

## 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

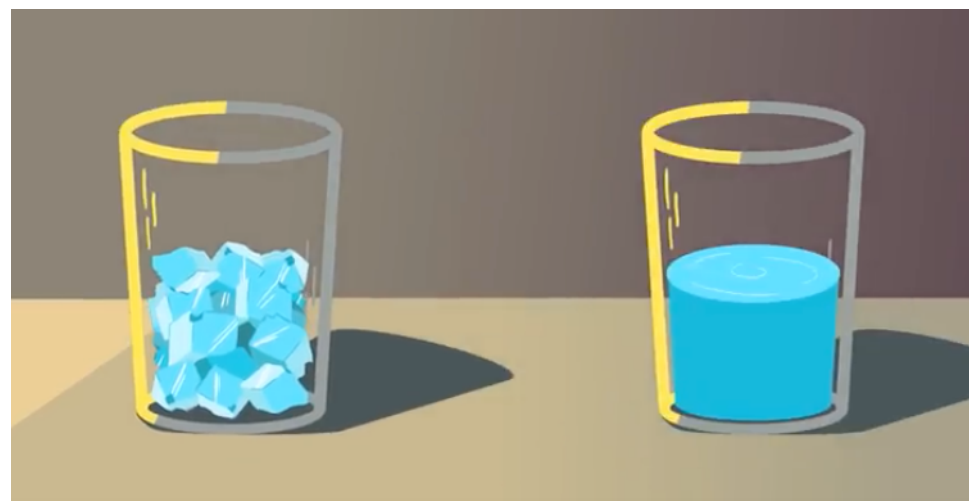
2

Q. エントロピーって何だろう？



3

Q. 氷と水, どちらのエントロピーが高い？



4

Q. ダイヤモンドと黒鉛, どちらの**エントロピー**が高い?



5

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



6

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



7

**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)

9

## 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**

11

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

12



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？

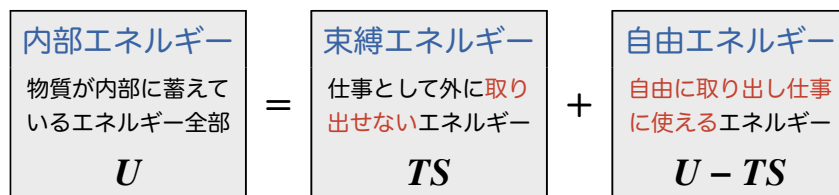
A) できない。物質から外に仕事として取り出せないエネルギー（束縛エネルギー）がある

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



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する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

$$\Delta U = q + w$$

内部エネルギー変化

系にされた 仕事

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。



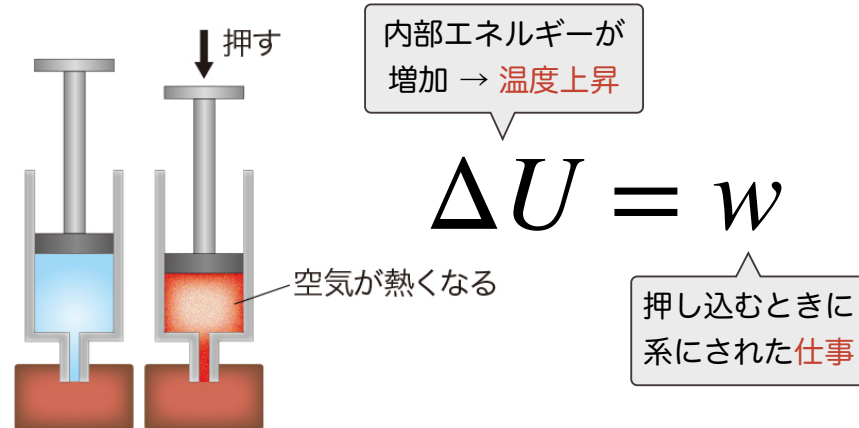
外界の圧力  $P$  にさからって体積を  $\Delta V$  増加させる とき  
の 仕事  $w$  は

