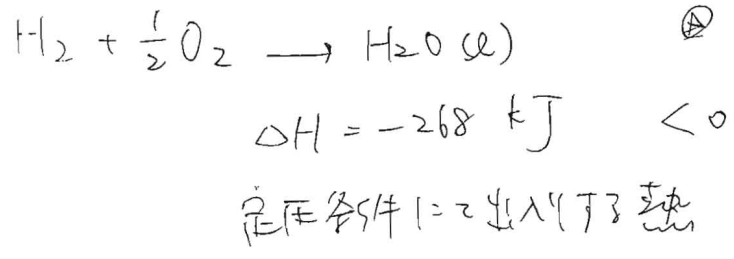
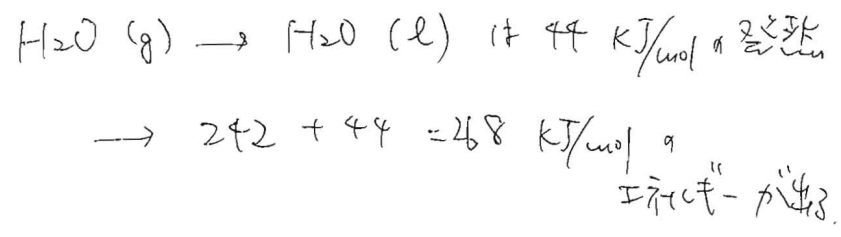
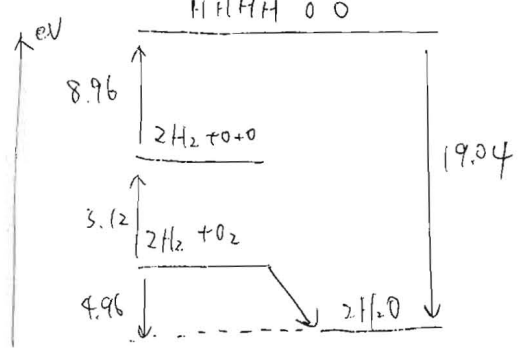
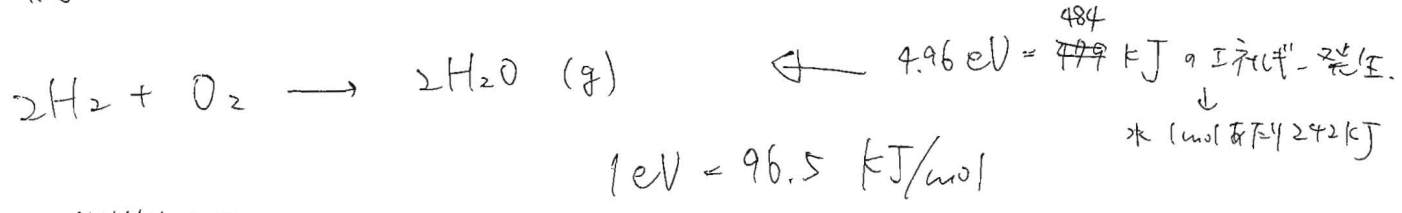


(1) 反応のエンタルピー変化

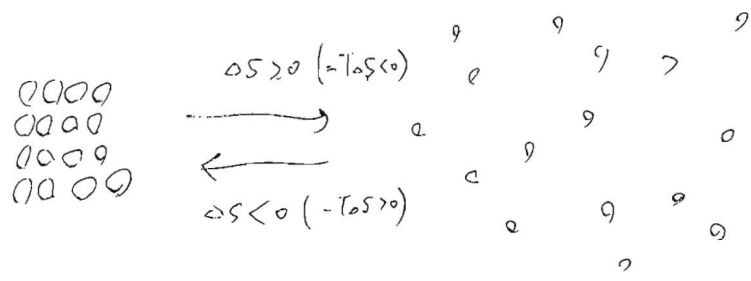


$\Delta H < 0 \Rightarrow$ 熱が放出

(2) 反応のエンタルピー変化

「粒子がばらばらになる場合」

\rightarrow 「粒子の自由度が増える方向」



$S \propto \ln V$

$\rightarrow S = R \ln V$

V が 10 倍 $\rightarrow R \ln 10 = 19 J/K \cdot mol$ 増える

定温度での自発変化 (右向き) $T \Delta S > 0$



$25^\circ C$ では $-T \Delta S = +49 kJ/mol$

 エネルギー的には $-T \Delta S < 0$ なら右向きに進行

ΔS は「増える方向」に有利だが、 ΔH が大きすぎるため右に進行しにくい

• $I > \Delta K^0$ $S = R_B \ln W_0$ $\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$ は同じか?

