

# 入門化学14-1 反応速度

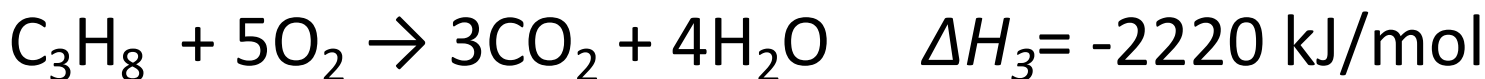
1. 反応の速さ
2. 反応速度を変える条件
3. 反応速度と触媒

# 7月26日課題の説明

- 二酸化炭素 $\text{CO}_2$ 、水（液）の生成エンタルピーはそれぞれ  $-394 \text{ kJ/mol}$ ,  $-286 \text{ kJ/mol}$  である。
- プロパン  $\text{C}_3\text{H}_8$  の燃焼エンタルピーは  $-2220 \text{ kJ/mol}$  である。
- それぞれの化学反応式を書き、プロパンの生成エンタルピーを求めよ。
- ヘスの法則に関するp. 164 の類題です。例題1またはp.165の「反応熱の算出」を参考にして解いてください。

# 化学反応式とエンタルピー計算(1)

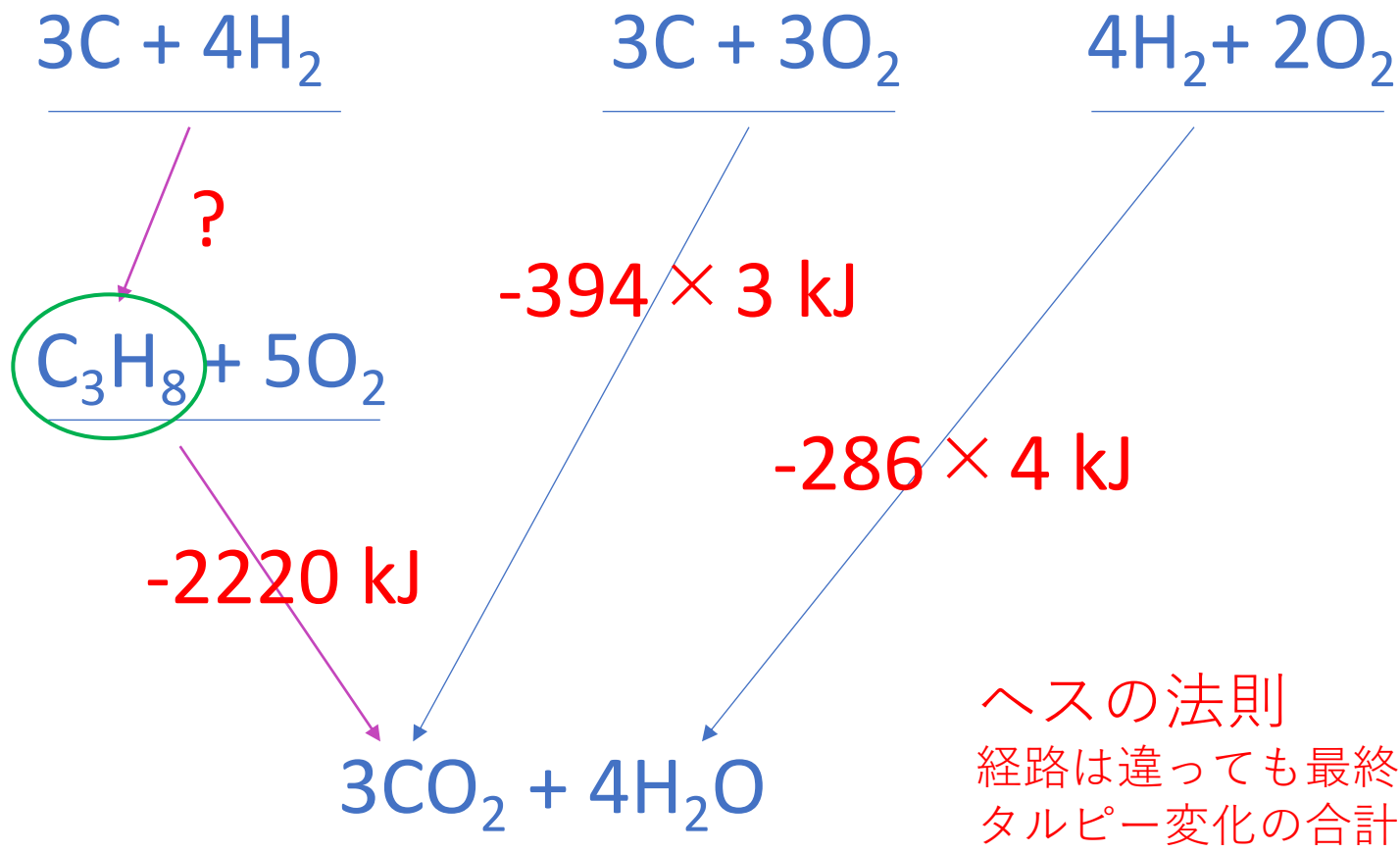
問題に示された反応式とエンタルピー変化は下記の通りである。



これらの式と値を組み合わせて、以下の反応におけるエンタルピー変化を求める。

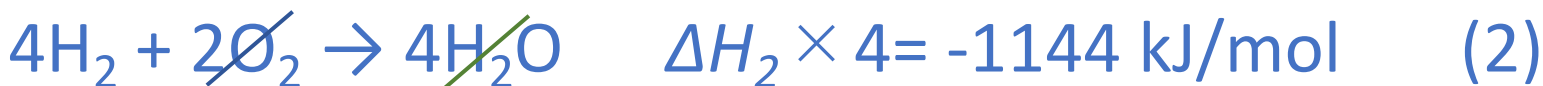
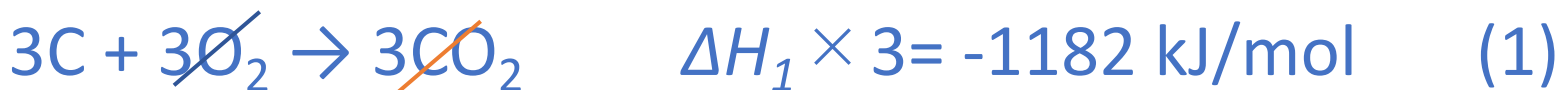


# 化学反応式とエンタルピー計算(2)



## 化学反応式とエンタルピー計算(3)

反応の際のモル数に対応した係数を合わせるため、各式を下のように変換する。



(1) + (2) + (3) を計算すると、



プロパンの生成エンタルピーは  $-106 \text{ kJ/mol}$

# 未提出課題への対応

- 課題提出を休んだ単元の内容について、教科書あるいは私の講義のパワーポイントを参照して要点をまとめなさい。さらにその単元に該当する教科書の節末問題を1題以上解答しなさい。A4のレポート用紙を使用し、どの単元（章・節）に相当するか明記し、鉛筆またはボールペンで記入しなさい。全体をまとめて左上をホッチキスで止め、必ず名前を記入し、試験答案と一緒に提出すること。



# 速い反応と遅い反応



沈殿反応  
と花火



速い反応



さびる  
反応



遅い反応

図 1 速い反応と遅い反応

# 反応の速さ p.176

化学反応には、**花火**のように瞬時に完結する非常に速い反応から、

**銅がさびて緑色の緑青になる**ような遅い反応までさまざまなものがある。

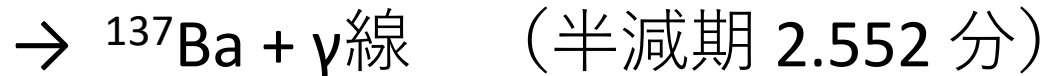


# 速い反応

- 塩化ナトリウム  $\text{NaCl}$  の溶液に硝酸銀  $\text{AgNO}_3$  の水溶液を加えると、ただちに塩化銀  $\text{AgCl}$  の白い沈殿が生じる。
- 中和反応  $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 気体の爆発反応

# 遅い反応

- 鉄や銅などが空気中でさびる反応
- 発酵によってみそや酒をつくる反応
- 放射性元素の壊変



反応の速さに影響を及ぼす条件

- 温度、圧力、反応に関与する物質の状態など
- 放射性元素の壊変速度は変化しない。

# 反応の速さの表し方 p.176下

## 図3

$$\begin{aligned} \text{反応速度 } v &= \frac{\text{反応物の濃度の減少量}}{\text{反応時間}} \\ &= \frac{\text{生成物の濃度の増加量}}{\text{反応時間}} \end{aligned}$$

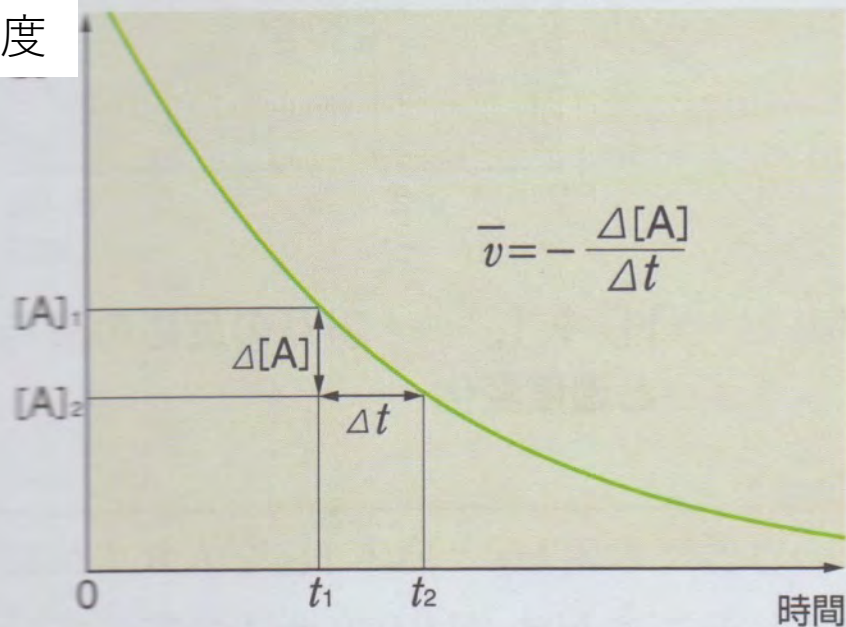
$$= - \frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} = - \frac{\Delta [A]}{\Delta t}$$

$$\text{究極的には } (\Delta t \rightarrow 0) \quad = - \frac{d[A]}{d t}$$

(微分値：ある時点における反応速度)

# 濃度と反応速度

濃度



$\Delta$ (デルタ)は変化量を示す記号であり、**A**のモル濃度は、記号**[A]**で表す。よって、 $\Delta[A] = [A]_2 - [A]_1$ 、 $\Delta t = t_2 - t_1$ である。 $\Delta t$ を十分小さくすれば、瞬間的な反応速度を表すことになる。また、この場合 $\Delta[A]$ が負の値になるので、反応速度 $v$ を正の値にするため、 $-$ (マイナス)記号が付いている。

図3 濃度と反応速度

# 化学反応式の係数と反応速度

$A \rightarrow 2B$  の反応が起こる場合、

$$V_A = -\Delta[A]/\Delta t \quad (\text{反応物の減少速度}),$$

$$V_B = \Delta[B]/\Delta t \quad (\text{生成物の増加速度})$$

反応物 A の濃度が 1 mol/L 変化すると、生成物 B の濃度は 2 mol/L 変化するので、 $V_B = 2V_A$  の関係があり、**反応に関係する物質の反応速度の比は、それぞれの係数の比に等しく、 $V_A : V_B = 1 : 2$  となる。**

## 2. 反応速度を変える条件 p.178

### 濃度の影響

燃焼の反応速度には、酸素の濃度が関係している。（線香の燃焼の例）

### 濃度と分圧

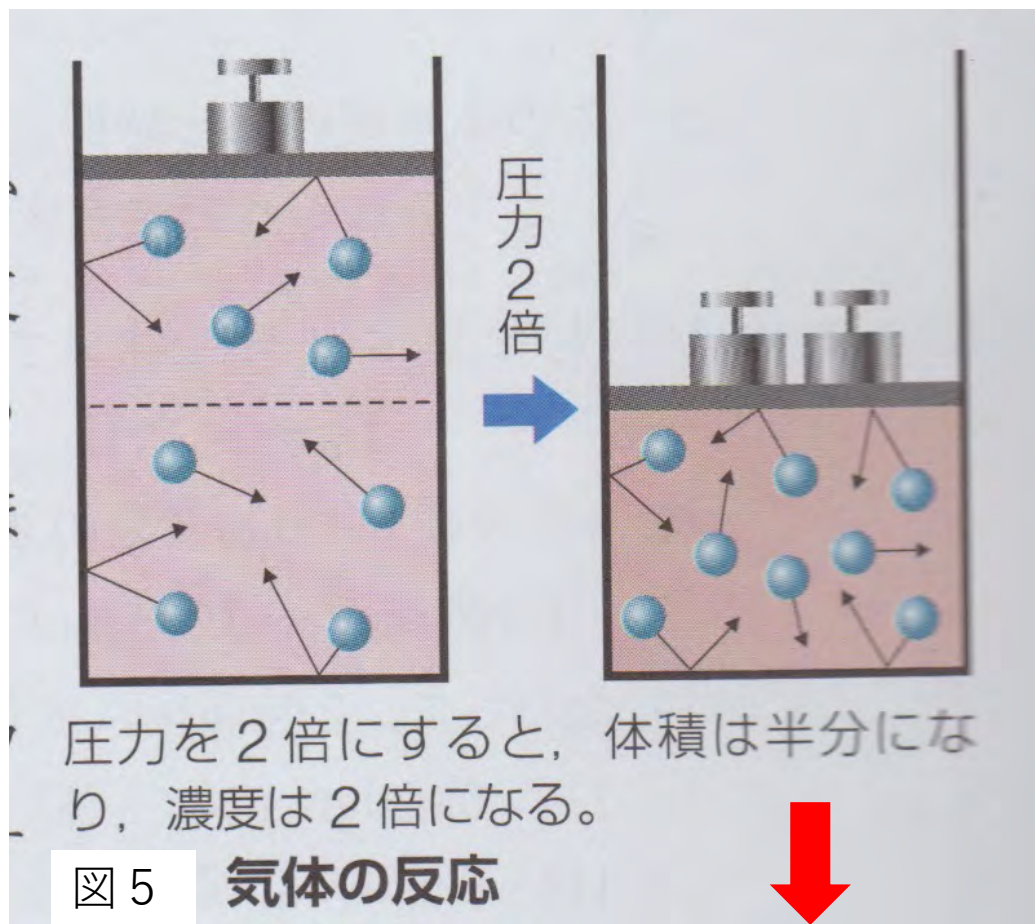
気体反応のとき、成分の濃度はその分圧に比例するから、分圧が大きいほど反応速度も大きくなる。

