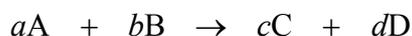


平衡定数とギブズエネルギー変化

次のような反応を考える。



反応物の濃度[A], [B]と生成物の濃度[C], [D]をそれぞれ基準となる濃度[A]₀, [B]₀, [C]₀, [D]₀で割った比で表して平衡定数 K を次のように定義した場合、

$$K = \frac{\left(\frac{[C]}{[C]_0}\right)^c \left(\frac{[D]}{[D]_0}\right)^d}{\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)^a \left(\frac{[B]}{[B]_0}\right)^b}$$

$a + b = c + d$ の関係が成り立たない一般の場合においても、 K が無次元の単位をもたない数値となる。このとき、反応のモルギブズエネルギー変化 ΔG_r は、

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= \{cG(C) + dG(D)\} - \{aG(A) + bG(B)\} \\ &= cG^\circ(C) + cRT \ln \frac{[C]}{[C]_0} + dG^\circ(D) + dRT \ln \frac{[D]}{[D]_0} \\ &\quad - aG^\circ(A) - aRT \ln \frac{[A]}{[A]_0} - bG^\circ(B) - bRT \ln \frac{[B]}{[B]_0} \\ &= \{cG^\circ(C) + dG^\circ(D) - aG^\circ(A) - bG^\circ(B)\} + RT \frac{\left(\frac{[C]}{[C]_0}\right)^c \left(\frac{[D]}{[D]_0}\right)^d}{\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)^a \left(\frac{[B]}{[B]_0}\right)^b} \\ &= \Delta G_r^\circ + RT \ln K \end{aligned}$$

のように、基準となるモルギブズエネルギー変化 ΔG_r° を用いて表現される。標準モルギブズエネルギー G° は基準となる濃度が違えば異なる数値に変わる。つまり、基準となる濃度が変わると、 ΔG_r° の数値は変化する。したがって、基準のとり方に注意を払うことが最も重要になってくる。各種の熱力学データの表には標準状態における ΔG_r° などの数値が与えられているが、平衡定数の表し方をそれに合わせたうえで計算しなければならない。