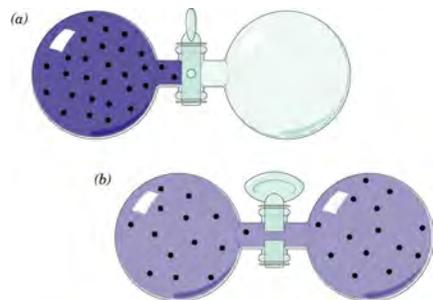


Thermodynamic Principles



熱力学の法則

1) エンタルピーの定義: $H = U + PV$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V, \quad \Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

(第一法則)

$$\Delta H = \Delta Q - \Delta W + P\Delta V = \Delta Q - \Delta W'$$

2) エントロピー: $S \quad dS = dQ/T$ (可逆過程)

水の蒸発の $\Delta H_{\text{vap}} = 40.7 \text{ kJmol}^{-1}$ で
 $T = 373 \text{ }^\circ\text{K}$ であるから

蒸気になるときの
 エンタルピー変化

$$\Delta S_{\text{vap}} = 109.1 \text{ JK}^{-1}$$

3) ギブスの自由エネルギー: $G = H - TS$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ (等温条件)}$$

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

$$1/2 \cdot \text{mv}^2 = 1/2 \cdot (2 \text{ kg}) \cdot (1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^2 = 1 \text{ Kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} = 1 \text{ Nm}$$

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

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)

$$R = Nk_B$$

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

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

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

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)

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

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

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

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

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

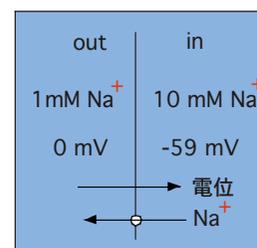
$$= \frac{8.314 \times 298}{1 \times 96500} \times 2.303 \cdot \log(A_O/A_i)$$

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

平衡膜電位の実例

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

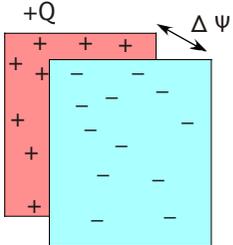
$$= -59 \text{ mV} \text{ ---拡散電位}$$



釣り合った状態 (平衡電位)

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

どのくらいのイオンが動くか？



$C = Q / \Delta \Psi$

Q: 電気量[C]
C: 電気容量[F]⇒ファラド
ΔΨ: 電位[V]

1[F]とは1[C]の電荷を蓄えたときの電位差が1[V]になる量

1 [C]= 2つの等しい量の電荷を1 m離して置いたときに 9×10^9 Nの力を及ぼしあう状態
1 [V]= 1[C]の電荷をBからAまで移動させるのに1[J]の仕事をする必要とする電位差

Joule (J)
1 J = 1 kg·m²·s⁻² 1 J = 1 C·V (coulomb volt) ∴ [J] = [V] · [C]
1 J = 1 N·m (newton meter)

神経軸索の電気容量

$C = 1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ -----神経軸索の電気容量

1 mVの電位差を作るためには

$$Q = C \cdot \Delta \Psi$$

$$= 1 \times 10^{-6} \times 10^{-3}$$

$$= 10^{-9} \text{クーロン}/\text{cm}^2$$

1価のイオン 1 モル=96500クーロン $\approx 10^5$ であるから

$$Q = 10^{-9} \text{クーロン}/\text{cm}^2 \Rightarrow 10^{-14} \text{モル}/\text{cm}^2$$

∴ = 6×10^9 イオン/ cm^2
= 60 イオン/ μm^2

非常に少ないイオンの移動で電位は形成される。巨視的にはイオン濃度の変化はほとんどない。

