

## 5章 化学平衡

5-1 化学反応の平衡の条件[温度 $T$ , 圧力(全圧) $P$ が一定の系]

・化学反応式:  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ , or  $aA + bB = cC + dD$

一般式:  $\sum v_i A_i = 0$ ,  $[\sum v_i = (c + d) - (a + b) = \Delta v]$  ( $v_i, \Delta v$ : 単位なし)

[ $A_i$ : 成分 $i$ ,  $v_i$ : 化学量論係数(反応物:  $v_i < 0$ , 生成物:  $v_i > 0$ )]

・反応進度(反応進行度) $\xi$ の定義:  $n_i(\xi) = n_i^0 + v_i \times \xi$  [ $\xi$ の単位: mol]

・反応が $\xi \rightarrow \xi + d\xi$ に進行したときの, 成分 $i$ の物質量の变化量  $dn_i$

$$dn_i = n_i(\xi + d\xi) - n_i(\xi) = [n_i^0 + v_i \times (\xi + d\xi)] - [n_i^0 + v_i \times \xi] = v_i d\xi$$

・( $\xi \rightarrow \xi + d\xi$ )に対する, 系全体のギブズエネルギー $G$ の変化量(全微分)  $dG$

$$dG = -SdT + VdP + \sum (\mu_i \cdot dn_i) \quad G(\xi) = \sum n_i(\xi) \cdot \mu_i(\xi)$$

$$(T, P) \text{ 一定} \quad dG = \sum (\mu_i \cdot dn_i) = \sum (\mu_i \cdot v_i d\xi) = \left( \sum v_i \mu_i \right) d\xi = (\Delta_r G) d\xi \quad (5)$$

$$\Delta_r G = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) \quad (\text{反応進度 } \xi = 1 \text{ mol に対応}) \\ (\text{ただし, 反応進度 } \xi \text{ での値})$$

5-1-2

・一般に,  $G$ は( $T, P$ と  $\xi$ )の関数であり[ $G = G(T, P, \xi)$ ], その全微分は

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi \\ = -SdT + VdP + \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi \quad (6)$$

$$(\text{比較}) \quad dG = -SdT + VdP + \sum (\mu_i \cdot dn_i)$$

・( $T, P$ )一定のとき, (5)・(6)式より

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi = \sum (\mu_i \cdot dn_i) = \left( \sum v_i \mu_i \right) d\xi = (\Delta_r G) d\xi \\ \therefore \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \Delta_r G = \sum v_i \mu_i = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B)$$

各成分の化学ポテンシャル  $\mu_i$  は反応進度が  $\xi$  のときの値  
 $\Delta_r G$ の単位:  $\text{J mol}^{-1}$ , 化学量論係数  $v_i$ の単位: なし

・化学反応の平衡の条件=系全体の $G$ が最小

反応進度が $\xi$ のときの系全体の $G(\xi)$ と, その変化量(全微分)  $dG$

$$G(\xi) = \sum n_i(\xi) \cdot \mu_i(\xi), \quad dG = (\Delta_r G) d\xi$$

・化学反応の平衡の条件=系全体のGが最小

$$(a) dG < 0: \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r G < 0 \rightarrow d\xi > 0$$

反応は正方向に進む

$$(b) dG < 0: \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r G > 0 \rightarrow d\xi < 0$$

反応は逆方向に進む

$$(c) \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r G = 0 \rightarrow dG = 0$$

反応は進まない(化学平衡)

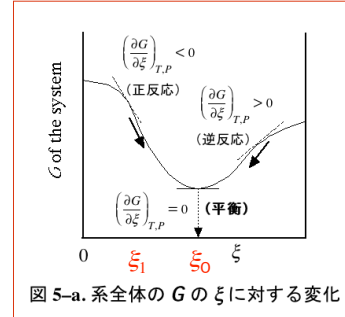


図 5-a. 系全体の G の  $\xi$  に対する変化

気相反応で (a) のとき ( $dG < 0$ ), 反応進度が  $\xi_1$  で

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r G = \sum v_i \mu_i = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) < 0$$

$$\therefore (c\mu_C + d\mu_D) < (a\mu_A + b\mu_B) \quad (\text{反応進度が } \xi_1 \text{ での } \mu_i)$$

反応が正方向 ( $aA + bB \rightarrow cC + dD$ ) に進行すると

$$\mu_C = \mu_C(T, p_C) = \mu_C^\ominus(T) + RT \ln p_C \quad (p_C = P x_C)$$

→大きくなる

$$\mu_D = \mu_D(T, p_D) = \mu_D^\ominus(T) + RT \ln p_D \quad (p_D = P x_D)$$

$$\mu_A = \mu_A(T, p_A) = \mu_A^\ominus(T) + RT \ln p_A \quad (p_A = P x_A)$$

→小さくなる

$$\mu_B = \mu_B(T, p_B) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln p_B \quad (p_B = P x_B)$$

反応進度  $\xi_0$  で  
 $\Delta_r G = 0$

・化学反応の平衡の条件=系全体のGが最小

$$(a) dG < 0: \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r G < 0 \rightarrow d\xi > 0$$

反応は正方向に進む

$$(b) dG < 0: \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r G > 0 \rightarrow d\xi < 0$$

反応は逆方向に進む

$$(c) \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r G = 0 \rightarrow dG = 0$$

反応は進まない(化学平衡)

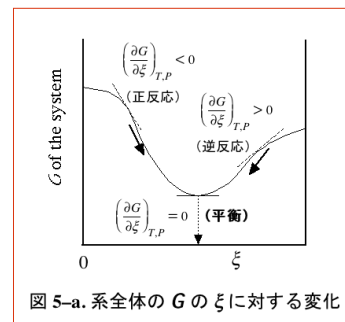


図 5-a. 系全体の G の  $\xi$  に対する変化

・ ( $T, P$ )一定のときの, 化学反応の平衡の条件(まとめ)