$$w = -P\Delta V$$

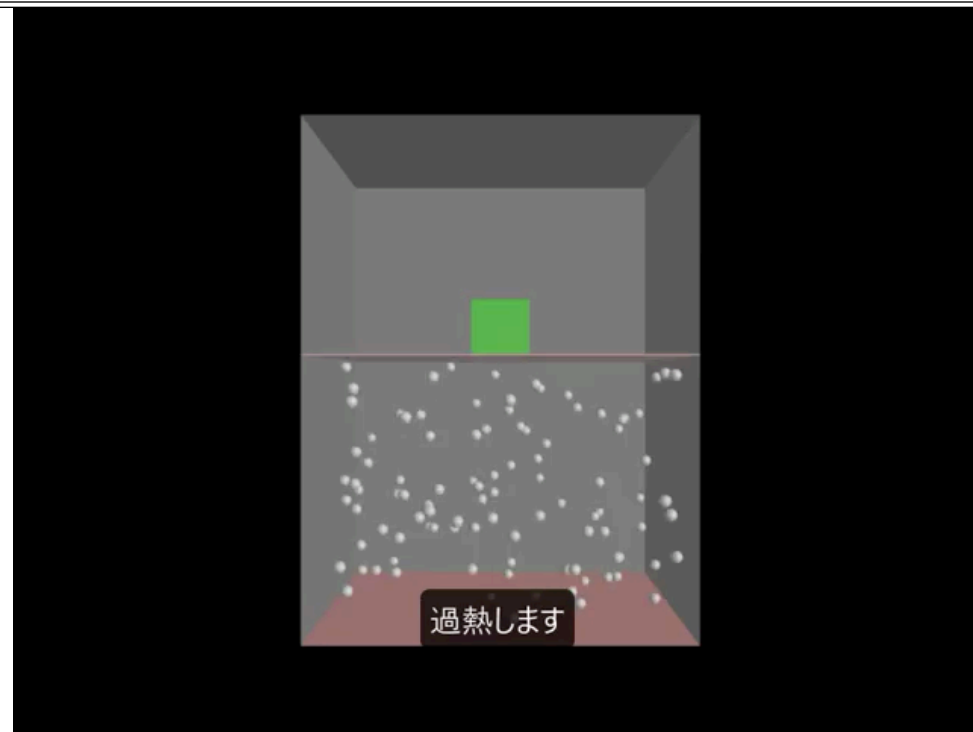
17

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

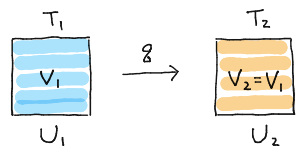


18





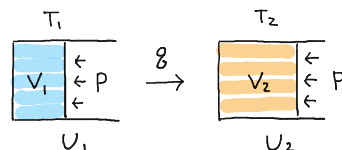
① 体積  $V$  が一定



$$\Rightarrow \text{仕事 } \omega = -P \underbrace{(V_2 - V_1)}_{\substack{\text{体積変化} \\ \downarrow \\ 0}} = 0$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_2 - U_1 \\ &= q + \underbrace{\omega}_0 \\ &= q \end{aligned}$$

② 圧力  $P$  が一定



$$\Rightarrow \text{仕事 } \omega = -P \underbrace{(V_2 - V_1)}_{\substack{\text{体積変化} \\ \downarrow \\ \Delta V}} = -P \Delta V$$

