

DECEMBER

2024

Vol.79

化学

CHEMISTRY 12

特集

2024年の

ノーベル賞

化学賞、物理学賞、生理学・医学賞

解説

分解混合物から見つけた“植物の薬”

植物 14-3-3 を狙って阻害剤を開発

「化学平衡の法則」の証明

西村 能一
駿台予備学校化学科

理論化学のなかでも「化学平衡」は難しい分野です。

化学平衡の法則

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ の反応が平衡状態に達したとき、各物質のモル濃度のあいだに成立する関係。平衡定数 K は温度一定なら常に一定の値をとる。

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

平衡定数を用いて問題を解いていきますが、公式に入れて解くだけになっていませんか？なぜ、化学平衡の法則が成立するかを理解しないまま教えていることが多いと思います。今回は、「化学平衡の法則」の証明について解説します。やや難しい話にはなりますが、頑張ってください！

ギブズエネルギー変化 ΔG について

前回、変化が進む向きの判断に利用できるギブズエネルギー変化 ΔG は、エンタルピー変化 ΔH とエントロピー変化 ΔS 、絶対温度 T を用いて、次の式で表されることを解説しました。

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

反応は $\Delta G < 0$ となる向きに進んでいきます。 $\Delta H < 0$ の発熱反応において ΔH が大きな負の値をもつならば、 $T\Delta S$ の効果は小さくなり、 ΔH が変化の向きを決定します。逆に $\Delta H > 0$ の吸熱反応では、自発的

な変化は起こりにくいと考えられますが、吸熱反応でも $\Delta H > 0$ を上回るほど ΔS が大きいならば、 $\Delta G < 0$ となって反応は自然に進みます。

「化学平衡の法則」の証明

平衡 (equilibrium) は equal (等しい) に通じる接頭語 equi- と秤を意味するラテン語 *libra* から生まれました。すなわち、秤がつり合った姿を意味します。平衡状態では物質のギブズエネルギー G がつり合っており、次の関係が成立しています。

$$G_{\text{反応系}} = G_{\text{生成系}}$$

平衡定数を求める式の証明は、ギブズエネルギー変化 ΔG と平衡定数 K の関係を導きだすことで理解できます。まず、次のような気体の平衡を考えます。



平衡時の A、B のギブズエネルギーを G_A 、 G_B とすると、系が平衡にあるので次式が成り立ちます。

$$\Delta G = G_B - G_A = 0$$

平衡時の A、B の分圧をそれぞれ P_A 、 P_B と置き、A、B の標準ギブズエネルギーを G_A° 、 G_B° とすると、平衡時の A、B のギブズエネルギー G_A 、 G_B は、 G と圧力の関係式 $G = RT \ln P$ を用いて次式で表されます。

$$G_A = G_A^\circ + RT \ln P_A$$

$$G_B = G_B^\circ + RT \ln P_B$$

なお、圧力を標準状態 (25°C, 10⁵ Pa) にとった場合の G をとくに標準ギブズエネルギーといい、 G° と表記します。上付きの「°」の記号は、標準状態での値であることを表しています。続いて上式より、

$$\Delta G = G_B^\circ + RT \ln P_B - (G_A^\circ + RT \ln P_A) = 0$$

$$\Delta G = (G_B^\circ - G_A^\circ) + RT \ln \frac{P_B}{P_A} = 0$$

ここで、 $G_B^\circ - G_A^\circ = \Delta G^\circ$ 、 $K_p = \frac{P_B}{P_A}$ と置くと、

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

と導くことができます。この式は「ファントホッフの等温式」、 K_p は圧平衡定数と呼ばれます。 ΔG° は標準生成ギブズエネルギーの表を参照すればわかるので、温度さえ決まれば K_p の値が求められます。また、 ΔG° と K_p の関係は次のようになります。

$\Delta G^\circ < 0$ のとき、 $K_p > 1$ (正反応が自発的に進む)

$\Delta G^\circ = 0$ のとき、 $K_p = 1$ (平衡状態)

$\Delta G^\circ > 0$ のとき、 $K_p < 1$ (逆反応が自発的に進む)

