物理化学１：　第１１週目

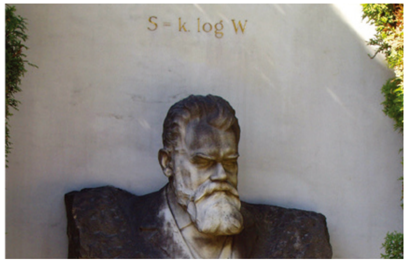
■ 後半（第８回〜第１３回）のスケジュール

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

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：

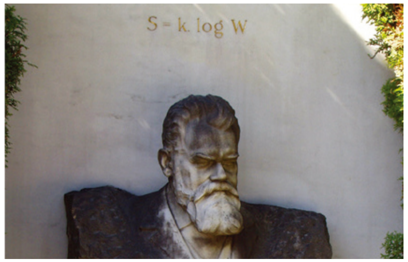
$$S = k_{\mathrm{B}} \ln W$$



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．

$$\Delta S > 0$$



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


■ 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

$$\Delta A < 0$$

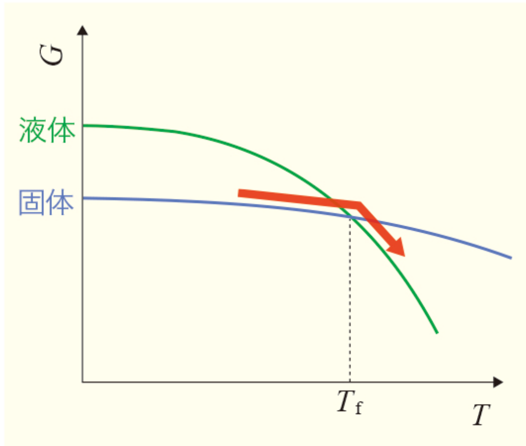
である場合，反応は自発的におこる

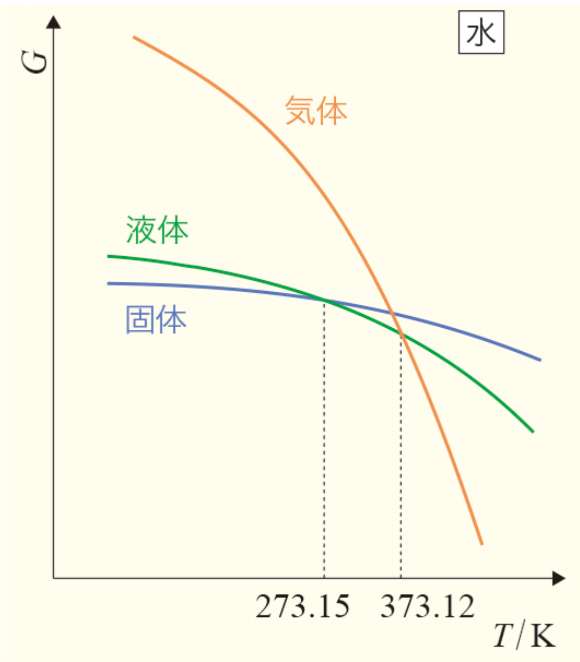
演習（4）

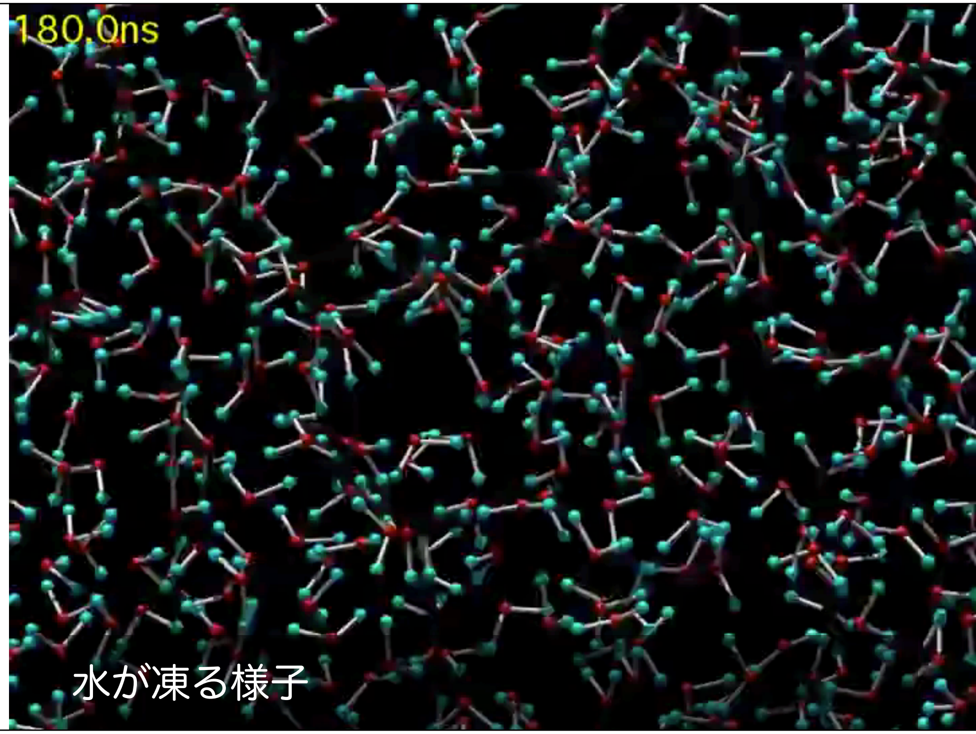
1 bar での水の蒸発過程 $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ について 350 K, 373.15 K, 380 K での $\Delta_{vap}G$ を求めよ．また，各温度で水の蒸発が自発的に起こるかどうか答えよ．ただし 1 bar, 100 ℃ 付近の水の蒸発エンタルピー $\Delta_{vap}H$ は 40.65 kJ mol^{-1}，蒸発エントロピー $\Delta_{vap}S$ は 108.9 JK^{-1} mol^{-1} とする．

