Chapter 15

CHEMICAL-REACTION EQUILIBRIA

15.1 The Reaction Coordinate

화학반응식은 다음과 같이 일반화된다.

$$|\nu_1|A_1 + |\nu_2|A_2 + \cdots \rightarrow |\nu_3|A_3 + |\nu_4|A_4 + \cdots \qquad (15.1)$$

여기서 $|\nu_i|$는 양론계수라고 하며 A_i는 화학식을 나타낸다. 양론계수는 생성물에 대해 양의 부호를 반응물에 대해 음의 부호를 갖는다. 비활성 성분의 경우에 양론계수는 0 이다.

식 (15.1)로 표시되는 반응에 대해 존재하는 성분의 몰수 변화는 양론계수에 정비례하며 다음 식에서 반응좌표 ε을 도입한다.

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} = \cdots \equiv d\varepsilon \qquad (15.2)$$

반응성분의 몰수의 미분변화 dn_i와 $d\varepsilon$의 일반적 관계는 다음과 같다.

$$dn_i = \nu_i d\varepsilon \qquad (i = 1,2,\ldots,N) \qquad (15.3)$$

반응좌표 ε의 정의는 반응이 일어나기 전의 계의 초기 상태에 대해 이 값이 0 이라고 정의하여 완결된다. 따라서 식 (15.3)을 ε=0 과 $n_i = n_{i0}$인 초기의 반응이 일어나지 않은 상태에서 임의의 양만큼 반응이 일어난 상태까지 적분하면 다음 식을 얻는다.

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \varepsilon \qquad (i = 1,2,\ldots,N) \qquad (15.4)$$

모든 성분에 대해 합을 취하면

$$n = \sum_i n_i = \sum_i n_{i0} + \varepsilon \sum_i \nu_i$$

또는

$$n = n_0 + \nu\ \varepsilon$$

따라서 어떤 성분의 몰분율 y_i는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i0} + \nu_i \varepsilon}{n_0 + \nu \varepsilon} \qquad (15.5)$$

<u>Multiple Reaction</u>

반응식이 2 개 이상일 때 차첨자 j 를 반응지표로 하고 각 반응과 각각의 반응좌표 ε_j를 연관시킬 수 있다. 양론계수 $\nu_{i,j}$는 반응 j 중의 성분 i 의 양론계수를 표시한다. 식 (15.3)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$dn_i = \sum_j \nu_{i,j} d\varepsilon_j \qquad (i = 1,2,\ldots,N)$$

이 식을 적분하면

$$n_i = n_{i0} + \sum_j \nu_{i,j} \varepsilon_j \qquad (i = 1,2,\ldots,N)$$

이 식으로부터 다음 관계식이 유도된다.

$$y_i = \frac{n_{i0} + \sum_j \nu_{i,j} \varepsilon_j}{n_0 + \sum_j \nu_{i,j} \varepsilon_j} \qquad (i = 1,2,\ldots,N) \qquad (15.7)$$

15.2 Application of Equilibrium Criteria to Chemical Reactions

일정 온도와 압력에서 닫힌계의 총 깁스에너지는 비가역과정인 경우에 감소한다. 그리고 평형 상태에 이르면 총 깁스에너지는 최소값을 갖는다. 즉 평형상태에서

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \qquad (14.4)$$

따라서, 혼합물이 화학평형에 있지 않으면 일정 온도와 압력에서 일어나는 어떤 반응도 총 깁스에너지를 감소시킨다. 이러한 과정을 그림 15.1 에 나타내었다. 그림 15.1 의 곡선을 따르는 화살표는 반응에 의해 일어날 수 있는 총 깁스에너지의 변화의 방향을 나타낸다. 반응좌표는 곡선의 최소점에서 평형값 ε_e에 도달한다. 식 (14.4)는 평형에서 화학반응의 미분변화가 계의 총 깁스에너지 변화를 일으키지 않으면서 일어날 수 있다는 것이다.

