

物理化学 1 : 第12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	自由エネルギーの圧力依存性・起電力
13	期末テスト

2

■ 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が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。

3

Q) 熱力学の基本式とは?

A) エネルギーについてのさまざまな関係を導くときに基本となる重要な式

	基本式
U	$dU = T dS - P dV$
H	$dH = T dS + V dP$
A	$dA = -S dT - P dV$
G	$dG = -S dT + V dP$

4

■ ギブス自由エネルギーの圧力依存性

温度が一定 ($dT = 0$) の場合、基本式から

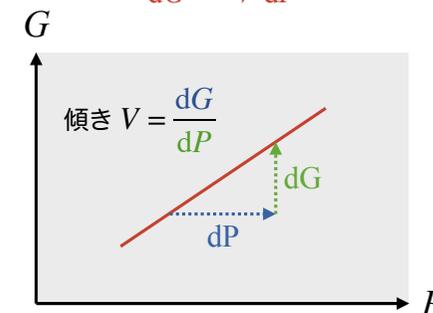
$$\begin{aligned} dG &= -S dT + V dP \\ &= V dP \end{aligned}$$

- ギブス自由エネルギーは系の圧力を上げると体積に比例して増加する
- 圧力を上げたとき、体積が大きいものほど、ギブス自由エネルギーの増加の割合は大きい

5

■ ギブス自由エネルギーの圧力依存性 (温度一定)

$$dG = V dP$$



6

■ 演習 (6)

25°C, 1 atm のとき、黒鉛のギブス自由エネルギーはダイヤモンドよりも 2.83 kJ mol^{-1} だけ小さい。また 1 mol あたりの体積は黒鉛が $5.31 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, ダイヤモンドが $3.42 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ である。

7

問①

黒鉛およびダイヤモンドのギブス自由エネルギー $G_{\text{黒鉛}}$ と $G_{\text{ダイヤモンド}}$ と圧力 P の関係を示すグラフを描け。

8

問②

温度が一定の下で圧力を高めると、黒鉛とダイヤモンドのギブス自由エネルギーが等しくなる。このときの圧力を求めよ。

9

Q) 刃牙という漫画で、範馬勇次郎という登場人物が石炭を握りしめてダイヤモンドを作っていた。



Q) 刃牙という漫画で、範馬勇次郎という登場人物が石炭を握りしめてダイヤモンドを作っていた。

この場合、この登場人物の握力は、平均的な成人男性の何倍程度だと予想できるか？

成人男性の平均的な固有筋力は 1cm² あたりで約 6 kg 程度である。

- 1) 25倍
- 2) 120倍
- 3) 250倍
- 4) 1250倍
- 5) 2500倍



問②の答え

大気圧 (1 atm) では、黒鉛はダイヤモンドに比べてギブス自由エネルギーが 2.83 kJ mol⁻¹ 小さいので

$$G'_{\text{graphite}} = G'_{\text{diamond}} - 2.83 \text{ kJ mol}^{-1} \dots \textcircled{1}$$

圧力 P^* で黒鉛とダイヤモンドのギブス自由エネルギーが等しくなるので

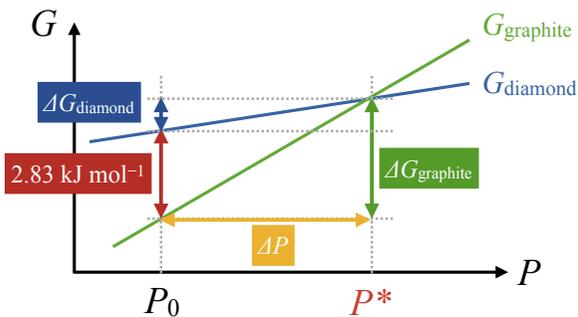
$$G^*_{\text{graphite}} = G^*_{\text{diamond}} \dots \textcircled{2}$$

②式から①式を引く (② - ①) と

$$G^*_g - G'_g = G^*_d - G'_d + 2.83 \text{ kJ mol}^{-1} \dots \textcircled{2}$$

$$\Delta G_{\text{graphite}} = G^*_g - G'_g, \Delta G_{\text{diamond}} = G^*_d - G'_d \text{ とすると}$$

$$\Delta G_{\text{graphite}} = \Delta G_{\text{diamond}} + 2.83 \text{ kJ mol}^{-1}$$



温度一定でのギブス自由エネルギーの圧力依存性は

$$dG = V dP$$

を P_0 から P まで積分することで求められる。

$$\Delta G = \int_{P_0}^P V dP$$

したがって $P_0 = 1 \text{ atm} (= 1.013 \times 10^5 \text{ Pa})$ とすると

$$\Delta G_{\text{graphite}} = \Delta G_{\text{diamond}} + 2.83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\int_{P_0}^{P^*} V_{\text{graphite}} dP = \int_{P_0}^{P^*} V_{\text{diamond}} dP + 2.83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\int_{P_0}^{P^*} V_{\text{graphite}} dP = \int_{P_0}^{P^*} V_{\text{diamond}} dP + 2.83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$V_{\text{graphite}} (P^* - P_0) = V_{\text{diamond}} (P^* - P_0) + 2.83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(V_{\text{graphite}} - V_{\text{diamond}}) (P^* - P) = 2.83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$P^* = \frac{2.83 \text{ kJ mol}^{-1}}{(V_{\text{graphite}} - V_{\text{diamond}})} + P_0$$

$$P^* = \frac{2.83 \text{ kJ mol}^{-1}}{(V_{\text{graphite}} - V_{\text{diamond}})} + P_0$$

$$= \frac{2.83 \text{ kJ mol}^{-1}}{(5.31 - 3.42) \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} + 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$= \frac{2.83 \times 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}}{(5.31 - 3.42) \times 10^{-6} \text{ m}^3} + 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$= 1.50 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$= 1.50 \times 10^9 \text{ Pa}$$