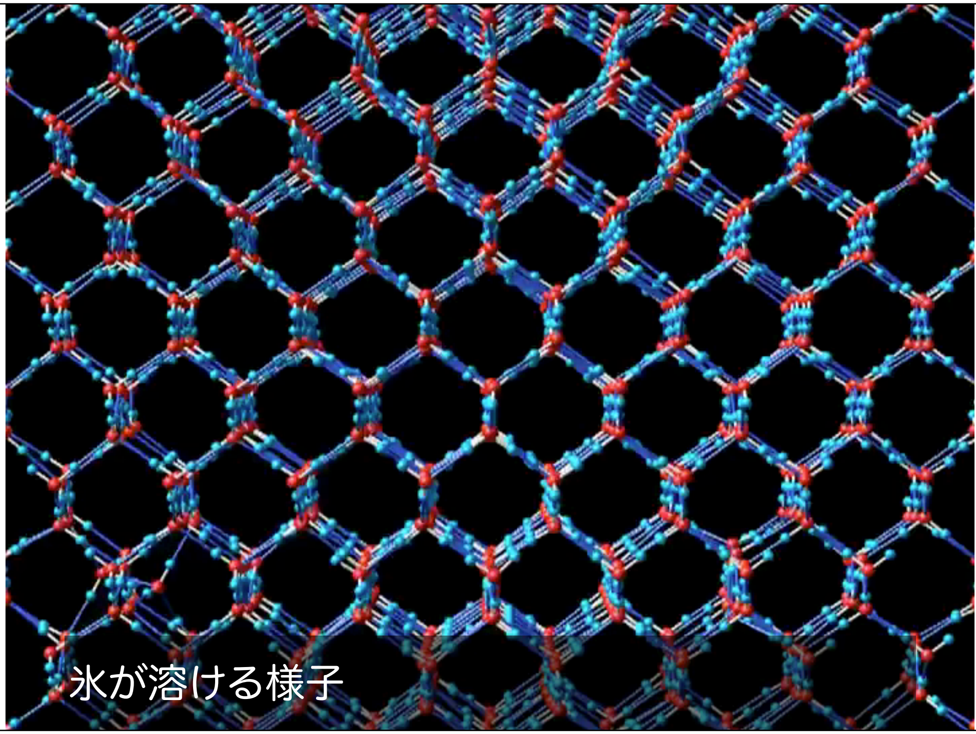
Q）物質の相変化（固体 → 液体）はなぜ起こる？

A）ある温度 T_f で固体状態よりも液体状態の方がギブス自由エネルギー G が小さくなるから









演習（5）

ダイヤモンドの燃焼エンタルピーは $\Delta_c H^\circ = -395.3\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$，黒鉛の燃焼エンタルピーは $\Delta_c H^\circ = -393.4\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$ である．ダイヤモンドと黒鉛の標準モルエントロピー S° はそれぞれ $2.38\ \mathrm{JK^{-1}\ mol^{-1}}$ と $5.74\ \mathrm{JK^{-1}\ mol^{-1}}$ である．以上の物性値を用いて，300 K，1 bar においてダイヤモンドが黒鉛に転移するときのギブス自由エネルギー変化 ΔG の値を求めよ．また，この結果から，常温常圧ではダイヤモンドと黒鉛のどちらが安定であるかを判定せよ．