Q → 1 mol の理想気体. 変化させたとき外界を押し付けた $p \Delta V$ に注意 (T: -)

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{pdV}{T} \rightarrow dS = \frac{pdV}{T} = \frac{RdV}{V}$$

$pV = RT$

よって $\Delta S = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$

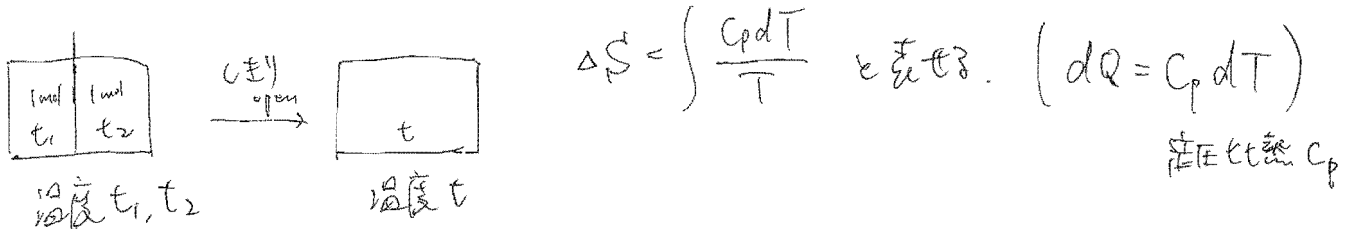
① → N_A をかけると

$$S = R \ln W$$

W は「粒子の行動範囲」, t_1, t_2 は「行程」に比例

$$\Delta S = R \ln V_2 - R \ln V_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

例. $I > \Delta K^0$ - 増大を示す例



平衡, C は外界と. $t = \frac{t_1 + t_2}{2}$ と仮定. ($\leftarrow C_p(t_1 - t) = C_p(t - t_2) \neq 0$)

混合前の増大 $\Delta S_1 = \int_{t_1}^t \frac{C_p}{T} dT = C_p \ln \frac{t}{t_1} = C_p \ln \frac{t_1 + t_2}{2t_1}$

$\Delta S_2 = \int_{t_2}^t \frac{C_p}{T} dT = C_p \ln \frac{t}{t_2} = C_p \ln \frac{t_1 + t_2}{2t_2}$

混合後の増大 - 変化

$$\Delta S = C_p \left\{ \ln \frac{t_1 + t_2}{2t_1} + \ln \frac{t_1 + t_2}{2t_2} \right\} = C_p \ln \frac{(t_1 + t_2)^2}{4t_1 t_2}$$

よって異なる温度の気体を混ぜると

$$= C_p \ln \frac{(t_1 - t_2)^2 + 4t_1 t_2}{4t_1 t_2} \geq C_p \ln 1$$

$\Delta S > 0$ と仮定. 必ず増大する.

> 0

(3) 反応のギブスエネルギー変化

• $\Delta H < 0$ (発熱) の方向に進みやすい.

• $-T\Delta S < 0$ (乱雑化) の方向に進みやすい.

$\Rightarrow \Delta H - T\Delta S \equiv \Delta G$ とする

$\Delta G < 0$ の方向に進む.

水の場合, $-\Delta H = 286 \text{ kJ}$ のエネルギーが"出る"らしい

(しかし, $-T\Delta S = +49 \text{ kJ}$ が(方向)を"戻す"働きをする)

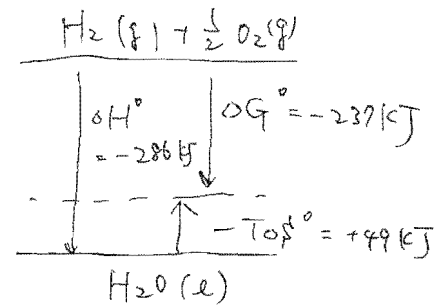
$-\Delta G = -(\Delta H - T\Delta S) = -(-286 + 49) = 237 \text{ kJ}$ (かき出す仕事)

↳ 人間が制御できる"エネルギー"

$\Rightarrow \Delta G$ が自由に使える分 \Rightarrow 自由エネルギー

$-\Delta G$ は、電気、光エネルギーと換算できる

\Rightarrow 化学変化が、かき出す最大仕事



(4) 標準生成エネルギー $\Delta_f G^\circ$ (標準状態 = 1 bar)

25°C, 1 atm

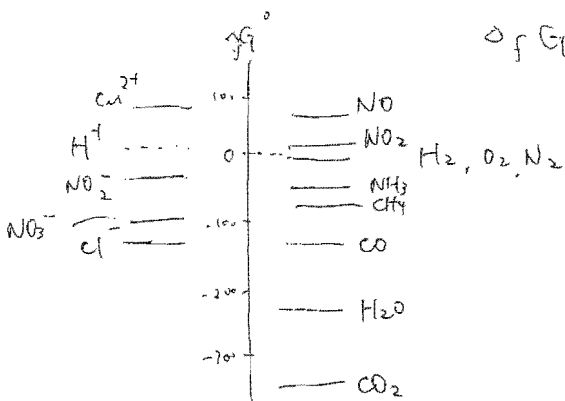
formation

$\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \Delta_f G^\circ = -237 \text{ kJ/mol}$ 単体 $\rightarrow \Delta_f G^\circ = 0$ とする

