

### 問題 5. 化学反応への熱力学第二法則の応用

化学反応はどのような場合に自発的に進むのだろうか?熱力学第二法則でその答えがわかる。

図 1 のような化学反応容器を 1 つの系と考えなさい。反応容器内部の圧力  $p$  と温度  $T$  は一定に保たれている。系の外部との物質の出入りはない。

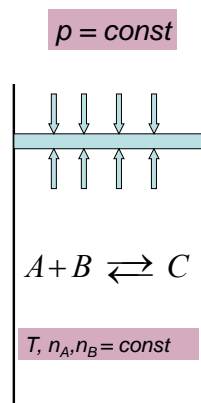


図 1. 反応容器内での化学反応

熱力学第二法則によると,このような反応容器内ではいかなる自発変化もギブズ自由エネルギー  $G_{\text{system}}$  の減少を伴う。すなわち  $\Delta G_{\text{system}} < 0$  である。

反応容器内では化学反応  $A + B = C$  (a) 以外の変化が何も起こらないとすると,次式が成立する。

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{System}} &= \Delta G_{\text{Reaction}}(a) \Delta \xi(a) \\ \Delta \xi(a) &= \Delta n_C = -\Delta n_A = -\Delta n_B \end{aligned} \quad (1)$$

ここで  $\Delta G_{\text{Reaction}}$ ,  $\Delta \xi$  はそれぞれ反応ギブズ自由エネルギー,(a)の反応進行度である。また, $\Delta n_A$ ,  $\Delta n_B$ ,  $\Delta n_C$  はそれぞれ反応(a)に伴う A,B,C のモル数変化である。

1.1. 次の反応において,  $\Delta \xi$  を反応物と生成物の  $\Delta n_i$  と関係づけよ。



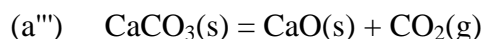
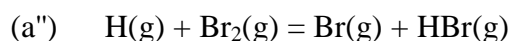
1.2. 熱力学第二法則から,反応容器(図 1)内で自発的に進む単一の化学反応では必ず  $\Delta G_{\text{Reaction}} < 0$  となることを証明せよ。

2. 化学反応(a)の反応ギブズ自由エネルギーは次のように表される。

$$\Delta G_{\text{Reaction}} = \Delta G_{\text{Reaction}}^{\circ} + RT \ln \frac{[C]}{[A][B]} < 0 \quad (2)$$

[C], [A], [B]は自発反応が進行している反応容器中における C,A,B の濃度であり,時間に伴って変化する。質量作用の法則を用いて,(a)の正反応速度  $r_1$  と逆反応速度  $r_{-1}$  の比を  $\Delta G_{\text{Reaction}}$  と関係付けよ。いずれの反応も素反応であるとする。

3.1. 次の化学変化の  $\Delta G_{\text{Reaction}}$  について、式(2)の関係を導出せよ。



3.2. 上の反応のうち,問2で導いた  $\Delta G_{\text{Reaction}}$  と  $r_1, r_{-1}$  との関係が成立するのはどれか。

4. 「見かけの反応速度」  $r_{\text{obs}}$  は  $r_{\text{obs}} = r_1 - r_{-1}$  で定義される。

反応(a)を自発的に進行させたところ,ある瞬間に次式が成立した。

$$r_{\text{obs}} / r_1 = 0.5, \quad [\text{A}] = 0.5 \text{ M}, [\text{B}] = 1 \text{ M}, [\text{C}] = 2 \text{ M}.$$

反応(a)の平衡定数  $K$  を求めよ。T=298K とする。

5. 以下の関数として  $r_{\text{obs}}$  を図示せよ。

a)  $\Delta G_{\text{Reaction}}$  一定における  $r_1$  の関数

b)  $r_{-1}$  一定における  $r_1$  の関数

c)  $r_1$  一定における  $\Delta G_{\text{Reaction}}$  の関数

6. 化学反応の熱力学的または速度論的なパラメーターのうち,触媒によって影響を受けるものはどれか。影響を受けるものは+を,受けないものは-を,それぞれ表の空欄に記入せよ。

表

$r$	$r_1$	$r_1/r_{-1}$	$\Delta G_{\text{Reaction}}$	$r/r_1$