演習（5）のヒント

ダイヤモンドと黒鉛の燃焼反応は

$$\mathrm{C(diamond)} + \mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{CO_2} \qquad (1)$$
$$\mathrm{C(graphite)} + \mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{CO_2} \qquad (2)$$

ダイヤモンドが黒鉛に転移する過程は

$$\mathrm{C(diamond)} \rightarrow \mathrm{C(graphite)} \qquad (3)$$

だからこの過程の ΔH は **(3) = (1) − (2)** から…

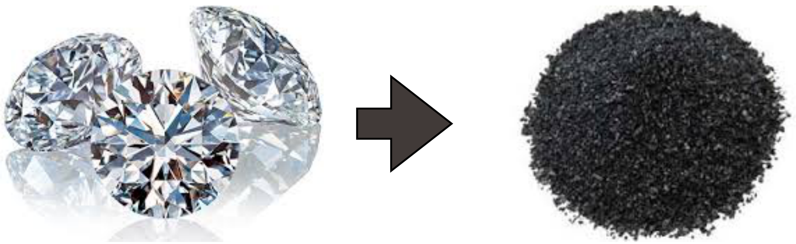
一方で $\Delta S = S_{\mathrm{graphite}} - S_{\mathrm{diamond}}$ から…

Q）$\Delta G < 0$ だと必ず反応は起こる？

A）熱力学はその過程が自発的に起こりうるか or 永久に待っても絶対に起こらないのかを教えてくれる．しかし，その速度については何も教えてくれない．自発的に起こると予言した過程でも宇宙の寿命が尽きるまでに起こらないかも知れない．

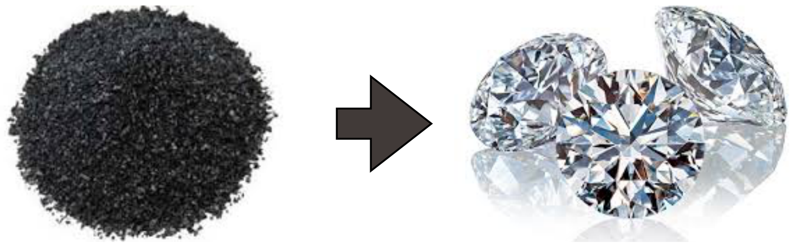
常温 T、常圧 P では…

$G_{\text{ダイアモンド}} > G_{\text{グラファイト}}$



温度や圧力を変えると…

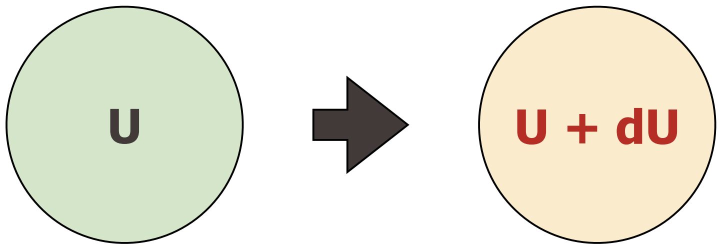
$G_{\text{グラファイト}} > G_{\text{ダイアモンド}}$



Q）熱力学の基本式とは？

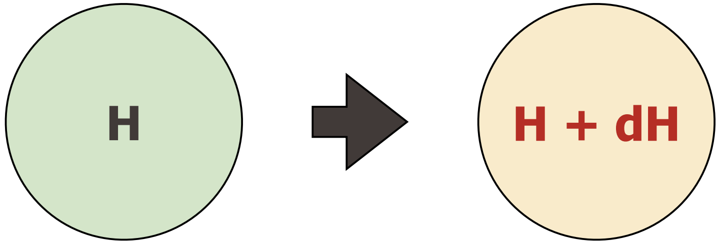
A）エネルギーについてのさまざまな関係を導くときに基本となる重要な式

状態関数	基本式
U	$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V$
H	$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P$
A	$\mathrm{d}A = -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V$
G	$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P$



温度：T	温度：T
圧力：P	圧力：P
体積：V	体積：V + dV
エントロピー：S	エントロピー：S + dS

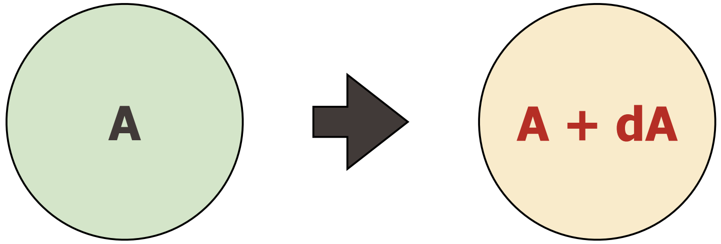
$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V$$