# 反応速度を変える条件： 反応成分の濃度





# 反応速度に対する圧力の影響



反応速度は2倍になる。

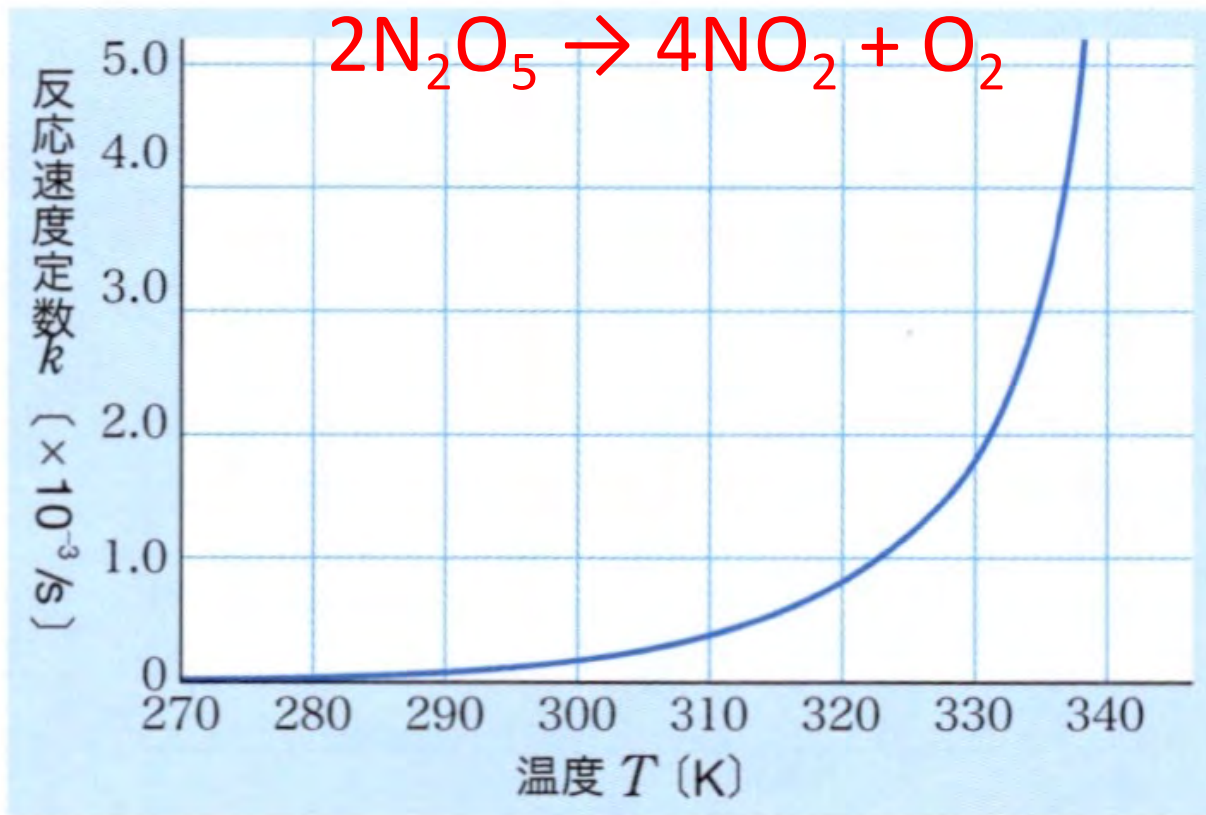
# 反応速度と温度 p.181

過マンガン酸カリウム水溶液とシュウ酸水溶液の反応により赤紫色が消失するが、反応速度は温度に依存する。

温度をいろいろと変えて、 $\text{N}_2\text{O}_5$  の分解速度  $v$  を測定すると、高温になるほど反応速度定数  $k$  の値が大きくなる。

化学反応では、他の条件が一定ならば、高温ほど反応速度が大きい。

# $\text{N}_2\text{O}_5$ の分解反応の温度と 反応速度定数 p.178



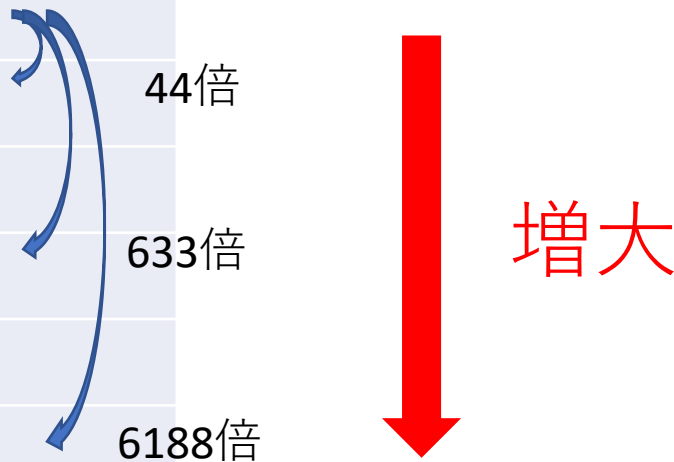
▲図 9  $\text{N}_2\text{O}_5$  の分解反応の温度と反応速度定数

# 温度と反応速度定数

$\text{N}_2\text{O}_5$  の分解反応を例に示すと、  
 $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$

表 2  $\text{N}_2\text{O}_5$  の分解反応における反応速度定数

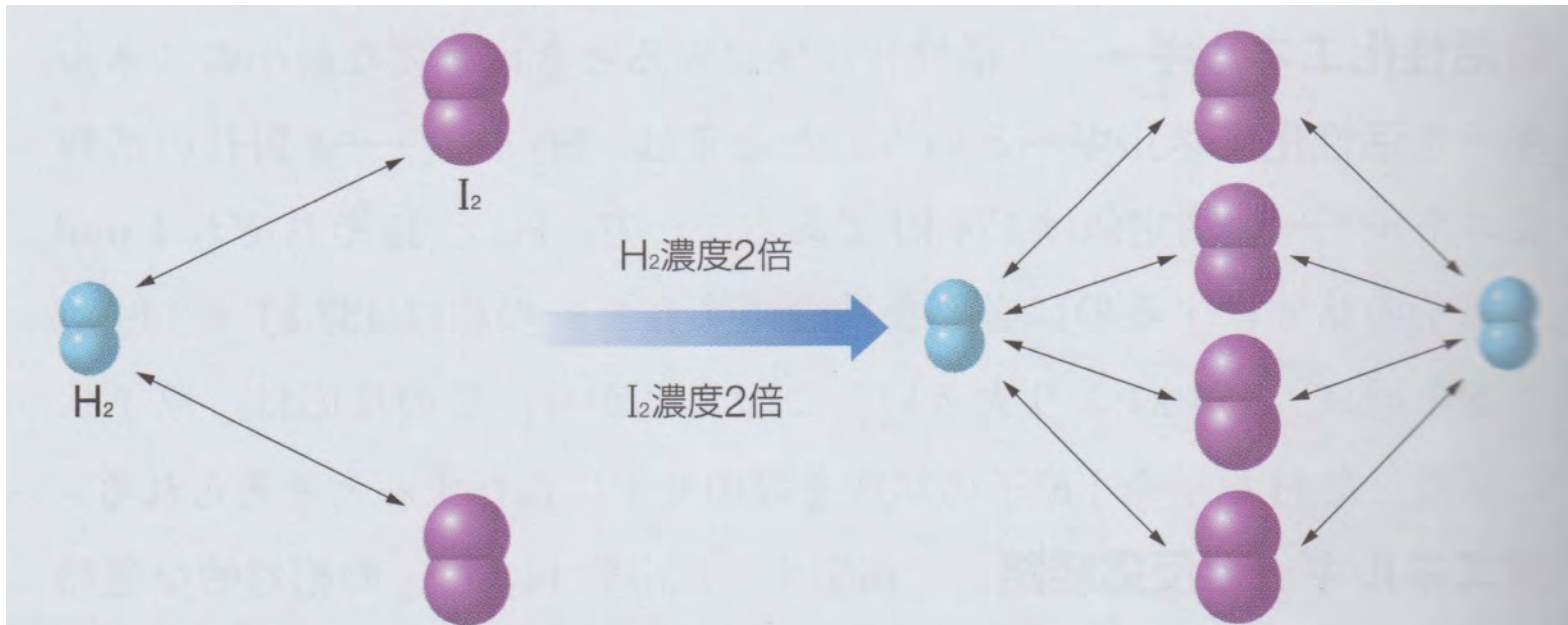
温度 T[K]	反応速度定数K [ /s ]
273	0.000000787
298	0.0000346
308	0.000135
318	0.000498
328	0.0015
338	0.00487



# 濃度と衝突 p.179

- 一定体積の容器中で溶液や気体の成分が反応するときには、濃度や分圧が大きく、反応する粒子の数が多いほど単位時間あたりの衝突回数が増加するので、反応速度が大きくなる。
- したがって、一定温度で $\text{H}_2$ と $\text{I}_2$ から $\text{HI}$ が生成する反応速度は、 $[\text{H}_2]$ と $[\text{I}_2]$ の積に比例する。

# 濃度と衝突回数



$\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  の濃度がそれぞれ 2 倍になれば、衝突回数は  $2 \times 2 = 4$  (倍) となる。 $\text{H}_2$  が  $a$  倍、 $\text{I}_2$  が  $b$  倍となれば、衝突回数は  $a \times b$  倍となる。

図 7 濃度と衝突回数

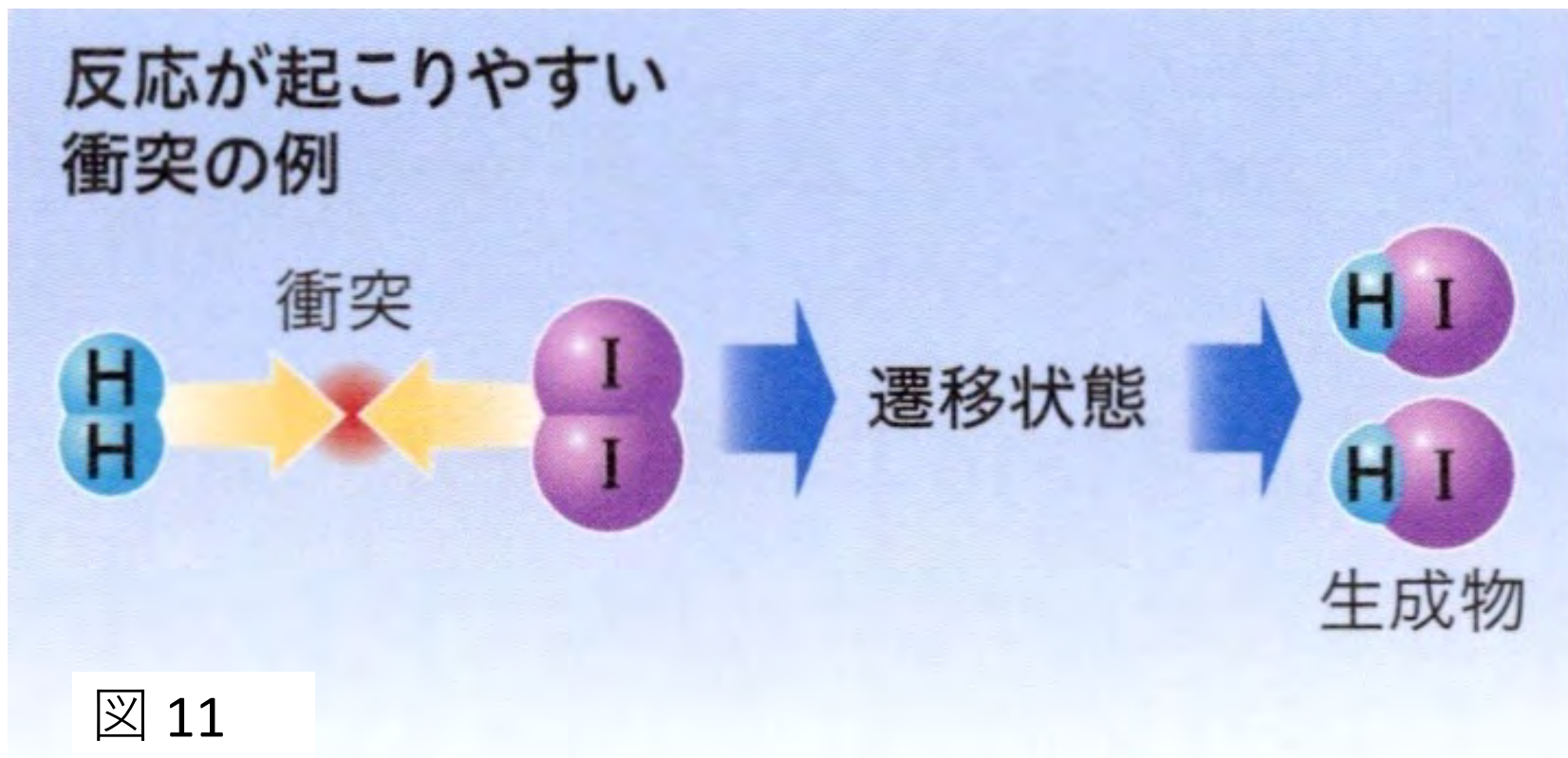
# 遷移状態と活性化エネルギー

p.181 下

- 化学反応が起こるためには、**反応する粒子どうしの衝突**が必要である。
- 粒子どうしが衝突しても、すべての粒子がうまく反応するとは限らない。
- すなわち、**結合の形成に都合のよい衝突**をしなければならぬ。
- 適切な条件で衝突すると、**エネルギーの高い不安定な状態**ができる。
- 反応に都合の良い衝突でできるエネルギーの高い状態を**遷移状態（活性化状態）**という。



