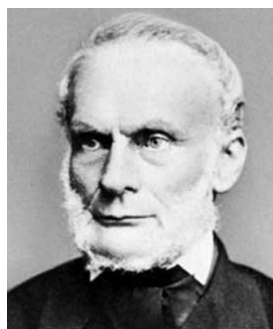


物理化学2

第11回目

4セメスター

木曜日 2限



ルドルフ・ユリウス・エマ
ヌエル・クラウジウス



ブノワ・ポール・エミ
ール・クラペイロン

目次

1. 相平衡(クラジウス-クラペイロンの式)

理工学部 応用化学コース

友野 和哲

tomono@kanto-gakuin.ac.jp

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

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

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

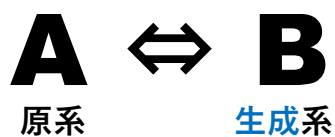
定圧

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

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

化学ポテンシャルの圧力依存

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



$$\mu_{\text{A}} = \mu_{\text{A}}^0 + \underline{RT_{\text{A}} \ln P_{\text{A}}} \quad P_{\text{A}}^0 = 1\text{Bar}$$

変化後 変化前

※変化(化学反応)後の化学ポテンシャルは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求まる。

(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

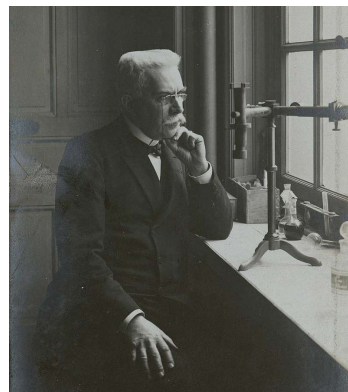
可逆反応が平衡状態にあるとき，ある外的な刺激を与えると，その**刺激を打ち消す方向へ反応が進み**，平衡状態を保とうと変化する。



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

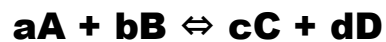
上記の反応は，**発熱**反応(左から右の反応)である。反応温度を上げると，ルシャトリエの原理から反応温度を下げる反応である**逆反応**(右から左の**吸熱**反応)が生じる。

つまり，**原系が増える方に平衡**が傾く。



アンリ・ルシャトリエ
1884(平衡移動の原理)

ファントホッフの式 の見方



原系

生成系

$$\left[\frac{\delta}{\delta T} \ln K_p \right]_P = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \left[K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right]$$

※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。

①発熱反応(ΔH<0)の場合、温度依存性が「負」
温度上昇に伴い、Kpは減少する。
温度低下に伴い、Kpは増加する。

②吸熱反応(ΔH>0)の場合、温度依存性が「正」
温度上昇に伴い、Kpは増加する。
温度低下に伴い、Kpは減少する。

目次

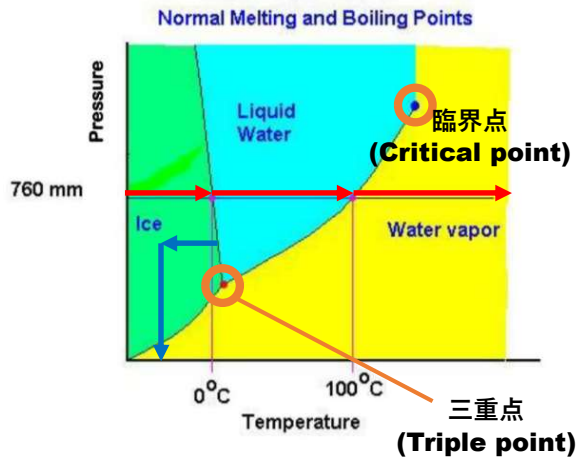
1. 相平衡(クラジウス-クラペイロンの式)

相平衡 (1成分 あるいは 多成分)



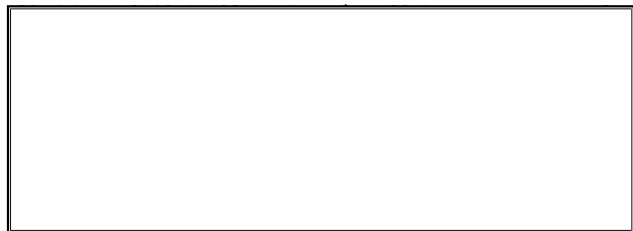
物質には、固体・液体・気体の3相がある。これらは、なぜ共存できるのか？これらの状態変化(温度変化や圧力変化)について、化学ポテンシャルを用いて理解する。

