

第4章 自由エネルギー

問題（この講義でこれが分かる）： アルコールや炭化水素に火をつけると、水と二酸化炭素になる。でも水と二酸化炭素を混ぜ、冷やしても熱してもアルコールや炭化水素に戻らない。なぜ？

全体のLoad Map

自由エネルギーの理解 4章

内部エネルギー・エントルピー
(熱的なエネルギー) 2章

エントロピー
(乱雑さ・自由度) 3章

熱力学第1法則 2章

熱力学第2法則 3章

熱力学第3法則 3章

仕事・熱・熱容量 2章

完全気体・実在気体の状態方程式

1章

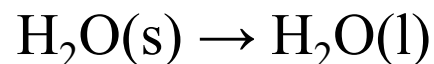
3章の疑問： 500 K における $\text{C}(\text{graphite}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g})$ の反応は、 $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ この反応は起こる？

4章の内容：自由エネルギー

第4章 自由エネルギー

4-1 Gibbsの自由エネルギー

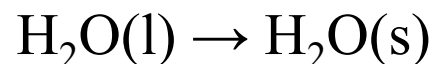
- 0 °C以上で氷は溶ける



$$\Delta H_{\text{sys}} > 0 \quad \Delta S_{\text{sys}} > 0$$

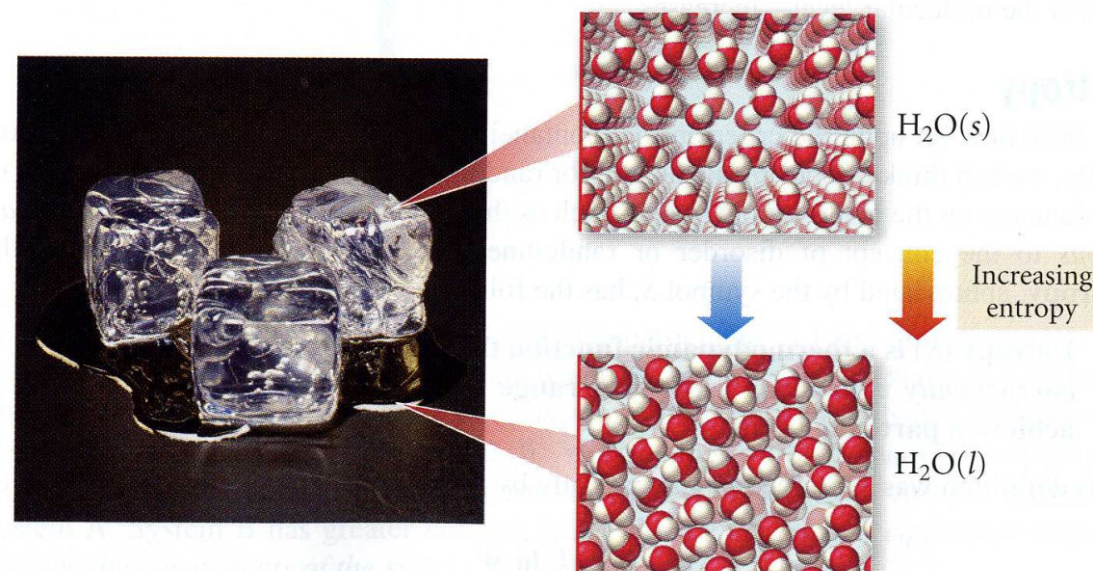
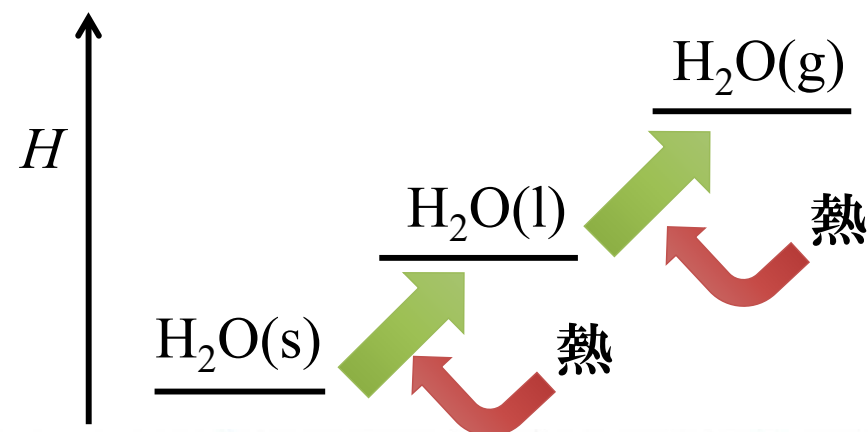
エントロピー変化が支配