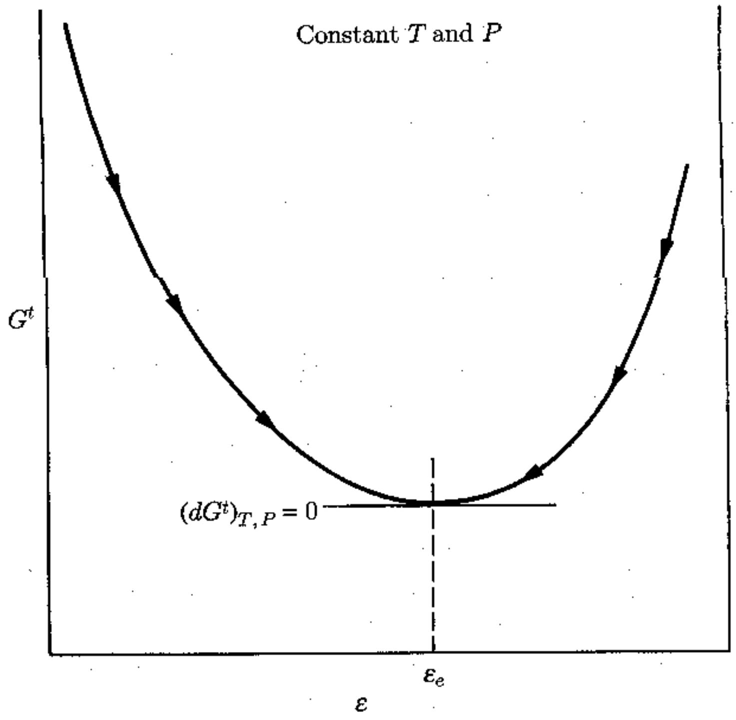

Figure 15.1: The total Gibbs energy in relation to the reaction coordinate.

이 그림을 통하여 (1)총깁스에너지는 최소이며 (2)이 때의 미분값은 0 이다. 이러한 일련의 과정을 통하여 총 깁스에너지를 일정한 온도와 압력에서 반응좌표의 함수로 나타내면 미분값을 통하여 평형상태에서의 반응좌표값을 구할 수 있다.

15.3 The Standard Gibbs Energy Change and the Equilibrium Constant

닫힌계에서 한 개의 화학반응에 의하여 n_i 몰수만큼 변화가 수반될 때 다음 식이 적용된다.

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \nu_i \mu_i d\varepsilon$$

nG 는 상태함수이므로 이 식의 우변은 완전미분식이다. 따라서

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial\varepsilon}\right]_{T,P} = \left[\frac{\partial(G^t)}{\partial\varepsilon}\right]_{T,P}$$

따라서 $\sum_i \nu_i \mu_i$ 는 일반적으로 일정한 온도와 압력에서 반응좌표에 따라 계의 총 깁스에너지가 변하는 속도를 나타낸다. 그림 15.1 은 이 양이 평형상태에서 0 이라는 것을 보여준다. 그러므로, 화학반응평형의 판정기준은 다음과 같다.

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \tag{15.8}$$

용액 내의 혼합물에 대한 퓨개시티 정의식은 다음과 같다.

$$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i$$

같은 온도에서 표준상태에서 순수성분에 대해서

$$G_i^o = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^o$$

마지막 두 식의 차는

$$\mu_i - G_i^o = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \tag{15.9}$$

용액에서 성분 i 의 활동도 $\hat{a}_i$ 는

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \tag{15.10}$$

따라서

$$\mu_i = G_i^o + RT \ln \hat{a}_i \tag{15.11}$$

식 (15.8)과 (15.11)에서 화학반응의 평형상태에 대한 식이 주어진다.

$$\sum_i \nu_i (G_i^o + RT \ln \hat{a}_i) = 0$$

또는

$$\sum_i \nu_i G_i^o + RT \sum_i \ln(\hat{a}_i)^{\nu_i} = 0$$

또는

$$\ln \prod_i (\hat{a}_i)^{\nu_i} = -\frac{\sum_i \nu_i G_i^o}{RT} \tag{15.12}$$

식 (15.12)에서 지수형태는

$$\prod_i (\hat{a}_i)^{\nu_i} = \exp\left(-\frac{\sum_i \nu_i G_i^o}{RT}\right) \equiv K \qquad (15.13)$$

