第2章　熱力学第１法則

全体の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）　２章
  - エントロピー（乱雑さ・自由度）
- 熱力学第１法則　２章
- 熱力学第２法則
- 熱力学第３法則
- 仕事・熱・熱容量　２章
- 化学概説Cの復習と化学熱力学を学ぶ準備　１章

２章の内容（教科書 p.66-p.106）

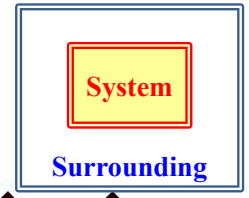
・熱力学の基礎：仕事・熱・内部エネルギー・熱容量・エンタルピー
・熱力学第１法則
・化学反応における熱（発熱反応・吸熱反応・熱化学方程式）

第２章のキーワード：熱・仕事・内部エネルギー・エンタルピー・熱容量

基礎用語の理解を最初に行おう！

2-1 系と外界

系（System）：着目している部分
外界（Surrounding or Environment）：系の周りすべて



開放系（Open System）：系と外界の間に物質の出入りあり

閉鎖系（Closed System）：
系と外界の間に物質の出入りなし
熱やエネルギーの交換はある

断熱系（Adiabatic System）：
閉鎖系で、さらに熱の出入りなし

孤立系（Isolated System）：外界と接していない系　机上の系

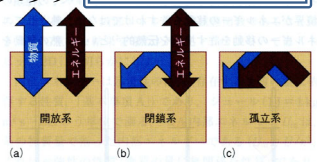


図2A・1　(a) 開放系では物質とエネルギーを外界と交換できる，(b) 閉鎖系では外界とエネルギーを交換できるが，物質は交換できない，(c) 孤立系では物質もエネルギーも外界と交換できない．

	仕事	熱	物質	例
開放系	○	○	○	ビーカー・細胞など
閉鎖系	○	○	×	未開封の缶飲料など
断熱系	○	×	×	魔法瓶・携帯ボトルなど
孤立系	×	×	×	机上の系

外界との交換
○可
×不可

2-2 仕事・熱・エネルギーの概要

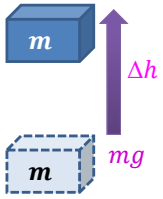
◎熱力学の基本事項：「仕事」「熱」「エネルギー」の理解をする

Point　「仕事」と「熱」は、「エネルギー」の移動形態である

・仕事（Work）

記号：w　単位：J（エネルギーと同じ単位）
定義：力に逆らって、物体を動かすこと

$|w| = F\Delta x$　(2-2-1)　直感的に理解しよう



質量mの物体を重力に逆らってΔhの距離持ち上げるときの仕事

力：$F = mg$　→　仕事：$|w| =$ ＿＿＿＿　(2-2-2)

（仕事の符号は2-6節で定める。ここでは大きさ（絶対値）だけを考える）

仕事：物体を持ち上げる・気体がピストンを持ち上げる・電池が電子を流すなど、さまざまな仕事があるが、
化学熱力学では、「気体がピストンを持ち上げる」といった気体の膨張・圧縮を主に扱う
（電気的な仕事は４章と「溶液化学」で扱う）
＊植物が土壌から水を吸い上げるのも仕事 $|w| = mg\Delta h$

・熱（Heat）

記号：q or Q　（講義では q を用いる）
単位：J（エネルギーや仕事と同じ単位）
定義：温度が異なる物体が接触するとき、温度が高い物体から低い物体に移動するエネルギー

Point　熱：エネルギーの移動の過程について定義できる
物体の状態そのものについて定まる概念ではない＝ 熱素はない

高温 —熱→ 低温

＊日常使っている「熱」ということばと異なるので、注意が必要
日常では温度を「熱」と表現することが多い

問題2-1　サイエンスにおける「熱」として正しい表現をすべて選びなさい（正解が1個の場合もある）

(1) 今日は「熱」があるので学校を休む
(2) 氷に「熱」を加えると水になる
(3) 温度が高い物質ほど「熱」を持っている
(4) 彼はアイドルに「熱」を上げている