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi = \left(\sum v_i \mu_i\right) d\xi = (\Delta_r G) d\xi = 0$$

$$\therefore \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r G = \sum v_i \mu_i = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) = 0$$

$$\text{i.e., } a\mu_A + b\mu_B = c\mu_C + d\mu_D$$

<注意> 各成分の化学ポテンシャル  $\mu_i$  は反応進度が  $\xi$  のときの値である。

## 5-2 気相中(理想気体混合物)での化学反応の平衡

[温度 $T$ , 圧力(全圧) $P$ が一定の系](1) 気相中での成分 $i$ の化学ポテンシャルの表現

(a)  $\mu_i(T, p_i) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln p_i$  < kihon >

(b)  $\mu_i(T, c_i) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln c_i$  [ $\mu_i^\ominus(T) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln RT$ ]

(c)  $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^\ominus(T, P) + RT \ln x_i$  [ $\mu_i^\ominus(T, P) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln P$ ]

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i(T, c_i) = \mu_i(T, P, x_i), \quad \mu_i^\ominus(T) \neq \mu_i^\ominus(T) \neq \mu_i^\ominus(T, P)$$

(2) 気相反応の平衡定数の表現および  $K_p \cdot K_c \cdot K_x$  の関係

(平衡の条件に, それぞれの化学ポテンシャルを代入して, まとめるだけ)

平衡の条件:  $(\partial G / \partial \xi)_{T, P} = \Delta_r G = \sum v_i \mu_i = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) = 0$

(a)  $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \prod_i p_i^{v_i} = 0$

$$\therefore \Delta_r G^\ominus(T) = -RT \ln K_p, \quad [\Delta_r G^\ominus = (c\mu_C^\ominus + d\mu_D^\ominus) - (a\mu_A^\ominus + b\mu_B^\ominus)]$$

(b)  $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \prod_i c_i^{v_i} = 0$

$$\therefore \Delta_r G^\ominus(T) = -RT \ln K_c, \quad K_c = K_p (RT)^{-\Delta v} \quad [p_i = c_i RT]$$

・各成分の $\mu_i$ は  
反応進度 $\xi$ での値  
・平衡定数の  
温度 $T$ ・圧力 $P$   
依存性に注意  
↓  
標準状態と関係

## 5-3 溶液中(理想希薄溶液)での化学反応の平衡

[温度 $T$ , 圧力(全圧) $P$ が一定の系](1) 溶液中での溶質 $i$ の化学ポテンシャルの表現

(a)  $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$  < kihon >

(b)  $\mu_i(T, P, m_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln m_i$  [ $\mu_i^*(T, P) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln M_1$ ]

(c)  $\mu_i(T, P, c_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln c_i$  [ $\mu_i^*(T, P) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln V_{1,m}^0$ ]

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i(T, P, m_i) = \mu_i(T, P, c_i), \quad \mu_i^*(T, P) \neq \mu_i^*(T, P) \neq \mu_i^*(T, P)$$

(2) 溶液内反応の平衡定数の表現および  $K_x \cdot K_m \cdot K_c$  の関係

(平衡の条件に, それぞれの化学ポテンシャルを代入して, まとめるだけ)

平衡の条件:  $(\partial G / \partial \xi)_{T, P} = \Delta_r G = \sum v_i \mu_i = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) = 0$

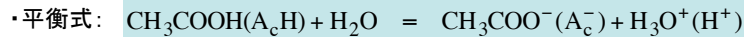
(a)  $\Delta_r G = \Delta_r G^* + RT \ln \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} = \Delta_r G^* + RT \ln \prod_i x_i^{v_i} = 0$

$$\therefore \Delta_r G^*(T, P) = -RT \ln K_x, \quad [\Delta_r G^* = (c\mu_C^* + d\mu_D^*) - (a\mu_A^* + b\mu_B^*)]$$

(b)  $\Delta_r G = \Delta_r G^* + RT \ln \frac{m_C^c m_D^d}{m_A^a m_B^b} = \Delta_r G^* + RT \ln \prod_i m_i^{v_i} = 0$

$$\therefore \Delta_r G^*(T, P) = -RT \ln K_m, \quad K_m = K_x \cdot M_1^{-\Delta v} \quad [x_i = M_1 m_i]$$

・各成分の $\mu_i$ は  
反応進度 $\xi$ での値  
・平衡定数の  
温度 $T$ ・圧力 $P$   
依存性に注意  
↓  
標準状態と関係

(3) 液相均一系の化学平衡の具体例 [温度 $T$ , 圧力(全圧) $P$ が一定の系]<酢酸水溶液: 酢酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )の解離平衡>

・化学ポテンシャル:

$$\text{solute: } \mu_i = \mu_i^{*1} + RT \ln m_i, \quad \text{solvent: } \mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1 \cong \mu_1^0 \text{ (純溶媒)}$$

・反応進捗 $\xi$ での,  $\xi = 1 \text{ mol}$ に対応するギブズエネルギー変化  $\Delta_r G$ :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \left( \mu(\text{A}_c^-) + \mu(\text{H}^+) \right) - \left( \mu(\text{A}_c\text{H}) + \mu^0(\text{H}_2\text{O}) \right) \\ &= \left[ \left( \mu^{*1}(\text{A}_c^-) + \mu^{*1}(\text{H}^+) \right) - \left( \mu^{*1}(\text{A}_c\text{H}) + \mu^0(\text{H}_2\text{O}) \right) \right] + RT \ln \frac{m(\text{A}_c^-) \cdot m(\text{H}^+)}{m(\text{A}_c\text{H})} \\ &= \Delta_r G^{*1} + RT \ln \frac{m(\text{A}_c^-) \cdot m(\text{H}^+)}{m(\text{A}_c\text{H})} \end{aligned}$$

・解離平衡:  $\Delta_r G = 0, \therefore \Delta_r G^{*1} = -RT \ln \left[ \frac{m(\text{A}_c^-) \cdot m(\text{H}^+)}{m(\text{A}_c\text{H})} \right]_e = -RT \ln K_m$

・平衡定数:  $K_m = \left[ \frac{m(\text{A}_c^-) \cdot m(\text{H}^+)}{m(\text{A}_c\text{H})} \right]_e = \frac{\alpha^2 m}{1 - \alpha} \quad (\alpha: \text{解離度}) \quad (K_m \text{の大小})$