여기서 G_i^o 는 고정된 압력에서 표준상태에서의 성분 i 의 물성이므로 이 값은 온도에만 의존한다. 역시 K 도 온도만의 함수이다. 이러한 온도의존성에도 불구하고 K 는 반응평형상수라고 한다. 식 (15.12)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-RT\ln K = \sum_i \nu_i G_i^o \equiv \Delta G^o \qquad (15.14)$$

마지막 항은 반응의 표준 깁스에너지 변화라 한다.

여기서 표준상태는 임의로 정해지지만 반드시 평형온도 T 에 있어야 한다. 표준상태는 반응에 참여하는 모든 성분에 대해 동일할 필요는 없다. 그러나 어떤 특정성부네 대해서도 G_i^o 로 표시되는 표준상태는 활동도 $\hat{a}_i$ 의 기준이 되는 퓨개시티 f_i^o 에 대한 표준상태와 동일하여야 한다.

식 (15.14)에서 ΔG^o 값은 온도가 결정되면 고정되며 평형압력과 조성에는 무관하다. 다른 반응의 표준 성질변화도 다음과 같이 정의된다.

$$\Delta M^o = \sum_i \nu_i M_i^o$$

예로써 표준반응열과 반응의 표준 깁스에너지의 변화와의 관계를 나타내면 다음과 같다.

$$H_i^o = -RT^2 \frac{d(G_i^o / RT)}{dT}$$

$$\sum_i \nu_i H_i^o = -RT^2 \frac{d\left(\sum_i \nu_i G_i^o / RT\right)}{dT}$$

$$\Delta H^o = -RT^2 \frac{d(\Delta G^o / RT)}{dT} \qquad (15.15)$$

15.4 Effect of Temperature on the Equilibrium Constant

평형상수의 온도의존성은 식 (15.15)에서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \tag{15.16}$$

ΔH^o (표준 반응엔탈피 변화)가 온도에 비의존적이라면 특정한 온도 T_1 에서 T 까지 식 (15.16)을 적분하면 다음과 같다.

$$\ln\frac{K}{K_1} = -\frac{\Delta H^o}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{15.17}$$