※補足

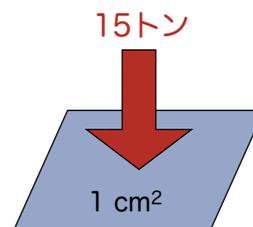
$$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$= \text{J} \cdot \text{m}^{-3}$$

Q) $1.5 \times 10^9 \text{ Pa}$ って、どのくらいの圧力？

A) 1 平方センチメートル (cm²) の面積に対して 15トン (15000 kg) の力がかかるくらい



※ 成人男性の平均的な固有筋力は 1cm² あたり「6 kg」



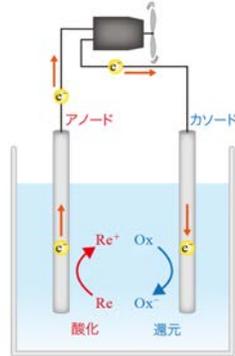
Q) 自由エネルギーと電池の関係は？

A) 電池のしくみも自由エネルギーで理解できる

Q) 電池とは？

A) 酸化還元反応を利用して電流を得る装置

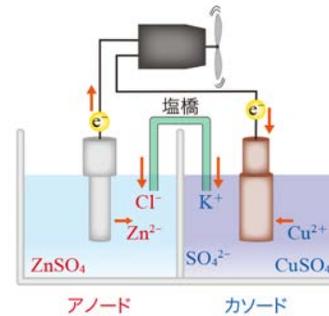
アノード (陽極) :
酸化反応が起こる電極
カソード (陰極) :
還元反応が起こる電極



19

Q) ダニエル電池とは？

A) 硫酸亜鉛水溶液に亜鉛板, 硫酸銅水溶液に銅板を浸して導線で繋いだもの



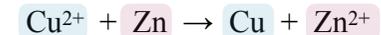
20

Q) ダニエル電池では何が起きている？

A) アノードで $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}$ 酸化, カソードで $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ 還元が起こっている



したがって, 全反応式は



この酸化還元反応で電子が亜鉛板から銅板へ移動するときに起電力が生じる

21

Q) 自由エネルギーと起電力の関係は？

A) 電池の酸化還元に伴うギブス自由エネルギー変化を ΔG とすると, 起電力 (標準電極電位) E° は

$$E^\circ = -\frac{\Delta G}{zF}$$

ここで z は酸化還元反応に関与する電子数, F はファラデー定数 ($9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$) である

→ ※ 起電力の単位は $1 \text{ V} = 1 \text{ J C}^{-1}$

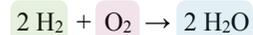
22

例題

近年, 環境負荷の少ない発電方法として, 燃料電池が注目されている。最も基本的な水素-酸素型の反応は



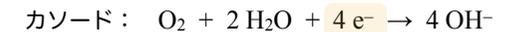
であり, 全反応式は



である。この反応に伴うギブス自由エネルギー変化が $\Delta G = -474.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ のとき, 起電力 E° は？

23

例題の答え



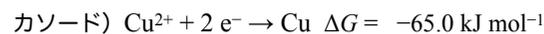
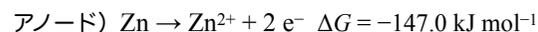
電極間を移動する電子数は $z = 4$ である。起電力と自由エネルギーの関係から

$$E^\circ = -\frac{\Delta G}{zF} = -\frac{(-474.2 \times 10^3 [\text{J mol}^{-1}])}{4 \times (9.6485 \times 10^4 [\text{C mol}^{-1}])} = 1.229 [\text{J C}^{-1}] = 1.229 [\text{V}]$$

24

演習 (7)

ダニエル電池の電極では次の酸化還元反応が起こる：



この反応式をもとに, 以下の問いに答えよ。ただし, ファラデー定数は $F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$, 気体定数は $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 起電力の単位は $1 \text{ V} = 1 \text{ J C}^{-1}$ とする。

25

問①

電池内で起こる酸化還元反応 $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ に伴う自由エネルギー変化 ΔG を求めよ。

26

問②

ダニエル電池の起電力 (標準電極電位) E° を求めよ。

27

問③

ダニエル電池で用いた亜鉛をニッケルに置き換えた。この電池で起こる反応 $\text{Cu}^{2+} + \text{Ni} \rightarrow \text{Cu} + \text{Ni}^{2+}$ に伴う自由エネルギー変化を求めよ。ただし、ニッケルの酸化 ($\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$) に伴う自由エネルギー変化は $\Delta G = -49.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ とする。

28

問④

問③で考えた電池の起電力 E° を求めよ。

29