水の相図 (Phase diagram of Water)



【→→→】
日常的な圧力(760mmHg)下で、温度を上げていくと、固体>液体>気体に変化

【→；凍結乾燥】



【出典】

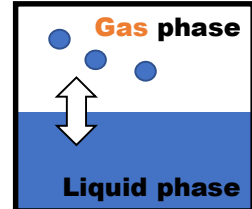
<https://www.slideserve.com/camdyn/the-quark-gluon-plasma-comes-of-age>

相図による物質変化(1成分) ①

等温定圧過程において両相(気相と液相)の間で水分子を微小量変化(dn mol)させる。
この過程におけるギブス自由エネルギー変化は、次のように表せられる。

$$\Delta G = \mu_g dn_g + \mu_l dn_l$$

気相(gas phase) 液相(liquid phase)



密閉容器として、水分子の総量に変化はないので、

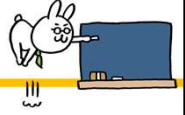
$$dn_g = -dn_l$$

※増えた水(気体)の分だけ、水(液体)が減る。

つまり、

$$\Delta G = (\mu_g - \mu_l) dn_g$$

相図による物質変化(1成分) ②



$$\Delta G = (\mu_g - \mu_l) dn_g$$

平衡ということは $\Delta G = 0$ であり, dn_g は微小量の変化があるということ ($dn_g \neq 0$) とすると,

※微小量変化なので dn_g をゼロと考えてよい。

$$\mu_g - \mu_l = 0$$

つまり,



相図による物質変化(1成分) ③



平衡状態でなかったら??

$$\Delta G = (\mu_g - \mu_l)dn_g$$

i) 気相(μ_g)の方が大きい場合 ($\mu_g - \mu_l > 0$)

ii) 液相(μ_l)の方が大きい場合 ($\mu_g - \mu_l < 0$)

相図による物質変化(多成分) ①

多成分中における物質Aの化学ポテンシャルは??

AとBの混合物において、Aに注目する。前述の1成分における相平衡を参考にすると、

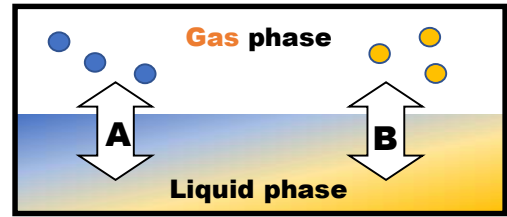
$$\mu_{A \cdot g} = \mu_{A \cdot l}$$

気相における化学ポテンシャルは、

$$\mu_{A \cdot g} = \mu_{A \cdot g}^0 + RT \ln P_{A \cdot gas}$$

気相と液相が平衡に達しているとすれば、

$$\mu_{A \cdot l} = \mu_{A \cdot g}^0 + RT \ln P_{A \cdot gas}$$



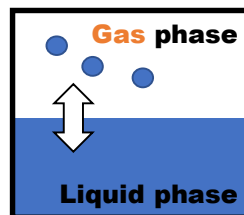
※第10回講義P14
初期の化学ポテンシャルに、補正項である変化後の分圧を加えることで、変化後の化学ポテンシャルが求まる。

相図による物質変化(多成分) ②

物質Aのみの化学ポテンシャルは??
物質Aのみを「*」とする。

気相における化学ポテンシャルは,

$$\mu_{A \cdot g}^* = \mu_{A \cdot g}^{*0} + RT \ln P_{A \cdot gas}^*$$



化学平衡時は $\mu_{A \cdot g}^* = \mu_{A \cdot l}^*$

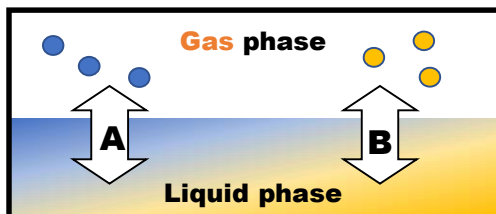
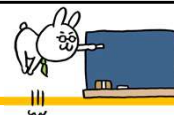
初期の化学ポテンシャルは, 混合物も単体も同じ

