

物理化学1： 第10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

■ 化学反応とエントロピー変化

Q) 身の回りで起こる現象の多くは「決まった方向」に進んでいるように見える。この「方向性」を決める法則について、科学的に考えることはできるか？

A) エントロピーの考え方を身につけると、自然現象に潜む「方向性のルール」について科学的に考えることができるようになる

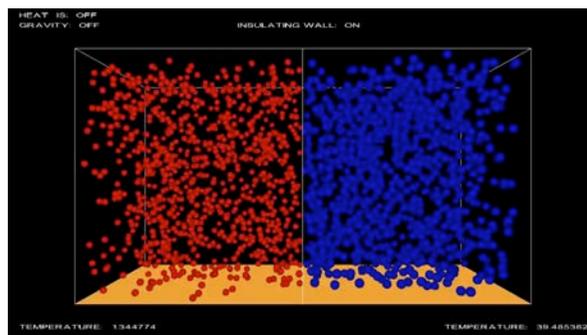
3

Q) 水面にインクを垂らすと色素粒子が広がっていくが元に戻らないのはなぜだろう？



4

Q) 2種類の分子を混合させたとき、分子が偏らずにほぼ均等に分布するのはなぜだろう？



5

Q) エントロピーを説明する身近な例は？

A) 2枚のサイコロを投げ、足し合わせた数のコースにいる「カエル」が1歩だけ進む場合を考える



6

Q) 1～12まで、どのコースに居る「カエル」がもっとも早く池に飛び込むことができるのか？あなたの考えを sli.do から投票してみてください



7



Q) エントロピーを説明する身近な例は？

A) N枚の硬貨を投げて表が出る枚数を当てるゲームを考えてみよう。2枚の硬貨を投げた場合の数は…



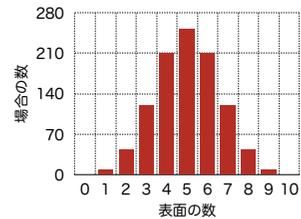
9

次に、10枚の硬貨を投げる場合を考えてみよう。

この場合、表面が  $n$  枚出た場合の数は

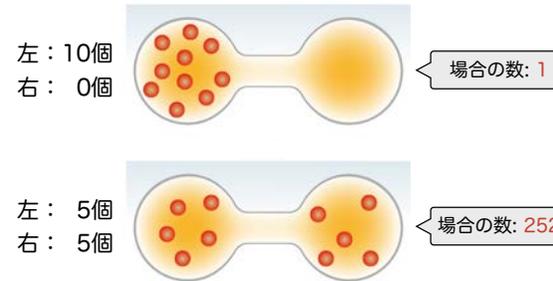
$${}_{10}C_n = 10! \div \{n! \times (10 - n)!\}$$

表面の数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
場合の数	1	10	45	120	210	252	210	120	45	10	1



10

10個の気体分子があるとき、2つの容器に均等に分配される場合は片方に偏る場合に比べてどのくらい実現し易いか？ → さきほどのコインの例で考えると…



11

Q) エントロピーとは？

A) 自然は乱雑な方（場合の数  $W$  が大きい方）を好む。  
この考え方を表すためボルツマンはエントロピー  $S$  という物理量を導入した：

$$S = k_B \ln W$$



12

Q) ボルツマン定数  $k_B$  の値は？

A)  $k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

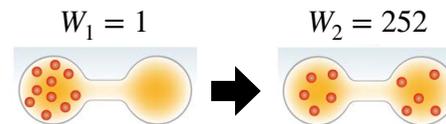
Q) ボルツマン定数  $k_B$  にアボガド定数  $N_A$  をかけると

A)  $k_B N_A = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 6.022140 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   
 $= 8.314462 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = R$

モル気体定数  $R$  となる。

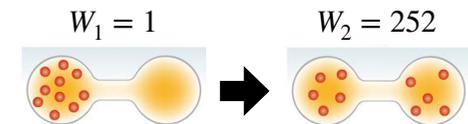
13

Q) 10個の気体分子があるとき、2つの容器に片方に偏った状態から均等に分配された状態になるときのエントロピー変化  $\Delta S$  は？



14

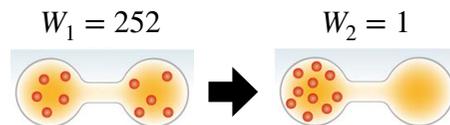
Q) 10個の気体分子があるとき、2つの容器に片方に偏った状態から均等に分配された状態になるときのエントロピー変化  $\Delta S$  は？