等温変化：系と外界の温度が等しい　**断熱変化**：系と外界間で熱移動なし

熱を伝える材質
金属など → 系
外界

伝熱的（Diathermic）

熱を伝えない材質
発泡スチロールなど → 系
外界

断熱的（Adiabatic）

外界の温度＞系の温度

外界 —熱→ 系

外界から系に熱が流れる：

Point!
系と外界の間に温度差があっても熱の移動ない

系に着目

系で化学反応が進んだとき

発熱過程：系の温度　上昇
吸熱過程：系の温度　下降

外界の温度＜系の温度

外界 ←熱— 系

系から外界に熱が流れる：

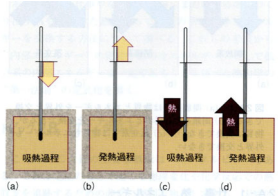


図2A・2　(a) 断熱系で吸熱過程が起こると温度が下がる．(b) 発熱過程ならば温度が上がる．(c) 伝熱的な容器中で吸熱過程が起こると外界から熱としてエネルギーが流入し，系は同じ温度に保たれる．(d) 発熱過程ならば，エネルギーが熱として逃げ，その過程は等温になる．

・**エネルギー（Energy）**

記号：E or ε　　単位：J

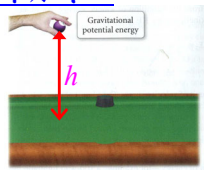
定義：

＊エネルギーとはギリシャ語で「仕事」の意味

Point!
「仕事」と「熱」は「エネルギー」の移動形態
エネルギーは変換（Transfer）できる

運動エネルギー ↔ ポテンシャルエネルギー
(Kinetic Energy ↔ Potential Energy)

$$mgh + \frac{1}{2}mv^2 = mgh' + \frac{1}{2}mv'^2$$

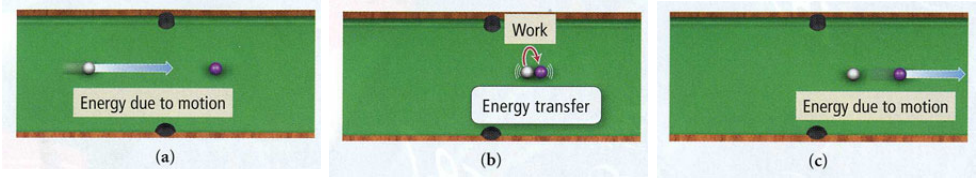


化学反応 ↔ 熱

カイロ　外気

$4Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$

運動エネルギー ↔ 運動エネルギー



2-3 熱と仕事の分子論的解釈（熱と仕事のちがい）

・**仕事**：「外界の**組織的な運動**を利用するエネルギー移動」

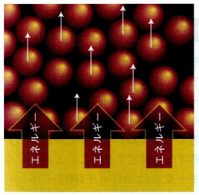
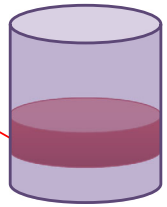
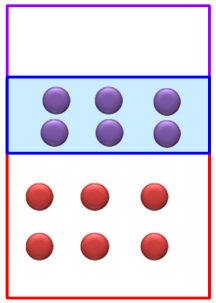


図2A・4　系が仕事をすると，外界における規則的な運動が刺激を受ける．たとえば，ここに示した原子は持ち上げられている おもり の中の原子かもしれない．落下する おもり の中の原子の規則的な落下運動は系に対して仕事をする．





・**熱**：分子の熱運動（Thermal Motion）の伝搬

「外界の**乱雑な分子運動**を利用するエネルギー移動」

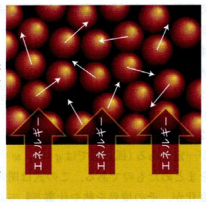
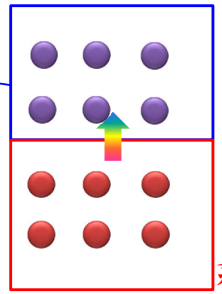


