

水蒸気改質反応の化学平衡定数の求め方

作成 コムテック・クwest

平成 20 年 8 月 20 日変更

1. 化学平衡定数の算出方法	2
2. 標準自由エネルギー変化と標準エンタルピー変化	2
2.1 標準自由エネルギー変化(ΔG°)と平衡定数K	手順(1) 3
2.2 ΔH°	手順(2) 4
2.3 積分定数C	手順(3) 5
2.4 平衡定数K	手順(4) 5

1. 化学平衡定数の算出方法

ここで述べる反応平衡乗数の計算方法は、“化学技術者のための熱力学（小島和夫著、培風館）”の「11章 化学平衡」をもとにしています。その中で、化学平衡定数の算出に関する3つの方法についての記述があります。それを簡単に紹介しますと、

- (1) 標準自由エネルギー変化(ΔG^0)と標準エンタルピー変化(ΔH^0)から求める方法
- (2) 標準反応熱(ΔH_{298}^0)と標準エントロピー変化(ΔS^0)から標準自由エネルギー変化(ΔG^0)を算出し求める方法
- (3) 標準自由エネルギー変化(ΔG^0)を算出し、次に標準エンタルピー変化(ΔH^0)を求める方法

いずれも標準自由エネルギー変化(ΔG^0)と標準エンタルピー変化(ΔH^0)が重要な物理量となっています。ここでは最初の“標準自由エネルギー変化(ΔG^0)と標準エンタルピー変化(ΔH^0)から求める方法”により平衡定数を求めてみます。

2. 標準自由エネルギー変化と標準エンタルピー変化

平衡定数 K を求めるために使用する関係式と計算手順を下記に示します。

任意の温度における平衡定数は次式で計算されます。

$$\ln K = \Delta G^0 / RT \quad \text{式 2-1}$$

$$\ln K = -\Delta H_0 / RT + \Delta a / R \ln T + \Delta b / 2R \times T + \Delta c / 6R \times T^2 + \Delta d / 12R \times T^3 + \Delta e / 20R \times T^4 + C \quad \text{式 2-2}$$

ここで、 ΔG^0 は標準自由エネルギー変化です。また、 ΔH_0 は次式を使って計算します。

$$\Delta H_0 = \Delta H_{298}^0 - (\Delta a)(298.15) - (\Delta b/2)(298.15)^2 - (\Delta c/3)(298.15)^3 - (\Delta d/4)(298.15)^4 - (\Delta e/5)(298.15)^5 \quad \text{式 2-3}$$

ΔH_{298}^0 は標準反応熱で、反応物および生成物の標準生成熱 (ΔH_f^0) から計算することができます。また、式 2-1 と式 2-3 で使用されている係数 $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta d, \Delta e$ は反応物と生成物のモル比熱 ($C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4$) の係数 a, b, c, d, e から容易に求めることができます。Rはガス定数で 1.987cal/molKあるいは 8.314J/degmolで、Tは任意の温度（絶対温度）です。つまり、 ΔH_0 と積分定数Cがわかれば平衡定数Kを求めることができますので、その計算手順を下記に示します。

- (1) 式 2-1 から、25°C、1 気圧における標準自由エネルギー (ΔG^0) を使って平衡定数Kを求めます。
- (2) 式 2-3 を使って ΔH^0 を計算します。
- (3) 式 2-2 に(1)で求めた平衡定数Kと(2)で求めた ΔH^0 を代入して積分定数Cを求める。
- (4) 式 2-2 に(3)で求めた積分定数 C を代入して任意の温度における平衡定数 K を求める計算式を完成させる。

2.1 標準自由エネルギー変化(ΔG^0)と平衡定数K

手順(1)

標準自由エネルギー変化(ΔG^0)は次式で求められます。ただし、化学反応式は “ $n_A A + n_B B \rightleftharpoons n_C C + n_D D$ ” であらわされます。水蒸気改質反応の場合の化学反応式は “ $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 H_2$ ” であり、それぞれの係数と物性値を表 2-1 に示します。

$$\Delta G^0 = n_C (\Delta G_f^0)_C + n_D (\Delta G_f^0)_D - [n_A (\Delta G_f^0)_A + n_B (\Delta G_f^0)_B] \quad \text{式 2-4}$$

表 2-1 水蒸気改質反応における化学反応式

物質名	反応物		生成物	
	CH ₄	H ₂ O	CO	H ₂
モル数	1	1	1	3
ΔG_f^0 kJ/mol	-50.84	-228.60	-137.20	0

