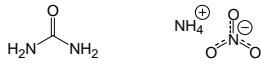


エントロピー

吸熱反応はなぜ（自発的に）起こるか？
 そもそも、吸熱反応が起こることを不思議に思うか？



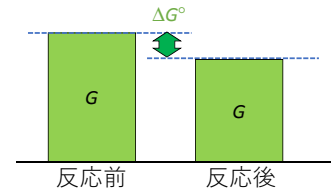
尿素、硝酸アンモニウムの粉末+水



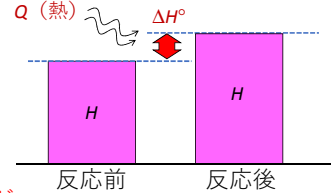
溶解エンタルピーが正に大きい
 →水に溶けると冷える

エントロピー

ギブス
エネルギー
(反応エネルギー)



エンタルピー
(熱エネルギー)



どちらも
物質の持つエネルギー

エントロピー

- ギブスエネルギーは化学反応に使うエネルギー
 - エンタルピーはほぼ内部エネルギー
- その差はどこから？

ΔS° : 反応のエントロピー変化

単位 : J/mol·K、 T を掛けるとエネルギーの単位に

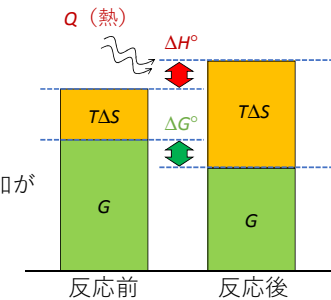
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

反応エネルギー : 内部エネルギー (まずコレ)
 マイナス、エントロピー項

エントロピー

変形すると、 $\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ$

内部エネルギー : 反応エネルギー+エントロピー項



エントロピーの増加が
大きければ
吸熱反応でも進む

エントロピー

状態量であるが、保存されない
 (やりとりは発生しない)
 でもやはり、化学種ごとに持っている量

どういう時に増減するか？

融解、蒸発、混合、拡散、解離
 →「乱雑さ」の指標？

エントロピー

エントロピーが増加するような変化は
 起こりやすそう

→エントロピーの増加はギブスエネルギーを低下させる

ギブスエネルギー=反応性

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

「反応がどれだけ進むか」
 =化合物がどれだけ安定化するか
 ・エンタルピーと連動 (正の寄与)
 ・エントロピーと連動 (負の寄与)

Q

25 °Cにおける以下の化合物の解離反応の ΔS° を得よ

	pK_a	ΔH°	$T\Delta S^\circ$	ΔS°
酢酸 CH_3COOH	4.76	-0.4 kJ/mol	-27.6 kJ/mol	-92 J/mol·K
アンモニウムイオン NH_4^+	9.25	+52.2 kJ/mol	-0.6 kJ/mol	-2 J/mol·K

- $pK_a = -\log K_a$
- $\Delta G^\circ = -RT \ln K = RT \ln 10 pK_a$
- $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$
- $R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ (単位に注意)

アンモニアは塩基性... H^+ を引き付けやすい
酢酸は酸性... H^+ を放出しやすい

その違いはどこから生まれるのか？

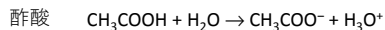


窒素と酸素の違い？
電荷の違い？

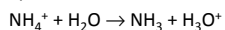
	pK_a	ΔH°	$T\Delta S^\circ$	ΔG°
酢酸 CH_3COOH	4.76	-0.4 kJ/mol	-27.6 kJ/mol	+27.1 kJ/mol
アンモニウムイオン NH_4^+	9.25	+52.2 kJ/mol	-0.6 kJ/mol	+52.8 kJ/mol

どちらも H^+ を放出しにくい
(エネルギー差で言うと**25.7 kJ/mol**)
その差の由来は？

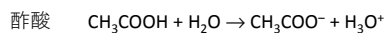
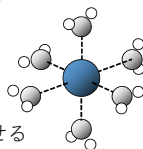
酢酸の電離エネルギー (ΔG°) はエントロピー由来
(エンタルピー変化はほぼゼロ)
アンモニウムの解離エネルギーはエンタルピー由来
(エントロピー変化はほぼゼロ)



アンモニウム



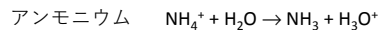
イオンは水溶液中で水和される
水分子を束縛し、エントロピーを低下させる



イオンの数が増え、各々が水和される
水分子を束縛するため、エントロピー減少

O-H結合の数は変わらない (酸素原子上を移動)
エンタルピーに変化が無い (ように見える)

結果として、エントロピーが電離の障壁



イオンの数は変わらないので、水分子を束縛する
度合いは変わらない→エントロピー変化小さい

N-H結合からO-H結合の組み換えにより
エンタルピー増加 (不安定化)

結果として、N-H結合の安定性が解離の障壁