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

21

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

内部エネルギー

$$H = U + PV$$

エンタルピー

圧力と体積

22

### 演習 (1)

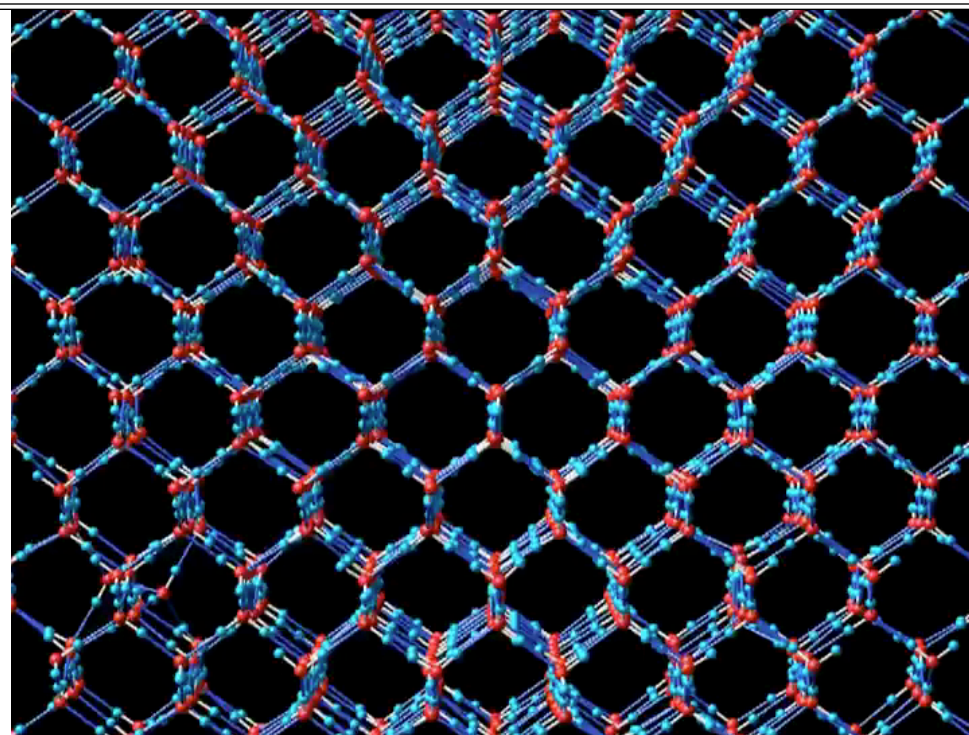
圧力 **1 bar** で氷が融解するときのエンタルピー変化を  
測定すると  $\Delta H = 6.02 \text{ kJ mol}^{-1}$  だった。