- 0 °C以下で水は凍る



$$\Delta H_{\text{sys}} < 0 \quad \Delta S_{\text{sys}} < 0$$

エンタルピー変化が支配



温度により、 H と S のどちらが支配的かわかる

→ H, S, T を1つの式で表すと自発過程が簡単に判別できる

目的： H, S, T を1つの式（自由エネルギー）で表す

考え方の基礎

自発変化 $\rightarrow \Delta S_{\text{univ}} > 0$ (熱力学第2法則)

$$\Delta S_{\text{univ}} = \boxed{\phantom{\Delta S_{\text{univ}} = \int \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}}} \quad (4-1-1)$$

Surround



System

ΔS_{univ} を求めるには系と外界のエントロピーを求める必要がある

系だけを考えることができればシンプルになる

Point!

外界の特徴 { 系より大きいので「熱貯め」など温度変化しない
変化が僅かなので可逆変化として扱える

$$\Delta S = \int \frac{\delta q_{\text{Rev}}}{T} \quad (3-5-2)$$

$$\Delta S_{\text{surr}} = - \int \frac{\delta q_{\text{sys}}}{T} = - \frac{1}{T} \int \delta q_{\text{sys}} \quad (4-1-2)$$

外界：熱貯め

等圧条件下

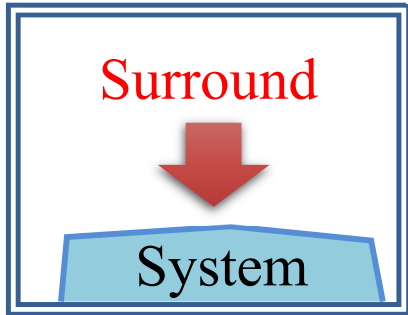
$$\delta q = dU + p dV = d(U + pV) = dH$$

Point!

$$\Delta S_{\text{surr}} = - \frac{1}{T} \int \delta q_{\text{sys}} = - \frac{1}{T} \int dH_{\text{sys}} = \boxed{\phantom{\Delta S_{\text{surr}} = - \frac{1}{T} \int dH_{\text{sys}}}} \quad (4-1-3)$$

考え方の基礎

自発変化 $\rightarrow \Delta S_{\text{univ}} > 0$ (熱力学第2法則)



$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} \quad (4-1-1)$$

$$\Delta S_{\text{surr}} = -\frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T} \quad (4-1-3)$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} - \frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T} \quad (4-1-4)$$

$$\Delta G \equiv -T\Delta S_{\text{univ}} \quad (4-1-5)$$

覚える

Point!

$$\Delta G = \quad (4-1-6)$$

G をGibbsエネルギー (Gibbs Energy) と呼ぶ
(Gibbsの自由エネルギー (Gibbs Free Energy) と呼んでいた)

$$T > 0$$

自発変化: $\Delta G < 0$
非自発変化: $\Delta G > 0$

Point!

自習問題3C・2

4-2 Helmholtzの自由エネルギー

p. 137,138

Gibbsの自由エネルギーは等圧条件下で式を展開した。

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}}$$

$$\Delta S_{\text{surr}} = - \int \frac{\delta q_{\text{sys}}}{T}$$

$$\delta q_{\text{sys}} = dH_{\text{sys}}$$

$$-T\Delta S_{\text{univ}} = \Delta G$$

$$\Delta G = \Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}} \quad (4-1-6)$$

$$\Delta G < 0 \quad \text{自発過程}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} \quad (4-1-1)$$

$$\Delta S_{\text{surr}} = -\frac{1}{T} \int \delta q_{\text{sys}} \quad (4-1-2)$$