# H<sub>2</sub> と I<sub>2</sub> の反応のモデル



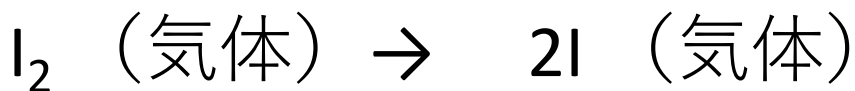
# 結合エンタルピー

水素分子  $\text{H}_2$  の 2 個の水素原子  $\text{H}$  を引き離すのに、  
1 mol あたり 432 kJ のエンタルピーが必要になる。



$$\Delta H = 432 \text{ kJ/mol}$$

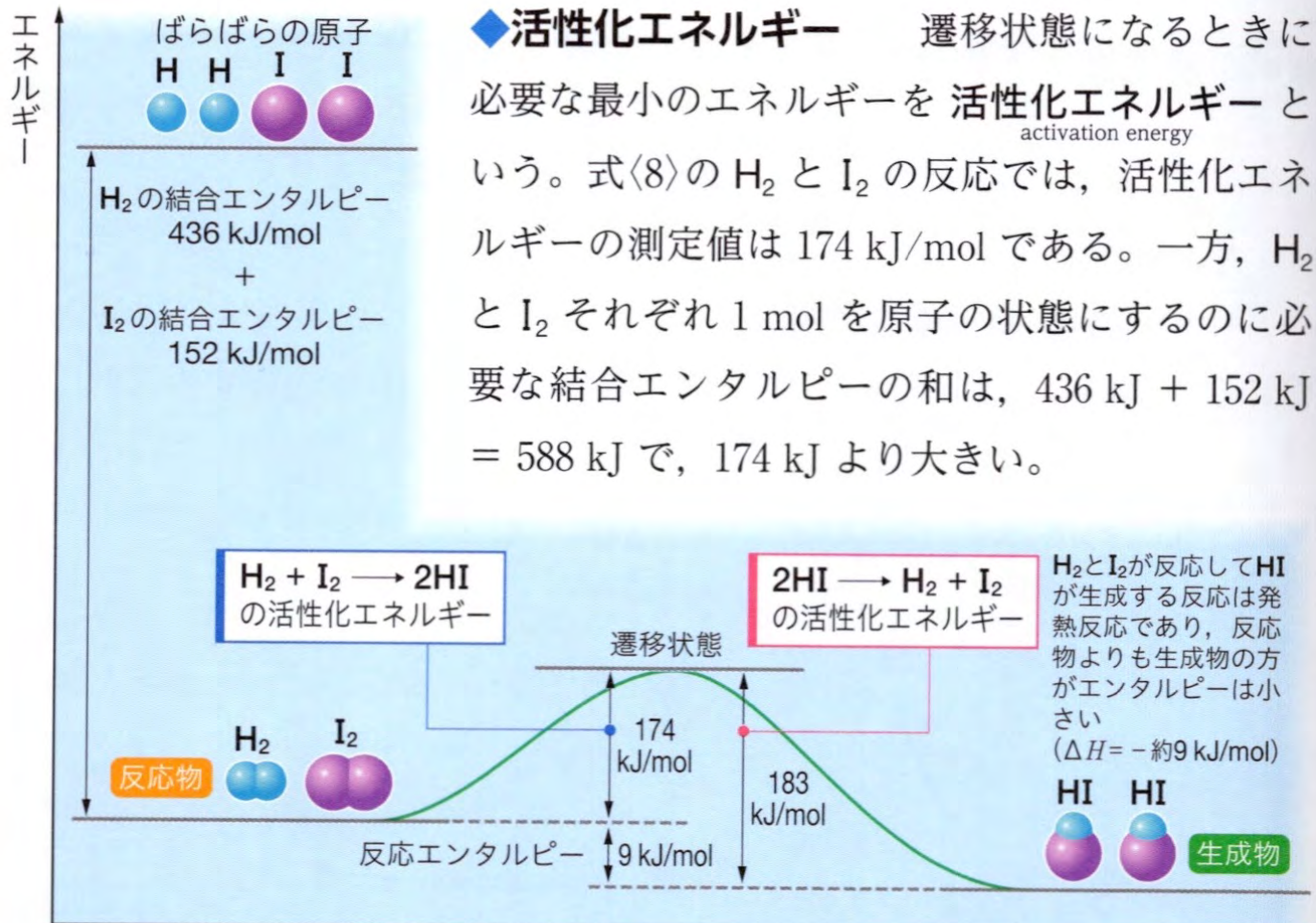
同様に、ヨウ素分子  $\text{I}_2$  の結合エンタルピーは、  
149 kJ/mol である。



$$\Delta H = 149 \text{ kJ/mol}$$

# 活性化エネルギーと遷移状態

( $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ ) p.182 図12



▲図12  $H_2$  と  $I_2$  の反応における遷移状態と活性化エネルギー

# 活性化エネルギー p.182 図12

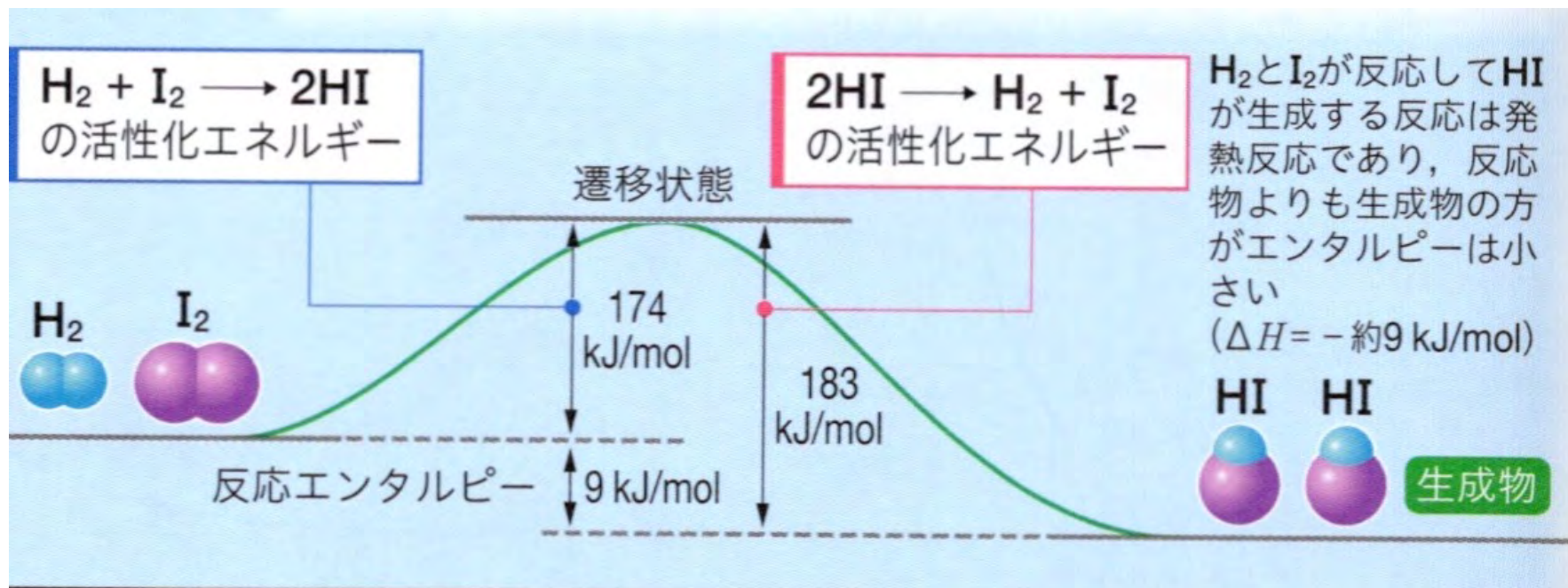
- 遷移状態になるのに必要な最小のエネルギーを活性化エネルギーという。
- たとえば、 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  の活性化エネルギーの測定値は**174 kJ** である。
- $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  をそれぞれ 1 mol の原子の状態にするのに必要な**結合エネルギーの和は、 $432 + 149 = 581 \text{ kJ}$**  で、**174 kJ** よりも大きい。
- このことから、この反応は、**原子状態に解離したH原子やI原子の状態を経由しないで進行すると考えられる。**

# エネルギーと反応経路 p.182 図12

- 衝突する反応物  $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  の相対的な運動エネルギーの和が、 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  の活性化エネルギー  $174 \text{ kJ}$  よりも大きいときに、遷移状態を経て生成物  $\text{HI}$  になる。
- 運動エネルギーの和が活性化エネルギーよりも小さいときは、活性化状態になれず、反応物  $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  に戻る。
- したがって、活性化エネルギーの小さい反応ほど、反応速度は大きい。



# 活性化エネルギー



# 温度と活性化エネルギー

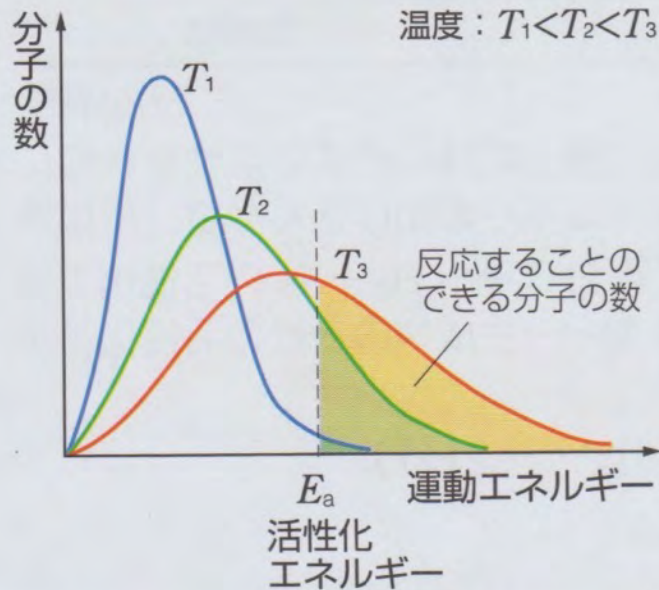
化学反応の活性化エネルギー  $E_a$  は温度によって変化しない。

しかし、温度が高くなると、エネルギーの大きな分子の割合が増加し、活性化エネルギー  $E_a$  よりも大きなエネルギーをもつ分子の割合が急速に増加する。

他の条件が同じならば、温度が高くなるほど反応速度は急激に大きくなる。



# 気体分子の運動エネルギーと分子数の関係 p.182 左



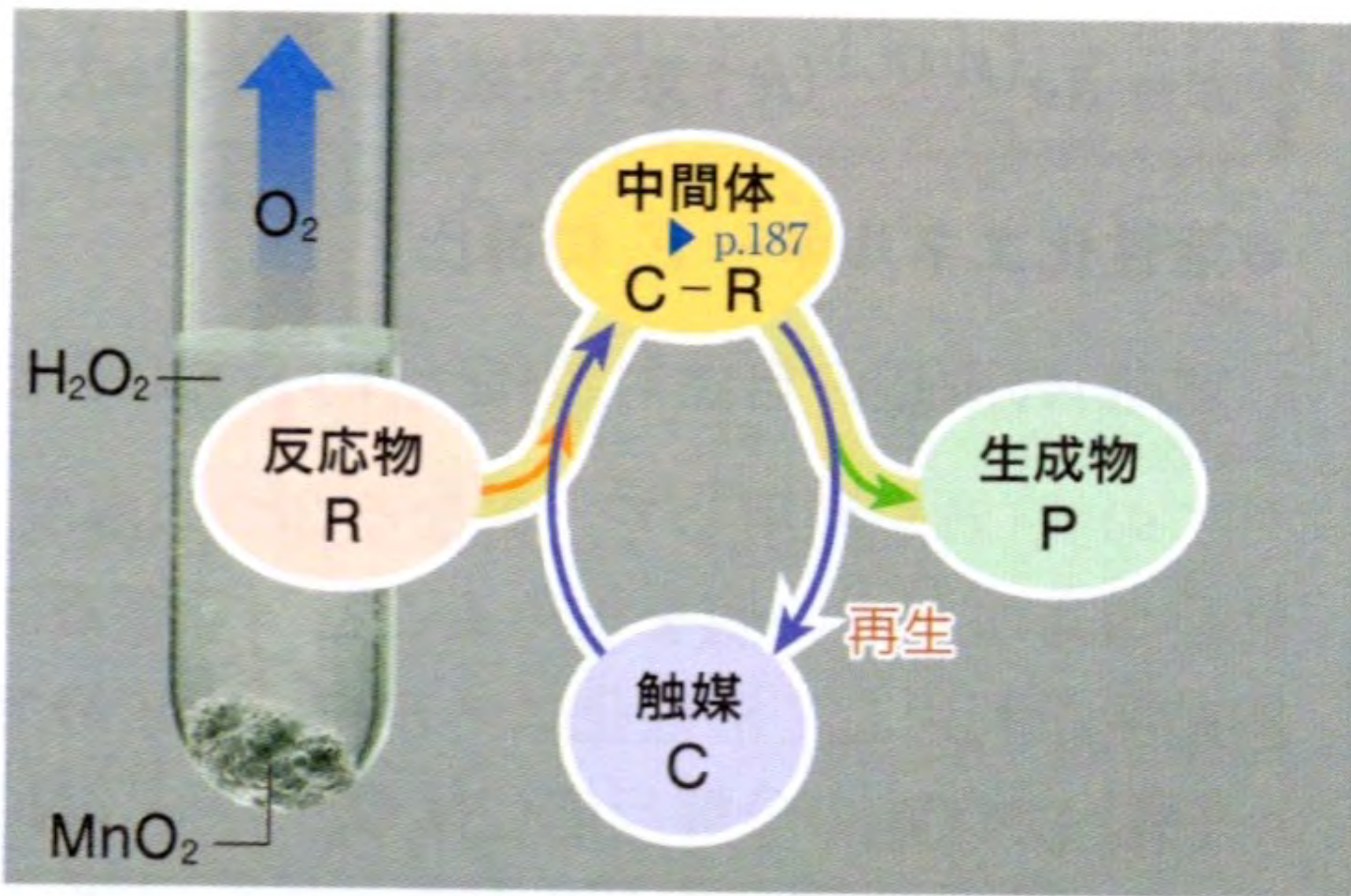
曲線の下面積は、容器内の分子の総数を表し、温度によらず一定である。温度が高くなると、エネルギーの大きい分子の割合が増し、曲線は右の方へ広がる。その結果、活性化エネルギー  $E_a$  より大きいエネルギーをもつ分子の割合が急速に増加する。

