A$ で割るのは省略。

等温過程(温度一定)なので,  $\Delta T = 0$

$$\Delta \mu_A = V_A \Delta p_A$$

物質Aが1モルあたりの理想気体の状態方程式より  $V_A = \frac{RT_A}{P_A}$

$$\Delta \mu_A = \frac{RT_A}{P_A} \Delta p_A$$

## 化学ポテンシャルの圧力依存と平衡定数 ③

化学物質Aの原系から生成系までの粒子数の変化を圧力で考えると、 $P_{Ai}$ から $P_{Af}$ となる。その時の、化学ポテンシャルの変化を $\mu_{Ai}$ から $\mu_{Af}$ までとする。

$$\int_{\mu_{Ai}}^{\mu_{Af}} \Delta\mu_A = RT_A \int_{P_{Ai}}^{P_{Af}} \frac{1}{P_A} \Delta p_A$$

$$\mu_{Af}(P_{Af}, T) - \mu_{Ai}(P_{Ai}, T) = RT_A \ln \frac{P_{Af}}{P_{Ai}}$$

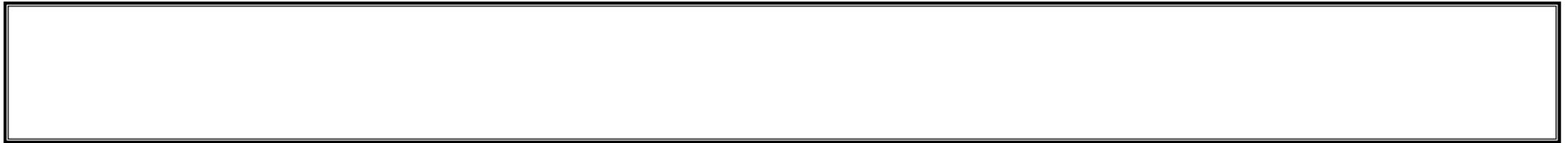
始状態のAの分圧、 $P_{Ai} = P_A^0 = 1\text{Bar}$  この時の化学ポテンシャル $\mu_{Ai} = \mu_A^0$ 、終状態の分圧 $P_{Af} = P_A$ と表記すると

$$\mu_A(P_A, T) - \mu_A^0(P_A^0, T) = RT_A \ln \frac{P_A}{P_A^0}$$



$$\mu_A(P_A, T) - \mu_A^0(P_A^0, T) = RT_A \ln \frac{P_A}{P_A^0}$$

シンプルに書いてまとめると  $(P_A^0=1)$



※  
初期の化学ポテンシャルに、  
補正項である変化後の分圧を加えることで、  
変化後の化学ポテンシャルが求まる。

これを全部で考える

# 化学ポテンシャルと化学平衡

化学平衡は、ギブスエネルギーに差がない状態

※差があると平衡が偏りますよね。

$$\mathbf{G}_{\text{生成系}} = \mathbf{G}_{\text{原系}}$$

等温定圧過程に ( $\Delta T=0$ ,  $\Delta p=0$ ) におけるギブスエネルギー ( $\Delta G = -S\Delta T + V\Delta p + \sum \mu_i dn_i$ ) は,

$$n_C \mu_C + n_D \mu_D = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

ここで、 $n_A \mu_A$  は  $n_A \mu_A = n_A \mu_A + n_A RT \ln P_A$  となる。  
化学量論式の量論比を、 $n_A = a \times 1(\text{mol})$  とおいて

$$\mathbf{G}_A = \mathbf{G}_A^0 + RT \ln P_A^a$$

※前ページと同じ。

# 化学ポテンシャルと化学平衡

物質Aについて

$$G_A = G_A^0 + RT \ln P_A^a$$

他の物質B,C,Dについて同様に,  $\Delta G = G_{\text{生成}} - G_{\text{原系}}$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

化学平衡ということは,  $\Delta G = G_{\text{生成}} - G_{\text{原系}} = 0$ として, この時のln内の値を**平衡定数Kp**とよぶ。

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K_p$$



$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K_p$$

すべての物質が 1 bar の時の分圧を占めているときの生成系および反応系の自由エネルギーの差と平衡定数  $K_p$  が関連付けられた。



# ファントホッフの式 ①

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

上記の式から、等温定圧過程における平衡定数  $K_p$  と  $\Delta G^0$  の関係がわかった。  
これを回避するた

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT$$

【第5回目の講義】

- ①キルヒホッフの法則から任意温度の  $\Delta H$  を算出
- ②ヘスの法則から標準状態の  $\Delta H$  を算出

$$\frac{\Delta G^0}{T} = -R \ln K_p$$

$\Delta G$  と  $\Delta H$  の関係式であるギブスヘルムホルツ関数を利用する。

# ファントホッフの式 ②



$$\frac{\Delta G^0}{T} = -R \ln K_p \quad \left[ \frac{\delta}{\delta T} \frac{\Delta G}{T} \right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