等積条件下

$$\delta q_{\text{sys}} = dU_{\text{sys}}$$

$$\Delta A \equiv -T\Delta S_{\text{univ}} \quad (4-2-1)$$

問題4-1 (4-2-2)を選びなさい

$$(1) \Delta A = \Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}}$$

$$(2) \Delta A = \Delta H_{\text{sys}} + T\Delta S_{\text{sys}}$$

$$(3) \Delta A = \Delta U_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}}$$

$$(3) \Delta A = \Delta U_{\text{sys}} + T\Delta S_{\text{sys}}$$

$$\Delta A =$$

(4-2-2)

A をHelmholtzエネルギーと呼ぶ (Fで表すこともある)
(Helmholtzの自由エネルギーと呼んでいた)

4-3 自由エネルギーのまとめ

Gibbsの自由エネルギー

$$\Delta G = \Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}} \quad (4-1-6)$$

定義 $\rightarrow G = H - TS \quad (4-3-1) \quad (3C\cdot 8)$

自発変化： $\Delta G < 0$
非自発変化： $\Delta G > 0$

Helmholtzの自由エネルギー

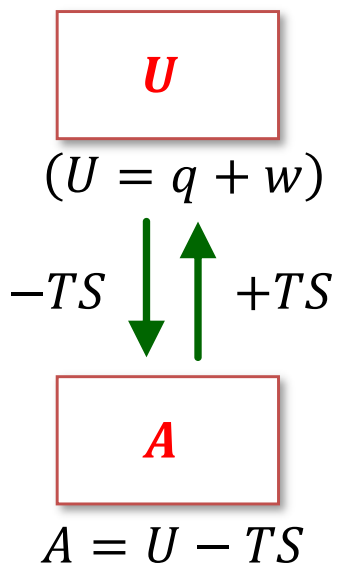
$$\Delta A = \Delta U_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}} \quad (4-2-2)$$

定義 $\rightarrow A = U - TS \quad (4-3-2) \quad (3C\cdot 7)$

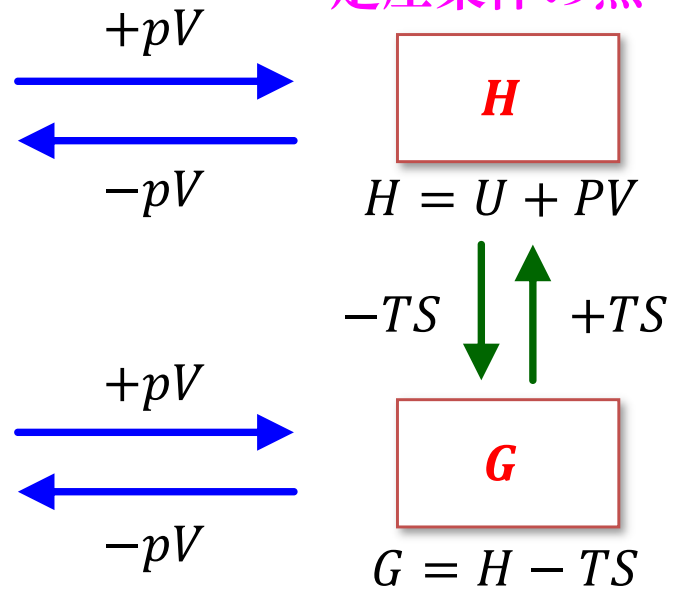
自発変化： $\Delta A < 0$
非自発変化： $\Delta A > 0$

$\Delta U, \Delta H, \Delta G, \Delta A$ の関係

定積条件の熱



定圧条件の熱



疑問： G や A は、なぜ「自由」エネルギー ('Free' Energy) なのか？

答えを導くために、 G の微小変化を考えていこう

定義 $G = H - TS$ (4-3-1)

微分する

$$dG = dH - TdS - SdT$$

定義 $H = U + pV$ (2-7-3)

微分する

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

第1法則 $dU = \delta q + \delta w$ (2-5-1)

$$dG = \delta q + \delta w + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (4-4-1)$$