図 1 3 気体分子の運動エネルギーと分子数の関係

### 3. 反応速度と触媒 p.184

- ある化学反応に少量加えることによって、反応速度を大きくする物質を触媒という。
- 例：過酸化水素  $\text{H}_2\text{O}_2$  は、低温の暗い場所ではほとんど分解しないが、酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ ) や  $\text{Fe}^{3+}$  を少量加えると、分解して酸素を発生する。
- 生体中では、取り込まれた物質の分解や再合成などの化学反応が起こっており、この生体内の反応に酵素が触媒として作用している。

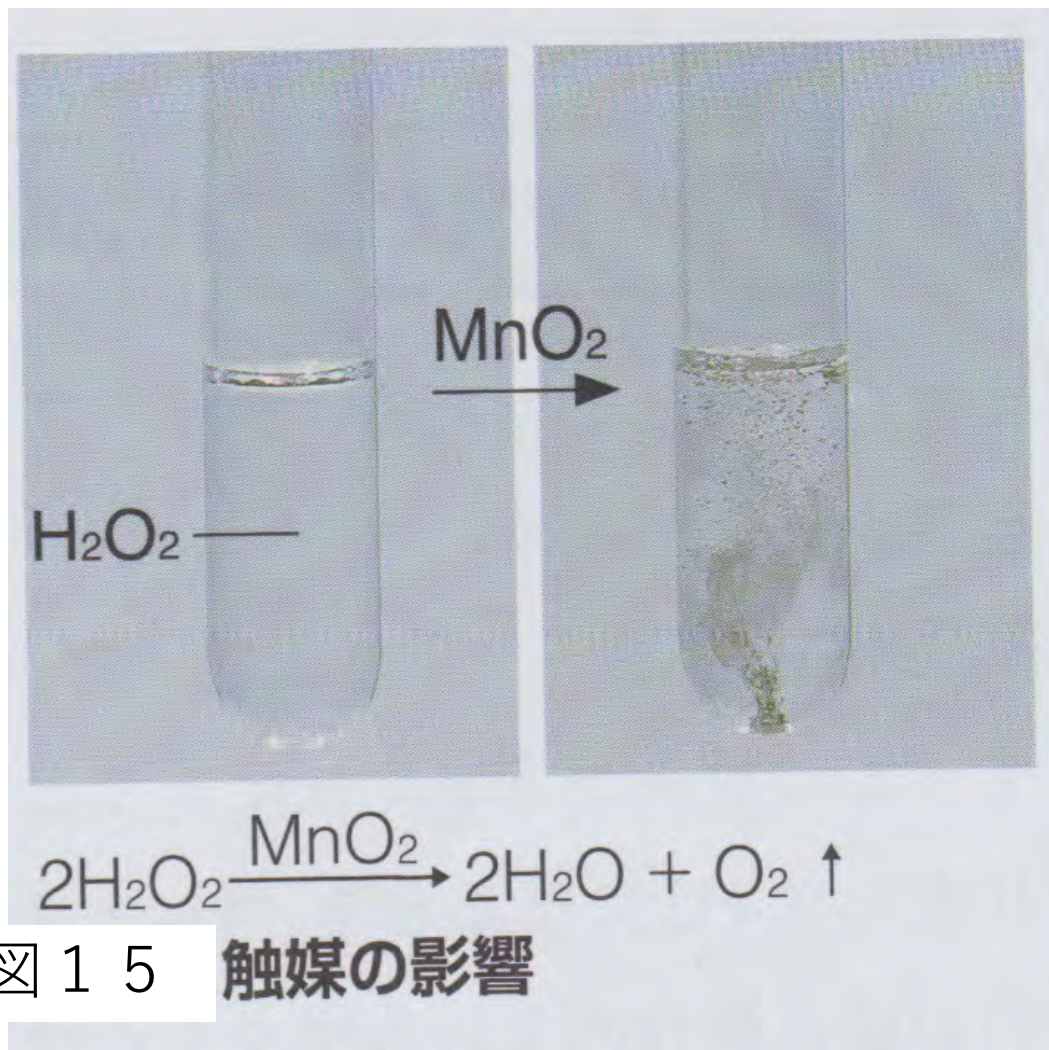
# 触媒のかかわり方



▲図 14 触媒の関わり方



# 過酸化水素の分解における 二酸化マンガンの触媒効果

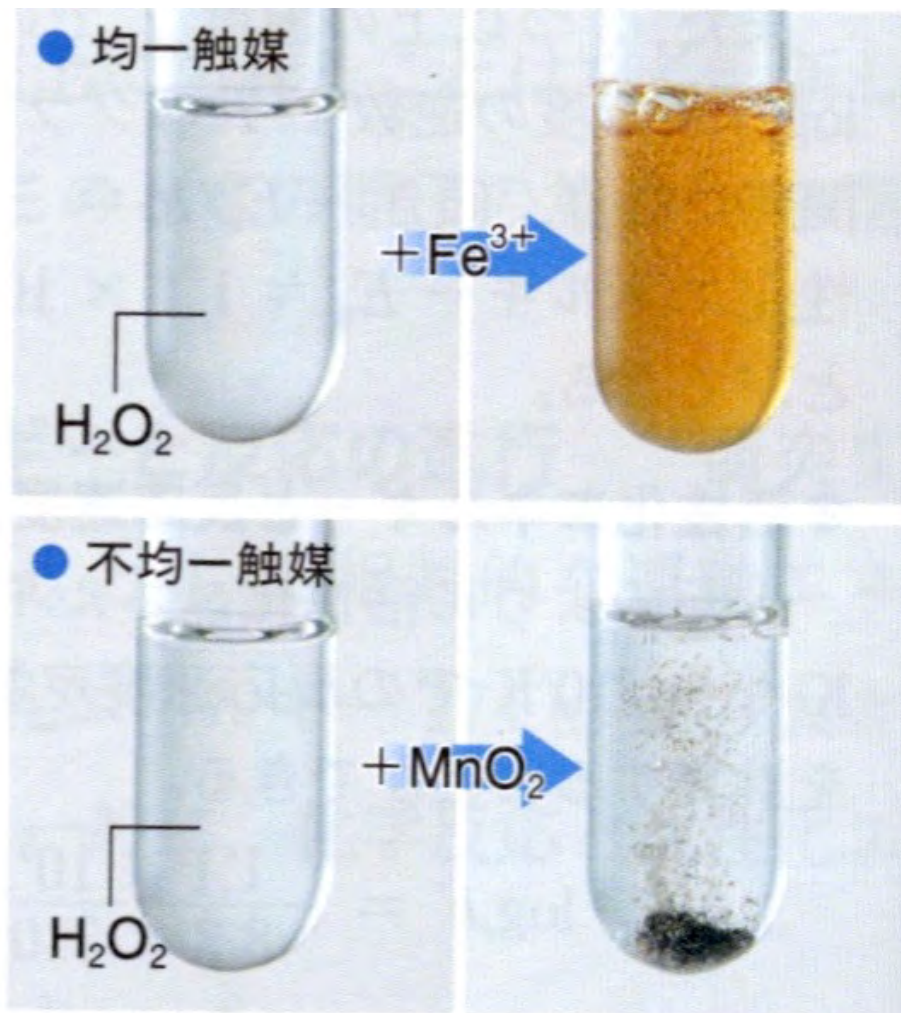


# 触媒の種類 均一触媒

反応物と均一に混じって作用する触媒を均一触媒という。

例： $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解に作用する  $\text{Fe}^{3+}$ 、  
溶液中の酸触媒や遷移金属の錯塩、  
光学異性体の一方のもののみを  
選択的に合成する不斉合成均一触媒など。

# 均一触媒と 不均一触媒



▲図 15 均一触媒と不均一触媒<sup>2</sup>

# 触媒の種類 不均一触媒

反応物と均一に混合しない状態で作用する触媒を不均一触媒という。

固体触媒は不均一触媒であることが多い。

例： $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解に作用する酸化マンガン、水素と酸素の反応を常温で著しく速く進行させる白金など。



# 化学工業と触媒

- $\text{H}_2$  と  $\text{N}_2$  から  $\text{NH}_3$  を生成する反応：鉄が触媒  
(ハーバー・ボッシュ法)
- $\text{NH}_3$  から 硝酸  $\text{HNO}_3$  を製造：白金が触媒  
(オストワルト法)
- 硫酸の製造において  $\text{SO}_2$  を酸化して  $\text{SO}_3$  にする：酸化バナジウムが触媒 (接触法)
- みそ、しょうゆ、酒の製造：酵素が触媒

# 身の回りで利用されている触媒

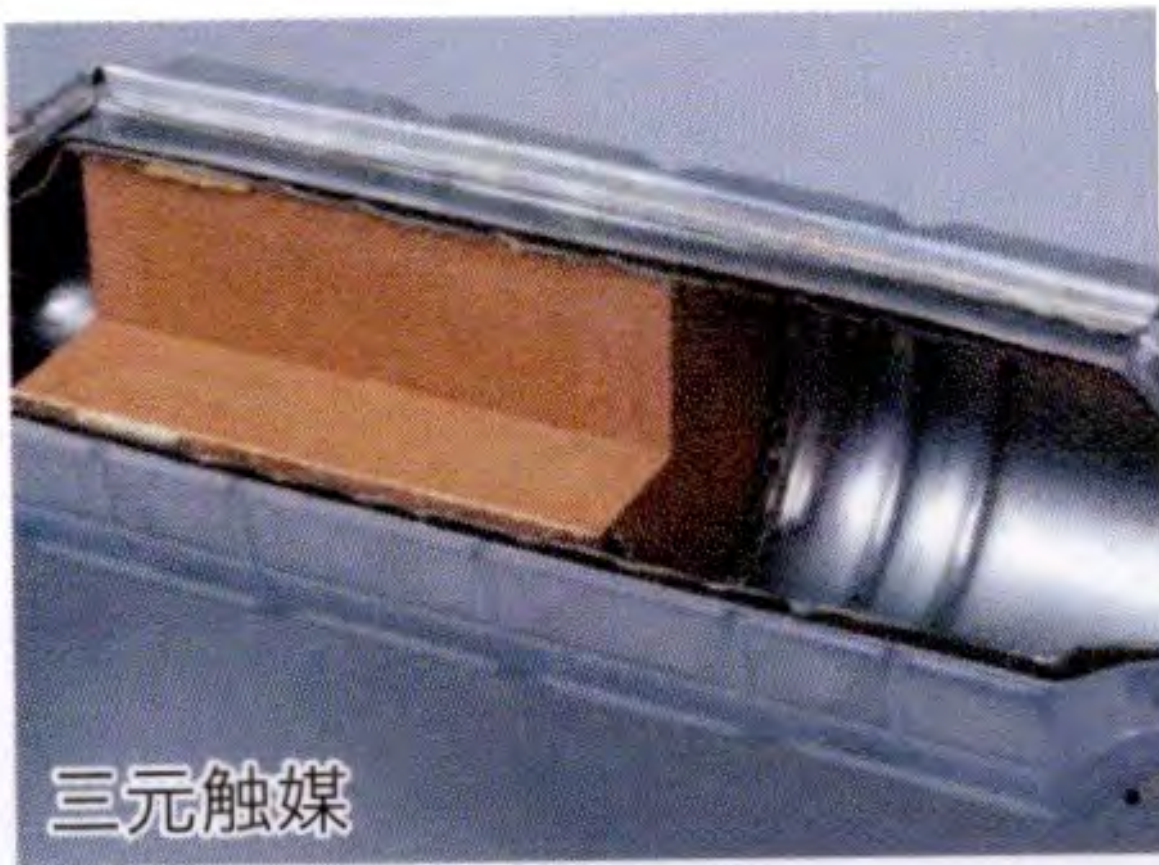
- 自動車の排出ガス中の窒素酸化物  $\text{NO}_2$  や  $\text{N}_2\text{O}$ 、一酸化炭素  $\text{CO}$ 、炭化水素などの有害物質の除去。