温度： T
圧力： P
体積： V
エントロピー： S

温度： T
圧力： P + dP
体積： V
エントロピー： S + dS

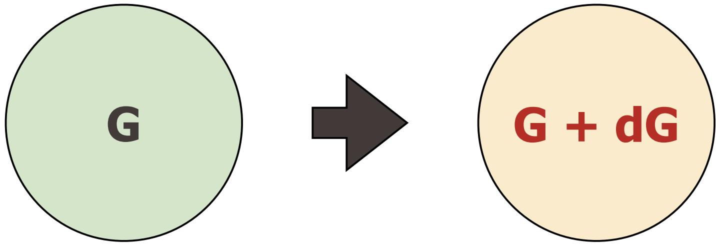
$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S - V\,\mathrm{d}P$$



温度： T
圧力： P
体積： V
エントロピー： S

温度： T + dT
圧力： P
体積： V + dV
エントロピー： S

$$\mathrm{d}A = -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V$$



温度： T
圧力： P
体積： V
エントロピー： S

温度： T + dT
圧力： P + dP
体積： V
エントロピー： S

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T - V\,\mathrm{d}P$$

■ 内部エネルギー U の基本式

定義から

$$\Delta U = q + \mathrm{w}$$

q や w が微小量（dq や dw）だけ変化したときの

内部エネルギーの微小変化量（dU）は

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w$$

※ d → 状態変数の微小変化を表す

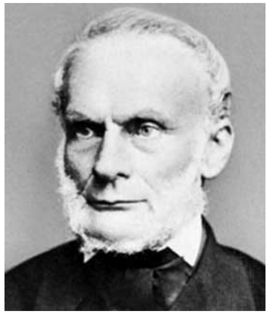
等温・定圧下の場合

クラウジウスのエントロピー　$\mathrm{d}S = \mathrm{d}q / T$

第10回資料から

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 $\boldsymbol{\delta q}$ を温度 $\boldsymbol{T}$ 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。



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

等温・定圧下の場合

クラウジウスのエントロピー　$\mathrm{d}S = \mathrm{d}q / T$　から

$$\mathrm{d}q = T\,\mathrm{d}S$$

等温・定圧下の場合

クラウジウスのエントロピー　$\mathrm{d}S = \mathrm{d}q / T$　から

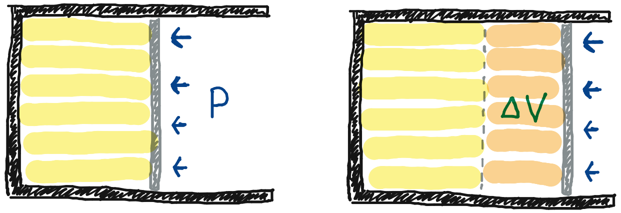
$$\mathrm{d}q = T\,\mathrm{d}S$$

また，定圧において　$w = -P\varDelta V$　から

第8回資料から

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 ΔV 増加させる とき

の 仕事 w は

$$w = -P\Delta V$$

等温・定圧下の場合

クラウジウスのエントロピー $\mathrm{d}S = \mathrm{d}q / T$ から

$$\mathrm{d}q = T\,\mathrm{d}S$$

また，定圧において $w = -P\mathit{\Delta}V$ から

$$\mathrm{d}w = -P\,\mathrm{d}V$$

したがって

$$\begin{aligned}\mathrm{d}U &= \mathrm{d}q + \mathrm{d}w \\ &= T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V\end{aligned}$$

内部エネルギーの基本式

$\Delta U = q + w$

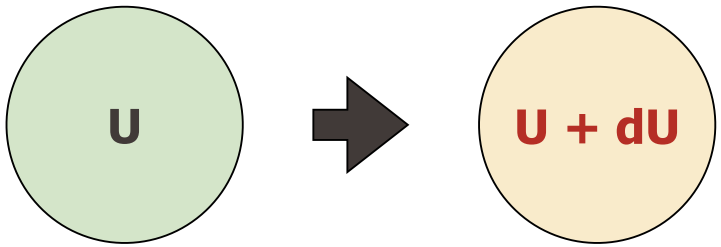
微小変化量は？

$\mathrm{d}U = \boxed{\mathrm{d}q} \rightarrow \boxed{\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}q}{T}} \rightarrow \boxed{\mathrm{d}q = T\,\mathrm{d}S}$