・可逆過程の場合

$dS =$ - (3-5-1)

$$dG = \delta q_{\text{Rev}} + \delta w_{\text{Rev}} + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$dG = \delta w_{\text{Rev}} + pdV + Vdp - SdT \quad (4-4-2)$$

$$dG = \delta w_{\text{Rev}} + pdV + Vdp - SdT \quad (4-4-2)$$

仕事が体積変化のみの場合

$$\delta w_{\text{Rev}} = -pdV$$

$$dG = Vdp - SdT \quad (4-4-3)$$

ここで、**圧力・温度一定下**で積分すると

$$\Delta G = 0$$

化学反応が起こらない場合
(気体の運動など)
平衡状態

$$pV = nRT$$



仕事が体積変化の他に
電子を押し出すなどある場合

$$\delta w_{\text{Rev}} = -pdV + \delta w_{\text{Rev,non } pV}$$

$$dG = Vdp - SdT + \delta w_{\text{Rev,non } pV} \quad (4-4-4)$$

$$\Delta G = \quad (4-4-5)$$

Gibbsの自由エネルギー：
**『系が体積変化以外で行える
仕事（エネルギー）』**

可逆変化を扱ったので、不可逆変化を扱おう
手順は同じ

前のスライドの要約

定義

$$G = H - TS \quad (4-3-1)$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

可逆過程の場合

$$dS = \frac{\delta q_{\text{Rev}}}{T} \quad (3-5-1)$$

$$dG = \delta q + \delta w + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (4-4-1)$$

$$dG = Vdp - SdT + \delta W_{\text{Rev,non } pV} \quad (4-4-4)$$

温度・圧力一定の場合

$$\Delta G = W_{\text{Rev,non } pV} \quad (4-4-5)$$

不可逆過程の場合

$$dS \quad \boxed{} \quad \frac{\delta q_{\text{Irr}}}{T} \quad (3-5-1)$$

(4-4-1)

$$dG \quad \boxed{} \quad \delta q_{\text{Irr}} + \delta w + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (4-4-6)$$

温度・圧力一定の場合

$$\Delta G \quad \boxed{} \quad W_{\text{Irr,non } pV} \quad (4-4-7)$$

理解する

Point!

『Gibbsの自由エネルギーは、
系が体積変化以外で行える 』

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4-1-6)$$

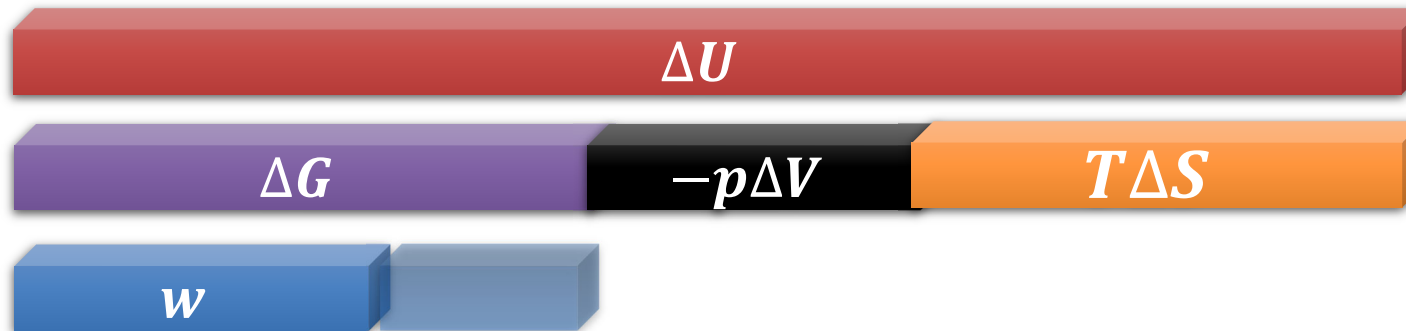
$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