白金  $\text{Pt}$ 、パラジウム  $\text{Pd}$ 、ロジウム  $\text{Rh}$  を触媒として使用。

- 化学カイロ。鉄が空気中の酸素と反応して酸化鉄（水酸化第二鉄）になるとき発生する熱で温める。

水分を含んだバーミキュライト、活性炭などが触媒として作用している。

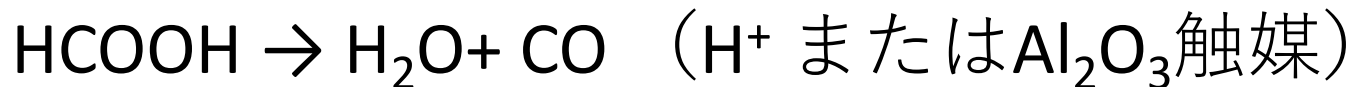
# 自動車排出ガスの浄化装置



Pt - Pd - Rh 白金・パラジウム・  
ロジウム触媒

# 触媒と反応経路 p.185

- 触媒は反応のしくみを変えるので、触媒が存在すると新しい経路で反応が進むようになる。
- そのため、触媒が違っていると同一反応物から違う生成物が得られることもある。
- 蟻酸の分解反応



# 触媒と活性化エネルギー

触媒によって反応速度が大きくなるのは、反応が別の経路で進み、その経路の活性化エネルギーが低いためである。

しかし反応物と生成物が同じであるかぎり、反応熱は触媒の有無に関わらず一定である。

$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$  の反応の活性化エネルギー [kJ/mol]

触媒がないとき : 183 kJ/mol

Pt 触媒下 : 58 kJ/mol

Au 触媒下 : 105 kJ/mol

# 触媒と活性化エネルギー

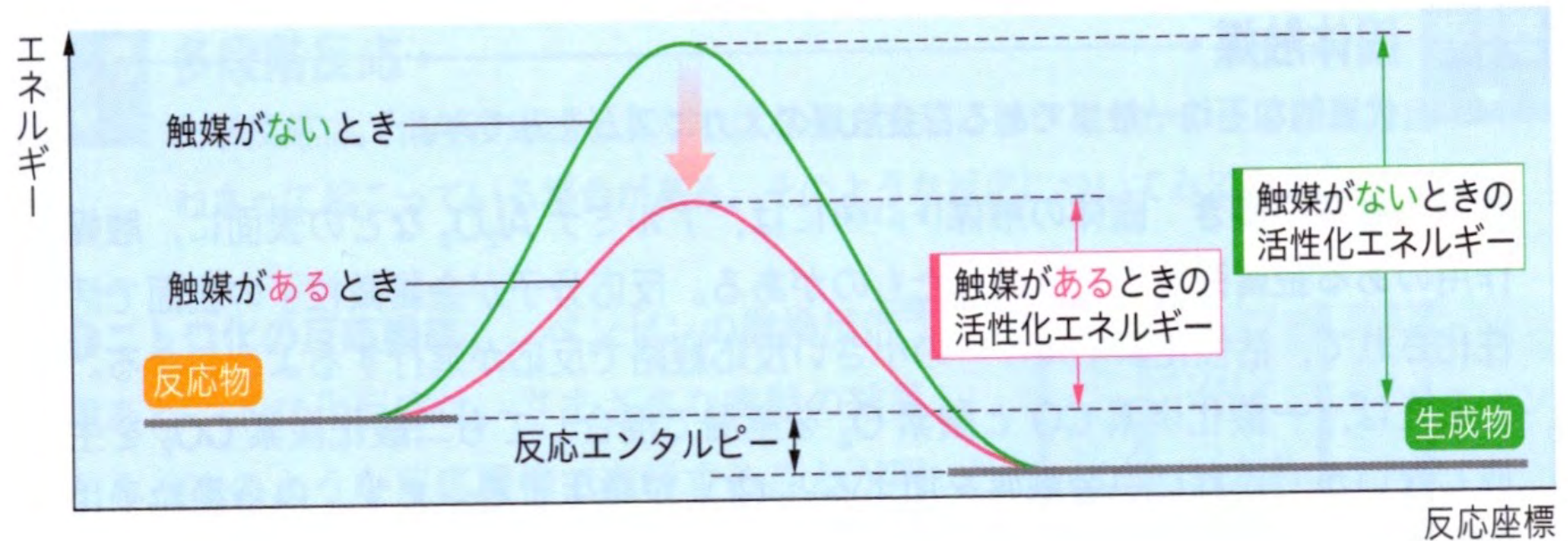


図 1 6 触媒の有無と活性化エネルギーの変化




# 触媒の有無と活性化エネルギー の変化

反応式	活性化エネルギーの大きさ [kJ/mol]	
	触媒がないとき	触媒があるとき
$2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	183	58 (Pt) 105 (Au)
$2\text{NH}_3 \longrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	326	178 (W) 167~178 (Mo) 188 (Fe)
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{SO}_3$	251	63 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )

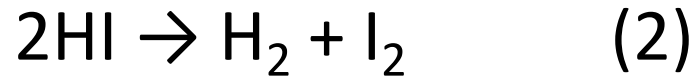
図1 6 付表 触媒の有無と活性化エネルギーの変化



# 入門化学14-2 化学平衡

- 
1. 可逆反応と化学平衡
  2. 化学平衡の移動とルシャトリエの原理
  3. 反応の進行とエントロピー
  4. ギブスの自由エネルギー

# 1. 可逆反応 p.190



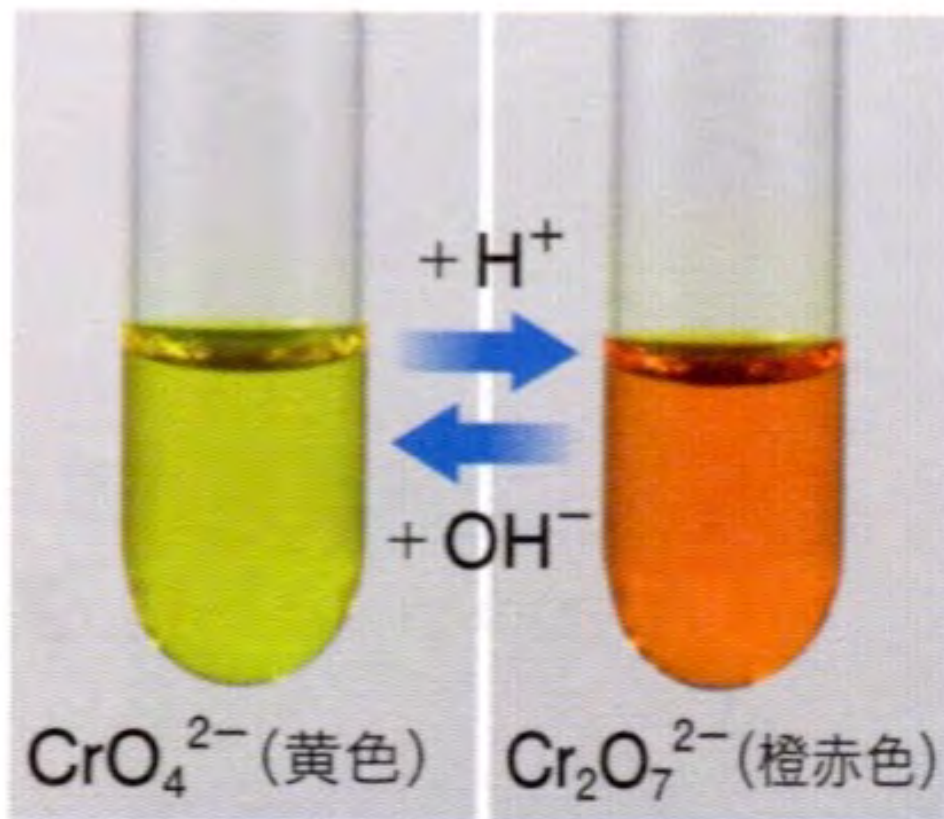
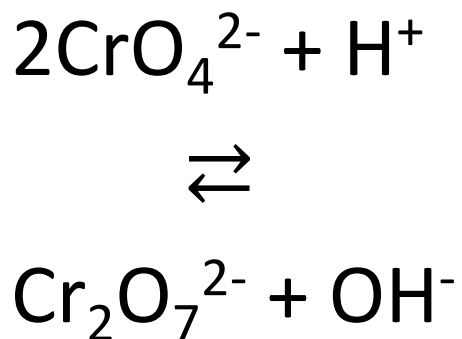
ある反応について、その逆向きの反応も起こるとき、一方を正反応、他方を逆反応という。

通常は、反応式の右向きを正反応、左向きを逆反応と呼ぶ。

正反応と逆反応の両方が起こるとき、その反応を可逆反応という。可逆反応は、記号  $\rightleftharpoons$  を用い、次のように表す。



# 可逆反応



## ▲図1 可逆反応の例

$\text{CrO}_4^{2-}$  に酸を加えると  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  となり、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  に塩基を加えると  $\text{CrO}_4^{2-}$  となる。



# 化学平衡 p.190-191

可逆反応においては、どちらかの反応が完結してしまふことはない。反応物も生成物も共存している。式(3)において、正反応の反応速度を $v_1$ 、逆反応の反応速度を $v_2$ とすると、

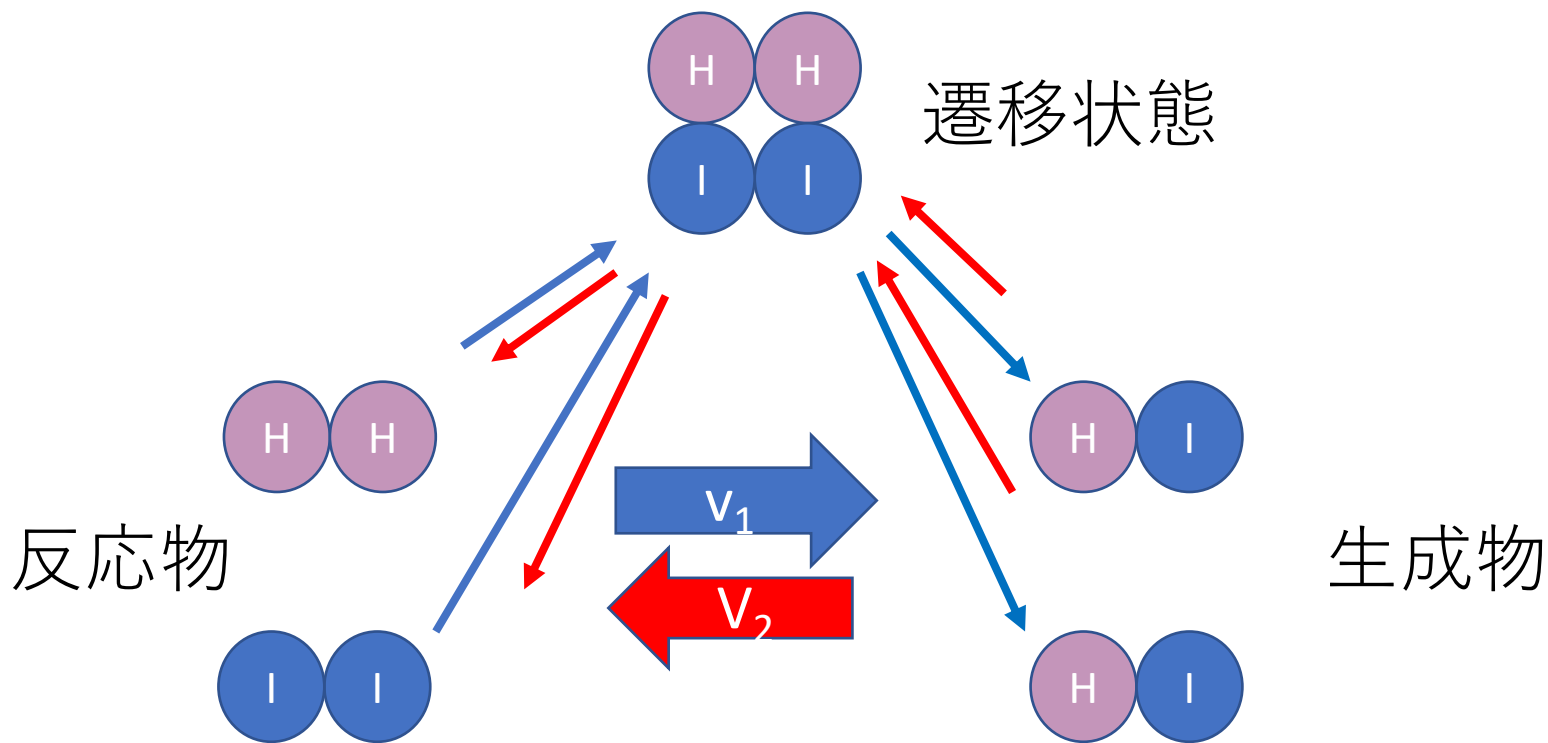
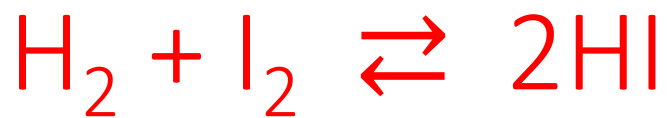
$$v_1 = k_1 [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

$$v_2 = k_2 [\text{HI}]^2$$

初期の反応は $\text{H}_2$ や $\text{I}_2$ の濃度が大きいので $v_1$ が大きい。反応の進行とともに $\text{HI}$ の濃度が増加するので $v_2$ がしだいに大きくなる。