生成物と反応物との標準状態の化学ポテンシャルの差  $\Rightarrow$  平衡定数を決める

## ○まとめ: 平衡定数の決定

生成物と反応物との標準状態の化学ポテンシャルの差  $\Rightarrow$  平衡定数を決める

・解離平衡:  $\Delta_r G = 0, \therefore \Delta_r G^{*1} = -RT \ln \left[ \frac{m(\text{A}_c^-) \cdot m(\text{H}^+)}{m(\text{A}_c\text{H})} \right]_e = -RT \ln K_m$

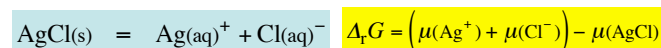
・従って

$$\begin{aligned} K_m &= \left[ \frac{m(\text{A}_c^-) \cdot m(\text{H}^+)}{m(\text{A}_c\text{H})} \right]_e = \exp(-\Delta_r G^{*1} / RT) \\ &= \exp \left\{ - \left[ \left( \mu^{*1}(\text{A}_c^-) + \mu^{*1}(\text{H}^+) \right) - \left( \mu^{*1}(\text{A}_c\text{H}) + \mu^0(\text{H}_2\text{O}) \right) \right] / RT \right\} \end{aligned}$$

(注意1) もちろん平衡状態では各成分が存在し, 系は平衡混合物の状態になっている。

(注意2) 反応式, および  $\Delta_r G, \Delta_r G^*$  の表現

溶媒の分子種が変わらないで, 相互作用だけが変化するとき  
[固体の溶解反応(不均一反応)など], 反応式に溶媒を示す必要はない。  
希薄溶液であれば, 反応前後で溶媒の化学ポテンシャルは打ち消しあう。



5章 化学平衡

5-4 不均一系の化学平衡

(1) 液相不均一系の化学平衡の例 (4-6 分配平衡)

- 分配平衡(ギブズの相律とも関係する)[温度 $T$ , 圧力(外圧) $P$ ]  
2液相( $\alpha$ 相,  $\beta$ 相)に溶質2が溶けて, 溶質2が分配平衡にある系(図 4-w)
- 分配平衡になる条件 [ $dn_2^\alpha = -d\xi$ ,  $dn_2^\beta = d\xi$ ,  $dG = dG^\alpha + dG^\beta = (\sum \nu_i \mu_i) d\xi$ ]  
溶質2の物質質量 $dn_2 (= d\xi)$ が( $\alpha$ 相 $\rightarrow$  $\beta$ 相)に移動

$$dG = (\mu_2^\beta(T, P, x_2) - \mu_2^\alpha(T, P, x_2)) dn_2 = (\Delta_\alpha^\beta G_2) d\xi = 0$$

$$\therefore \Delta_\alpha^\beta G_2 = \mu_2^\beta(T, P, x_2) - \mu_2^\alpha(T, P, x_2) = 0 \quad (\xi = 1 \text{ mol})$$

- $\alpha$ 相,  $\beta$ 相とも理想希薄溶液と見なす。

$$\mu_2^\alpha(T, P, x_2) = \mu_2^{\ast\alpha}(T, P) + RT \ln x_2^\alpha$$

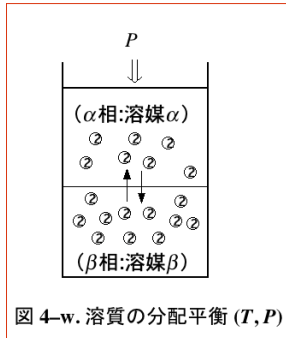
$$\mu_2^\beta(T, P, x_2) = \mu_2^{\ast\beta}(T, P) + RT \ln x_2^\beta$$

各成分の $\mu_i$ は分配進度 $\xi$ での値

$$\therefore \Delta_\alpha^\beta G_2 = \mu_2^\beta(T, P, x_2) - \mu_2^\alpha(T, P, x_2)$$

$$= (\mu_2^{\ast\beta}(T, P) - \mu_2^{\ast\alpha}(T, P)) + RT \ln(x_2^\beta / x_2^\alpha)$$

$$= \Delta_\alpha^\beta G_2^\ast + RT \ln(x_2^\beta / x_2^\alpha) = 0$$



$$\therefore \Delta_\alpha^\beta G_2^\ast = -RT \ln(x_2^\beta / x_2^\alpha)_e = -RT \ln K_D$$

( $K_D$ : 分配係数, の大小は?)

$$K_D = \left(\frac{x_2^\beta}{x_2^\alpha}\right)_e = \exp\left[-(\mu_2^{\ast\beta}(T, P) - \mu_2^{\ast\alpha}(T, P)) / RT\right]$$

(2) 固相-液相を含む化学平衡の例

<塩化銀[AgCl(s)]の溶解平衡(飽和溶解度)[温度 $T$ , 圧力(外圧) $P$ ] >

- 平衡式(反応式):  $\text{AgCl(s)} = \text{Ag(aq)}^+ + \text{Cl(aq)}^-$
- 化学ポテンシャル:  $\text{solute} : \mu_i = \mu_i^{\ast 1} + RT \ln m_i$ ,  $\text{solid} : \mu_i = \mu_i^0$  (純固体)
- 塩化銀の溶解に伴う, 系全体の $G$ の変化:  $dG = dG^\alpha + dG^\beta = (\Delta_r G) d\xi$
- 反応(溶解)進度  $\xi = 1 \text{ mol}$  に対するギブズエネルギー変化  $\Delta_r G$ :

$$\Delta_r G = (\mu(\text{Ag}^+) + \mu(\text{Cl}^-)) - \mu(\text{AgCl})$$

$$= \left[ (\mu^{\ast 1}(\text{Ag}^+) + \mu^{\ast 1}(\text{Cl}^-)) - \mu^0(\text{AgCl}) \right] + RT \ln m(\text{Ag}^+) \cdot m(\text{Cl}^-)$$

$$= \Delta_r G^{\ast 1} + RT \ln m(\text{Ag}^+) \cdot m(\text{Cl}^-)$$

各成分の $\mu_i$ は反応(溶解)進度 $\xi$ での値

溶解平衡:  $\Delta_r G = 0$ ,  $\therefore \Delta_r G^{\ast 1} = -RT \ln [m(\text{Ag}^+) \cdot m(\text{Cl}^-)]_e = -RT \ln K_{sp}$