$+$

$\boxed{\mathrm{d}w} \rightarrow \boxed{w = -P\Delta V} \rightarrow \boxed{\mathrm{d}w = -P\,\mathrm{d}V}$

$= \underline{T\,\mathrm{d}S} - \underline{P\,\mathrm{d}V}$



温度：T	温度：T
圧力：P	圧力：P
体積：V	体積：V + dV
エントロピー：S	エントロピー：S + dS

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V$$

■ エンタルピー H の基本式

定義から

$$H = U + PV$$

さきほどと同様に，エンタルピーの微小変化量は

$$dH = dU + d(PV)$$

と表される。第２項の部分を先に計算すると

$$d(PV) = (P + dP)(V + dV) - PV$$

$$= P\,dV + V\,dP + \boxed{dP\,dV}$$

微小量 × 微小量
なので無視できる

$$= P\,dV + V\,dP$$

さきほどの結果を用いると

$$dH = dU + d(PV)$$

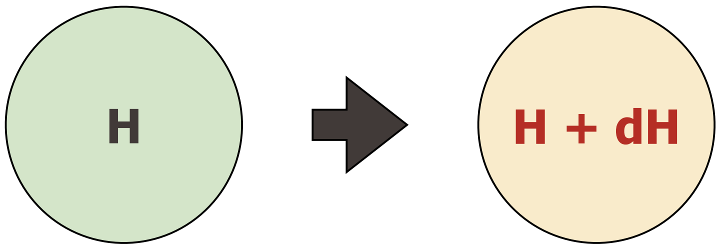
$$= dU + P\,dV + V\,dP$$

内部エネルギーの基本式を思い出すと

$$dH = (T\,dS - P\,dV) + P\,dV + V\,dP$$

$$= T\,dS + V\,dP$$

したがって，エンタルピーについても基本式を導くことができた。このときの自然な変数は S と P になる。



温度：T
圧力：P
体積：V
エントロピー：S

温度：T
圧力：P + dP
体積：V
エントロピー：S + dS

$$dH = T\,dS - V\,dP$$

■ ヘルムホルツ自由エネルギー A の基本式

定義から

$$A = U - TS$$

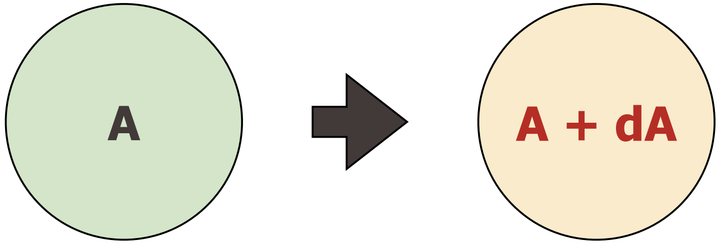
微小変化量は

$$dA = dU - d(TS)$$

$$= dU - (T\,dS + S\,dT)$$

$$= (T\,dS - P\,dV) - T\,dS - S\,dT$$

$$= -S\,dT - P\,dV$$



温度：T　　　温度：T + dT
圧力：P　　　圧力：P
体積：V　　　体積：V + dV
エントロピー：S　　　エントロピー：S

$$\mathrm{d}A = -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V$$

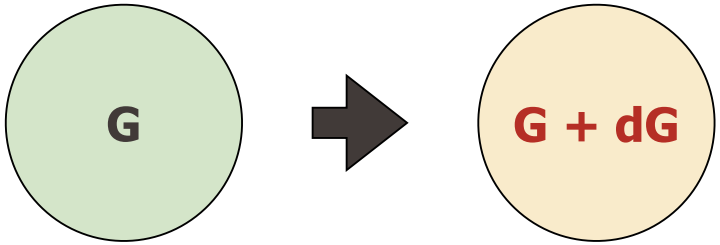
■ ギブス自由エネルギー G の基本式

定義から

$$G = H - TS$$

微小変化量は

$$\begin{aligned}\mathrm{d}G &= \mathrm{d}H - \mathrm{d}(TS)\\ &= \mathrm{d}H - (T\,\mathrm{d}S + S\,\mathrm{d}T)\\ &= (T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P) - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T\\ &= -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P\end{aligned}$$



温度：T　　　温度：T + dT
圧力：P　　　圧力：P + dP
体積：V　　　体積：V
エントロピー：S　　　エントロピー：S

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P$$

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

状態関数	基本式
U	$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V$
H	$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P$
A	$\mathrm{d}A = -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V$
G	$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P$