みかけの反応速度は $v_1 - v_2$  となり、

平衡状態では、 $v_1 = v_2$  ,  $v_1 - v_2 = 0$  となる。



$V_1 = V_2$  のとき、平衡状態

## 化学平衡の定義 p.191 中

可逆反応において、実際には両方の反応が起きているにもかかわらず、見かけ上、反応が止まっているような状態を化学平衡の状態または反応の平衡状態という。

この時、次の関係がある。

正反応の反応速度 = 逆反応の反応速度

# 平衡状態と濃度・反応速度

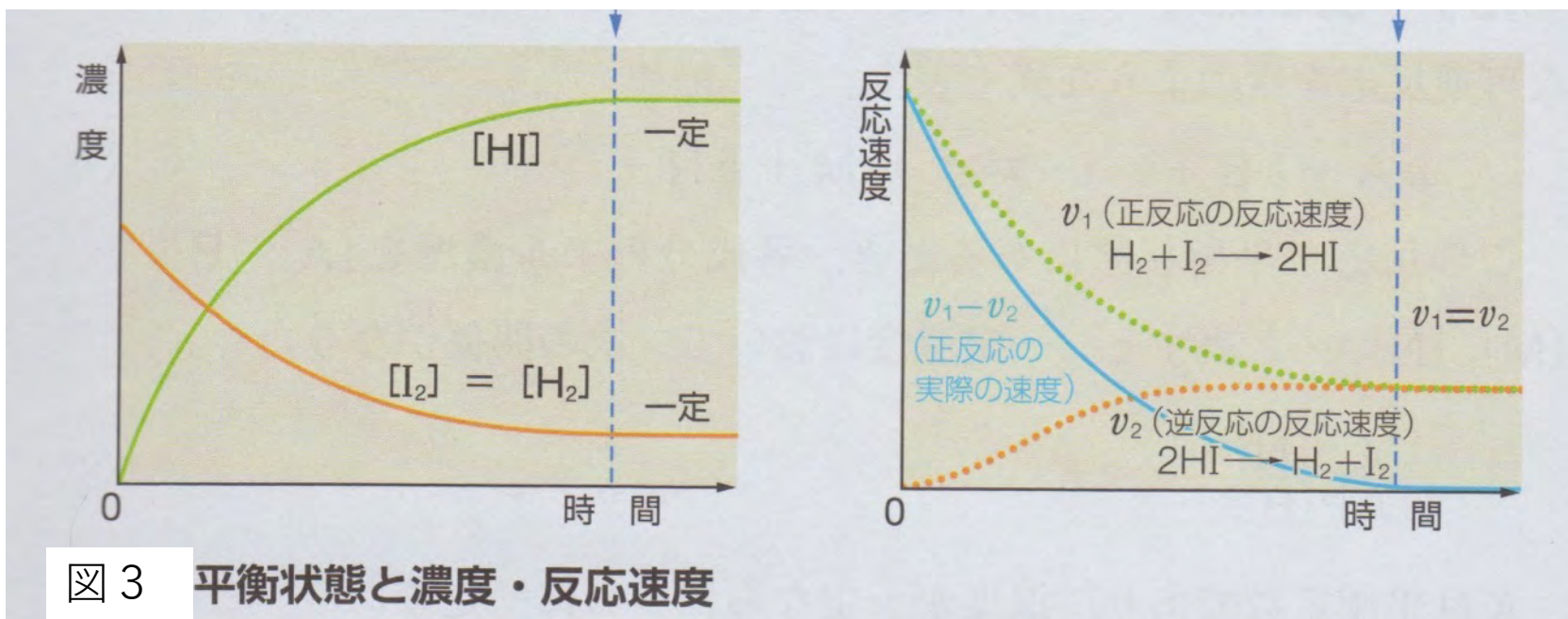
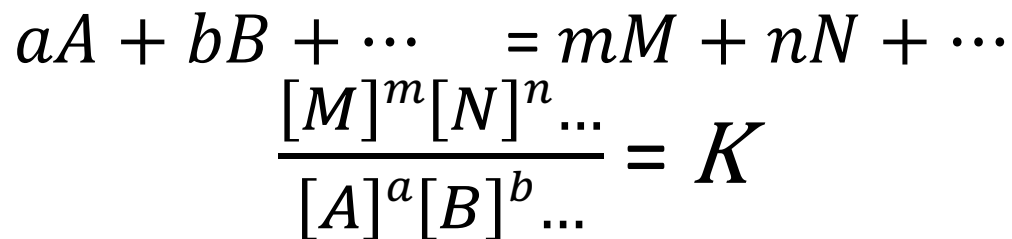


図3 平衡状態と濃度・反応速度



# 化学平衡の法則 一般化 p.192 中



ただし、 $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[M]$ ,  $[N]$ は各成分のモル濃度。

$K$  は平衡定数であり、温度が一定ならばつねに一定である。

この関係を化学平衡の法則  
または質量作用の法則という。

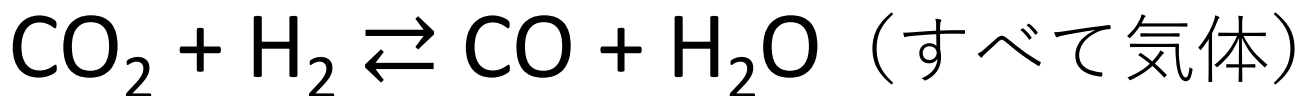
# 化学平衡定数の計算 p.192

	酢酸	エタノール	酢酸エチル	水
	CH <sub>3</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O
平衡濃度1 mol/L	0.342	0.342	0.658	0.658
平衡濃度2 mol/L	0.352	0.152	0.448	0.448
平衡濃度3 mol/L	0.305	0.305	0.695	0.495

$$K_1 = \frac{0.658^2}{0.342^2} = 3.70 \quad K_2 = \frac{0.448^2}{0.352 \times 0.152} = 3.75$$
$$K_3 = \frac{0.695 \times 0.495}{0.305^2} = 3.70$$

# 気体や固体が関係する反応と 平衡定数 (1) p.192下

気体のみが関係する反応と平衡定数

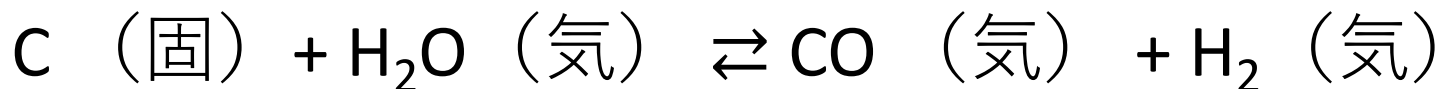


平衡定数は

$$K = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}$$

# 気体や固体が関係する反応と 平衡定数 (2) p.193上

## 固体と気体関係する反応と平衡定数



平衡定数は

$$K = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

C (固) の濃度は 1 とし、気体成分の濃度のみで計算する。

# 気体の分圧と平衡定数 p.194 上

- 気体の反応では、濃度変化よりも圧力変化の測定のほうが容易なので、濃度のかわりに分圧で平衡定数を表すことが多い。
- 分圧は各成分気体の物質量の割合（モル分率）に比例する。ドルトンの分圧の法則。 p. 108
- 同温・同圧のとき、気体の体積と物質量 (mol) は比例する。気体の状態方程式から。 p. 107

## 2. 化学平衡の移動 p.195

- 化学反応が平衡状態にあるとき、濃度・温度・圧力などの反応条件を変化させると、いったん平衡状態ではなくなり、正または逆の反応が進行し、加えた条件に相応した新しい平衡状態になる。
- この現象を化学平衡の移動、または平衡の移動という。



# 平衡移動の原理 = ルシャトリエの原理 p.195 上

- 化学反応が平衡状態にあるとき、濃度・温度・圧力などの反応条件を変化させると、その変化をやわらげる方向に反応が進み、新しい平衡状態になる。

# ルシャトリエの原理

	反応条件の変化	平衡の移動方向 (変化をやわらげる方向)
濃度	ある物質の濃度減少	その物質の濃度が増加する方向
	ある物質の濃度増加	その物質の濃度が減少する方向
温度	冷却	発熱する方向
	加熱	吸熱する方向
圧力	減圧	気体全体の物質量が増加する方向
	加圧	気体全体の物質量が減少する方向

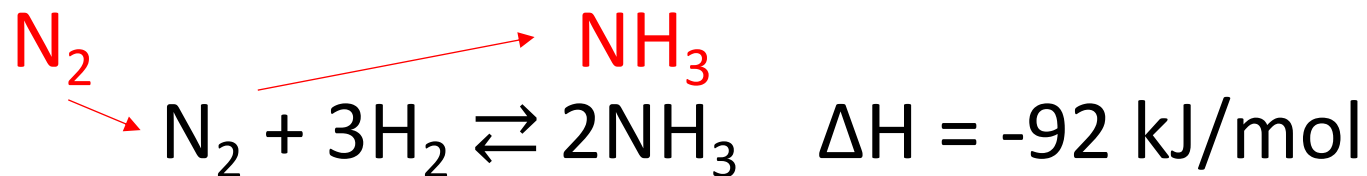
参考図

ルシャトリエの原理

# 濃度変化と平衡の移動

反応条件の変化	平衡の移動方向 (変化をやわらげる方向)
ある物質の濃度減少	その物質の濃度が増加する方向
ある物質の濃度増加	その物質の濃度が減少する方向

窒素、水素、アンモニアが平衡状態にあるとき、体積、温度を一定に保ちさらに窒素を加えると、窒素が減少しアンモニアが生成する方向に反応が進み、新しい平衡状態になる。



p.196 問3 次の可逆反応が、一定の温度・体積の下で平衡状態にあるとき、( )内の条件変化を与えると、平衡はどちらに移動するか？

(1)  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  (水素分子を加える)

→ 水素の濃度を減らす方向(右側)に平衡が移動する。

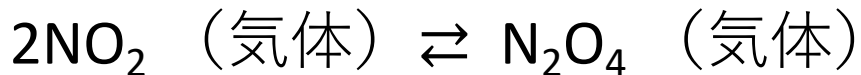
(2)  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$  (一酸化炭素を除く)

→ 一酸化炭素の濃度を増やす方向(左側)に平衡が移動する。

# 圧力変化と平衡の移動

反応条件の変化	平衡の移動方向 (変化をやわらげる方向)
減圧	気体全体の物質量が増加する方向
加圧	気体全体の物質量が減少する方向

赤褐色の気体である二酸化窒素は、無色の気体、四酸化二窒素を生じ、次式で表される平衡状態になる。



正反応が起こると、2 mol の  $\text{NO}_2$  から 1 mol の  $\text{N}_2\text{O}_4$  ができるので、物質量は減る。

二酸化窒素 $\text{NO}_2$ と四酸化二窒素 $\text{N}_2\text{O}_4$ の混合気体を圧縮すると、

平衡移動の原理により、圧力の上昇をなるべく小さくする方向に反応が進む。

すなわち、混合気体の物質量が減少する、

正反応： $2\text{NO}_2$ （気体） $\rightarrow$   $\text{N}_2\text{O}_4$ （気体）

の方向に反応が進み、圧縮前よりも $\text{NO}_2$ の少ない新しい平衡状態に移動する。

気体分子数の変化がない、 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ のような可逆反応では、圧力を変化させても平衡の移動は起こらない。



# 化学平衡における圧力の影響

p.142

①加圧すると、2分子の  $\text{NO}_2$  から1分子の  $\text{N}_2\text{O}_4$  ができて、圧力の上昇を小さくする。  
②減圧すると、1分子の  $\text{N}_2\text{O}_4$  から2分子の  $\text{NO}_2$  ができて、圧力の低下を小さくする。

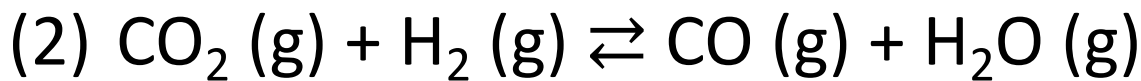
図5 図4 平衡における圧力の影響



問4 次の気体反応が平衡にあるとき、一定温度で圧力を加えて圧縮すると、平衡はどちらに移動するか？

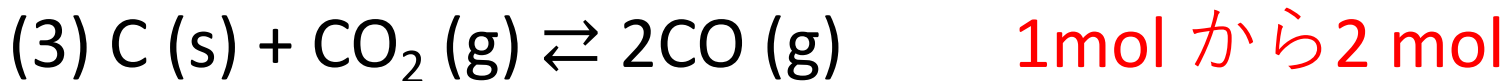


→ 正反応により物質質量および気体の体積は減少するので、正反応の方向に平衡が移動する。



2 mol から 2 mol

→ 物質質量および気体の体積は、正逆反応ともに変化しないので、平衡は移動しない。



→ 正反応により物質質量および気体の体積は増加するので、逆反応の方向に平衡が移動する。

# 温度変化と平衡の移動 p.198

反応条件の変化	平衡の移動方向 (変化をやわらげる方向)
冷却	発熱する方向
加熱	吸熱する方向



(発熱反応)  $\Delta H = -57 \text{ kJ}$



(吸熱反応)  $\Delta H = 57 \text{ kJ}$



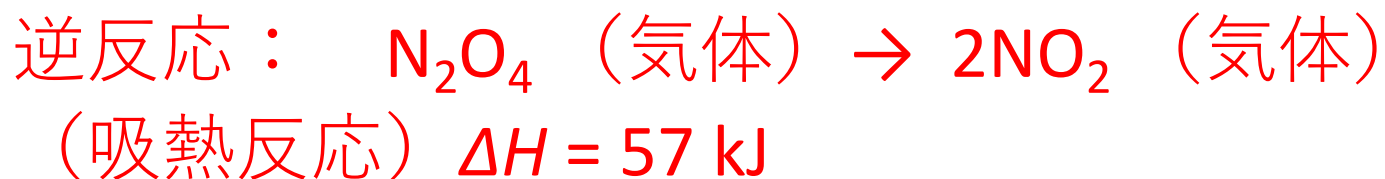
# 温度による平衡の移動

発熱反応により  $\text{N}_2\text{O}_4$  の割合が増える ← 褐色の  $\text{NO}_2$  と 無色の  $\text{N}_2\text{O}_4$  が室温で平衡 → 吸熱反応により  $\text{NO}_2$  の割合が増える