$$\mu_{A \cdot g}^{*0} = \mu_{A \cdot g}^{*0}$$

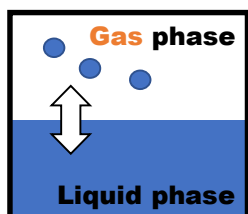
つまり, 気相と液相が平衡に達しているとすれば,

$$\mu_{A \cdot l}^* = \mu_{A \cdot g}^{*0} + RT \ln P_{A \cdot gas}^*$$

相図による物質変化(多成分) ③

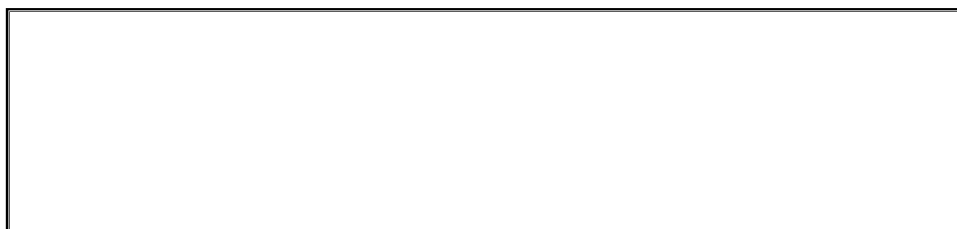


$$\mu_{A \cdot l} = \mu_{A \cdot g}^0 + RT \ln P_{A \cdot gas} \dots ①$$



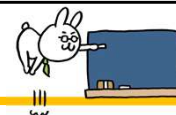
$$\mu_{A \cdot l}^* = \mu_{A \cdot g}^0 + RT \ln P_{A \cdot gas}^* \dots ②$$

①-②は,



混合前の成分Aの化学ポテンシャル($\mu_{A \cdot l}^*$)と蒸気圧($P_{A \cdot gas}^*$)を求め、混合後の成分Aの蒸気圧($P_{A \cdot gas}$)を求めれば、混合物の液中での化学ポテンシャル($\mu_{A \cdot l}$)が求められる。

相図による物質変化



色々な相図がある。圧力や温度をどのように変更すれば目的物が得られるかわかる地図のようなものである

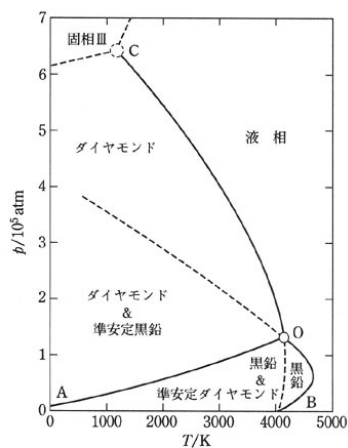
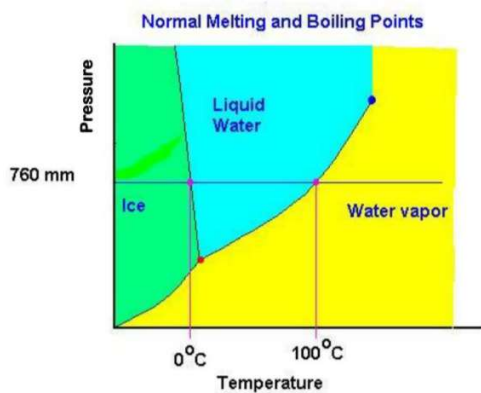
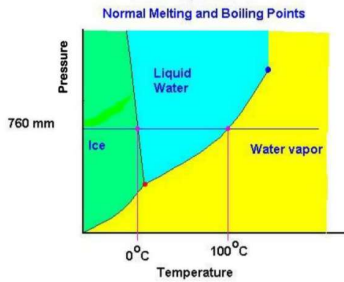


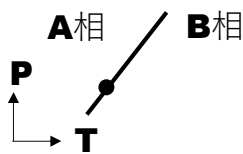
図 6.9 炭素の相図

相図の作り方(クラジウス_クラペイロン) ①



クラジウス-クラペイロンの式
相図(x軸;温度, y軸;圧力)の相境界の傾きを決定できる式

※気相と液相の境界, 液相と固相の境界, 気相と固相の境界がわかれば, 左図が作成できる。



相境界線上の点(●)は平衡状態にあるので,

$$\mu_A(T, P) = \mu_B(T, P)$$

化学ポテンシャルは1モル当たりのギブスエネルギーに等しいので,

$$dG_A(T, P) = dG_B(T, P) \quad \text{※} \mu_i = \left[\frac{\Delta G}{dn_i} \right]$$

