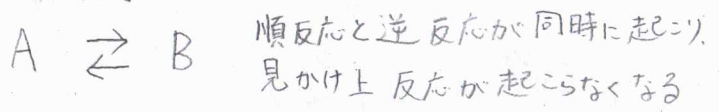


化学平衡とギブズエネルギー

★ 化学平衡とは



AとBの混合系

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

T, p一定のとき、 $dn_A = -dn_B = dn$  とすると、

$$dG = (\mu_A - \mu_B) dn$$

$\mu_A = \mu_B$  のとき、 $(\frac{\partial G}{\partial n})_{T,p} = 0$  見かけ上反応が起らない

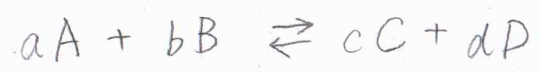
反応ギブズエネルギー  $\Delta_r G$  (モルあたり)

•  $\Delta_r G = 0$  ( $\mu_A = \mu_B$ ) 平衡状態

•  $\Delta_r G < 0$  ( $\mu_A < \mu_B$ )  
エキソゴニック  
順反応(→)が自発的に起る

•  $\Delta_r G > 0$  ( $\mu_A > \mu_B$ )  
エンダゴニック  
逆反応(←)が自発的に起る  
外界から仕事をすることによって順反応を起す

より一般的な化学反応



↓

$$0 = \sum_J \nu_J \mu_J$$

J: 化学種  
 $\nu_J$ : 化学量数  
反応系  $\nu_J < 0$   
生成系  $\nu_J > 0$

$$dG = (\sum_J \nu_J \mu_J) \cdot d\xi$$

$\xi$ : 反応進行度

任意の J について、 $dn_J = \nu_J d\xi$  となるように定義

化学種 J について、 $|\nu_J|$  モルあたりのギブズエネルギー変化  $\Delta_r G$

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum_J \nu_J \mu_J \\ &= \sum_J \nu_J (\mu_J^\ominus + RT \ln a_J) \\ &= \underbrace{\sum_J \nu_J \mu_J^\ominus}_{\text{標準反応ギブズエネルギー } \Delta_r G^\ominus} + RT \ln \underbrace{\left( \prod_J a_J^{\nu_J} \right)}_{Q \text{ とおく}} \end{aligned}$$

平衡状態に達したときの Q を K とおくと、

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln K = 0$$

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right) \text{ 平衡定数}$$

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_J \nu_J G_{m,J}^\ominus$$

$= \sum_J \nu_J \Delta_f G_J^\ominus$  標準生成ギブズエネルギーから計算可能

☆ 1313な平衡定数

熱力学的平衡定数  $K = \prod_J a_J^{\nu_J} \Big|_{\Delta_r G^\ominus=0} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right)$

活量の書き換え

$$a_J = \gamma_J x_J = \frac{p_J}{p^\ominus} = \gamma_J \frac{c_J}{c^\ominus} = \gamma_J \frac{b_J}{b^\ominus}$$

モル分率      圧力      モル濃度      質量モル濃度

$$K = \prod_J \gamma_J^{\nu_J} \times \prod_J x_J^{\nu_J} = K_r K_x$$

同様に、それぞれの平衡定数が  $p^\ominus, c^\ominus, b^\ominus$  に依存しないとき

$$K = K_p = K_r K_c = K_r K_b$$

多くの場合、 $K_r$  の計算は複雑、

デバイヒュッケル理論

$$\log \gamma = -A \left| \sum_J z_J \right| I^{1/2}$$

$$I = \sum_J z_J^2 (b_J / b^\ominus)$$

$$A = \frac{F^2}{4\pi N_A \ln 10} \left( \frac{b^\ominus \rho'}{2 \epsilon^3 R^3 T^3} \right)^{1/2}$$