이 식은 lnK 를 절대온도의 역수에 대하여 plot 하면 선형적인 관계를 나타냄

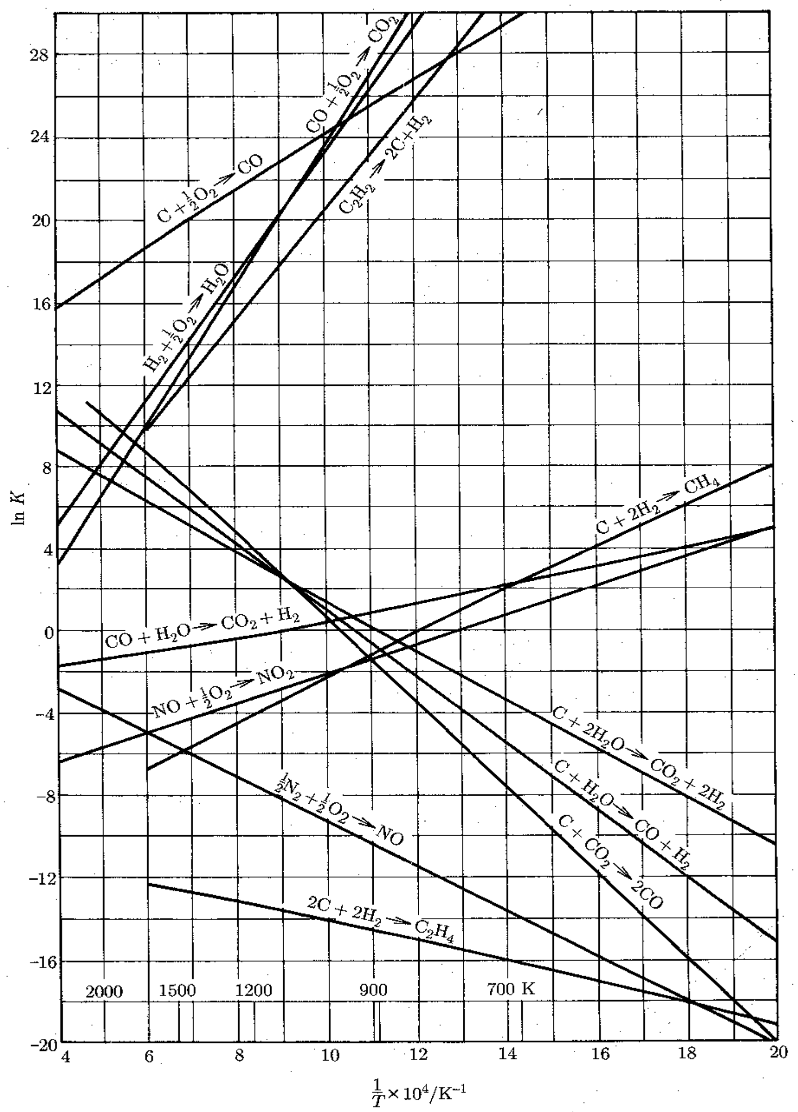

Figure 15.2: Equilibrium constants as a function of temperature.

을 보이며 평형상수 데이터의 내삽과 외삽에 대하여 상당히 정확한 값을 준다. 그림 15.2 에 몇 가지 반응에 대하여 평형상수의 온도의존성을 나타내었다.

Rigorous Expression of the Effect of Temperature on the Equilibrium Constant

표준반응열은 식 (4.24)에 의해서 다음과 같다.

$$\Delta H^o = \Delta H_0^o + R\int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^o}{R} dT$$

$$\Delta S^o = \Delta S_0^o + R\int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^o}{R}\frac{dT}{T} \qquad (15.19)$$

$$\Delta G^o = \Delta H_0^o + R\int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^o}{R} dT - T\Delta S^o - RT\int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^o}{R}\frac{dT}{T}$$

이 식에서 엔트로피 항을 엔탈피와 깁스에너지로 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{\Delta G^o}{RT} = \frac{\Delta G_0^o - \Delta H_0^o}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^o}{RT} + \frac{1}{T}\int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^o}{R} dT - \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^o}{R}\frac{dT}{T} \qquad (15.20)$$

15.5 Evaluation of Equilibrium Constants

생성반응에 대한 ΔG^o 값은 표준 문헌들에 표로 실려있다. 보고된 ΔG_f^o 값들은 실험적으로 측정된 것이 아니고 식 (15.18)로 계산된 것이다. ΔS_f^o 는 5.8 절에서 논의된 열역학 제 3 법칙을 근거로 결정될 수 있다. 반응에 참여하는 성분들에 대해 식 (5.20)에서 얻은 절대 엔트로피 값을 결합하면 ΔS_f^o 값을 얻을 수 있다. 엔트로피(및 열용량)는 또한 분광학적 실험값에 근거한 통계학적 계산에서 결정된다.

이러한 실험값들을 얻지 못하는 경우에는 Reia et al., “The Properties of Gases and Liquids”, 4th ed. 6 장에 그 방법들이 상세히 나와있다.

15.6 Relation of Equilibrium Constants to Composition Gas-Phase Reactions

기체의 표준상태는 표준압력 P^o 1 bar 에서 순수성분의 이상기체 상태이다. 이상기체의 퓨개시티는 그 상태의 압력과 같으므로 각 성분에 대해서 $f_i^o = P^o$ 이다. 따라서 기상 반응의 경우에 $\hat{a}_i = \hat{f}_i / f_i^o = \hat{f}_i / P^o$ 이고 식 (15.13)은 다음과 같다.

$$K = \prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{P^o} \right)^{\nu_i} \tag{15.22}$$

평형상수 K 는 온도만의 함수이다. 그러나 식 (15.22)는 실제평형 혼합물에서 존재할 때 평형상수 K 를 반응물의 퓨개시티와 관련시킨다. 이러한 퓨개시티는 평형혼합물의 비이상성을 반영하며 온도, 압력, 조성의 함수임을 나타낸다. 이것은 고정된 온도에서 평형상태의 조성은 $\prod_i \left(\hat{f}_i / P^o \right)^{\nu_i}$ 값이 일정하게 유지되도록 압력을 변화시킴을 의미한다.