A)  $\Delta S = S_2 - S_1 = k_B (\ln W_2 - \ln W_1)$   
 $= k_B \ln \frac{W_2}{W_1} = 1.381 \times 10^{-23} \ln 252$   
 $= 7.636 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} > 0$  増加する

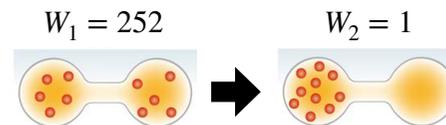
15

Q) 10個の気体分子があるとき、2つの容器に均等に分配された状態から片方に偏った状態になるときのエントロピー変化  $\Delta S$  は？



16

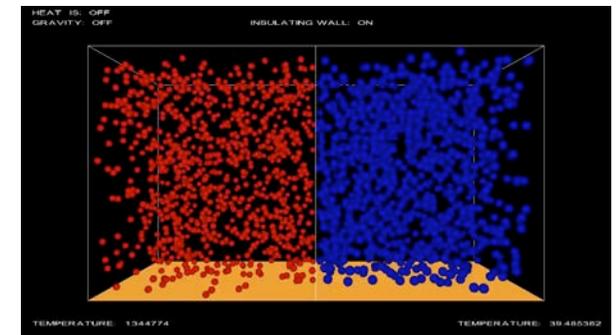
Q) 10個の気体分子があるとき、2つの容器に均等に分配された状態から片方に偏った状態になるときのエントロピー変化  $\Delta S$  は？



A)  $\Delta S = k_B (\ln W_2 - \ln W_1)$   
 $= k_B \ln \frac{W_2}{W_1} = 1.381 \times 10^{-23} \ln \frac{1}{252}$   
 $= -7.636 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} < 0$  減少する

17

Q) 2種類の分子を混合させたとき、分子が偏らずにほぼ均等に分布するのはなぜだろう？



18

熱力学第二法則

外界から孤立した系（孤立系）で自発的な変化が起こるとき、その系のエントロピーはかならず増大する。

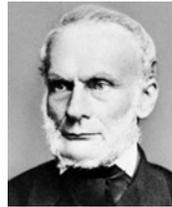
$$\Delta S > 0$$



19

Q) クラウジウスのエントロピーとは？

A) 1865年、オーストリアのクラウジウスは熱変化  $\delta q$  を温度  $T$  で割った変数が熱現象の方向を決定する量であることを発見し、エントロピーと名付けた。



$$dS = \frac{\delta q}{T}$$

Q) ボルツマンのエントロピーとは？

A) 1877年、オーストリアのボルツマンは、12年前にクラウジウスが発見したエントロピーという量が、原子・分子の「乱雑さの程度」と関係することを見いだした。



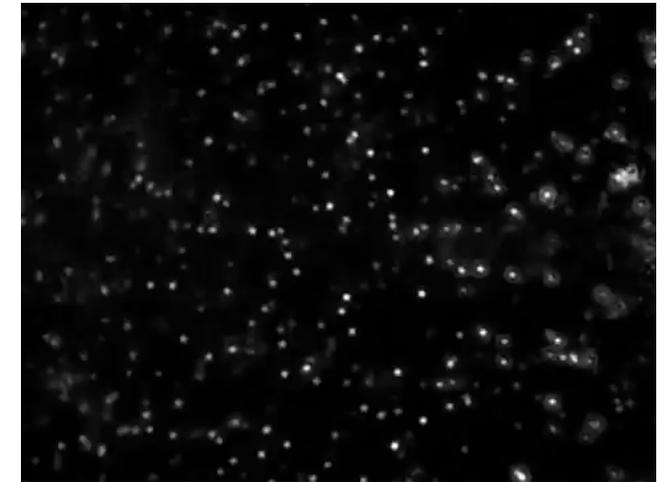
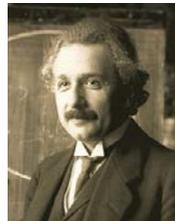
$$S = k_B \ln W$$

Q) 原子の存在がはじめて証明されたのはいつか？

- ・紀元前460~360年頃（古代ギリシャ時代）
- ・1808年（約200年前）
- ・1908年（約100年前）

Q) 原子の存在がはじめて証明されたのはいつか？

A) 1908年。フランスのペランはアインシュタインが提案したブラウン運動の理論をもとに実験と解析をおこない、原子の存在を証明した。



Q) なぜ粒子のにもよもよした動きで原子の存在が証明できるのか？

粒子位置  $x(t)$  の二乗平均を  $\langle x(t)^2 \rangle = 2Dt$  で表した量  $D$  を拡散係数と呼ぶ。アインシュタインはこの拡散係数が次式で表せることを示した：