平衡状態にある  $\text{NO}_2$  と  $\text{N}_2\text{O}_4$  の混合気体を、  
圧力を変えずに加熱すると、

温度の上昇をなるべく小さくする吸熱の方向に  
反応が進み、



$\text{NO}_2$  の割合が増加し、 $\text{N}_2\text{O}_4$  の割合が減少する。

逆に冷却すると、



が進み、 $\text{NO}_2$  の割合が減少し、 $\text{N}_2\text{O}_4$  の割合が増加する。

# 温度変化と平衡定数 p.198

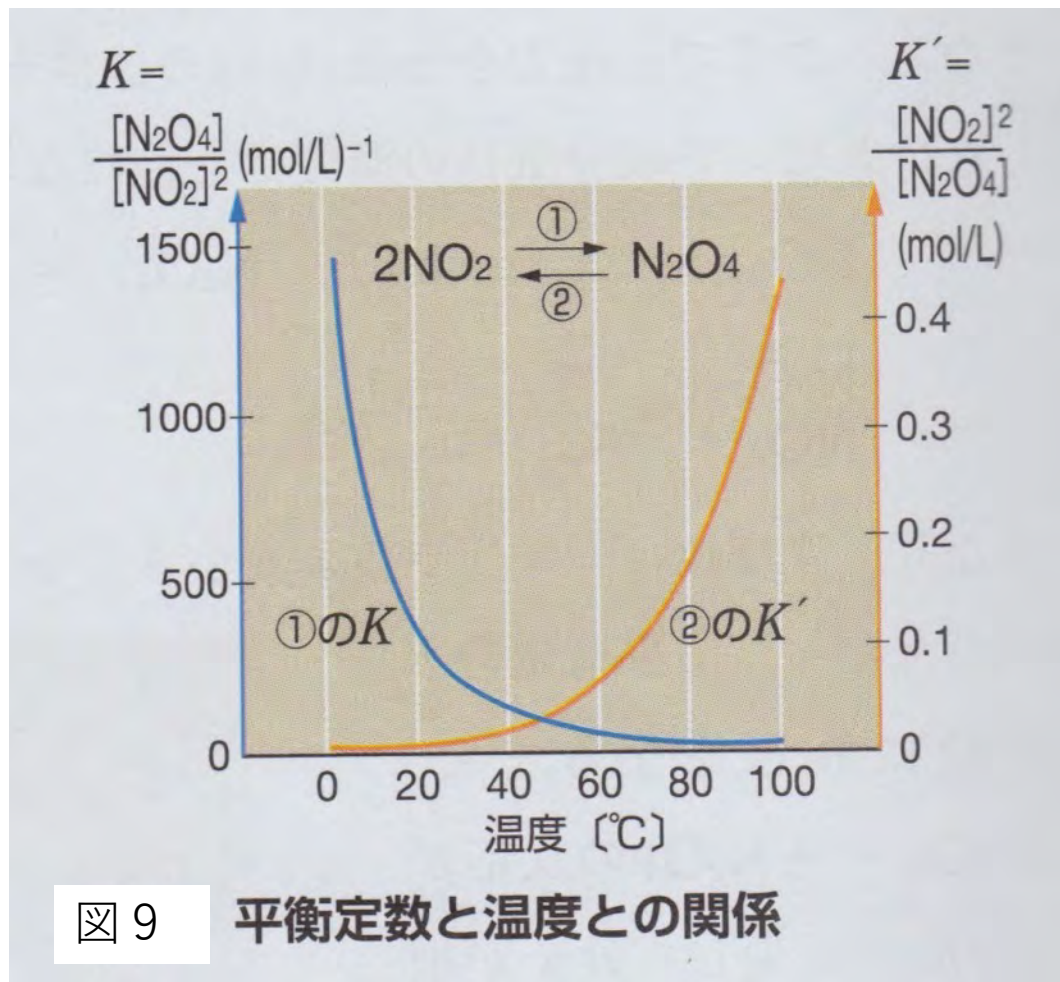
$$K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$$

温度が上昇すると、 $\text{NO}_2$  の割合が増加し、 $\text{N}_2\text{O}_4$  の割合が減少するので、 $K$  は小さくなる。

温度が低下すると、 $\text{NO}_2$  の割合が減少し、 $\text{N}_2\text{O}_4$  の割合が増加するので、 $K$  は大きくなる。

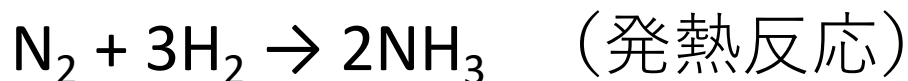


# 平衡定数と温度との関係



# アンモニア合成と平衡の移動 p.200

肥料に使う窒素成分は、工業的には、空気中の窒素と水素を反応させて、アンモニアを合成することによって得ている。



$$\Delta H = -92 \text{ kJ}$$

1 mol の窒素と 3 mol の水素から 2 mol のアンモニアが生成している。(物質量の減少)

このことから、この反応を進めるためには、低温・高圧な条件が有利である。

# 平衡状態におけるアンモニアの生成と温度・圧力の関係

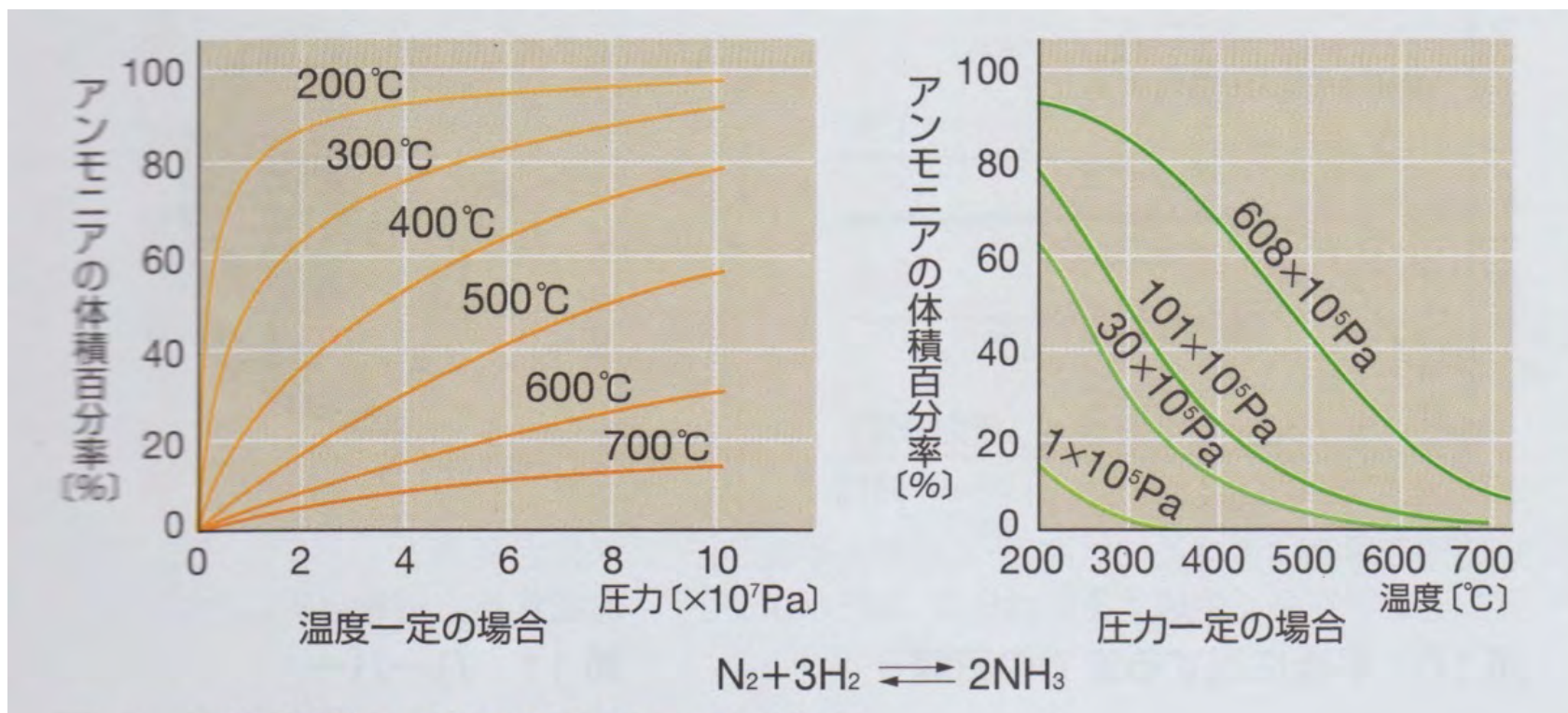
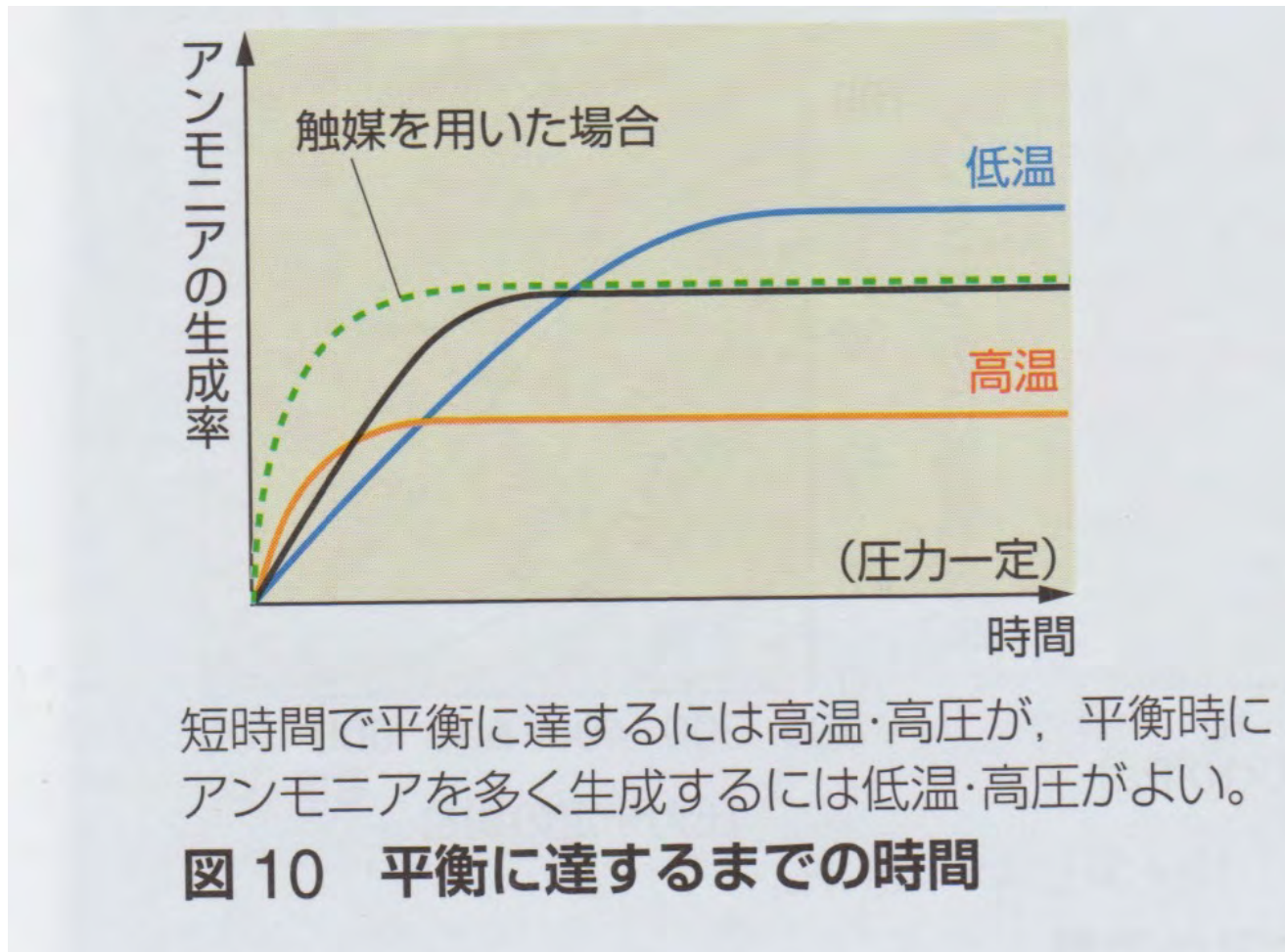