$\Delta_f G^\circ$ は「投入する仕事」を意味する

$\Delta_f G^\circ > 0 \rightarrow$ 原料よりエネルギーが高い \rightarrow 不安定

$\Delta_f G^\circ < 0 \rightarrow$ 低い \rightarrow 安定



(5) $\Delta_r G^\circ$ と変化の向き



この反応は進むか? $\Delta_r G^\circ < 0$ ならば

$|\Delta_r G^\circ|$ 大きいほど進むが速い

$\text{Cl}_2(\text{g}), \text{H}^+$ は $\Delta_f G^\circ = 0$ とし、左辺 $\leq -270 \text{ kJ}$

右辺 $\leq -370 \text{ kJ}$

$\rightarrow \Delta_r G^\circ \sim -100 \text{ kJ}$ したがって進む。

(6) 化学ポテンシャル μ

物質 1 mol の Gibbs energy = 化学ポテンシャル

一般には、活量を

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a$$

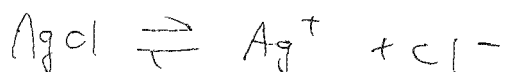
μ° - 対応し

「 $\frac{1}{K}$ が「 μ° 」に等しい」

(μ° - μ)

(7) 化学平衡

反応(1)より $\Delta G(\text{左辺}) = \Delta G(\text{右辺})$ として平衡になる



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

固体 $\text{AgCl} \rightarrow a=1$ ($\ln a=0$)

$$\rightarrow \Delta_f G^\circ(\text{AgCl}) = \Delta_f G^\circ(\text{Ag}^+) + RT \ln [\text{Ag}^+] + \Delta_f G^\circ(\text{Cl}^-) + RT \ln [\text{Cl}^-]$$

$$\rightarrow \Delta_f G^\circ(\text{Ag}^+) + \Delta_f G^\circ(\text{Cl}^-) - \Delta_f G^\circ(\text{AgCl}) = -RT \ln ([\text{Ag}^+][\text{Cl}^-])$$

$\Delta_r G^\circ$

溶解度積 K

$$\rightarrow \Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

$\Delta_r G^\circ$ から K が決まる

7.2.11 $\mu = \mu^\circ + RT \ln a$ 2.1.3.1?

热力学第一定律) $dU = d'q + d'w$
 $= TdS - PdV$

エンタルピー-
 $H = U + PV \rightarrow dH = dU + PdV + Vdp$
 $= TdS + Vdp \rightarrow H(S, p)$

ギブズ自由エネルギー-
 $G = H - TS \rightarrow dG = dH - TdS - SdT$
 $= Vdp - SdT \rightarrow G(p, T)$

$\Rightarrow \left(\frac{dG}{dp}\right)_T = V$

T一定で $p_1 \rightarrow p_2$ まで積分
 $\Delta G = G(T, p_2) - G(T, p_1) = \int_{p_1}^{p_2} Vdp = nRT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$

μ は 1 mol 当たりの G であり n 個分

$\mu(p_2) = \mu(p_1) + RT \ln \frac{p_2}{p_1}$

p_1 は標準圧 (1 bar) $\mu(p) = \mu^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ}$

混合気体の全圧を P . 成分 i の分圧を p_i とし $p_i = x_i P$ とする

$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$

理想気体では x_i は 1 mol の a_i とする。

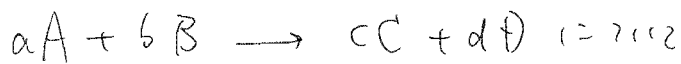
$\mu = \mu^\circ + RT \ln a$ とする。

$$(8) \quad \vec{\mu} = Z \left(a_{\text{red}} \right) \frac{RT}{F}$$



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}}$$

$$= E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log_{10} \frac{a_{Red}}{a_{Ox}}$$



$$\Delta G = c\mu_c + d\mu_d - (a\mu_A + b\mu_B)$$

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{a_c^c a_d^d}{a_A^a a_B^b}$$

$$\Delta G^{\circ} = -nF E^{\circ} \quad (1)$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_c^c a_d^d}{a_A^a a_B^b}$$

k

ε 213

$$G = -nFE$$

$$\oplus \quad G = - \underbrace{N_A e}_{8} \cdot \underbrace{E}_{V}$$

ε 213