図2A・3　エネルギーが熱として外界に移動すると，その移動によって外界の原子の不規則な運動が刺激を受ける．外界から系へのエネルギー移動には，外界での不規則な運動（熱運動）を利用する．



現象（過程）を見て
「仕事」と「熱」を区別

結果は関係ない

外界で判断

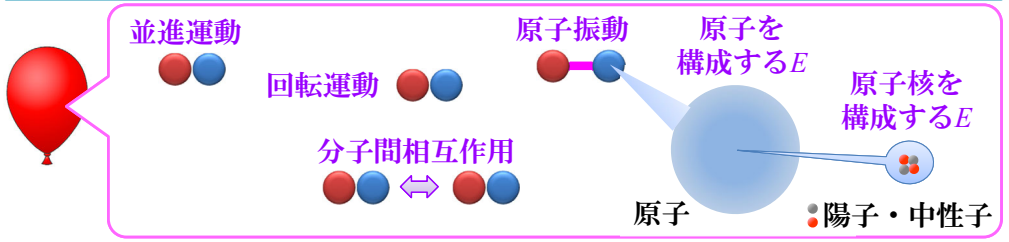
2-4 内部エネルギー（Internal Energy）　熱力学を理解する上で重要な概念

記号：U　　単位：J

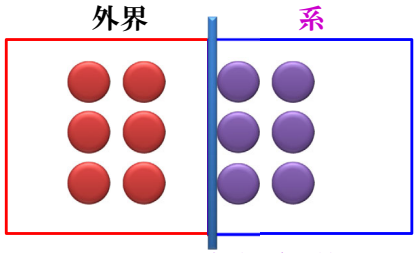
定義：

＊物質が内包している全エネルギー

物質を構成する分子に関するエネルギー（分子の並進エネルギー、回転エネルギー、分子間に働くエネルギー）、分子を構成する原子に関するエネルギー（結合エネルギー、振動エネルギー）、原子を構成するエネルギー（電子間、原子核－電子間のポテンシャルエネルギー、電子の運動エネルギー）、核を構成するエネルギー、など



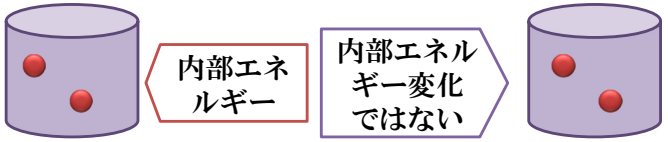
Point!
＊内部エネルギーの絶対値Uを求めるのは難しい
内部エネルギーは状態関数
→　通常、変化量「$\Delta U = U_{fin} - U_{ini}$」(2A・1) で表す



外界 → 系
系のエネルギーが増大する
||
系の内部エネルギーが増大
$\Delta U > 0$

内部エネルギーの注意事項と特徴

＊系自体の運動（地球の自転・公転など）は内部エネルギーに含まれない
（簡単に言うと気体の場合、容器の並進運動は内部エネルギーに含めない）



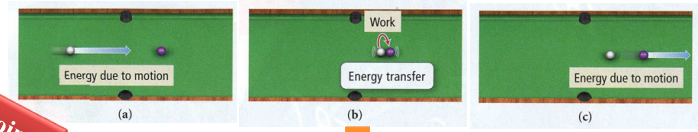
＊内部エネルギーは状態関数 → 水分子は同じ状態ならすべて同じUを持つ
（燃焼反応で生成した水も氷が融解した水も区別できない）

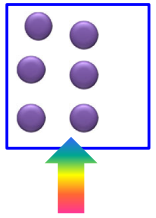
状態関数 → $\Delta U =$ [ ] (2A・1) で表すことができる

〔具体例2A・2に関しては熱容量の所（2-8節）で説明する〕

2-5 熱力学第１法則の定式化

系の内部エネルギー：（系に熱を加えると増加
系に仕事を加えると増加）





Point!