図8 平衡状態におけるアンモニアの生成と温度・圧力

# 平衡に達するまでの時間

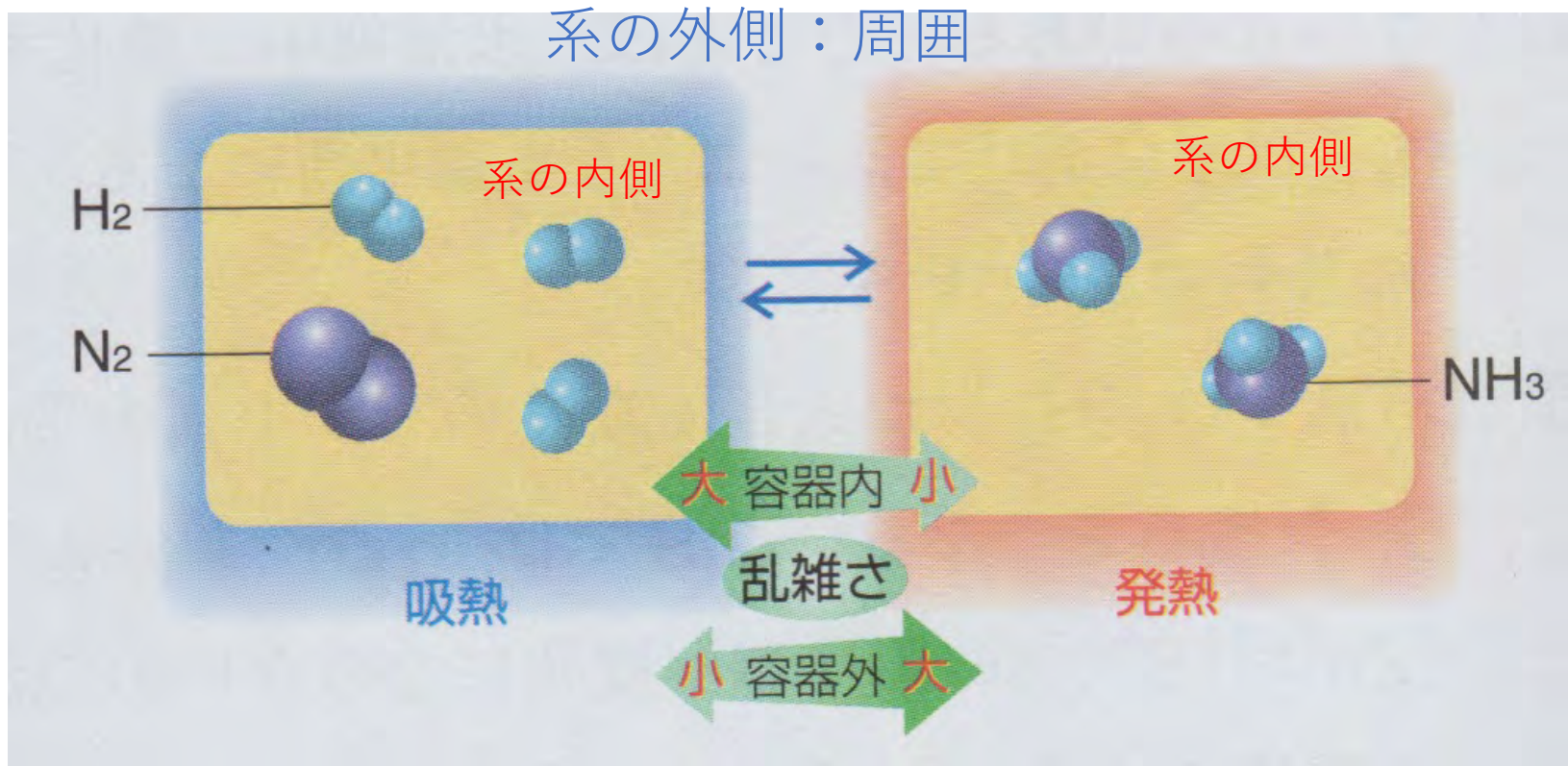




# ハーバー・ボッシュ法 p.200 下

- ハーバー（ドイツ、1868 – 1934）は、鉄触媒などを用いて、水素と空気中の窒素から直接アンモニアを合成する方法を発明した。
- ボッシュ（ドイツ、1874 – 1940）は、より良い触媒を開発し、高圧に耐える装置を作って工業化を実現した。
- 現在では、 $400 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $2 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8\text{ Pa}$ の圧力の下で、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を触媒にして窒素と水素を反応させ、アンモニアを工業的に生産している。

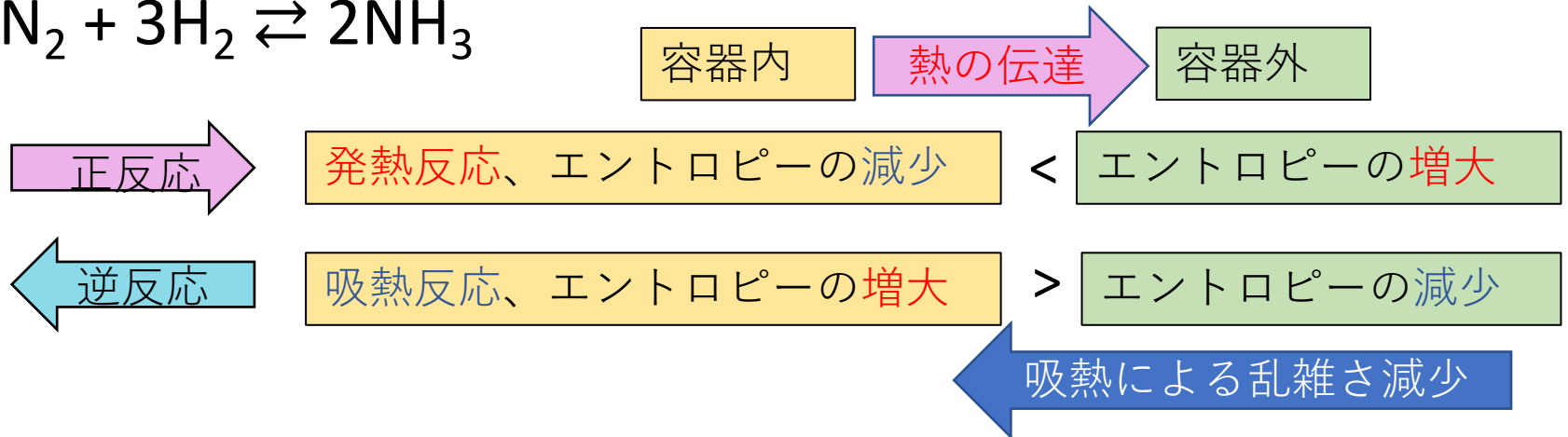
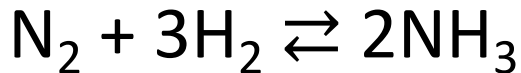
### 3. 反応の進行とエントロピー



熱力学的な乱雑さをエントロピーと呼ぶ。

# 化学反応と乱雑さ

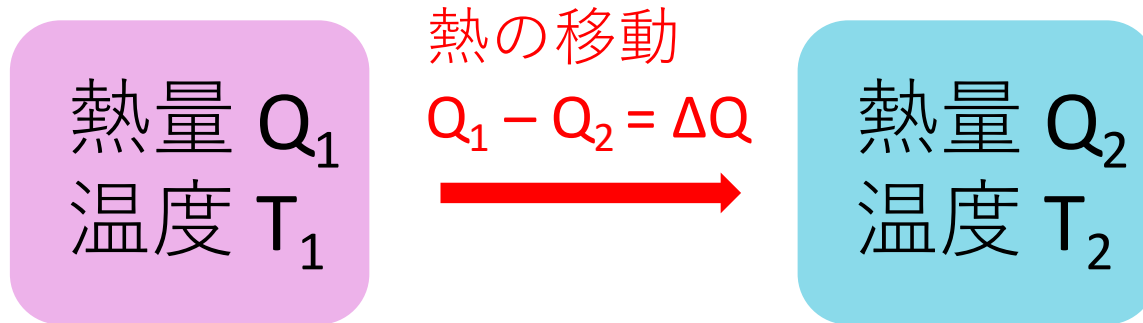
分子数の減少と発熱反応（正反応）



正反応においては、容器の内外を総合するとエントロピーは増大するので、反応が進行する。しかし反応が進行して、容器内のエントロピーが減少すると、容器内でエントロピーを増大させようとする傾向が大きくなる。この際のエントロピーの増大が、吸熱による容器外のエントロピーの減少を上回ると、逆反応が進行する。



## 2つの状態における熱の移動



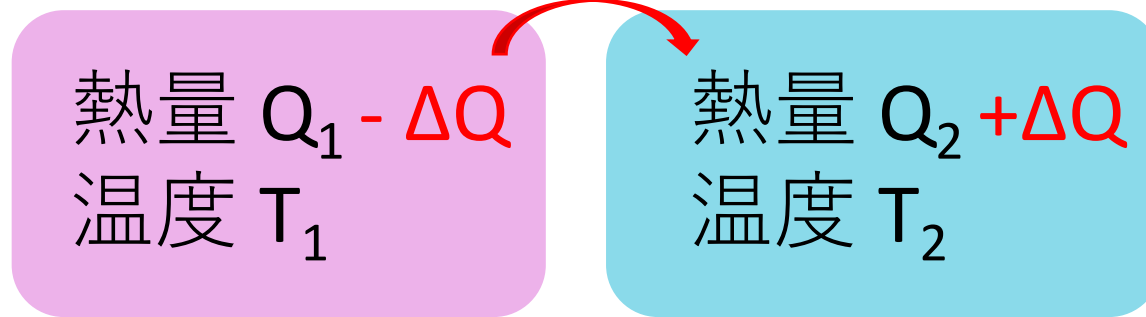
熱の移動前のエントロピー

$$S_1 = Q_1 / T_1$$

$$S_2 = Q_2 / T_2$$

全体  $(S_1 + S_2) = Q_1 / T_1 + Q_2 / T_2$

## 熱の移動後



## 熱の移動後のエントロピー

$$S_1 = (Q_1 - \Delta Q) / T_1 \quad S_2 = (Q_2 + \Delta Q) / T_2$$

$$\text{全体} = Q_1 / T_1 + Q_2 / T_2 - \Delta Q / T_1 + \Delta Q / T_2$$

熱は温度の高い熱源から温度の低い熱源に移動するので  $T_1 > T_2$ ,  $\Delta Q > 0$ 。実際には熱の移動によって  $T_1$  と  $T_2$  も変化するが  $T_1 > T_2$  は不変。

$$-\Delta Q / T_1 + \Delta Q / T_2 = \Delta Q (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$= \Delta Q (T_1 - T_2) / T_2 T_1 > 0$$

したがって熱の移動後にエントロピーは増大している。

# 反応の起こる方向

## 熱力学の第二法則

孤立形の自発的な変化では、つねにエントロピー  $S$  が増大する方向に変化する。

孤立形とは、

エネルギーも物質も出入りがない系である。

全宇宙は近似的にひとつの孤立系である。

# 系と周辺のエントロピー変化

系：着目する化学反応に関係の深い部分

周辺：「系」以外の部分

「全宇宙」でのエントロピー変化を、「系」と「周辺」のエントロピー変化に分けて考える。

$$\Delta S (\text{宇宙}) = \Delta S (\text{周辺}) + \Delta S (\text{系})$$

発熱反応であれば、化学反応の際に周辺にエネルギー  $-\Delta H (\text{系})$  を放出している。これを絶対温度  $T$  で割れば、 $\Delta S (\text{周辺})$  に等しくなる。

# 系からのエネルギーの放出による 周囲のエントロピーの増大

発熱反応による周囲へのエネルギーの放出：

$$-\Delta H \quad (\text{系から周囲へ})$$

このことによるエントロピーの移動量：

$$-\Delta H / T \quad (\text{系から周囲へ})$$

周囲のエントロピー増加量

$$\Delta S \quad (\text{周囲}) = -\Delta H / T \quad (\text{系から周囲へ})$$

## 4. ギブスの自由エネルギー

$$\begin{aligned}\Delta S (\text{宇宙}) &= \Delta S (\text{周囲}) + \Delta S (\text{系}) \\ &= -\Delta H/T (\text{系}) + \Delta S (\text{系}) \quad (1)\end{aligned}$$

この化学反応の際に宇宙（孤立系）で起こったエントロピーの増加は、系の自発的な化学反応から生じるエネルギーの周囲への散逸だけである。

この散逸するエネルギーをギブスエネルギーと呼ぶ。その変化量をギブスエネルギー変化

$-\Delta G (\text{系})$  として、これを絶対温度  $T$  で割り、

$$\Delta S (\text{宇宙}) = -\Delta G/T (\text{系}) \text{ とする。} \quad (2)$$

## ギブスの自由エネルギー（続き）

(1) と (2) をまとめると、

$$-\Delta G/T \text{ (系)} = -\Delta H/T \text{ (系)} + \Delta S \text{ (系)} \quad (3)$$

両辺に  $-T$  をかけると、

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

この式は反応系のギブスエネルギー変化を示す。

化学反応は  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$  の方向に進行するので、

$\Delta G < 0$  の反応は自発的に起こりやすい。



# ギブスの自由エネルギー（まとめ）

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

反応におけるエネルギー状態の変化を熱（エンタルピー）の移動ばかりでなく、エントロピーの増大の程度を加味して表したものの。

平衡定数とも関係を持っている。

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (\ln \text{ は自然対数})$$

反応の起こりやすさのめやすとなる。

# 自由エネルギーの変化と 反応の起こりやすさ

$\Delta G < 0$  : 反応は起こる。

$\Delta S > 0$  に対応（熱力学の第二法則）

$\Delta G = 0 \sim 40 \text{ kJ}$  : 反応は起こりにくい。

$\Delta G > 40 \text{ kJ}$  : 反応はほとんど絶望的。

# 標準電極電位 $E$ と ギブスエネルギー変化 $\Delta G$

- 電池反応のギブスエネルギー変化は起電力と次の関係がある。
- $\Delta G = -nFE$
- $n$  は反応に関与する電子の数
- $F$  はファラデー定数
- $E$  は起電力（標準電極電位）

# 出席確認メールのお願い

出席確認のため、**授業終了後、当日中に**筒木宛にメールを送ってください。送り先は；

[kiyosi.tutuki@icloud.com](mailto:kiyosi.tutuki@icloud.com)

メールのタイトルは、「**入門化学出席確認、学籍番号、氏名**」としてください。

メールの本文には、簡単で良いので**授業の感想**などを書いてください。

別途、**課題**を出すことがあります。その際は、**別のメール**で送ってください。課題の締め切りは概ね1週間程度とします。

# 8月2日課題

- 次の反応が平衡状態にある時、 $\text{NO}_2$ の含有率をできるだけ多くするためには、温度と圧力をどのように変化させたらよいか述べよ。
- それは何故なののかも説明しなさい。