溶解度積:  $K_{sp} = [m(\text{Ag}^+) \cdot m(\text{Cl}^-)]_e = \exp(-\Delta_r G^{\ast 1} / RT)$  (一定値)

- 共通イオン効果:  $m'(\text{Cl}^-) = m(\text{Cl}^-) + m_1(\text{Cl}^-)$ ,  $m(\text{Ag}^+) \cdot m'(\text{Cl}^-) > K_{sp}$
- (ル・シャトリエの法則)  $K_{sp} = m_2(\text{Ag}^+) \cdot [m_2(\text{Cl}^-) + m_1(\text{Cl}^-)]$ ,  $m_2(\text{Ag}^+) < m(\text{Ag}^+)$

## (2) 固相-気相を含む化学平衡の例

<炭酸カルシウム[CaCO<sub>3</sub>(s)]の分解平衡[温度T, 圧力(全圧)P]>

・平衡式(反応式):  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

・化学ポテンシャル:  $\text{gas} : \mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln p_i, \text{ solid} : \mu_i = \mu_i^\ominus$  (純固体)

・CaCO<sub>3</sub>(s)の分解に伴う, 系全体のGの変化:

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta + dG^\gamma = (\Delta_r G) d\xi$$

・反応(分解)進度  $\xi = 1 \text{ mol}$  に対するギブズエネルギー変化  $\Delta_r G$ :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= (\mu(\text{CaO}) + \mu(\text{CO}_2)) - \mu(\text{CaCO}_3) \\ &= \left[ \left( \mu^\ominus(\text{CaO}) + \mu^\ominus(\text{CO}_2) \right) - \mu^\ominus(\text{CaCO}_3) \right] + RT \ln p(\text{CO}_2) \\ &= \Delta_r G^\ominus + RT \ln p(\text{CO}_2) \end{aligned}$$

・各成分の $\mu_i$ は  
反応(分解)進度 $\xi$   
での値

・分解平衡:  $\Delta_r G = 0, \therefore \Delta_r G^\ominus = -RT \ln [p(\text{CO}_2)]_e = -RT \ln K_p$

・平衡分解圧(=平衡定数):

$$K_p = [p(\text{CO}_2)]_e = \exp(-\Delta_r G^\ominus / RT)$$

## 5-5 (4-7) ギブズの相律 [多相系] &lt;省略&gt;

- (1) ギブズの相律
- (2) 状態図と自由度

## 5-6 多相平衡 (参考) &lt;省略&gt; →面白い, 重要

## 5-7 標準生成ギブズエネルギー &lt;省略&gt;

## 5-8-1 平衡に及ぼす圧力の影響 (温度一定)

◎重要: 全圧 $P$ が増加 $\Rightarrow$ 系全体の体積 $V$ は減少する。

基本的に, 体積減少の方向に平衡位置( $\xi$ )はずれる。

・化学反応:  $aA + bB = cC + dD$

・平衡位置が $(\xi \rightarrow \xi + d\xi)$ にずれたときの, 各成分の物質量的変化

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (\nu_A = -a, \nu_B = -b, \nu_C = c, \nu_D = d)$$

・反応 (= 平衡位置のずれ) による系の体積変化 (全微分  $T, P$  一定)  $dV$  と反応の方向

$$\begin{aligned} dV &= \sum \bar{V}_i \cdot dn_i = \sum \bar{V}_i \cdot (\nu_i d\xi) = \left( \sum \nu_i \bar{V}_i \right) d\xi = (\Delta_r V) d\xi \\ &= \left( \partial V / \partial \xi \right)_{T, P} d\xi = [c\bar{V}_C + d\bar{V}_D - (a\bar{V}_A + b\bar{V}_B)] d\xi \end{aligned}$$

<注意>  $\Delta_r V$  は反応進度が $\xi$ のときの, 生成物と反応物の体積の差 (反応進度が $\xi$ のときの  $T, P$ )

$$\text{反応進度が}\xi\text{のときの系の体積: } V(\xi) = \sum n_i(\xi) \cdot \bar{V}_i(\xi)$$

## 圧力増加の影響

- (1)  $dV < 0$ ;  $\Delta_r V < 0$  なら,  $d\xi > 0 \rightarrow$  平衡位置は正反応の方向にずれる。
- (2)  $dV < 0$ ;  $\Delta_r V > 0$  なら,  $d\xi < 0 \rightarrow$  平衡位置は逆反応の方向にずれる。
- (3)  $\Delta_r V = 0$  なら,  $dV = 0 \rightarrow$  平衡位置は全圧の影響を受けない。  
(各成分の  $\bar{V}_i$  が減少)

## 5-8-1 平衡に及ぼす圧力の影響 (温度一定)

(1) 気相反応 (理想気体混合物) <省略>

・成分 $i$ の部分モル体積  $\bar{V}_i(T, P, x_i) \rightarrow$  成分 $i$ の化学ポテンシャル $\mu_i$ を圧力で偏微分

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i$$

$$\bar{V}_i(T, P, x_i) = \left( \partial \mu_i(T, P, x_i) / \partial P \right)_{T, n_i} = \left( \partial \mu_i^0(T, P) / \partial P \right)_T = V_{i, m}^0(T, P)$$

$$\therefore \bar{V}_i(T, P, x_i) = V_{i, m}^0(T, P) = V_{\text{ideal}, m}^0(T, P) \quad (\text{組成と成分に依存しない})$$

・反応 (= 平衡位置のずれ) による, 系の体積変化  $dV$

$$\begin{aligned} dV &= \left( \partial V / \partial \xi \right)_{T, P} d\xi = (\Delta_r V) d\xi = [c\bar{V}_C + d\bar{V}_D - (a\bar{V}_A + b\bar{V}_B)] d\xi \\ &= [(c + d) - (a + b)] \cdot V_{\text{ideal}, m}^0 \cdot d\xi = (\Delta v \cdot V_{\text{ideal}, m}^0) d\xi \end{aligned}$$

・平衡位置のずれの方向  $\rightarrow \Delta_r V$  の正, 負, ゼロで決まる。

$$\Delta_r V = \Delta v \cdot V_{\text{ideal}, m}^0 \quad [\Delta v = (c + d) - (a + b)]$$

