

熱力学の法則

1) エンタルピーの定義: $H = U + PV$
 $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$, $\Delta U = \Delta Q - \Delta W$ (第一法則)
 $\Delta H = \Delta Q - \Delta W + P\Delta V = \Delta Q - \Delta W'$

2) エントロピー: S , $dS = dQ/T$ (可逆過程)
 水の蒸発の $\Delta H_{vap} = 40.7 \text{ kJmol}^{-1}$ で $T = 373 \text{ K}$ であるから $\rightarrow \Delta S_{vap} = 109.1 \text{ JK}^{-1}$
蒸気になるときのエンタルピー変化

3) ギブスの自由エネルギー: $G = H - TS$
 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (等温条件)
 $1/2 \cdot \text{mv}^2 = 1/2 \cdot (2 \text{ kg}) \cdot (1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^2 = 1 \text{ Kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} = 1 \text{ Nm}$
質量 2 kg が $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ の速さで動いているものの運動エネルギーに 1J が対応

U: エネルギー
 P: 圧力
 V: 体積
 Q: 熱
 W: 仕事

$1 \text{ N} = 1 \text{ Kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
 $1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ J}$
 $0.24 \text{ cal} = 1 \text{ J} = 1 \text{ Kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$

化学ポテンシャル

化学ポテンシャル
(部分モル自由エネルギー)

out	in
A_o	A_i

$$\mu_o = \mu^\circ + RT \cdot \ln A_o$$

$$\mu_i = \mu^\circ + RT \cdot \ln A_i$$

$$\Delta\mu = \mu_i - \mu_o = RT \cdot \ln(A_o/A_i)$$

T: Kelvin 温度

R: ガス定数 ($2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

電気ポテンシャル

電気ポテンシャル---電荷を分子がもっていれば電位ができる

out	in
A_o^+	A_i^+
V_o	V_i

$$G_o = zFV_o + G^\circ$$

$$G_i = zFV_i + G^\circ$$

$$\Delta G = G_o - G_i = zF(V_o - V_i)$$

V: 電位

F: ファラデー定数 ($2.3 \times 10^4 \text{ cal} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
($96500 \text{ クーロン} \cdot \text{mol}^{-1}$)

z: 電荷数

電荷をもった物質の濃度差の持つエネルギー

$$\Delta\mu_A^{z\pm} = \Delta\mu + \Delta G = RT \cdot \ln(A_o/A_i) + zF(V_o - V_i)$$

$V_o = 0 \text{ mV}$ とすると

$$\Delta\mu_A^{z\pm} = -zF \cdot V_i + RT \cdot \ln(A_o/A_i)$$

ここで平衡時を考えると $\Delta\mu_A^{z\pm} = 0$

$$zF \cdot V_i = RT \cdot \ln(A_o/A_i)$$

$$V_i = RT/zF \cdot \ln(A_o/A_i) \text{ -----ネルンストの式}$$

$V_o = 0 \text{ mV}$ としたときの平衡時の電気化学ポテンシャル

熱力学の単位と定数

Gas constant (R)

$$R = Nk_B$$

$$R = 1.9872 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R = 0.08206 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Avogadro's number (N)

$$N = 6.0221 \times 10^{23} \text{ molecules} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Coulomb (C)

$$1 \text{ C} = 6.241 \times 10^{18} \text{ electron charges}$$

Faraday (F)

$$1 \text{ F} = N \text{ electron charges}$$

$$1 \text{ F} = 96,494 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 96,494 \text{ J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Kelvin temperature scale (K)

$$0 \text{ K} = \text{absolute zero}$$

$$273.15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$$

平衡電位を求める

$$RT/zF = \frac{\frac{\text{ジュール}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \text{K}}{(z) \frac{\text{ジュール}}{\text{ボルト} \cdot \text{mol}}} = \text{ボルト}$$

$$\text{平衡電位 } (\Delta\psi) = RT/zF \cdot \ln(A_o/A_i)$$

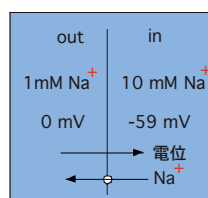
$$= \frac{8.314 \times 298}{1 \times 96500} \times 2.303 \cdot \log(A_o/A_i)$$

$$= 0.059 \cdot \log(A_o/A_i) \text{ ---volt}$$

平衡膜電位の実例

$$\text{平衡電位 } (\Delta\psi) = 0.059 \cdot \log(1/10)$$

$$= -59 \text{ mV} \text{ ---拡散電位}$$



釣り合った状態 (平衡電位)

$$1 \Delta \text{pH} = -59 \text{ mV}$$