

物理化学1： 第8週目

■ 後半（第8回～第13回）のスケジュール

8	化学反応とエンタルピー変化
9	ヘスの法則・結合エネルギー
10	化学反応とエントロピー変化
11	化学反応と自由エネルギー変化
12	自由エネルギーと化学平衡・起電力
13	期末テスト

2

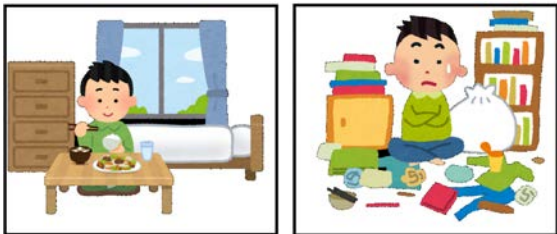
■ 成績評価について

この科目の後半部分（第8～13回）の成績は、前半（第1～7回）と同様に、manabaで毎回実施する「小テスト」と第13回に実施する「期末テスト」に基づいて評価します

小テストは、期限内（授業から1週間以内）に忘れずに実施・提出してください！

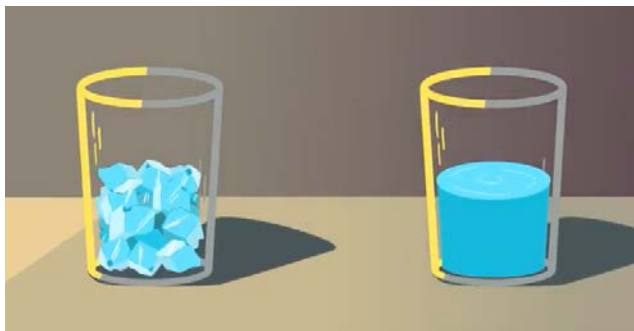
3

Q. エントロピーって何だろう？



4

Q. 氷と水、どちらのエントロピーが高い？



5

Q. ダイヤモンドと黒鉛、どちらのエントロピーが高い？



6

この授業を受講すると…

ある現象が自発的に起こるかどうか？をエントロピーや自由エネルギーという熱力学量をもとに判断できるようになり、森羅万象のルールを知ることができる



7

この授業の目的は？

化学熱力学の基礎知識を学び、材料開発に役立つ考え方や資源・エネルギー・環境問題に対する理解を深める



8

自由エネルギーを使いこなす

■ 化学熱力学とは？

Q) 化学熱力学を学ぶときの **最終目標** は？

A) **自由エネルギー** の概念を理解し 使いこなすことができるようになること

Q) 自由エネルギー (free energy) とは？

A) 化学反応などが **自発的に起こるかどうか？** を定量的に教えてくれるもの

(→ **物質の自発変化の方向性** を判定する熱力学量)

化学熱力学で重要な物理量

Q) 化学熱力学で重要な **8つ** の物理量は？

A) **T**: 温度
P: 圧力
V: 体積

→ 例) 理想気体の 状態方程式

$$PV = nRT$$

U: 内部エネルギー

H: エンタルピー

S: エントロピー

A: ヘルムホルツの **自由エネルギー**

G: ギブスの **自由エネルギー**

Q) **内部エネルギー** (記号: **U**) とは？

A) 物質が内部に蓄えているエネルギーの総量のこと

Q) 内部エネルギー の正体は？

A) ・原子や分子の **運動エネルギー**
・原子間の **結合エネルギー**
・分子間の **相互作用エネルギー**
などを全て足し合わせたもの



Q) 物質が内部に蓄えているエネルギーの全部を

自由に取り出して**仕事として使う** ことはできる？

A) できない, 物質から外に仕事として取り出せないエネルギー (**束縛エネルギー**) がある

Q) **自由エネルギー** とは？

A) 内部エネルギーのうち, 自由に外に取り出して仕事など (例: 化学反応, 電気を発生させる, 生命活動, etc) に使える分のエネルギー のこと

Q) 内部エネルギーと自由エネルギーの関係は？

A) 下図に示すような関係

内部エネルギー 物質が内部に蓄えているエネルギー全部 U	=	束縛エネルギー 仕事として外に取り出せないエネルギー TS	+	自由エネルギー 自由に外に取り出して仕事に使えるエネルギー U - TS
---	---	--	---	---