(圧力増加による平衡位置のずれの方向は, 化学量論係数の差である  $\Delta v$  の正, 負, ゼロで決まる。)

## 5-8-1 平衡に及ぼす圧力の影響 (温度一定)

## (2) 溶液内反応 (理想希薄溶液)

成分*i*の部分モル体積  $\bar{V}_i(T, P, x_i)$  → 成分*i*の化学ポテンシャル  $\mu_i$  を圧力で偏微分

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$$

$$\bar{V}_i(T, P, x_i) = \left( \frac{\partial \mu_i(T, P, x_i)}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \left( \frac{\partial \mu_i^*(T, P)}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_i^*(T, P) \quad (\text{組成依存性なし})$$

・反応 (= 平衡位置のずれ) による, 系の体積変化  $dV$

$$\begin{aligned} dV &= \left( \frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi = (\Delta_r V) d\xi = [(c\bar{V}_C + d\bar{V}_D) - (a\bar{V}_A + b\bar{V}_B)] d\xi \\ &= [(c\bar{V}_C^* + d\bar{V}_D^*) - (a\bar{V}_A^* + b\bar{V}_B^*)] d\xi = (\Delta_r V^*) d\xi \end{aligned}$$

・平衡位置のずれの方向 →  $\Delta_r V$  の正, 負, ゼロで決まる。

$$\Delta_r V = \Delta_r V^* = (c\bar{V}_C^* + d\bar{V}_D^*) - (a\bar{V}_A^* + b\bar{V}_B^*) \quad (\text{決定方法は?})$$

$\Delta_r V$  は反応進度が  $\xi$  のとき, 反応進度が  $\xi = 1 \text{ mol}$  進んだときの系の体積変化である。すなわち, 反応進度  $\xi$  の溶液 (成分 A, B, C, D が存在) で, 生成物 ( $cC + dD$ ) が寄与する体積と反応物 ( $aA + bB$ ) が寄与する体積との差。

● 理想希薄溶液では, この差は溶質の標準状態での差に等しい。  
(溶媒が関与する反応では, 溶媒の部分モル体積も入ってくる: 例えば, 酢酸の解離平衡など - 後述)

## 5-8-2 平衡定数の圧力依存性

## (1) 気相平衡 &lt;省略&gt;

(a) 圧平衡定数  $K_p$  の圧力依存性  $\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial P} \right)_T = 0$

(b) 濃度平衡定数  $K_c$  の圧力依存性  $\left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial P} \right)_T = 0$

$K_p$  と  $K_c$  からは, 圧力増加による平衡位置のずれの方向は分からない。

(c) モル分率表示による平衡定数  $K_x$  の圧力依存性

$$\left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial P} \right)_T = -\Delta v \cdot V_{\text{ideal, m}}^0 / RT = -\Delta v / P$$

○ 圧平衡定数  $K_p$  の値から, 圧力による平衡位置のずれの方向を知る方法

(例) 気相中での反応  $A = 2B$  の化学平衡に対する圧力効果 (解離度  $\alpha$ )

<省略>



## 5-8-2 平衡定数の圧力依存性

## (2) 液相 (溶液相) 平衡

(a) モル分率表示による平衡定数 $K_x$ の圧力依存性

• 化学ポテンシャル:  $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$

• 平衡定数:  $\Delta_r G^*(T, P) = (c\mu_C^* + d\mu_D^*) - (a\mu_A^* + b\mu_B^*) = -RT \ln K_x$

• 平衡定数 $K_x$ の圧力依存性 (標準状態の化学ポテンシャルは $T, P$ に依存)

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G^*}{\partial P}\right)_T = \left[ c \left(\frac{\partial \mu_C^*}{\partial P}\right)_T + d \left(\frac{\partial \mu_D^*}{\partial P}\right)_T \right] - \left[ a \left(\frac{\partial \mu_A^*}{\partial P}\right)_T + b \left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial P}\right)_T \right]$$

$$= (c\bar{V}_C^* + d\bar{V}_D^*) - (a\bar{V}_A^* + b\bar{V}_B^*) = \Delta_r V^* = -RT \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T$$

$$\therefore (\partial \ln K_x / \partial P)_T = -\Delta_r V^* / RT$$

• 任意の圧力 $P$ での平衡定数 $K_x$ :

$$d \ln K_x = (\partial \ln K_x / \partial P)_T dP = (-\Delta_r V^* / RT) dP$$

$$\int_{\ln K_x(P_1)}^{\ln K_x(P_2)} d \ln K_x = \ln \frac{K_x(P_2)}{K_x(P_1)} = \int_{P_1}^{P_2} \left(-\frac{\Delta_r V^*}{RT}\right) dP = -\frac{\Delta_r V^*}{RT} (P - P_0)$$

$$\therefore \ln K_x(P) = \ln K_x(P_0) - (\Delta_r V^* / RT)(P - P_0)$$

(b) 質量モル濃度表示による平衡定数 $K_m$ の圧力依存性

• 化学ポテンシャル:

$$\mu_i(T, P, m_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln m_i = \left(\mu_i^*(T, P) + RT \ln M_1\right) + RT \ln m_i$$

• 平衡定数:

$$\Delta_r G^{*1}(T, P) = (c\mu_C^{*1} + d\mu_D^{*1}) - (a\mu_A^{*1} + b\mu_B^{*1}) = -RT \ln K_m$$

$$\Delta_r G^{*1} = \Delta_r G^* + RT \ln(M_1)^{\Delta v} = -RT \ln K_x + RT \ln(M_1)^{\Delta v} = -RT \ln K_m$$

• 平衡定数 $K_m$ の圧力依存性 (標準状態の化学ポテンシャルは $T, P$ に依存)

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G^{*1}}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \Delta_r G^*}{\partial P}\right)_T + \left[\partial (RT \ln(M_1)^{\Delta v}) / \partial P\right]_T = \Delta_r V^* = -RT \left(\frac{\partial \ln K_m}{\partial P}\right)_T$$

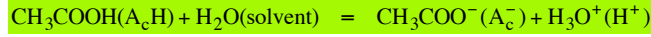
$$\therefore (\partial \ln K_m / \partial P)_T = -\Delta_r V^* / RT$$