ギブスヘルムホルツ関数

$$\left[ \frac{\delta}{\delta T} -R \ln K_p \right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

ファントホッフの式！！

# ファントホッフの式 の見方



原系

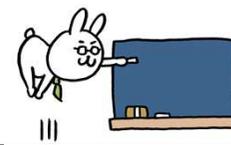
生成系

$$\left( \frac{\delta}{\delta T} \ln K_p \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

生成系  
原系

※気体定数Rは「正」，絶対温度T(K)も「正」  
ΔHの符号が，平衡定数Kpの符号を決める。



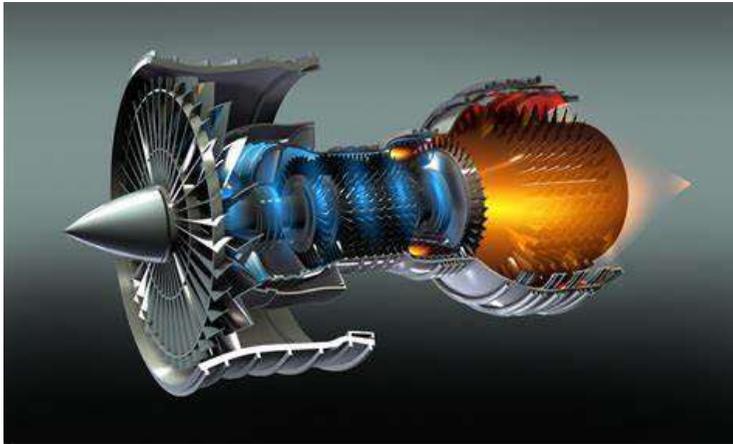
ファントホッフの式とは，高校時代に学んだルシャトリエの原理(平衡移動の原理)を定量的に理解できる式のこと。

---

## 目次

1. ファントホッフの式
2. レポート課題

# 化学平衡と吸熱反応について



ジェットエンジンは、大量の空気を取り入れて  
**燃料を燃焼**している。



※吸熱反応

この**NO(一酸化窒素)**が雨に溶け込んで、  
酸性雨の一因となっている。



# 化学平衡と発熱反応について ①

ミッション系大学ですし、

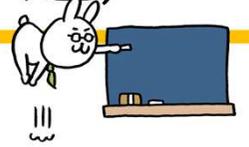
“それからイエスは、悪魔の誘惑を受けるため、霊によって荒野へ導かれた。四十日四十夜断食したのちに、イエスは飢えを感じられた。さらに、誘惑者が来て、彼にこう言った。「あなたが神の子であるなら、これらの石に、パンになるように命じなさい」。しかしイエスは答えて言われた、「『人は、パンだけによらず、神エホバの口から出るすべてのことばによって生きなければならない』と書いてあります」。”- **マタイの福音4章**

「ここは寂しい場所ですし、時刻ももうずっと進みました。群衆を去らせ、彼らが村々に行って自分で食べ物を買うようにしてください」。しかし、イエスは言われた、「彼らは去るには及びません。あなた方が彼らに何か食べる物を与えなさい」。弟子たちは言った、「わたしたちは**五つのパンと二匹の魚**のほかには何もここに持っていません」。イエスは言われた、「それをここに、わたしのところに持って来なさい」。次に彼は、草の上に横になるよう群衆に命じ、その五つのパンと二匹の魚を取り、天を見上げて祝とうを述べ、パンを割いて弟子たちに配り、ついで弟子たちが群衆に配った。こうしてすべての者が食べて満ち足りた。また、かけらの余りを拾うと、十二のかごがいっぱいになった。しかも、食べていたのは約五千人の男たちであり、ほかに女や幼子たちがいたのである。”- **マタイの福音14章**



聖☆おにいさん / 中村光

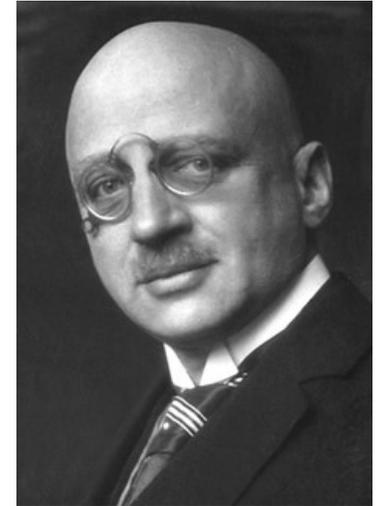
# 化学平衡と発熱反応について ② (レポート課題)



空気からパンを作った科学者



※発熱反応



フリッツ・ハーバー

これらも踏まえて、ハーバーボッシュ法について調べなさい。

# 来週,

---

相図

> 凝固点降下・沸点上昇

などなど

# 今週より配布資料に書き込んでください

動画の説明資料から**一部を削除**しています。

説明を聞いた後に書き込むか **or** 説明を聞く前に書き込むか

※書く時間を考慮すると長い動画になるのでしません。

