

# ルシャトリエの原理

## ☆ 圧力と平衡定数

$$K = \prod_J a_J^{\nu_J} \Big|_{\Delta_r G = 0} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right)$$

圧力依存しない

フガシティ係数  $\phi = 1$  と仮定

T一定のとき

$$K = \prod_J \left(\frac{p_J}{p^\ominus}\right)^{\nu_J} = (\text{一定})$$

分子数に変化がないとき



すべて理想気体とすると

$$p_J = \chi_J p$$

全圧を  $p$  から  $p + \Delta p$  まで加圧したときの変化

$$\frac{\chi_C \chi_D (p/p^\ominus)^2}{\chi_A \chi_B (p/p^\ominus)^2} = \frac{\chi'_C \chi'_D \{(p + \Delta p)/p^\ominus\}^2}{\chi'_A \chi'_B \{(p + \Delta p)/p^\ominus\}^2}$$

加圧前

加圧後

それぞれのモル分率は、全圧によって変化しない

分子数が変化するとき



$$\frac{\chi_B^2 (p/p^\ominus)^2}{\chi_A (p/p^\ominus)} = \frac{(\chi'_B)^2 \{(p + \Delta p)/p^\ominus\}^2}{\chi'_A \{(p + \Delta p)/p^\ominus\}}$$

加圧前

加圧後

$$\frac{\chi_B^2 p}{\chi_A p^\ominus} = \frac{(\chi_B')^2 (p + \Delta p)}{\chi_A' p^\ominus}$$

$$\frac{\chi_B^2}{\chi_A} = \frac{p + \Delta p}{p} \frac{(\chi_B')^2}{\chi_A'}$$

$$p + \Delta p > p \Rightarrow \frac{\chi_B^2}{\chi_A} > \frac{(\chi_B')^2}{\chi_A'}$$

加圧すると、Aが増加し、Bが減少する

(分子数減少の方向へ動く)

## ルシャトリエの原理

平衡におかれた系に変化が生じたとき、その変化による効果が最小限になるように系は応答する

Aの反応率  $\alpha$ 、反応前のAの物質質量  $n$  とすると



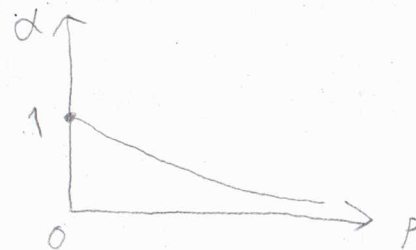
$$(1-\alpha)n \quad 2\alpha n$$

$$\chi_A = \frac{(1-\alpha)n}{(1-\alpha)n + 2\alpha n} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}, \quad \chi_B = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

$$K = \frac{\chi_B^2 p}{\chi_A p^\ominus} = \frac{4\alpha^2 p}{(1+\alpha)(1-\alpha) p^\ominus}$$

整理すると

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{1 + 4p/Kp^\ominus}}$$



☆ 温度と平衡定数

$$\ln k = - \frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}$$

両辺を T について微分

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = - \frac{1}{R} \frac{d(\Delta_r G^\ominus / T)}{dT}$$

$$= \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}$$

ギブス-ヘルムホルツの式

$$\frac{\partial(G/T)}{\partial T} = - \frac{H}{T^2}$$

ファントホッフの式

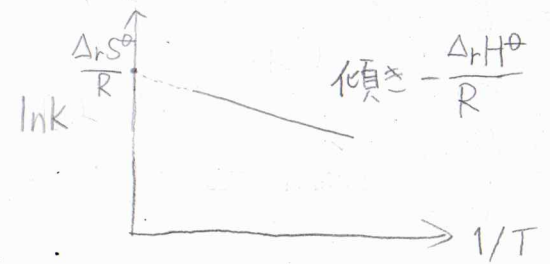
$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}$$

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{1}{T} \right) = - \frac{1}{T^2} \text{ より } \frac{dT}{d(1/T)} = - T^2$$

$$\frac{d(\ln k)}{d(1/T)} = - \frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \quad \text{変化形}$$

•  $\Delta_r H^\ominus > 0$  (吸熱反応) のとき  
 昇温により k は大きくなる → 生成系側へ動く

•  $\Delta_r H^\ominus < 0$  (発熱反応) のとき  
 昇温により k は小さくなる → 反応系側へ動く

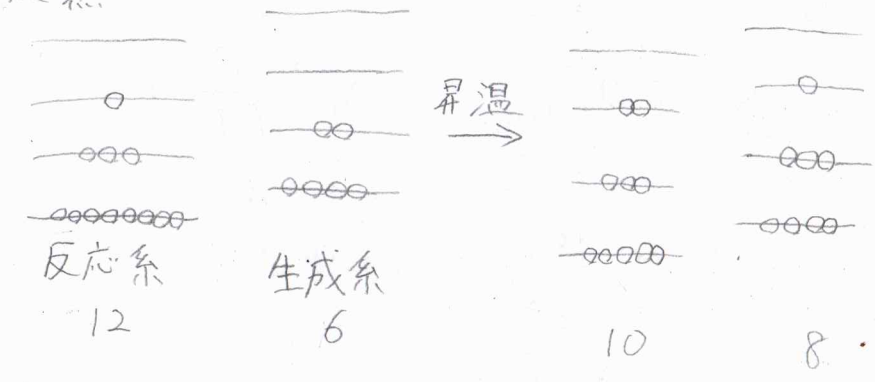


熱量測定により  $\Delta_r H^\ominus$  を決定できる

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = - \frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

☆ 分子論的解釈

• 吸熱



• 発熱