퓨개시티를 퓨개시티 계수와 관련시킬 대 식 (15.22)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\prod_i \left(y_i \hat{\phi}_i \right)^{\nu_i} = \left(\frac{P}{P^o} \right)^{-\nu} K \tag{15.23}$$

평형혼합물이 이상용액이라고 가정할 수 있다면 식 (15.23)은 다음과 같다.

$$\prod_i \left(y_i \phi_i \right)^{\nu_i} = \left(\frac{P}{P^o} \right)^{-\nu} K \tag{15.24}$$

또한 압력이 충분히 낮거나 온도가 충분히 높다면 혼합물은 이상기체와 같은 거동을 보일 것이므로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\prod_i \left(y_i \right)^{\nu_i} = \left(\frac{P}{P^o} \right)^{-\nu} K \tag{15.25}$$

식 (15.25)는 이상기체 상태의 반응에만 적용되지만 다음과 같은 일반적으로 사실인 몇 가지 기본적인 관계를 알려준다.

1. ΔH^o 가 양일 때 즉 표준반응이 흡열일 때 평형상수 K 는 일정 압력에서 증가하고 이것은 반응이 오른쪽으로 감을 의미한다.

2. 총 양론계수가 음이라면 식 (15.25)는 일정 온도에서 압력의 증가는 $\prod_i (y_i)^{\nu_i}$ 의 증가를 의미하느로 반응은 오른쪽으로 진행된다.

Liquid-Phase Reaction

액상반응의 경우에 식 (15.13)은 다음과 같다.

$$K = \prod_i (\hat{a})^{\nu_i} \tag{15.26}$$

대부분의 경우에 액상의 표준상태는 계의 온도와 1 bar 에서 순수액체의 상태이다. 활동도는 다음과 같다.

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^o}$$

여기서 f_i^o 는 계의 온도와 1 bar 의 압력에서 순수액체 i 의 퓨개시티이다. 식 (10.89)에서 활동도계수는 다음과 같다.

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i$$

여기서 f_i 는 계의 온도와 *계의 압력*에서의 순수성분 i 의 퓨개시티이다. 따라서 활동도는 다음과 같이 나타낸다.

$$\hat{a}_i = \frac{\gamma_i x_i f_i}{f_i^o} = \gamma_i x_i \left(\frac{f_i}{f_i^o} \right) \tag{15.27}$$

식 (10.30)을 이용하면

$$G_i - G_i^o = RT \ln \frac{f_i}{f_i^o}$$

식 (6.10)을 일정 온도 T 에서 순수액체 i 가 압력 P^o 에서 P 까지 적분하면

$$G_i - G_i^o = \int_{P^o}^{P} V_i dP$$

위 두 식을 조합하면 다음 식이 얻어진다.

$$\ln \frac{f_i}{f_i^o} = \frac{V_i (P - P^o)}{RT}$$

따라서 식 (15.26)은 다음과 같다.

$$K = \left[\prod_I (x_i\gamma_i)^{\nu_i}\right] \exp\left[\frac{(P - P^o)}{RT} \sum_i (\nu_i V_i)\right] \tag{15.28}$$

고압인 경우를 제외하고 지수항은 거의 1 의 값을 갖는다. 이러한 경우에

$$K = \prod_I (x_i\gamma_i)^{\nu_i} \tag{15.29}$$

여기서 활동도계수는 Wilson model 이나 UNIFAC 방법 등을 이용하여 구한다. 평형 혼합물이 이상용액이라면 그 때 각 성분의 활동도 계수는 1 이므로 식 (15.29)는 다음과 같다.

