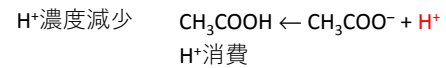
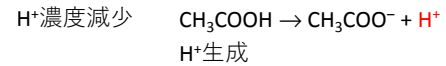
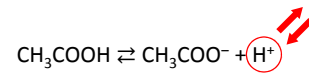


化学反応を特徴付けるエネルギー

- ・ エンタルピーとエントロピー

ル・シャトリエの法則



平衡が**移動する**

ル・シャトリエの法則

具体的には？

$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ を一定に保つように
濃度が変化 → K_a

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.9 \times 10^{-5}$$

[H⁺]増加 → [CH₃COO⁻]減少 ・ [CH₃COOH]増加
[H⁺]減少 → [CH₃COO⁻]増加 ・ [CH₃COOH]減少

例えば、 $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.9 \times 10^{-5}$

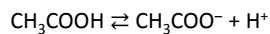
[H⁺] = 1.9 × 10⁻⁵ のとき、 [CH₃COO⁻] = 0.05
C_{CH₃COOH} = 0.1 [CH₃COOH] = 0.05
([CH₃COO⁻] + [CH₃COOH] = 0.1)

→ $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.9 \times 10^{-5}$
が成り立つ

[H⁺] ... × 3 [H⁺] = 3.8 × 10⁻⁵
[CH₃COO⁻] + [CH₃COOH] = 0.1 [CH₃COO⁻] = 0.025
[CH₃COOH] = 0.075

[H⁺] ... 1/3 [H⁺] = 3.8 × 10⁻⁵
[CH₃COO⁻] + [CH₃COOH] = 0.1 [CH₃COO⁻] = 0.075
[CH₃COOH] = 0.025

ル・シャトリエの法則



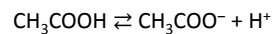
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

[CH₃COOH]増加 → [CH₃COO⁻]増加 ・ [H⁺]増加
CH₃COOHを添加するとH⁺濃度増加 (pH低下)

[CH₃COO⁻]増加 → [CH₃COOH]減少 ・ [H⁺]減少
CH₃COONaを添加するとH⁺濃度減少 (pH増加)

定量化 (一般化しただけ)

化学ポテンシャルでも説明できる



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

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

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

平衡であれば $\mu_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \mu_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \mu_{\text{H}}$

μ_{H} 低下 → $\mu_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ 低下 ・ $\mu_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ 上昇

μ_{H} 上昇 → $\mu_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ 上昇 ・ $\mu_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ 低下

化学ポテンシャルが拮抗

ギブスエネルギーの変化量 ΔG

ΔG : 反応性の変化量

- ・反応性高い=濃度少ない=不安定
- ・平衡状態における濃度差を生み出す
- ・平衡を動かすためにはエネルギーを与える

余剰のギブスエネルギーはどこへ？
(正攻法の化学熱力学)

$A \rightleftharpoons B$

系全体の G : $G = n_A\mu_A + n_B\mu_B$ 全体で1モル
(Gibbs-Duhem) $n_A + n_B = 1$

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{c_A}{c^\circ}$$

$$= \mu_A^\circ + RT \ln \frac{x}{Vc^\circ}$$

$$= \mu_A^\circ + RT \ln x + RT \ln \frac{1}{Vc^\circ}$$

$$= \mu_A^\circ + RT \ln x + C$$

$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln(1-x) + C$

$\gamma_A = 1$

x : Aのモル分率
 V : 系の体積

積分定数
 $C = -RT \ln Vc^\circ$

$$\frac{n_A}{c_A} = \frac{x(n_A + n_B)}{\frac{x}{V}} = x$$

余剰のギブスエネルギーはどこへ？
(正攻法の化学熱力学)

$$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B$$

$$= x\mu_A + (1-x)\mu_B$$

$$= x(\mu_A^\circ + RT \ln x + C) + (1-x)(\mu_B^\circ + RT \ln(1-x) + C)$$

$$= x(\mu_A^\circ - \mu_B^\circ) - \mu_B^\circ + xRT \ln x + (1-x)RT \ln(1-x) + C$$

系の G が最小となるように自発的に変化する

このとき、 $\frac{\partial G}{\partial x} = 0$

余剰のギブスエネルギーはどこへ？

G が最小=平衡となるモル比
 G 低下分は熱とエントロピー

余剰のギブスエネルギーはどこへ？

$$G = x\mu_A + (1-x)\mu_B$$

$$\frac{\partial G}{\partial x} = (\mu_A^\circ - \mu_B^\circ) + RT \ln \frac{x}{1-x}$$

$$= -\Delta G^\circ + RT \ln \frac{n_A}{n_B} = 0 \quad \Delta G^\circ = \mu_B^\circ - \mu_A^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{c_A}{c_B}$$

$$= -RT \ln K \quad K = \frac{c_A}{c_B}$$

ある反応が発熱反応か？吸熱反応か？

熱の出入りに伴うエネルギー変化
化学反応に使うエネルギーとは別の観点

→反応のエンタルピー変化 ΔH