黒鉛・二酸化炭素・一酸化炭素の平衡

哲猫

2007 年 11 月 12 日

容積を自由に変えることができる反応容器に十分な量の黒鉛と二酸化炭素 n mol を入れ温度を一定に保つと、可逆反応

$$\mathrm{C}(\text{黒鉛}) + \mathrm{CO_2}(\text{気体}) \rightleftharpoons 2\mathrm{CO}(\text{気体}) \tag{1}$$

が平衡状態に達する。ここで、黒鉛は、二酸化炭素に比べ過剰に存在し、固体なのでその体積は無視できるほど小さいものとする。

平衡状態に於ける二酸化炭素の物質量を $n(1-\alpha)$ mol とすると、一酸化炭素の物質量は $2n\alpha$ mol となるので、気体の全物質量は、$n(1+\alpha)$ mol である。反応容器の体積を V、温度を T とすると、混合気体の全圧 p は

$$p = \frac{n(1+\alpha)RT}{V} \tag{2}$$

となる。ここで、二酸化炭素と一酸化炭素の分圧をそれぞれ $p_{\mathrm{CO_2}}$、p_{CO} とすると、気体の分圧は全圧 × モル分率であるから

$$p_{\mathrm{CO_2}} = p\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

$$p_{\mathrm{CO}} = p\frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

従って、(1) 式が平衡状態にあるときは、

$$\frac{(p_{\mathrm{CO}})^2}{p_{\mathrm{CO_2}}} = p\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} = K_p(\text{一定：圧平衡定数}) \tag{3}$$

が成り立つ。

ところで、(1) 式が平衡状態にあるとき、容器の体積を半分にすると、ル・シャトリエの原理より、平衡は左に移動する為、新たな平衡状態 (I) に達したときの圧力は、$2p$ よりも小さくなる筈である。

また、(1) 式が平衡状態にあるとき、圧力を $2p$ に変えて、この圧力を保つと、やはり平衡が左に移動して、新しい平衡状態 (II) に達するが、このときの体積は $\dfrac{V}{2}$ よりも小さくなる筈である。

つまりは、

	全　圧	体　積
元の平衡状態	p	V
平衡状態 (I)	$2p$ より小さい	$\dfrac{V}{2}$
平衡状態 (II)	$2p$	$\dfrac{V}{2}$ より小さい

よって、平衡状態 (I) と平衡状態 (II) は全く別な状態になっているということになる。平衡移動が起こらない場合は、気体の体積を半分にすれば圧力は 2 倍になり、気体の圧力を 2 倍にするには体積を半分にしなければならないが、圧力や体積変化で平衡移動が可能な場合は、このようなことは、当然、成り立たなくなるのである。