もう少し複雑な反応について考えてみましょう。



前例と同様に ΔG を計算すると、

$$\begin{aligned} \Delta G &= c(G_C^\circ + RT \ln P_C) + d(G_D^\circ + RT \ln P_D) \\ &\quad - a(G_A^\circ + RT \ln P_A) - b(G_B^\circ + RT \ln P_B) \\ &= (cG_C^\circ + dG_D^\circ - aG_A^\circ - bG_B^\circ) \\ &\quad + RT(c \ln P_C + d \ln P_D - a \ln P_A - b \ln P_B) \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = 0 \end{aligned}$$

ここで、 $K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$ と置くと、

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

K_p は反応式ごとに異なりますが、 ΔG° を求める式は同じになります。結果的に、ある温度で特定の反応に対する ΔG° は固定の値なので、「ファントホッフの等温式」より K_p が求められます。この K_p で表される関係は「化学平衡の法則」と呼ばれ、熱化学によってこの法則を理論的に証明できたこととなります。 G は

圧力の依存性が強いので $G = RT \ln P$ が成立します。また式中に自然対数 \ln がでてくることで、圧平衡定数 K_p が導かれることに注目すると興味深いです。

また、濃度と圧力のあいだには $PV = nRT$ より $\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$ の関係が成立するので、圧平衡定数 K_p と濃度平衡定数 K_c も比例関係にあります。

例 $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ の K_c と K_p の関係

$$\text{濃度平衡定数 } K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

$$\text{圧平衡定数 } K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}$$

$$PV = nRT \text{ より, } \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{\left(\frac{P_{NH_3}}{RT}\right)^2}{\frac{P_{N_2}}{RT} \cdot \left(\frac{P_{H_2}}{RT}\right)^3} = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} \cdot (RT)^2$$

したがって、 K_c と K_p の関係は、

$$K_c = K_p(RT)^2 \quad \text{あるいは, } K_p = K_c(RT)^{-2}$$

また、ファントホッフの等温式を変形すると、

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

と表せます。これは反応速度定数 k と温度 T との関係式であるアレニウスの式

$$k = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

とよく似ています。アレニウスとファントホッフは親交が深かったため、互いに影響を与えたのかもしれませんが、アレニウスの式は反応物の状態と活性化状態とを近似的に平衡反応とみなして、活性化状態にある分子の割合を考えたものといえます。

ルシャトリエの原理と温度

ルシャトリエの原理 (平衡移動の原理) では、「平衡状態の反応を高温にすると、平衡は条件変化を緩和する方向、すなわち吸熱方向へ移動する」こととなります。



温度を高くすると平衡は吸熱方向である右へ移動し、 NO_2 が増加する。

圧力や濃度の変化においては、平衡定数を保つ方向に平衡が移動することを具体的な数値を用いて証明できます。温度変化に関しては具体的に説明しにくいですが、これも ΔG° を用いて導くことができます。

ファントホッフの等温式 $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ と、 G の温度依存性とエンタルピー H の関係を示すギブズ-ヘルムホルツの式より次の式が導けます。

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

この式は「ファントホッフの式」と呼ばれ、標準エンタルピー ΔH° の符号が、平衡定数の温度依存性と関連しているとわかります。これをまとめると次のようになり、定量的に証明できます。

$$\Delta H^\circ > 0 \text{ (吸熱反応)} : \frac{d(\ln K_p)}{dT} > 0$$

温度上昇に伴い、 K_p は大きくなる(右へ移動)

$$\Delta H^\circ < 0 \text{ (発熱反応)} : \frac{d(\ln K_p)}{dT} < 0$$

温度上昇に伴い、 K_p は小さくなる(左へ移動)

教科書に書かれているからと安易に受け入れず、一度それを深く考えてみると、新しい発見もありますね。

参考文献

- 1) 『バーロー物理化学(上)第5版』、藤代亮一 訳、東京化学同人(1990)。
- 2) 富田 稔 著、『熱化学講義ノート』、大竹出版(2005)。
- 3) 吉田隆弘 著、『単位が取れる物理化学ノート』、講談社(2014)。
- 4) 由井宏治 著、『見える！使える！化学熱力学入門』、オーム社(2013)。
- 5) 渡辺 正、北條博彦 著、『高校で教わりたかった化学』、日本評論社(2008)。

にしむら・よしかず ● 学校法人駿河台学園 駿台予備学校化学科講師、1996年明治大学理工学部工業化学科卒業、<研究テーマ> 高等学校化学の教授法の研究とその普及、<趣味> 野球観戦、ランニング