$$K = \prod_I (x_i)^{\nu_i} \tag{15.30}$$

고농도의 경우에는 활동도를 그 성분의 몰분율과 같다고 놓아도 무방하다. 이것은 어떤 성분의 몰분율이 1 에 근접할 때 Lewis/Randall 법칙을 따른다는 사실에 기인한다. 그러나 저농도에서는 활동도와 몰분율이 큰 차이를 보이기 때문에 옳지 않다. 이 때 헨리의 법칙을 이용한다.

$$\hat{f}_i = k_i m_i \tag{15.31}$$

여기서는 몰랄농도(molality) m 이의 값이 1 까지 헨리의 법칙을 만족할 때 존재하는 상태를 용질의 가상적인 표준상태로 정의하는 것이다. 그림 15.3 에 가상적인 표준상태를 예시하고 있다.

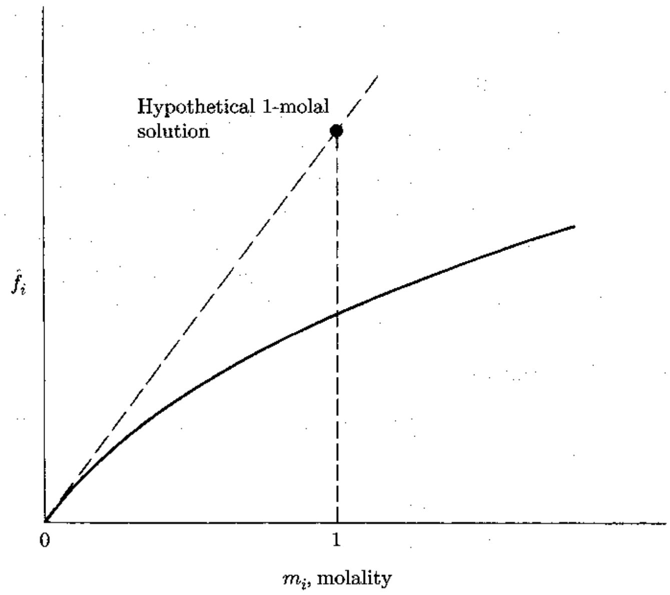

Figure 15.3: Standard state for dilute aqueous solutions.

헨리의 법칙을 적용할 때 표준상태의 퓨개시티는 다음과 같다.

$$\hat{f}_i^o = k_i m_i^o = k_i \times 1 = k_i$$

따라서 헨리의 법칙이 적용되는 영역에서는

$$\hat{f}_i = k_i m_i = \hat{f}_i^o m_i$$

그리고

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^o} = m_i \tag{15.32}$$

15.7 Equilibrium Conversions for Single Reactions

균일계에서 반응이 일어나고 평형상수가 알려져 있다고 가정할 때 평형상태의 조성은 이상기체나 이상용액으로 가정하면 쉽게 계산할 수 있다. 이상성을 가정하는 것이 적절치 않을 때는 기상반응에 대해서는 상태방정식을 적용하고 컴퓨터를 이용하면 해답을 구할 수 있다.

2 개 이상의 상이 존재하는 비균일계에 대해서는 10.6 절에서 소개된 상평형에 대한 판정조건이 있어야한다. 평형에는 상 사이의 물질전달이나 화학반응에 의한 어떤 변화도 야기되지 않는다.

Reactions in Heterogeneous Systems

반응성분들의 평형혼합물이 액상과 기상에 존재하면 기액평형 판정기준인 식 (10.44)가 화학반응 평형식과 함께 만족되어야 한다.

반응에 따라서 표준 상태의 정의는 달라진다.
기체 A 와 물 B 가 반응해서 수용액 C 를 생성하는 경우를 고려한다.

