

## 化学ポテンシャル

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

- $\mu^\circ$ : 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」と思ってよい
- 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)

### 濃度が大きいと、化学ポテンシャルが大きい

- 標準化学ポテンシャルとは何か?  
(活量 $a=1$ のときの化学ポテンシャルの値?)
- 活量とは何か? (今のところ濃度?)

## 標準化学ポテンシャルとは何か?

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

- 化学ポテンシャルは「その時の」値
- 化合物の反応性を物質間で比較したい  
反応性を数値化できれば、平衡定数が予測できる
- 全ての化合物を、ある条件下に置いたときの  
化学ポテンシャルを「標準化学ポテンシャル」として  
その化学ポテンシャルを化合物間で比較すれば良い
- $a=1$ のときを標準状態とする  
このとき $\ln a=0$ なので、 $\mu = \mu^\circ$

では、活量とは何か?

## 活量とは何か?

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

- 活量 $a$ : 濃度に比例 (反応性)
- $\ln$ の中身は無次元
- 「標準状態」における化学ポテンシャルを  
「標準化学ポテンシャル」とする
- 「標準状態」は何でもいい
- 濃度の数字部分を使えると便利

「質量モル濃度1 mol/kgのときを標準状態としよう！」

$$a = \frac{m}{1 \text{ mol kg}^{-1}} \quad (m: \text{質量モル濃度})$$

$$m = 1 \text{ mol kg}^{-1} \text{のとき、} a = 1, \mu = \mu^\circ$$

## 活量とは何か?

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

- 分析化学では、容量モル濃度の方が扱いやすい

「容量モル濃度1 mol/Lのときを別の標準状態としよう！」

$$a = \frac{c}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \quad (c: \text{容量モル濃度})$$

$$c = 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{のとき、} a = 1, \mu = \mu^\circ$$

1 mol/kgと1 mol/Lでは厳密には違うが、  
希薄水溶液中では質量モル濃度 $m$  (mol kg<sup>-1</sup>) と  
容量モル濃度 $c$  (mol dm<sup>-3</sup>) は等しいので、  
同じ標準化学ポテンシャルが使えるはず

## 活量とは何か?

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

$$a = \gamma \frac{m}{m^\circ} = \gamma \frac{c}{c^\circ}$$

容量モル濃度に対する活量係数を  
別の記号で表すが、  
同じ値 ( $\gamma$ ) を使っても良い

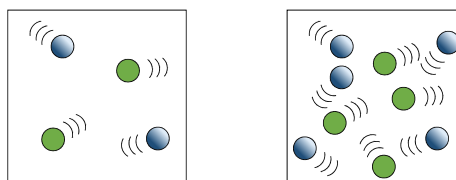
$$m^\circ = 1 \text{ mol kg}^{-1}, c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$\gamma$ ( $\gamma$ ): 活量係数、どの程度、反応に関与できるか?

$\gamma m$ 、 $\gamma c$ : 実効的な濃度

その数字部分 → 「活量」

## 活量とは何か? ところが...



濃度によらず、反応性は一定か?

- 込み合ってくると、「反応性」を存分に発揮できない  
(溶質間相互作用)
- 無限に濃くすると、純物質となってしまう
- イオン間相互作用は共存イオンによって阻害される
- 気体でも、非理想気体では $pV = nRT$ でなく  
 $(p + a/V^2)(V - b) = nRT$

### 活量とは何か？

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

「標準状態」を1 mol/kg、1 mol/Lとした、ところが

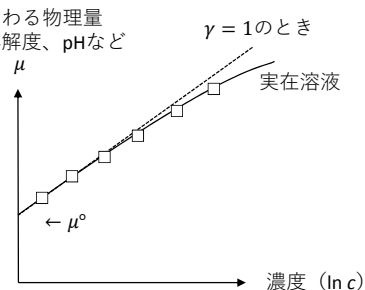
- 実際は、1 mol/kg、1 mol/Lは十分に「濃い」(溶質間相互作用が影響する)
- 溶質間相互作用は溶質に依存する
- 反応ごとに標準化学ポテンシャルが違うなら、考える意味が無い(物質間の比較ができない)
- でも測定はしたい(数値を決めたい)
- 溶質間相互作用を無い状態を仮定する

無限希薄下において、 $\gamma = 1$ とする

### 活量とは何か？

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

反応に関わる物理量  
電位、溶解度、pHなど



### 標準化学ポテンシャルとは何か？活量とは何か？

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

$$a = \frac{\gamma m}{m^\circ} \text{ または } a = \frac{\gamma c}{c^\circ}$$

- 活量：濃度の数値部分
- 活量係数：状況による反応性への影響(通常0~1)
- 活量 = 1 のとき(標準状態)、化学ポテンシャル = 標準化学ポテンシャル
- 無限希薄条件で活量係数 = 1 (1 mol/kg、1 mol/L：標準濃度)
- つまり標準状態は、無限希薄条件下にある溶質が1 mol/kgまたは1 mol/Lのとき(矛盾している)

