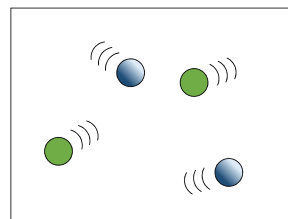


化学平衡を進めるエネルギー

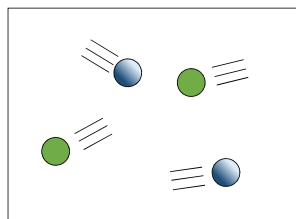
- ・ 化学ポテンシャル
- ・ ギブスエネルギー

化学反応が起こるとき



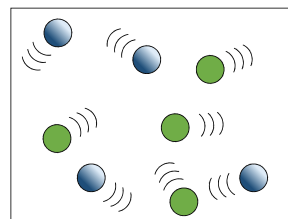
化学反応は衝突ではじまる
(そもそも、可能性はひどく小さい)
衝突したとき、反応する可能性は化合物による
同じ組み合わせでも、衝突回数が多ければ反応が進む

化学反応が起こるとき



温度が高い = 内部エネルギーが大きい
= 運動エネルギーが大きい
= 単位時間当たりの衝突回数が多い

化学反応が起こるとき



濃度が高い = 密度が大きい
= 単位時間当たりの衝突回数が多い

化学反応が起こるとき

まとめると、

化学反応の進みやすさ (単位時間に反応する物質質量)

↓

反応の起こりやすさ (衝突時に反応が進む確率)
= 化合物の組み合わせによって決まっている

×

単位時間の衝突回数

= 温度 (内部エネルギー) と濃度によって決まる

化学反応が起こるとき

化学反応の進みやすさ =

反応の起こりやすさ × **単位時間の衝突回数**

温度が高い = 単位時間の衝突回数が多い

濃度が高い = 単位時間の衝突回数が多い

温度 = 内部エネルギー (運動エネルギー)

濃度 → **反応エネルギーと等価**

溶液 気体

溶媒 溶質 混合気体

溶液と気体は反応の観点からは本質的に同じ
 溶液の濃度 = 密度
 気体の密度 = 圧力 (= 濃度)
 気体の熱力学は溶液にも適用できる

化学ポテンシャル

濃度を反応エネルギーに変換

とりあえず気体で考える (高校物理)
 仕事 = 圧力 × 体積 → $dW = pdV$
 濃度 $c = n/V$ とすると、

$$dW = pd \frac{n}{c}$$

積分すると、

$$W = pn \int_{c_0}^{c_1} \frac{1}{c} dc$$

$$= \frac{RT}{V} \ln c$$

- ・濃度の対数
- ・基準となる濃度
- ・実際は「 n/V 」

化学ポテンシャル

濃度を反応エネルギーに変換

→ 化学ポテンシャル $\mu = \mu^\circ + RT \ln a$

溶液中で、**各々の化学種**が平衡を推し進める **エネルギー**

濃度が大きいと、化学ポテンシャルが大きい
 溶液中で、その化学種全体として持っているエネルギー (濃度なので)

化学ポテンシャル

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

- ・ μ° : 標準化学ポテンシャル、化合物に固有
- ・ R : 気体定数、 T : 絶対温度
- ・ a : 活量 (activity)、反応性 (reactivity) の指標
今のところ「濃度」としてよい
- ・ 化合物に固有の分 + 濃度による上乘せ分
- ・ \ln : 自然対数 (底がeの対数)
なぜ濃度の対数になるかは、化学熱力学で...

濃度が大きいと、化学ポテンシャルが大きい
 溶液中で、その化学種全体として持っているエネルギー (濃度なので)

化学ポテンシャル

酢酸の酸解離平衡 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ を考える

とりあえずしばらくは活量 = 濃度としよう
 (活量・反応性・濃度は比例するので問題は少ないはずだ)

酢酸の化学ポテンシャル

$$\mu_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \mu_{\text{CH}_3\text{COOH}}^\circ + RT \ln [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

酢酸イオン (CH₃COO⁻、**酢酸とは別の化合物**)

$$\mu_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \mu_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\circ + RT \ln [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

水素イオン

$$\mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+}^\circ + RT \ln [\text{H}^+]$$

反応前の状態 (左辺) が持っている化学ポテンシャル

$$\mu_{\text{左}} = \mu_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

反応後の状態 (右辺) が持っている化学ポテンシャル

$$\mu_{\text{右}} = \mu_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \mu_{\text{H}^+}$$

反応前後で化学ポテンシャルが等しいとき、
 反応が **止まって見える (平衡)**

反応前の状態 (左辺) が持っている化学ポテンシャル

$$\mu_{\text{左}} = \mu_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

反応後の状態 (右辺) が持っている化学ポテンシャル

$$\mu_{\text{右}} = \mu_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \mu_{\text{H}^+}$$

平衡 ⇔ 反応両辺の化学ポテンシャルが等しい

$$\mu_{\text{左}} = \mu_{\text{右}}$$

$$\mu_{\text{左}} = \mu_{\text{右}}$$

$$\mu_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \mu_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \mu_{\text{H}^+}$$

$$\begin{aligned} \mu_{\text{CH}_3\text{COOH}}^\circ + RT \ln [\text{CH}_3\text{COOH}] \\ = \mu_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\circ + RT \ln [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \mu_{\text{H}^+}^\circ + RT \ln [\text{H}^+] \end{aligned}$$

定数（標準化学ポテンシャル）と
状態変数（濃度）に分離せよ（左辺と右辺に分ける）

$$\begin{aligned} \mu_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\circ + \mu_{\text{H}^+}^\circ - \mu_{\text{CH}_3\text{COOH}}^\circ &= RT \ln \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} \\ &= -RT \ln K_a \end{aligned}$$

結果、 $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ が一定

化学ポテンシャル

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

$$\mu_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\circ + \mu_{\text{H}^+}^\circ - \mu_{\text{CH}_3\text{COOH}}^\circ = -RT \ln K_a$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

平衡定数

- ・酸解離平衡でなくても成り立つ
- ・物質の組み合わせが決まったら一意に定まる

標準化学ポテンシャルの差が
平衡定数を決定付ける