等圧変化の場合

$$\Delta H = \Delta(U + pV) = \Delta U + p\Delta V$$

$$\Delta U = \Delta G + T\Delta S - p\Delta V \quad (4-4-8)$$

$$\Delta U + p\Delta V = \Delta G + T\Delta S$$



等圧変化の場合、内部エネルギーから取り出せる仕事は、
熱($q_{\text{Rev}} = T\Delta S$)と体積変化に必要な仕事($-p\Delta V$)を除いた量(ΔG)

$$\Delta G = w_{\text{Rev,non } pV} \quad (4-4-5)$$

$$\Delta G > w_{\text{Irr,non } pV} \quad (4-4-7)$$

取り出せる最大仕事量は可逆変化の場合

疑問： G や A は、なぜ「自由」エネルギー ('Free' Energy) なのか？

p. 138-141

ヘルムホルツの自由エネルギーも同様の手順で

定義

$$A = U - TS$$

(4-3-2)

$$dA = dU - TdS - SdT$$

第1法則

$$dU = \delta q + \delta w \quad (2-5-1)$$

クラウジウスの
不等式

$$dS \geq \frac{\delta q}{T} \quad (3-7-2)$$

$$dA = \delta q + \delta w - TdS - SdT$$

$$dA \leq \delta w - SdT \quad (4-4-9)$$

ΔA

(4-4-10)

体積・温度一定下で積分

ΔU

ΔA

$T\Delta S$

w

Helmholtzの自由エネルギーも等積変化で ΔU から w として取り出せる最大値
($T\Delta S$ は熱として消費)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4-1-6)$$

ΔG の符号は、 ΔH と ΔS の符号に依存する

Point!

- $\Delta H < 0, \Delta S > 0$ のとき

全温度で $\Delta G < 0 \rightarrow$ 全温度で 自発変化



- $\Delta H > 0, \Delta S < 0$ のとき

全温度で $\Delta G > 0 \rightarrow$ 全温度で 非自発変化



疑問：オゾンは自然界では作られない？ いや、上空に存在する！なぜ？

- $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ のとき

低温： $\Delta G < 0 \rightarrow$ 自発変化

高温： $\Delta G > 0 \rightarrow$ 非自発変化

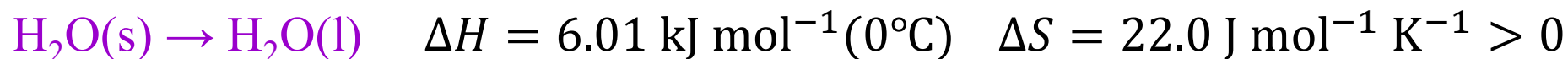
エンタルピー が支配的

- $\Delta H > 0, \Delta S > 0$ のとき

低温： $\Delta G > 0 \rightarrow$ 非自発変化

高温： $\Delta G < 0 \rightarrow$ 自発変化

エントロピー が支配的



問題4-2

例を参考にして200 Kで氷が水になる際の ΔG を求めなさい



$$\Delta H = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1} (0^\circ\text{C})$$

$$\Delta S = 22.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} > 0$$

- (1) 6.01 kJ mol^{-1} (2) 1610 J mol^{-1} (3) 440 J mol^{-1} (4) -4394 J mol^{-1}

(例) 300 Kのとき

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4-1-6)$$

$$\Rightarrow \Delta G = 6.01 \times 10^3 - 300 \times 22 = -590 \text{ J mol}^{-1}$$

$\Delta G < 0 \rightarrow$ 氷は300 Kで水になる

問題4-3

500 Kにおけるメタンの生成反応は起こるか判断しなさい

$$\Delta_f H^\ominus(500 \text{ K}) = -84.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f S^\ominus(500 \text{ K}) = -91.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- (1) 起こる (2) 起こらない
(3) このデータでは分からない

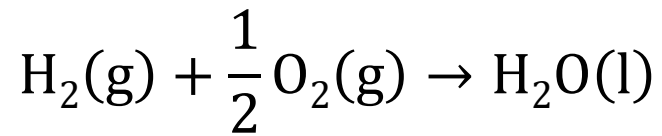
4-6 標準自由エネルギー (Standard Free Energy)

標準状態での自由エネルギー

$$\Delta G^{\ominus} = \Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus}$$

$$\Delta A^{\ominus} = \Delta U^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus}$$

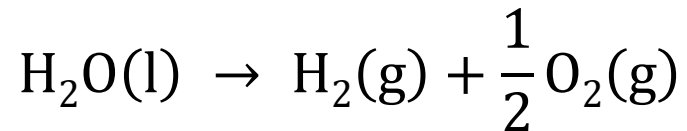
化学反応の場合 $\Delta_r G^{\ominus} = \Delta_r H^{\ominus} - T\Delta_r S^{\ominus}$ $\Delta_r A^{\ominus} = \Delta_r U^{\ominus} - T\Delta_r S^{\ominus}$



$$\Delta_r G^{\ominus} = -237.1 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$$

Point!