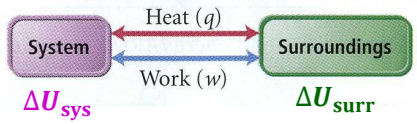
系の内部エネルギー変化 ＝ 熱 ＋ 仕事

[ ] (2-5-1)
(2A・2)

熱力学第1法則
エネルギー保存の法則

覚える！

＊仕事も熱も経路関数：$\Delta q, \Delta w$と書けない



$\Delta U_{univ} = \Delta U_{sys} + \Delta U_{surr}$

Universe

Point!

$\Delta U_{univ} = 0$ → 全宇宙のエネルギーは新しく生まれないし、消えない。
熱力学第1法則の表現の1つ

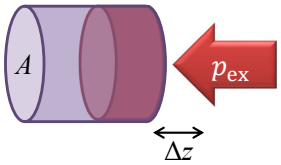
2-6 気体が膨張するときの仕事

Point!

仕事：力に逆らって物体を動かすこと

ピストンの断面積：A[m^2]　外圧：p_{ex} [N m^{-2}]

externality



$|w| = F\Delta z$ (2-2-1)

単位を考えよう！

外界が押す力[N]：$F = p_{ex}A$ (2-6-1)

$A\Delta z = \Delta V$

$|w| = p_{ex}A\Delta z$ (2-6-2)

$|w| = p_{ex}\Delta V$ (2-6-3)

符号を考えよう！
筒内の気体（系）が外圧に対して仕事
$\Delta V > 0$ のとき気体（系）の内部エネルギー減少

$w =$ [ ] (2-6-4)

Point!

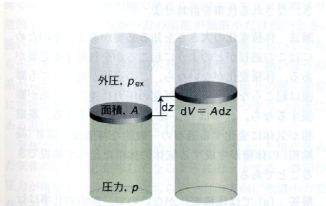
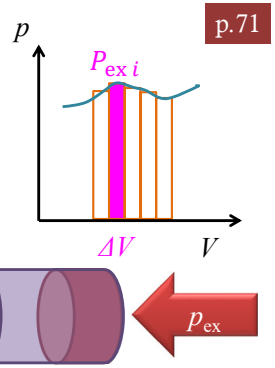


図2A・5　面積 A のピストンが距離 dz だけ押し上げられるとき，体積 $dV = A\,dz$ 分が増える．外部の圧力 p_{ex} はピストンを押している おもり と等価であり，膨張に逆らう力の大きさは $|F| = p_{ex}A$ である．

＊(2-6-4)は外圧p_{ex}が一定の場合のみ成り立つ

外圧が一定の場合　$w = -p_{ex}\Delta V$ (2-6-4)



・外圧が変化する場合 → (2-6-4)を一般化する
微少変化ΔVの間、p_{ex} が微少区間ΔVの間一定と考えると

$$w = -(p_{ex\,1}\Delta V + p_{ex\,2}\Delta V + \cdots + p_{ex\,i}\Delta V + \cdots)$$

$$= -\sum_i p_{ex\,i}\Delta V$$

Point!

つまり 仕事は pV 図の面積 である！

$$w = -\lim_{\Delta V \to 0}\sum_i p_{ex\,i}\Delta V =$$ [ ] (2-6-5)　(2A・5b)