• 任意の圧力 $P$ での平衡定数 $K_m$ :

$$d \ln K_m = (\partial \ln K_m / \partial P)_T dP = (-\Delta_r V^* / RT) dP$$

$$\therefore \ln K_m(P) = \ln K_m(P_0) - (\Delta_r V^* / RT)(P - P_0)$$

○ 水溶液中の酢酸(弱酸)の解離定数 $K_m$ の圧力変化



・化学ポテンシャル:

$$\mu_i(T, P, m_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln m_i = \left( \mu_i^*(T, P) + RT \ln M_i \right) + RT \ln m_i$$

$$\mu(\text{H}_2\text{O, solvent}) = \mu^0(\text{H}_2\text{O})$$

・平衡の条件:  $\Delta_r G = \left( \mu(\text{A}_c^-) + \mu(\text{H}^+) \right) - \left( \mu(\text{A}_c\text{H}) + \mu^0(\text{H}_2\text{O}) \right) = 0$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r G^{*'} &= \left( \mu^{*'}(\text{A}_c^-) + \mu^{*'}(\text{H}^+) \right) - \left( \mu^{*'}(\text{A}_c\text{H}) + \mu^0(\text{H}_2\text{O}) \right) \\ &= -RT \ln \left[ \frac{m(\text{A}_c^-) \cdot m(\text{H}^+)}{m(\text{A}_c\text{H})} \right]_c = -RT \ln K_m \end{aligned}$$

・平衡定数 $K_m$ の圧力依存性(上式を圧力で偏微分)

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \Delta_r G^{*'}}{\partial P} \right)_T &= \left[ \left( \frac{\partial \mu^{*'}(\text{A}_c^-)}{\partial P} \right)_T + \left( \frac{\partial \mu^{*'}(\text{H}^+)}{\partial P} \right)_T \right] - \left[ \left( \frac{\partial \mu^{*'}(\text{A}_c\text{H})}{\partial P} \right)_T + \left( \frac{\partial \mu^0(\text{H}_2\text{O})}{\partial P} \right)_T \right] \\ &= \bar{V}^*(\text{A}_c^-) + \bar{V}^*(\text{H}^+) - \left( \bar{V}^*(\text{A}_c\text{H}) + V_m^0(\text{H}_2\text{O}) \right) = \Delta_r V^* = -RT \left( \frac{\partial \ln K_m}{\partial P} \right)_T \end{aligned}$$

$$\therefore \left( \frac{\partial \ln K_m}{\partial P} \right)_T = -\Delta_r V^* / RT \quad \text{実験より, } \Delta_r V^* < 0$$

(c) 容量モル濃度表示による平衡定数 $K_c$ の圧力依存性

・化学ポテンシャル:

$$\mu_i(T, P, c_i) = \mu_i^{**}(T, P) + RT \ln c_i = \left( \mu_i^*(T, P) + RT \ln V_{1,m}^0 \right) + RT \ln c_i$$

・平衡定数:

$$\Delta_r G^{**}(T, P) = (c\mu_C^{**} + d\mu_D^{**}) - (a\mu_A^{**} + b\mu_B^{**}) = -RT \ln K_c$$

$$\Delta_r G^{**} = \Delta_r G^* + RT \ln (V_{1,m}^0)^{\Delta v} = -RT \ln K_x + RT \ln (V_{1,m}^0)^{\Delta v} = -RT \ln K_c$$

・平衡定数 $K_c$ の圧力依存性(標準状態の化学ポテンシャルは $T, P$ に依存)

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \Delta_r G^{**}}{\partial P} \right)_T &= \left( \frac{\partial \Delta_r G^*}{\partial P} \right)_T + \left[ \frac{\partial \left( RT \ln (V_{1,m}^0)^{\Delta v} \right)}{\partial P} \right]_T = \Delta_r V^* + \Delta v \cdot RT \left( \frac{\partial \ln V_{1,m}^0}{\partial P} \right)_T \\ &= \Delta_r V^* - \Delta v \cdot RT \beta = -RT \left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial P} \right)_T \end{aligned}$$

$$\therefore \left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial P} \right)_T = -\Delta_r V^* / RT + \Delta v \cdot \beta$$

$$\text{(圧縮率)} \quad \beta = -\frac{1}{V_{1,m}^0} \left( \frac{\partial V_{1,m}^0}{\partial P} \right)_T = -\left( \frac{\partial \ln V_{1,m}^0}{\partial P} \right)_T$$

## 5-8-3 平衡に及ぼす温度の影響 (圧力一定)

◎重要: 系の温度 $T$ が増加 $\Rightarrow$ 系は熱を吸収 $\Rightarrow$ 系全体のエンタルピー $H$ は増加  
基本的に, 吸熱反応の方向に平衡位置( $\xi$ )はずれる。

・化学反応:  $aA + bB = cC + dD$

・平衡位置が( $\xi \rightarrow \xi + d\xi$ )にずれたときの, 各成分の物質量的変化

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (\nu_A = -a, \nu_B = -b, \nu_C = c, \nu_D = d)$$

・反応 (=平衡位置のずれ)による系のエンタルピー変化(全微分) $dH$ と反応の方向

$$\begin{aligned} dH &= \sum \bar{H}_i \cdot dn_i = \sum \bar{H}_i \cdot (\nu_i d\xi) = \left( \sum \nu_i \bar{H}_i \right) d\xi = (\Delta_r H) d\xi \\ &= \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = [(c\bar{H}_C + d\bar{H}_D) - (a\bar{H}_A + b\bar{H}_B)] d\xi \end{aligned}$$

<注意>  $\Delta_r H$ は反応進度が $\xi$ のときの, 生成物と反応物のエンタルピーの差(反応進度が $\xi$ のときの $T, P$ )

$$\text{反応進度が}\xi\text{のときの系全体のエンタルピー: } H(\xi) = \sum n_i(\xi) \cdot \bar{H}_i(\xi)$$