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r}$$

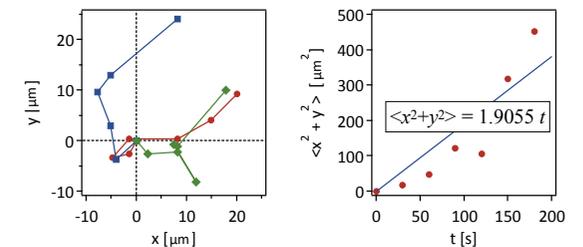
(拡散に関するアインシュタインの関係式)

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r}$$

気体定数  $R$ 、温度  $T$ 、粘性係数  $\eta$ 、粒子半径  $r$  は既に分かっている。したがってにもよもよと動く粒子を測定して  $\langle x(t)^2 \rangle = 2Dt$  の関係式から拡散係数  $D$  を実験で測定できれば、アインシュタイン関係式から見えない分子の個数を示す量（アボガドロ数  $N_A$ ）を決定できる

→ 原子・分子の存在を示す決定的な証拠

実際の測定結果を使ってアボガドロ数を求めてみよう。



測定結果から  $\langle x^2 + y^2 \rangle = 1.9055 t = 4Dt$  なので拡散係数の値は  $D = 0.4764 \mu\text{m}^2/\text{s} = 4.764 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$  である。

例題

以下の実験条件からアインシュタインの関係式

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r}$$

を使ってアボガドロ数  $N_A$  を求めよ。

- ・ 水に浮かぶ粒子の半径  $r$  :  $0.5 \times 10^{-6} \text{ m}$
- ・ 温度  $T$  : 288 K
- ・ 水の粘度  $\eta$  :  $1.138 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1} \text{ kg s}^{-1}$
- ・ 気体定数  $R$  :  $8.314 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- ・ 測定した拡散定数  $D$  :  $4.764 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

例題の答え

$$\begin{aligned} N_A &= \frac{RT}{D} \frac{1}{6\pi\eta r} \\ &= \frac{(8.314 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (300 \text{ K})}{(4.764 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})} \\ &\quad \times \frac{1}{6 \times \pi \times (1.138 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1} \text{ kg s}^{-1}) \times (0.5 \times 10^{-6} \text{ m})} \\ &= 4.686 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Q) 水面にインクを垂らすと色素粒子が広がっていくが  
この現象は「拡散」か？



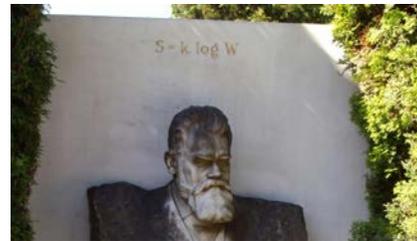
A) 色素分子の広がりとは、拡散というよりは、対流によるもの。

色素分子の広がりを示す  $\langle x(t)^2 \rangle$  が  $1 \text{ cm}^2$  となるまでの時間  $t$  を求めてみよう。色素の拡散定数を  $D = 1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  の場合、 $\langle x(t)^2 \rangle = 6Dt$  なので

$$\begin{aligned} t &= \frac{\langle x(t)^2 \rangle}{6D} = \frac{(0.01 \text{ m})^2}{6 \times (1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})} \\ &= 1.7 \times 10^5 \text{ s} \\ &\approx 2 \text{ days} \end{aligned}$$

Q) ボルツマンの偉大なところは？

A) 原子の存在が否定されることもあった時代、目に見えない（実証できない）原子の存在をもとに自然を記述する理論体系を確立したこと。



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？

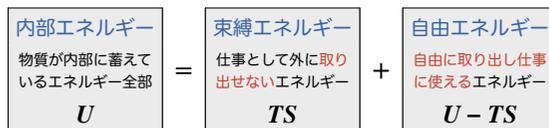
A) できない。物質から外に仕事として取り出せないエネルギー（束縛エネルギー）がある

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



■ 自由エネルギーの考え方

Q) ギブス自由エネルギーとは？

A) 定温定圧の系において「反応過程が自発的に起こるかどうか」を判断するための基準として、新しい熱力学関数を定義する：

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

この量を「ギブス自由エネルギー」と呼び

$$\Delta G < 0$$

である場合、反応は自発的に起こる。

Q) ヘルムホルツ自由エネルギーとは？

A) 定容定温の系においてもギブスエネルギーと同様に反応の自発性を判断する熱力学関数を定義する

$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S$$

この量を「ヘルムホルツエネルギー」と呼び

$$\Delta A < 0$$

である場合、反応は自発的に起こる