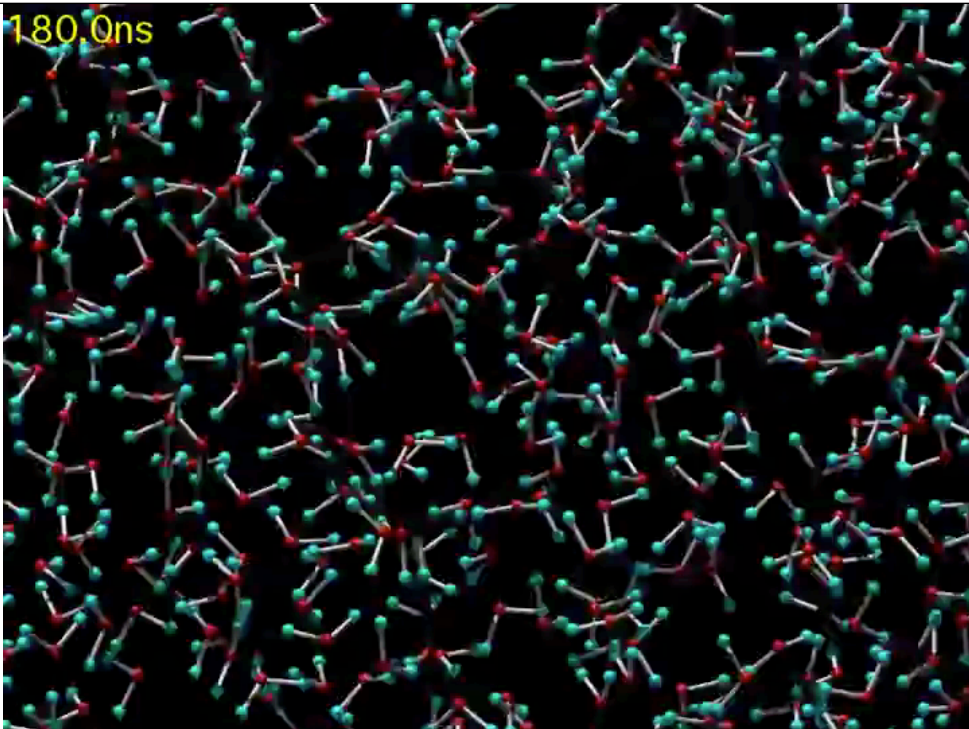
このときの内部エネルギー変化  $\Delta U$  を求めよ。

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

23





## ■ 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**  $\Delta_{\text{vap}} H$  などと区別する場合もある

## 化学反応と化学熱力学

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 (= 10<sup>5</sup> Pa)** or **1 atm (= 101 325 Pa)**,  
標準温度 **25°C (= 298.15 K)** or **0°C (= 273.15 K)** など

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

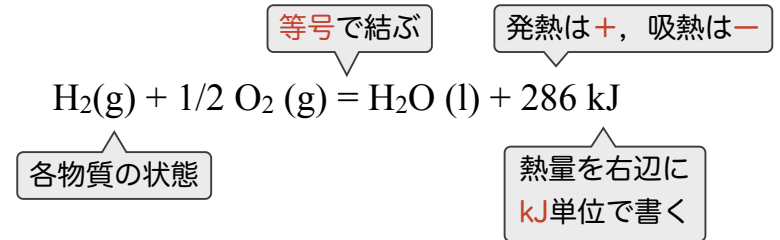
- ・ 式の書き方
- ・ 熱の出入りに関する符号

が高校時代とは違うので注意しよう

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

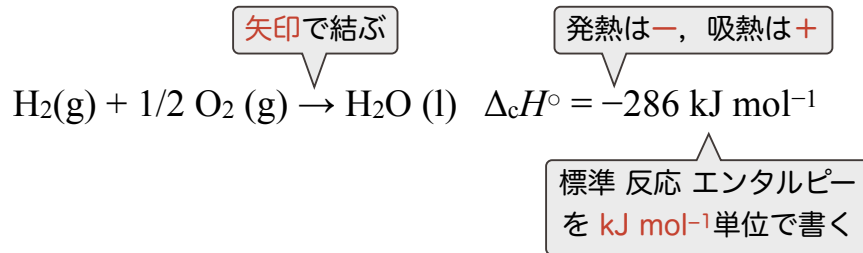


各項は物質 1 mol がもつエネルギーを表しており  
エネルギーに関する等式である

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

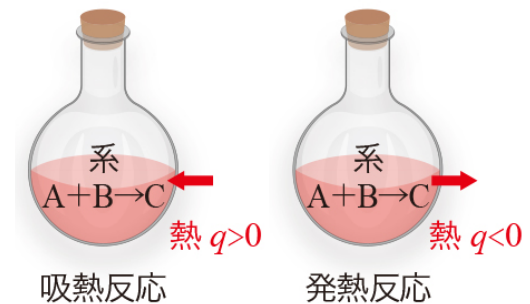


化学反応に伴って系のエネルギーが増えるときの熱の出入り（吸熱）を正の値とする

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。



32



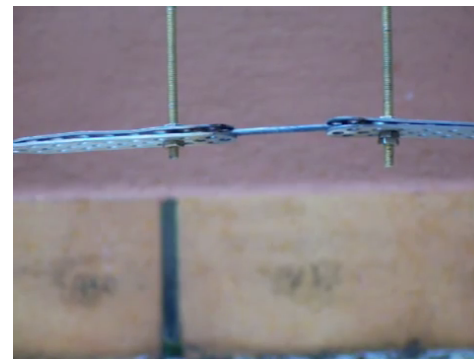
## クイズ

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？

33

## クイズの解答

標準反応エンタルピーは 1 mol あたりに定義されるので  
 $\Delta_r H^\circ = 788 \div 2 = 394 \text{ kJ mol}^{-1}$  となる。したがって



34