相図の作り方(クラジウス_クラペイロン) ②

$$dG_A(T, P) = dG_B(T, P)$$

両辺の全微分により,

$$\left(\frac{\delta G_A}{\delta T}\right)_P dT + \left(\frac{\delta G_A}{\delta p}\right)_T dp = \left(\frac{\delta G_B}{\delta T}\right)_P dT + \left(\frac{\delta G_B}{\delta p}\right)_T dp$$

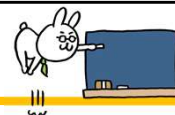


熱力学の基本式より ※第9回講義P6

$$\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P = -S \quad \left(\frac{\delta G}{\delta p}\right)_T = V$$

$$-S_A dT + V_A dp = -S_B dT + V_B dp$$

$$(V_A - V_B) dp = (S_A - S_B) dT$$



$$(V_A - V_B)dp = (S_A - S_B)dT$$

整理すると,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(S_A - S_B)}{(V_A - V_B)} = \frac{dS}{dV}$$

※Sは測定しづらい
>>Hにする。

(クラペイロンの式1)



平衡ということは, $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B = 0$

$\Delta\mu = \Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ なので

$$dS = \frac{dH}{T}$$

【演習】相図の作り方(クラジウス_クラペイロン)

標準圧力1barにおける H_2O の融点(0.0°C)における，融解曲線(固相-液体境界線)の傾き(dp/dT)を $\text{bar} \cdot \text{K}^{-1}$ 単位で求めよ。
 H_2O の融解エンタルピーは， 6.01kJ/mol ，水(液体)のモル体積を 18.01mL/mol ，氷(固体)のモル体積は 19.64mL/mol とする。



相図の作り方(クラジウス_クラペイロン) ④

クラペイロンの式を気液平衡に適用する。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{dH}{T dV} = \frac{dH}{T(V_{\text{gas}} - V_{\text{Liquid}})} \quad (\text{クラペイロンの式2})$$



気体の体積(V_{gas})は液体の体積(V_{liquid})に比べて、非常に大きいので、 $V_{\text{gas}} - V_{\text{liquid}} = V_{\text{gas}}$ とおける。

気相を理想気体とすると、状態方程式 $PV=nRT$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{dH}{T \frac{RT}{P}} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{P} \frac{dp}{dT} = \frac{dH}{RT^2}$$

相図の作り方(クラジウス_クラペイロン) ④



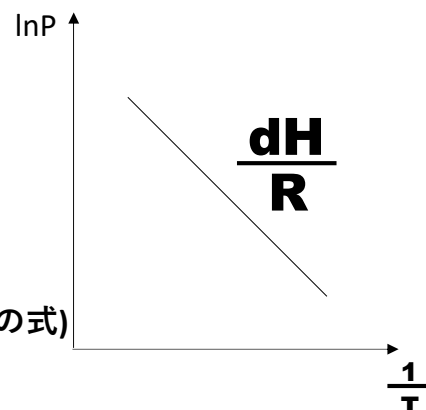
$$\frac{1}{P} \frac{dp}{dT} = \frac{dH}{RT^2}$$

↓ 1/Pの積分

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{dH}{RT^2} \quad (\text{クラジウス-クラペイロンの式})$$

↓ ある範囲(T1,P1)~(T2,P2)で積分すると

$$\ln p_2 - \ln p_1 = \ln \frac{P_2}{P_1} =$$

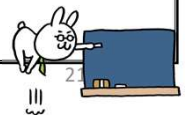


様々な気液平衡について

- ・ある温度における蒸気圧の算出
- ・温度と圧力のデータから蒸発エンタルピーを算出

【演習】蒸発熱の算出(クラジウス_クラペイロン)

ナフタレンの液体の蒸気圧は、 86.6°C で 0.0133bar 、 129.5°C で 0.0799bar である。この値を用いて、蒸発熱(ΔH)を求めよ。また、ナフタレンの標準沸点 $T_b(1\text{Bar}$ での沸点)を求めよ。



来週,

ラウールの法則
束一的法則

などなど