Q) **内部エネルギー**が変化するときのルールは？

A) **熱力学第一法則**: 内部エネルギーが変化したとき 変化の前後でその総和は常に一定となる

→ **熱** を吸収したり **仕事** がされたりすると **その分だけ** 内部エネルギーが増加する

$$\Delta U = q + w$$

系が吸収した **熱** (q) と 系にされた **仕事** (w) の和が 内部エネルギー変化 (ΔU) となる。

Q) 熱力学における「仕事」とは？

A) ピストン内の気体がおこなう仕事を考える。

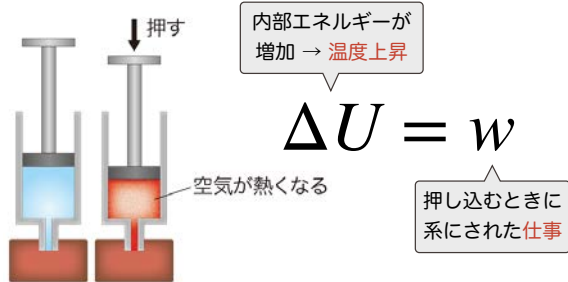


外界の圧力 **P** にさらって **体積を ΔV 増加させる** ときの **仕事 w** は

$$w = -P\Delta V$$

Q) 内部エネルギーの変化を実感する身近な例は？

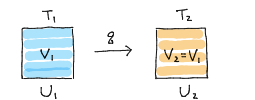
A) 自転車のタイヤにあわてて空気を入れようとして
ピストンを急いで押し込むと空気入れが熱くなる



19



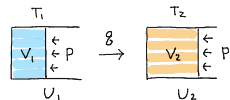
① 体積 V が一定



$$\Rightarrow \text{仕事 } \omega = -P(V_2 - V_1) = 0$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_2 - U_1 \\ &= q + \omega \\ &= q \end{aligned}$$

② 圧力 P が一定



$$\Rightarrow \text{仕事 } \omega = -P(V_2 - V_1) = -P\Delta V$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_2 - U_1 \\ &= q + \omega \\ &= q - P\Delta V \end{aligned}$$

22

したがって、圧力が一定で系の状態が変化するとき

外から吸収 or 外に放出する熱は

$$q = \Delta U + P\Delta V$$

化学反応などは定圧下で扱うことが多いので、この

ときの熱 q をエンタルピーという特別な名前と呼ぶ

$$H = U + PV$$

内部エネルギー
エンタルピー 圧力と体積

23

クイズ

次の文章のうち、自由エネルギーについての説明として適切なものを「全て」選べ。

- 自由エネルギーとは、物質が内部に蓄えているエネルギーの総量のことである。
- 自由エネルギーとは、化学反応などが自発的に起こるかどうかを定量的に教えてくれるものである。
- 自由エネルギーとは、自由に取り出し仕事に使えるエネルギーのことである。
- 自由エネルギーとは、仕事として外に取り出せないエネルギーのことである。
- 自由エネルギーとは、物質の自発変化の方向性を判定する熱力学量である。

24

演習 (1)

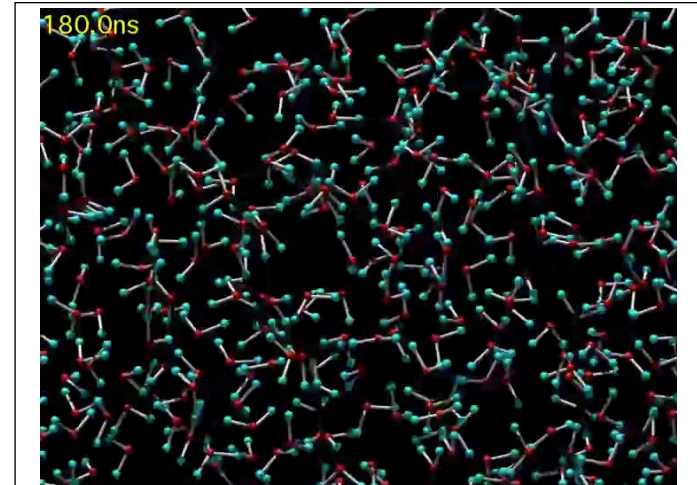
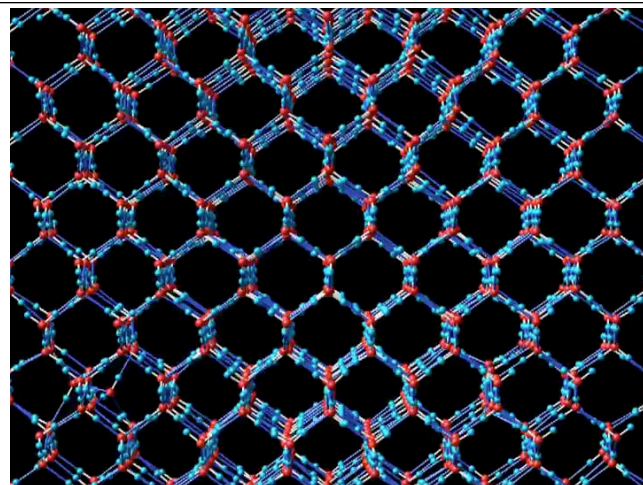
圧力 1 bar で氷が融解するときのエンタルピー変化を測定すると $\Delta H = 6.02 \text{ kJ mol}^{-1}$ だった。