以降、単純化して、 $\mu = \mu^\circ + RT \ln \gamma c$

Q 25°Cにおいて、濃度が10倍になったとき、化学ポテンシャルはどうなるか？

濃度  $c$  のとき、 $\mu = \mu^\circ + RT \ln \gamma c$   
濃度  $10c$  のときは？

A 濃度  $c$  のとき、 $\mu_1 = \mu^\circ + RT \ln \gamma c$   
濃度  $10c$  のとき、 $\mu_2 = \mu^\circ + RT \ln \gamma(10c)$   
 $\mu_2 = \mu^\circ + RT \ln \gamma c + RT \ln 10$   
 $= \mu_1 + RT \ln 10$

つまり、 $RT \ln 10 = 5.7 \text{ kJ/mol}$ だけ大きくなる

濃度と反応エネルギーの変換

### 結局、化学ポテンシャルとは

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

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

- $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}$  が一定
- 熱力学的平衡定数  $K^T = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} a_{\text{H}^+}}$
- 濃度平衡定数とは、 $K^T = \frac{\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{\gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \gamma_{\text{H}^+}} K_a$  の関係に

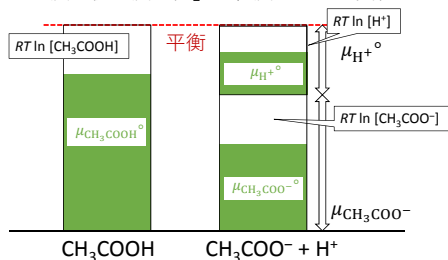
平衡定数を決定付けるエネルギー

### ギブスエネルギー

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

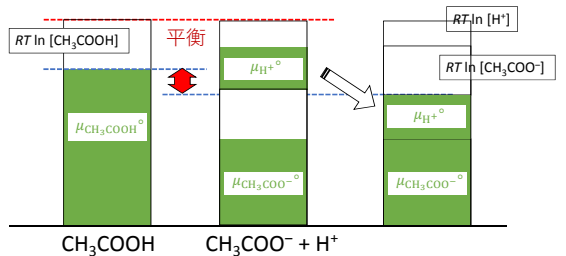
反応前後で、「単位濃度 (= 標準状態)」当たりの反応性がどれくらい変化したか？

※「反応後 - 反応前」で、反応による変化



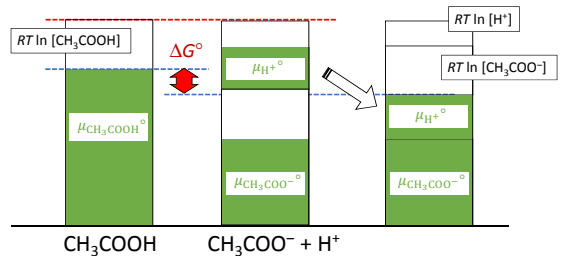
ギブスエネルギー

$(\mu_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \mu_{\text{H}^+}) - \mu_{\text{CH}_3\text{COOH}} = -RT \ln K_a$   
 標準ギブスエネルギーの低下分を濃度で補う  
 エネルギー低下⇒濃度増加⇒安定



ギブスエネルギー

$(\mu_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \mu_{\text{H}^+}) - \mu_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \Delta G^\circ$   
 $\Delta G^\circ$ : 反応のギブスエネルギー変化 (図の場合は負)  
 生成物は反応物より、どれだけ安定化したか?



ギブスエネルギー

$(\mu_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \mu_{\text{H}^+}) - \mu_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \Delta G^\circ$   
 $\Delta G^\circ$ : 反応のギブスエネルギー変化 (図の場合は負)  
 生成物は反応物より、どれだけ安定化したか?

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

$\Delta G^\circ = -RT \ln K$

どんな反応でも、平衡定数⇔ギブスエネルギー

ギブスエネルギー

$(\mu_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \mu_{\text{H}^+}) - \mu_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \Delta G^\circ$   
 $\Delta G^\circ$ : 反応のギブスエネルギー変化  
 生成物は反応物より、どれだけ安定化したか? ( $-\Delta G^\circ$ )  
 生成物は反応物より、どれだけ反応性があるか?  
 (平衡を推し進め、濃度を減らそうとするか?)

ギブスエネルギーは、化学反応のエネルギー

- ※エネルギーが大きい⇔反応性が高い
- ・その状態は不安定
- ・他の物質に変換されやすい
- ・濃度は減る傾向にある

- ・ 周囲の環境、反応場、溶媒、諸々の影響を受ける
- ・ どんな反応、どんな状況でも成り立つ
- ・ 化学反応に「自由に」使えるエネルギー
- ・ 定圧下における指標 (定積下の自由エネルギーはヘルムホルツエネルギーA)
- ・ 絶対値は分からない、知る必要も無い (反応の前後でどれだけ変化したかが重要)
- ・ 化学ポテンシャルの計算に標準状態を仮定したので、その意味を含めるため「マル (degree sign)」を付ける