## 温度増加の影響

- (1)  $dH > 0$ ;  $\Delta_r H > 0$  なら,  $d\xi > 0 \rightarrow$  平衡位置は正反応の方向にずれる。
- (2)  $dH > 0$ ;  $\Delta_r H < 0$  なら,  $d\xi < 0 \rightarrow$  平衡位置は逆反応の方向にずれる。
- (3)  $\Delta_r H = 0$  なら,  $dH = 0 \rightarrow$  平衡位置は温度の影響を受けない。  
(各成分の $\bar{H}_i$ が増加)

## 5-8-3 平衡に及ぼす温度の影響 (圧力一定)

(1) 気相反応(理想気体混合物) <省略>

・成分 $i$ の部分エンタルピー $\bar{H}_i(T, P, x_i) \rightarrow (\mu_i/T)$ を温度で偏微分

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i$$

$$\frac{\bar{H}_i(T, P, x_i)}{T^2} = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) \right]_{P, n_i} = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i^0}{T} \right) \right]_P = -\frac{H_{i,m}^0(T, P)}{T^2}$$

Gibbs-Helmholtz  
の式

$$\therefore \bar{H}_i(T, P, x_i) = H_{i,m}^0(T, P) = H_{i,m}^\ominus(T, P=1) \quad (\text{圧力依存性なし})$$

・反応 (=平衡位置のずれ)による, 系のエンタルピー変化 $dH$

$$\begin{aligned} dH &= \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = (\Delta_r H) d\xi = [(c\bar{H}_C + d\bar{H}_D) - (a\bar{H}_A + b\bar{H}_B)] d\xi \\ &= [(cH_{C,m}^0 + dH_{D,m}^0) - (aH_{A,m}^0 + bH_{B,m}^0)] d\xi = (\Delta_r H^0) d\xi \\ &= [(cH_{C,m}^\ominus + dH_{D,m}^\ominus) - (aH_{A,m}^\ominus + bH_{B,m}^\ominus)] d\xi = (\Delta_r H^\ominus) d\xi \end{aligned}$$

・平衡位置のずれの方向  $\rightarrow \Delta_r H$ の正, 負, ゼロで決まる。(決定方法は?)

$$\Delta_r H = \Delta_r H^0 = \Delta_r H^\ominus = (cH_{C,m}^\ominus + dH_{D,m}^\ominus) - (aH_{A,m}^\ominus + bH_{B,m}^\ominus)$$

(各成分で, 内部エネルギーが異なる)

## 5-8-3 平衡に及ぼす温度の影響 (圧力一定)

## (2) 溶液内反応 (理想希薄溶液)

成分*i*の部分モルエンタルピー  $\bar{H}_i(T, P, x_i) \rightarrow (\mu_i/T)$  を温度で偏微分

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$$

$$-\frac{\bar{H}_i(T, P, x_i)}{T^2} = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) \right]_{P, n_i} = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i^*}{T} \right) \right]_P = -\frac{\bar{H}_i^*(T, P)}{T^2}$$

Gibbs-Helmholtz  
の式

$$\therefore \bar{H}_i(T, P, x_i) = \bar{H}_i^*(T, P) \quad (\text{組成依存性なし})$$

・反応 (= 平衡位置のずれ) による, 系のエンタルピー変化  $dH$

$$\begin{aligned} dH &= (\partial H / \partial \xi)_{T, P} d\xi = (\Delta_r H) d\xi = [(c\bar{H}_C + d\bar{H}_D) - (a\bar{H}_A + b\bar{H}_B)] d\xi \\ &= [(c\bar{H}_C^* + d\bar{H}_D^*) - (a\bar{H}_A^* + b\bar{H}_B^*)] d\xi = (\Delta_r H^*) d\xi \end{aligned}$$

・平衡位置のずれの方向  $\rightarrow \Delta_r H$  の正, 負, ゼロで決まる。

$$\Delta_r H = \Delta_r H^* = (c\bar{H}_C^* + d\bar{H}_D^*) - (a\bar{H}_A^* + b\bar{H}_B^*) \quad (\text{決定方法は?})$$

(溶液中での部分モル量は, 特に溶媒との相互作用の強さに関係する。)

## 5-8-4 平衡定数の温度依存性

## (1) 気相平衡 &lt;省略&gt;

(a) 圧平衡定数  $K_p$  の温度依存性

$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}, \quad \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial (1/T)} \right)_P = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{T}$$

(b) 濃度平衡定数  $K_c$  の温度依存性

$$\left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r U^\ominus}{RT^2}, \quad \left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial (1/T)} \right)_P = -\frac{\Delta_r U^\ominus}{R}$$

(c) モル分率表示による平衡定数  $K_x$  の温度依存性

$$\left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}, \quad \left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial (1/T)} \right)_P = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R}$$

## 5-8-4 平衡定数の温度依存性

## (2) 液相 (溶液相) 平衡

(a) モル分率表示による平衡定数 $K_x$ の温度依存性

・化学ポテンシャル:  $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$

・平衡定数:  $\Delta_r G^*(T, P) = (c\mu_C^* + d\mu_D^*) - (a\mu_A^* + b\mu_B^*) = -RT \ln K_x$

・平衡定数 $K_x$ の温度依存性 (標準状態の化学ポテンシャルは $T, P$ に依存)

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta_r G^*}{T} \right) \right]_P = c \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_C^*}{T} \right) \right]_P + d \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_D^*}{T} \right) \right]_P - a \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_A^*}{T} \right) \right]_P - b \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_B^*}{T} \right) \right]_P$$

$$= -\frac{1}{T^2} [(c\bar{H}_C^* + d\bar{H}_D^*) - (a\bar{H}_A^* + b\bar{H}_B^*)] = -\frac{\Delta_r H^*}{T^2} = -R \left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial T} \right)_P$$

$$\therefore (\partial \ln K_x / \partial T)_P = \Delta_r H^* / RT^2, \quad \text{or} \quad (\partial \ln K_x / \partial (1/T))_P = -\Delta_r H^* / R$$

・任意の温度 $T$ での平衡定数 $K_x$ :

$$d \ln K_x = (\partial \ln K_x / \partial T)_P dT = (\Delta_r H^* / RT^2) dT$$

$$\int_{\ln K_x(T_1)}^{\ln K_x(T_2)} d \ln K_x = \ln \frac{K_x(T_2)}{K_x(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\Delta_r H^*}{RT^2} \right) dT = -\frac{\Delta_r H^*}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\therefore \ln K_x(T) = \ln K_x(T_0) - \frac{\Delta_r H^*}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