1. 반응이 전부 기상에 일어날 때 → 평형상수는 기체성분의 표준상태 적용
2. 반응이 액상에서 일어날 때 → 평형상수는 액체성분의 표준상태 적용
3. 다음과 같이 복잡한 경우

   $$A(g) + B(l) \rightarrow C(aq)$$

   이 경우 ΔG^o 값은 혼합표준상태에서 계산된다.
   C 는 1 molal 의 이상용액 내의 용질로서 B 는 1 bar 에서의 순수용액으로

A 는 1 bar 에서의 순수 이상기체로 표준상태를 정한다. 이러한 표준상태에서 식 (15.13)의 평형상수는 다음과 같다.

$$K = \frac{\hat{a}_C}{\hat{a}_B \hat{a}_A} = \frac{m_C}{(\gamma_B x_B)(\hat{f}_A / P^o)}$$

평형상수 K 는 표준상태에 의존하므로 각각의 표준상태를 1 bar 의 이상기체로 정했을 때와 평형상수 K 는 다른 값을 갖는다. 그러나 모든 방법에서 용액 중의 성분 C 에 적용된 헨리의 법칙이 유효하면, 이론적으로는 동일한 평형조성을 얻는다. 실제로는 어떤 표준상태를 선택하는가에 따라, 계산이 간단해지기도 하고 더 정확한 결과를 얻을 수 있다.

15.8 Phase Rule & Duhem's Theorem for Reacting Systems

화학반응이 일어나는 계에서는 상률이 달라진다. 상률변수들은 온도, 압력, 조성으로 화학반응이 일어나지 않는 경우와 같다. 따라서 그 수는 (π-1)(N)이다. 식 (15.8)은 각 독립된 반응계에 대해 관계식들을 제시하므로 화학반응이 없는 경우에 더하여 r 개의 독립적인 식들이 존재한다. 따라서

$$F = [2 + (N-1)(\pi)] - [(\pi - 1)(N) + r]$$

또는

$$F = 2 - \pi + N - r \qquad (15.33)$$

더 고려해야 할 것은 독립적인 화학반응의 수를 결정하는 것이다.

1. 계에 존재하는 것으로 생각되는 각각의 성분에 대한 구성원소로부터 생성될 수 있는 화학반응식을 결정한다.
2. 이 식들을 결합하여 계에 존재하지 않는 않는 모든 원소들을 소거한다.

이 환원과정에서 얻은 r 식의 세트는 계에 존재하는 것으로 생각되는 N 성분에 대한 독립적인 반응들의 완전한 세트이다.

상평형과 반응평형의 식들은 앞의 취급에서 상변수들을 서로 관련시키기 위해 고려된 식들이 전부이나 때에 따라서는 특별한 제한조건(special constraint)이 도입될 수 있다. 이러한 특별한 제한조건을 나타내는 식 s 개가 존재할 때 식 (15.33)은 다음과 같다.

$$F = 2 - \pi + N - r - s \qquad (15.34)$$

Duhem's Theorem

화학반응이 수반되는 경우 물질수지식을 만족시키기 위하여 새로운 변수 ε_j 를 도입한다. 또한 각각의 독립된 반응에 대하여 새로운 평형관계를 쓸 수 있다. 따라서 상평형에 화학반응을 도입하게 되면 r 개의 새로운 변수와 r 개의 새로운 식이 도입된다. 따라서 총 변수의 수와 식의 수의 차이는 반응이 없는 경우와 같이 2 이다.

대부분의 화학반응평형 문제는 Duhem 의 정리에 의해 결정될 수 있다. 흔한 문제는 두 변수 T 와 P 가 지정되어 있을 때, 초기에 고정된 양의 반응성분들이 평형에 도달하는 계의 조성을 발견하는 것이다.

15.9 Multireaction Equilibria

반응계의 평형상태가 두 개 이상의 동시에 일어나는 화학반응에 의존할 때 각각의 독립된 반응에 대해 각각의 평형상수를 결정하며 식 (15.13)은 다음과 같다.

$$K_j = \prod_i (\hat{a}_i)^{\nu_{i,j}} \qquad (15.35)$$

기상반응인 경우에 식 (15.35)는 다음과 같다.

$$K_j = \prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{P^o} \right)^{\nu_{i,j}} \qquad (15.36)$$

또한 평형 혼합물이 이상기체라면 다음과 같다.

$$\prod_i (y_i)^{\nu_{i,j}} = \left(\frac{P}{P^o} \right)^{-\nu_j} K_j \qquad (15.37)$$

The solution based on Lagrange's undetermined multipliers

단일상의 총 깁스에너지는 식 (10.2)와 같고 다음과 같다.

$$(G^t)_{T,P} = g(n_1, n_2, n_3, \ldots, n_N)$$

문제는 지정된 압력과 온도에서 물질수지식을 만족시키는 G^t 의 최소값을 얻는 n_i 의 세트를 찾는 것이다. 이러한 방법에는 Lagrange's undetermined multipliers 방법을 이용하는 것이다.