意味：体積変化以外に、最大237.1 kJ mol⁻¹の仕事が得られる



$$\Delta_r G^{\ominus} = 237.1 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$$

意味：少なくとも237.1 kJ mol⁻¹の仕事をしないと反応が進まない

水から水素と酸素を作る方法は？

水に体積変化以外の仕事をする = 電気エネルギーを加える



意味：体積変化以外に、最大237.1 kJ mol⁻¹の仕事が得られる



意味：少なくとも237.1 kJ mol⁻¹の仕事をしないと反応が進まない

水に体積変化以外の仕事をする = 電気エネルギーを加える

例題 水の電気分解を行うのに必要な電圧を求めなさい。

解： (電気的な仕事) = (電荷) × (電圧) [J] = [C] × [V]

1 molの水の電気分解 = 2 molの電子移動が必要(酸化数変化が2)

$$\text{電荷} = 2 \times (6.02 \times 10^{23}) \times (1.602 \times 10^{-19}) = 2F = 192.9 \times 10^3 \text{ C}$$

仕事 = 237.1 kJ = 電圧 = 1.23 V ← 燃料電池の起電力でもある！

オゾン：実験室では無声放電で生成（自然界：光化学反応で生成）

3ページ前の疑問解決

4-7 化学反応におけるGibbsの自由エネルギー

G は状態関数：エンタルピーやエントロピーと同様に計算できる



Point!

$\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} > 0$ なので、自発変化ではない

H_2 は燃料電池などで必要だが、自発的に水から水素を作ることはいできない
(電気分解のように仕事をすれば①の反応は進めることができる)

$\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} < 0$ になる反応と組み合わせると、水素を作ることができる



このように自発的に進まない反応も、別の反応と組み合わせることで、目的の反応を進めることができる。

Point!

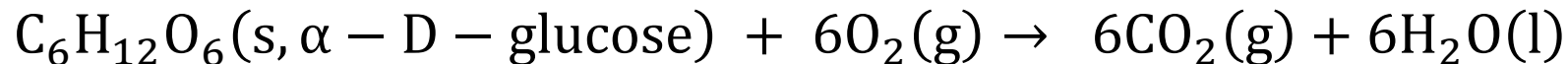
紙上の化学反応が進むかは、自由エネルギーを考える必要がある。

$\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} > 0$ の条件でいくら頑張っても実現は厳しい。

化学熱力学で学んだことを研究に生かして欲しい。

例題3C・1
例題3C・2

グルコースを燃焼すると二酸化炭素と水になる



この反応の内部エネルギー変化とエントロピー変化は、

$$\Delta_r U^\ominus = -2802 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_r S^\ominus = 259.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (37^\circ\text{C})$$

・ 熱としていくらとりだせる？

* 等圧・等温条件下 & 生成した気体は完全気体

$q_p = \Delta H \rightarrow \Delta_r H^\ominus$ を求める

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta(nRT) = \Delta U \quad \Rightarrow \quad q = -2802 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$pV = nRT$$

この反応で

- ・ 気体の物質量変わらない
- ・ 等温

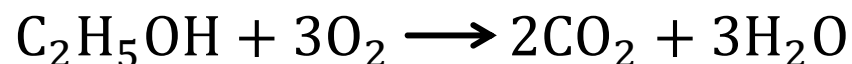
・ 体積膨張以外の仕事として最大いくらとりだせる (37°C) ?