(b) 質量モル濃度表示による平衡定数 $K_m$ の温度依存性

・化学ポテンシャル:  $\mu_i(T, P, m_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln m_i = \left( \mu_i^*(T, P) + RT \ln M_1 \right) + RT \ln m_i$

・平衡定数:  $\Delta_r G^*(T, P) = (c\mu_C^* + d\mu_D^*) - (a\mu_A^* + b\mu_B^*) = -RT \ln K_m$

$$\Delta_r G^* = \Delta_r G^* + RT \ln (M_1)^{\Delta v} = -RT \ln K_x + RT \ln (M_1)^{\Delta v} = -RT \ln K_m$$

・平衡定数 $K_m$ の温度依存性 (標準状態の化学ポテンシャルは $T, P$ に依存)

$$\left( \frac{\partial \ln K_m}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H^*}{RT^2}, \quad \left( \frac{\partial \ln K_m}{\partial (1/T)} \right)_P = -\frac{\Delta_r H^*}{R}$$

(c) 容量モル濃度表示による平衡定数 $K_c$ の温度依存性

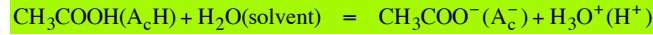
・化学ポテンシャル:  $\mu_i(T, P, c_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln c_i = \left( \mu_i^*(T, P) + RT \ln V_{1,m}^0 \right) + RT \ln c_i$

・平衡定数:  $\Delta_r G^*(T, P) = (c\mu_C^* + d\mu_D^*) - (a\mu_A^* + b\mu_B^*) = -RT \ln K_c$

$$\Delta_r G^* = \Delta_r G^* + RT \ln (V_{1,m}^0)^{\Delta v} = -RT \ln K_x + RT \ln (V_{1,m}^0)^{\Delta v} = -RT \ln K_c$$

・平衡定数 $K_c$ の温度依存性 (標準状態の化学ポテンシャルは $T, P$ に依存)

$$\left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H^*}{RT^2} - \Delta v \cdot \alpha \quad (\text{膨張率}) \quad \alpha = \frac{1}{V_{1,m}^0} \left( \frac{\partial V_{1,m}^0}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial \ln V_{1,m}^0}{\partial T} \right)_P$$

○ 水溶液中の酢酸(弱酸)の解離定数 $K_m$ の温度変化

・化学ポテンシャル:

$$\mu_i(T, P, m_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln m_i = \left( \mu_i^*(T, P) + RT \ln M_i \right) + RT \ln m_i$$

$$\mu(\text{H}_2\text{O}, \text{solvent}) = \mu^0(\text{H}_2\text{O})$$

・平衡の条件:  $\Delta_r G = \left( \mu(\text{A}_c^-) + \mu(\text{H}^+) \right) - \left( \mu(\text{A}_c\text{H}) + \mu^0(\text{H}_2\text{O}) \right) = 0$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r G^* &= \left( \mu^{*'}(\text{A}_c^-) + \mu^{*'}(\text{H}^+) \right) - \left( \mu^{*'}(\text{A}_c\text{H}) + \mu^0(\text{H}_2\text{O}) \right) \\ &= -RT \ln \left[ \frac{m(\text{A}_c^-) \cdot m(\text{H}^+)}{m(\text{A}_c\text{H})} \right]_c = -RT \ln K_m \end{aligned}$$

・平衡定数 $K_m$ の温度依存性(上式を $T$ で割り, 温度で偏微分)

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta_r G^*}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = -\frac{\Delta_r H^*}{T^2} = -\left( \frac{\partial \ln K_m}{\partial T} \right)_P, \quad \therefore \left( \frac{\partial \ln K_m}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H^*}{T^2}$$

<実験では, 温度上昇とともに,  $K_m$ は僅かに大きくなった>

$$\therefore \Delta_r H^* = \bar{H}^*(\text{A}_c^-) + \bar{H}^*(\text{H}^+) - \left( \bar{H}^*(\text{A}_c\text{H}) + H_m^0(\text{H}_2\text{O}) \right) > 0 \quad (\text{吸熱反応})$$

## 5-8-5 標準エントロピー変化

(平衡定数と, 標準状態での生成物と反応物の熱力学量の差)

・化学反応:  $a\text{A} + b\text{B} = c\text{C} + d\text{D}$

・平衡定数(モル分率表示): 溶液内反応

$$\Delta_r G^* = -RT \ln K_x, \quad \Delta_r G^* = \Delta_r H^* - T \Delta_r S^*$$

・例えば, 溶質-溶媒間相互作用を解釈する場合

$\Delta_r G^*$  だけでは理解しにくい

$$\Delta_r G^* = (c\mu_C^* + d\mu_D^*) - (a\mu_A^* + b\mu_B^*)$$

$$\mu_i^* = \bar{H}_i^* - T\bar{S}_i^*$$

$\Delta_r H^*, \Delta_r S^*$  がよい

$$\Delta_r H^* = (c\bar{H}_C^* + d\bar{H}_D^*) - (a\bar{H}_A^* + b\bar{H}_B^*) \quad \leftarrow \text{平衡定数の温度変化}$$

$$\Delta_r S^* = (c\bar{S}_C^* + d\bar{S}_D^*) - (a\bar{S}_A^* + b\bar{S}_B^*)$$

$\Delta_r V^*$  も同様によい

$$\Delta_r V^* = (c\bar{V}_C^* + d\bar{V}_D^*) - (a\bar{V}_A^* + b\bar{V}_B^*) \quad \leftarrow \text{平衡定数の圧力変化}$$

5-8-6 平衡定数 $K$ の計算方法のまとめ <省略>

## &lt;レポートに関して&gt;

- ・レポート課題: 部分モル量について
- ・レポートの内容: Duet の pdfファイルに記載してある。
- ・レポート提出日:  
授業(上野担当)終了後,2週間以内
- ・提出場所: (SC-211)の部屋にある提出箱  
提出箱の中に入っている名簿に提出日を記入のこと