1. 첫번째 단계로 각 성분의 원자에 대한 물질 수지식을 구성한다. 하첨자 k 를 써서 어떤 원자성분을 나타낸다. 그리고 A_k 를 계에서 k 번째 원소의 총 원자의 수로 정의한다. 또한 a_{ik} 를 화학성분 i 의 분자 내에 있는 k 번째 원소의 원자수로 한다. 그러면 각 원소 k 의 물질 수지식은 다음과 같다.

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k \qquad (k = 1,2,\ldots,w) \qquad (15.38)$$

또는

$$\sum_i n_i a_{ik} - A_k = 0 \qquad (k = 1,2,\ldots,w)$$

여기서 w 는 계를 구성하는 원소의 총 개수이다.

2. 다음 Lagrange multiplier λ_k 를 각 원소에 대해 도입하고 각 원소의 물질 수지식에 곱한다.

$$\lambda_k (\sum_i n_i a_{ik} - A_k) = 0 \qquad (k = 1,2,\ldots,w)$$

이 식들을 모든 k 에 대해서 합하면

$$\sum_k \lambda_k (\sum_i n_i a_{ik} - A_k) = 0$$

3. 새로운 함수 F 는 위의 마지막 식에 총깁스에너지를 더한 값이다.

$$F = G^t + \sum_k \lambda_k (\sum_i n_i a_{ik} - A_k)$$

이 새로운 함수는 총 깁스에너지와 같다. 왜냐하면 우변의 마지막 항이 0 이기 때문이다. 그러나 F 와 G^t 의 도함수는 다르다. 왜냐하면 함수 F 는 물질수지식을 포함하기 때문이다.

4. 함수 F 와 G^t 의 최소값은 함수 F 의 n_i 에 관한 편도함수가 0 이 될 때 얻어진다. 따라서 이 도함수의 표현식들을 0 으로 놓는다.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} + \sum_i \lambda_k a_{ik} = 0$$

우변의 첫 항은 화학포텐샬의 정의식이므로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\mu_i + \sum_i \lambda_k a_{ik} = 0 \qquad (i = 1,2,\ldots,N)$$

여기서 식 (15.11)을 이용하고 기상반응에 대한 표준상태를 1 bar 에서의 순수 이상기체로 정하면

$$\mu_i = G_i^o + RT\ln\hat{a}_i = G_i^o + RT\ln(\hat{f}_i / P^o)$$

여기서 G_i^o 를 임의로 표준상태에서 모든 원소들에 대해 0 이라 하면 그 때 G_i^o 는 성분 i 의 표준 생성 깁스에너지 $\Delta G_{f_i}^0$ 와 같다. 여기서 류개시티을 퓨개시티 계수에 대한 표현식으로 나타내면 위의 식은 다음과 같다.

$$\mu_i = \Delta G_{f_i}^o + RT\ln(y_i\hat{\phi}_i P / P^o)$$

위 식을 식 15.39 와 조합하면

$$\Delta G_{f_i}^o + RT\ln(y_i\hat{\phi}_i P / P^o) + \sum_i \lambda_k a_{ik} = 0 \qquad (i = 1,2,\ldots,N) \qquad (15.40)$$

위의 식은 N 개의 평형식을 나타내며 식 (15.38)은 한 원소에 하나씩 w 개의 물질 수지식을 표현하므로 총 수식의 개수는 N+w 이다. 또한 미지수는 n_i 가 N 개이고 λ_k 가 w 개 있어 N+w 개의 미지수를 포함하므로 식의 수는 모든 미지수를 결정하는데 충분하다.