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \Rightarrow \quad \Delta_r G^\ominus = -2802 \times 10^3 - 310 \times 259.1 = -2882 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$|\Delta_r U^\ominus| < |\Delta_r G^\ominus| \rightarrow$ 外界からエネルギーを引き込んでいる
(外界のエントロピーを下げている)

問題（この講義でこれが分かる）： アルコールや炭化水素に火をつけると、水と二酸化炭素になる。でも水と二酸化炭素を混ぜ、冷やしても熱してもアルコールや炭化水素に戻らない。なぜ？

化学反応はどんな反応でも紙の上に行うことができる。
しかし、実際に進まない反応もある。



なぜ多くの化学反応は一方向にしか進まないのだろうか？

自由エネルギーを理解する = 化学反応や自然科学の本質を理解
→ 生命現象の理解や新しい物質を創製できる

講義のLoad Map

自由エネルギーの理解

内部エネルギー・エンタルピー
(熱的なエネルギー)

エントロピー
(乱雑さ・自由度)

熱力学第1法則

熱力学第2法則

熱力学第3法則

仕事・熱・熱容量

化学熱力学 の位置づけ

化学分野：有機化学・無機化学・物理化学・分析化学

物理化学分野

熱化学

溶液化学

量子化学・化学結合論

反応速度・平衡論

化学熱力学

溶液化学

化学概説C 計算分子化学 量子化学

溶液化学 化学反応速度論

1年生科目 2年生科目 3年生科目

今回扱えなかった、ボルンの式などは「溶液化学」で扱います

溶液化学では「化学平衡」「理想溶液」「相図」「相平衡」など扱います
エンタルピー・エントロピー・自由エネルギーなど「化学熱力学」で習得
した概念を展開し、「化学ポテンシャル」や「活量」など新しい物理量も
習得しながら、自然界で起こる事象を説明します。溶液化学を履修するこ
とで、化学熱力学の内容をさらに深く理解でき、生命や物質の研究に展開
する基礎を築くことができます

化学熱力学の位置づけ

要 約 目 次

1年生科目 2年生科目 3年生科目

化学概説C
化学熱力学
溶液化学

上 巻

基本事項

第 I 部 熱 力 学

1. 気体の性質
2. 第一法則
3. 第二法則と第三法則
4. 純物質の物理的な変態
5. 単純な混合物
6. 化学平衡

第 II 部 構 造

7. 量子論への導入
8. 運動の量子論
9. 原子の構造とスペクトル
10. 分子構造
11. 分子の対称

下 巻

12. 回転および振動スペクトル
13. 電子遷移
14. 磁気共鳴
15. 統計熱力学
16. 分子間相互作用
17. 高分子と自己集積体
18. 固 体

第 III 部 変 化

19. 分子の運動
20. 化学動力学
21. 反応速度論
22. 固体表面の過程

先端機器分析化学

化学反応速度論
エネルギー変換

化学概説C
量子化学

化学熱力学 の位置づけ

化学分野：有機化学・無機化学・**物理化学**・分析化学



化学概説C **化学熱力学** **溶液化学**
 気体の性質 第1法則 第2・3法則 相変化 混合物 化学平衡

化学熱力学： 溶液化学・化学反応速度論・エネルギー変換の前提科目

学習到達目標

自然科学の基礎的な概念であるエネルギーやエントロピーに関する知識を身に付けることを目標とする

講義概要

化学は、大きく分けて、有機化学・無機化学・物理化学・分析化学に分類できます。この講義は、物理化学の内容の中から、熱やエネルギーに関する分野を扱います。具体的には、熱・エンタルピー・エントロピー・自由エネルギーなどの基礎概念を説明します。これらの概念は、化学だけでなく、生命分野や物理学分野など自然科学を理解する上で必要不可欠なものです。

理学部の専門科目/理学系の基幹科目なので、1年生の化学の講義の復習から以下の内容を講義内で発展させていきます。

- ・物理化学の基礎
- ・完全気体と実在気体
- ・熱力学第1法則
- ・熱力学第2法則・第3法則
- ・自由エネルギー

成績評価方法

出席課題(55%)・レポート課題(45%)で、総合的に評価します

* 出席は講義中に出す出席課題(Forms)でカウントします

Formsの問題の正解・不正解は成績にはあまり影響しません