出展：Chemical Properties Handbook by Carl L. Yaws, McGraw-Hill

これを使用して、標準自由エネルギー変化(ΔG^0)を計算すると、

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= 1 \times (-137.20) + 3 \times (0) - [1 \times (-50.84) + 1 \times (-228.60)] \\ &= 142.24 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

次に標準自由エネルギー変化(ΔG^0)から、式 2-1 を使用して 25°C、1 気圧における平衡定数Kを求めると以下ようになります。

$$\begin{aligned} \ln K &= -\Delta G^0 / RT \\ &= -(142.24 / [(8.314)(273.15+25)]) = -57.382 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

次に式 2-3 を使って ΔH_0 を標準生成熱より求めます。ただし、使用した物性値を表 2-3 に示します。

$$\Delta H_0 = \Delta H_{0,298} - (\Delta a)(298.15) - (\Delta b/2)(298.15)^2 - (\Delta c/3)(298.15)^3 - (\Delta d/4)(298.15)^4 - (\Delta e/5)(298.15)^5$$

表 2-3 水蒸気改質反応における化学反応式と物性

物質名	反応物		生成物	
	CH ₄	H ₂ O	CO	H ₂
モル数	1	1	1	3
ΔH_f^0 kJ/mol	-74.85	-241.80	-110.54	0
a J/mol K	34.942	33.933	29.556	25.399
b J/mol K	-4.00E-02	-8.42E-03	-6.58E-03	2.02E-02
c J/mol K	1.91E-04	2.99E-05	2.01E-05	-3.85E-05
d J/mol K	-1.53E-07	-1.78E-08	-1.22E-08	3.19E-08
e J/mol K	3.93E-11	3.69E-12	2.26E-12	-8.76E-12

まず、 $\Delta H_{0,298}$ を求めます。

$$\Delta H_{0,298} = n_C (\Delta H_f^0)_C + n_D (\Delta H_f^0)_D - [n_A (\Delta H_f^0)_A + n_B (\Delta H_f^0)_B] \quad \text{式 2-5}$$

$$= 206.11 \text{ kJ/mol}$$

同様に Δa 、 Δb 、 Δc なども計算します。

$$\begin{aligned} \Delta a &= (a)_C + (a)_D - [(a)_A + (a)_B] = 36.878 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \\ \Delta b &= (b)_C + (b)_D - [(b)_A + (b)_B] = +1.02\text{E}-01 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \\ \Delta c &= (c)_C + (c)_D - [(c)_A + (c)_B] = -3.17\text{E}-04 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \\ \Delta d &= (d)_C + (d)_D - [(d)_A + (d)_B] = +2.54\text{E}-07 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \\ \Delta e &= (e)_C + (e)_D - [(e)_A + (e)_B] = -6.07\text{E}-011 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \end{aligned}$$

よって、

$$\begin{aligned} \Delta H_0 &= \Delta H_{0,298} - \Delta a \times (298.15) - \Delta b / 2 \times (298.15)^2 - \Delta c / 3 \times (298.15)^3 \\ &\quad - \Delta d / 4 \times (298.15)^4 - \Delta e / 5 \times (298.15)^5 \\ &= 1.93\text{E}+05 \end{aligned}$$

2.3 積分定数 C

手順(3)

今まで計算で求めた ΔH_0 、 Δa 、 Δb 、 Δc などと $\ln K$ を式 2-2 に代入して積分定数 C を求めます。

$$\ln K = -\Delta H_0/RT + \Delta a/R \ln T + \Delta b/2R \times T + \Delta c/6R \times T^2 + \Delta d/12R \times T^3 + \Delta e/20R \times T^4 + C$$

$$C = \ln K + \Delta H_0/RT - [\Delta a/R \ln T + \Delta b/2R \times T + \Delta c/6R \times T^2 + \Delta d/12R \times T^3 + \Delta e/20R \times T^4] = -6.1697$$

2.4 平衡定数 K

手順(4)

以上求めた係数を式 2-1 に代入することで平衡定数 K は求められる。

$$\begin{aligned} \ln K &= -\Delta H_0/RT + \Delta a/R \ln T + \Delta b/2R \times T + \Delta c/6R \times T^2 + \Delta d/12R \times T^3 \\ &\quad + \Delta e/20R \times T^4 + C \\ &= -1.93E+05 / (8.314 \times T) + (36.878)/(8.314 \times \ln T) + (1.02E-01) / (2 \times 8.314 \times T) \\ &\quad + (-3.17E-04) / (6 \times 8.314 \times T^2) + (+2.54E-07) / (12 \times 8.314 \times T^3) \\ &\quad + (-6.07E-011) / (20 \times 8.314 \times T^4) - 6.1697 \end{aligned}$$