$K_r \approx 1$  として扱うことも多い

$$K = \underbrace{\prod_J x_J^{\nu_J}}_{K_x} = \underbrace{\prod_J \left( \frac{p_J}{p^\ominus} \right)^{\nu_J}}_{K_p} = \underbrace{\prod_J \left( \frac{c_J}{c^\ominus} \right)^{\nu_J}}_{K_c} = \underbrace{\prod_J \left( \frac{b_J}{b^\ominus} \right)^{\nu_J}}_{K_b}$$

すべての化学種が理想気体のとき、

$$p_J V = n_J R \Leftrightarrow p_J = \frac{n_J}{V} RT \Leftrightarrow p_J = c_J RT$$

$$K = \prod_J c_J^{\nu_J} \times \prod_J \left( \frac{RT}{p^\ominus} \right)^{\nu_J} = \prod_J \left( \frac{c_J}{c^\ominus} \right)^{\nu_J} \times \prod_J \left( \frac{c^\ominus RT}{p^\ominus} \right)^{\nu_J}$$

$\frac{c^\ominus RT}{p^\ominus}$  は定数、 $\Delta V = \sum \nu_J$  とすると

$$K = K_c \times \left( \frac{c^\ominus RT}{p^\ominus} \right)^{\Delta V}$$

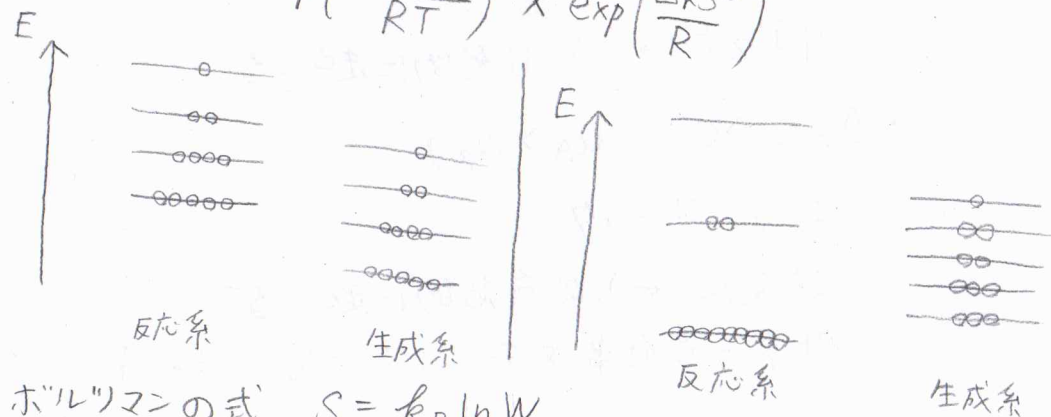
$p^\ominus = 10^5 \text{ Pa}$ ,  $c^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  のとき、

$$K = K_c \times \left( \frac{T}{12.0 \text{ K}} \right)^{\Delta V}$$

☆ 平衡定数の分子論的解釈

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$$

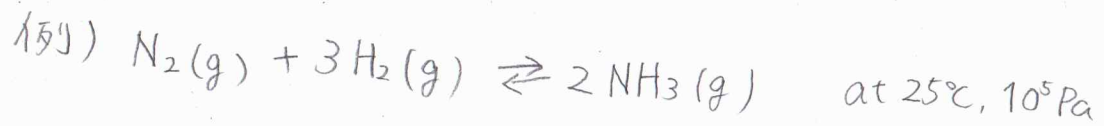
$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ominus}{RT}\right) \times \exp\left(\frac{\Delta_r S^\ominus}{R}\right)$$



ボルツマンの式  $S = k_B \ln W$

反応前後で、エネルギー準位の間隔があまり変化しないとき、 $\Delta_r S^\ominus$  は小さい

分子数が減ると、化学結合により拘束される原子数は増える  
エントロピーは減少する



$$\Delta_r H^\ominus = -92.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ominus = -198.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta_r H^\ominus}{RT} = -37.2, \quad \frac{\Delta_r S^\ominus}{R} = -23.9$$

$$K = e^{37.2} \times e^{-23.9}$$

発熱反応ではあるが、エントロピーの観点では生成系の  
ほうが有利