このときの内部エネルギー変化 ΔU を求めよ。

ただし、氷と水の 1 mol あたりの体積 V はそれぞれ $1.96 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ と $1.80 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ である。

※ヒント： $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 10^5 \text{ J m}^{-3}$

25



化学反応と化学熱力学

Q) 熱化学方程式 とは？

A) 化学反応式に標準反応エンタルピー $\Delta_r H$ の値を書き添えたもの

Q) 高校時代に勉強した熱化学方程式と同じ？

A) 表したいこと（化学反応と熱の関係）は **同じ** だが

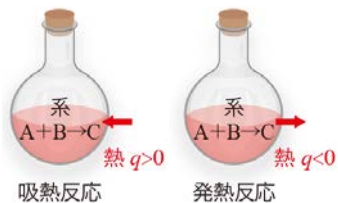
- ・ 式の書き方
- ・ 熱の出入りに関する符号

が高校時代とは **違う** ので注意しよう

31

熱力学では、一般的に、系のエネルギーを増やす熱や仕事を **正の値** とする。

これは、高校の化学で習った「吸熱反応では熱量 $Q > 0$ とする」という定義と混乱しやすいので注意する。



34

■ 化学反応とエンタルピー変化

Q) 化学反応が起こるときのエンタルピー変化は？

A) 反応前の物質 (反応物) と反応後の物質 (生成物) が持つエネルギーの差 だけ、系と外界との間で熱の出入り (エンタルピー変化) が起こる

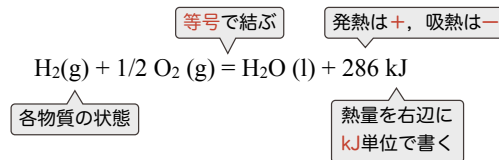
→ 化学反応にかかわるエンタルピーの変化を **反応エンタルピー** と呼び、 $\Delta_r H$ と表す

※ 反応の種類で **燃焼のエンタルピー $\Delta_c H$** や **蒸発エンタルピー $\Delta_{vap} H$** などと区別する場合もある

29

Q) 高校までの書き方は？

A) 化学反応式に熱量を次のように書き加えた



各項は物質 **1 mol** がもつエネルギーを表しており **エネルギーに関する等式** である

32

クイズ

次の文章のうち、エンタルピーについての説明として適切なものを「全て」選べ。

- ・ エンタルピーとは、体積が一定で系の状態が変化するとき外からされる仕事 or 外にする仕事に相当する熱力学量である。
- ・ エンタルピーとは、圧力が一定で系の状態が変化するとき外から吸収 or 外に放出する熱に相当する熱力学量である。
- ・ 標準反応エンタルピーとは、すべての反応物と生成物が標準状態にあるとき、ある試薬 1 mol が関与して化学反応が起こるときエンタルピー変化のことである。
- ・ ある化学反応について、対応する標準反応エンタルピーが正の値である場合、その反応は吸熱反応であると判断できる。
- ・ ある化学反応について、対応する標準反応エンタルピーが正の値である場合、その反応は発熱反応であると判断できる。

35

Q) 標準反応エンタルピー とは？

A) すべての反応物と生成物が **標準状態** にあるときある試薬 **1 mol** が関与するときの反応エンタルピーを **標準反応エンタルピー** と呼び、 $\Delta_r H^\circ$ と表す

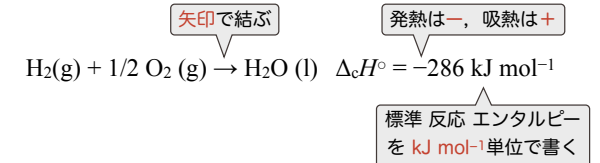
Q) 標準状態 とは？

A) 仮想的な測定条件. いくつかの定義がある。
標準圧力 **1 bar (= 10⁵ Pa)** or **1 atm (= 101 325 Pa)**,
標準温度 **25°C (= 298.15 K)** or **0°C (= 273.15 K)** など

30

Q) 大学からの熱化学方程式の書き方は？

A) 化学反応式に標準反応エンタルピーを書き添える



化学反応に伴って **系のエネルギーが増える** ときの熱の出入り (吸熱) を **正の値** とする

33

クイズ

2 mol の黒鉛が燃焼して二酸化炭素になるとき 788 kJ の **発熱** があった。このときの標準反応エンタルピーは？

36