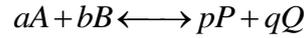


化学平衡の法則(質量作用の法則)



$$\frac{[P]^p [Q]^q}{[A]^a [B]^b} = K \text{ (定数)}$$

[目的] エントロピー増大の法則から K が定数となることを導く。

(1) 化学反応は系のエントロピーが増大する方向に進み、最大となったところで平衡状態になる。
すなわち、ギブスエネルギーが減少する方向に進み、最小となったところで平衡状態になる。

(2) 平衡状態はギブスエネルギーの最小点であるから

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = 0 \quad (\xi: \text{反応進行度}) \quad \textcircled{1}$$

(3) ギブスエネルギーの最小点を化学ポテンシャルで表す。

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial \xi} &= \frac{\partial(G_A + G_B + G_P + G_Q)}{\partial \xi} \\ &= -a \frac{\partial G_A}{\partial n_A} - b \frac{\partial G_B}{\partial n_B} + p \frac{\partial G_P}{\partial n_P} + q \frac{\partial G_Q}{\partial n_Q} \\ &= -a\mu_A - b\mu_B + p\mu_P + q\mu_Q \end{aligned}$$

$$\text{ここで、} \mu_A = \frac{\partial G_A}{\partial n_A}, \quad \mu_B = \frac{\partial G_B}{\partial n_B}, \quad \mu_P = \frac{\partial G_P}{\partial n_P}, \quad \mu_Q = \frac{\partial G_Q}{\partial n_Q}$$

および $dn_A = -ad\xi$ 、 $dn_B = -bd\xi$ 、 $dn_P = pd\xi$ 、 $dn_Q = qd\xi$ を用いた。

$$\text{平衡状態では } \textcircled{1} \text{ により} \quad a\mu_A + b\mu_B = p\mu_P + q\mu_Q \quad \textcircled{2}$$

(4) 化学ポテンシャルと濃度の関係 $\mu = \mu^0 + RT \ln[\text{濃度}]$ で $\textcircled{2}$ を表すと

$$a(\mu_A^0 + RT \ln[A]) + b(\mu_B^0 + RT \ln[B]) = p(\mu_P^0 + RT \ln[P]) + q(\mu_Q^0 + RT \ln[Q])$$

$$\text{変形して} \quad \ln \frac{[P]^p [Q]^q}{[A]^a [B]^b} = -\frac{1}{RT} (p\mu_P^0 + q\mu_Q^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0)$$

$$\text{すなわち} \quad \frac{[P]^p [Q]^q}{[A]^a [B]^b} = \exp\left[-\frac{1}{RT} (p\mu_P^0 + q\mu_Q^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0)\right] \text{ (定数)}$$

$$\text{右辺の定数を } K \text{ とおいて} \quad \frac{[P]^p [Q]^q}{[A]^a [B]^b} = K \text{ (定数)}$$