覚える！

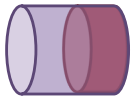
・仕事の符号

・外圧 ＜ 内圧　膨張変化　$dV > 0$ → [ ]
系が外界に仕事をした → 系の内部エネルギーはwだけ減少

・外圧 ＞ 内圧　圧縮変化　$dV < 0$ → [ ]
外界が系に仕事をした → 系の内部エネルギーはwだけ増加

理解する

問題2-2 断面積が5.0×10^{-3} m^2 の容器内の気体が、1.0×10^5 Paの外圧に逆らってピストンを 0.15 mだけ押し出した。



Pa ＝ J m^{-3}

3. 系（容器内の気体）の仕事を選びなさい。

(1) 7.5 kJ　(2) 75 J　(3) −75 J　(4) −7.5 kJ

4. 系の内部エネルギー変化を選びなさい（断熱変化とする）。

(1) 7.5 kJ　(2) 75 J　(3) −75 J　(4) −7.5 kJ

★第１章で、不完全微分を導いた式の導出

1 molの完全気体の仕事：$\delta w = -p\mathrm{d}V$

方針：完全微分・不完全微分の議論 → A + B の形にしたい→ dV を分ける

VはpとTの関数

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T$$

$$V = \frac{RT}{p} \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$$

(1-5-5)式を思い出そう！

$$\mathrm{d}V = -\frac{RT}{p^2}\mathrm{d}p + \frac{R}{p}\mathrm{d}T$$

$$\delta w = \frac{RT}{p}\mathrm{d}p - R\mathrm{d}T$$

wはpとTの関数

$$\mathrm{d}w = \left(\frac{\partial w}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T$$

$$\left(\frac{\partial w}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p} \quad (1\text{-}5\text{-}6)$$

$$\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_p = -R \quad (1\text{-}5\text{-}7)$$

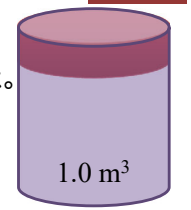
$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial w}{\partial p}\right)_T = \frac{R}{p} \neq \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_p = 0$$

経路関数 ⟷ 不完全微分

・仕事が経路関数(道のりに依存)であることを示す

p.72,73

数学（不完全微分）ではなく、面積で理解する

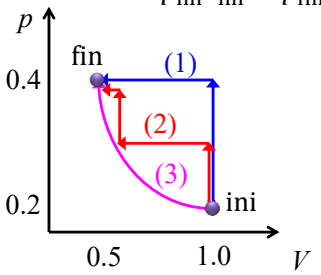


例題１：完全気体を1.0 m^{3}の容器に入れ、0.2 MPaの圧力に保った。温度一定下で外界の圧力を以下のような条件で変化させた。各変化で気体が行った仕事を答えよ。

(1) 外界の圧力を短時間で0.2 → 0.4 MPa
(2) 外界の圧力を短時間で0.2 → 0.3 MPa 体積変化後 → 0.4 MPa
(3) 外界の圧力を時間をかけて徐々に0.2 → 0.4 MPa

考え方：　(1)～(3)はすべて温度一定の変化（等温変化）
最終的に、外圧が0.4 MPaになっているので、完全気体の最終体積は

$$p_{\mathrm{ini}}V_{\mathrm{ini}} = p_{\mathrm{fin}}V_{\mathrm{fin}} \quad \rightarrow 0.2\times1 = 0.4\times V_{\mathrm{fin}} \quad \rightarrow \quad \boldsymbol{V_{\mathrm{fin}} = 0.5\ \mathrm{m}^3}$$



方針　仕事はpV図の面積
↓
各状態変化の面積を求めれば良い

(1)と(2)は外圧一定の場合
(3)は外圧が変化する場合

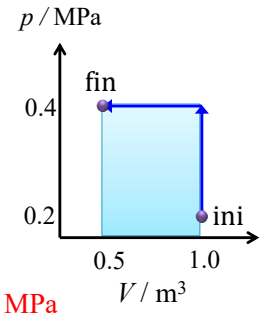
p.72,73

(1) 外圧0.4 MPaの一定下で体積変化 1.0 → 0.5 m^3

(1)の解答

$$w = -\int_1^{0.5} p_{\mathrm{ex}}\,\mathrm{d}V = \boxed{} = -p_{\mathrm{ex}}[\Delta V]_1^{0.5}$$

$$= \underbrace{-0.4\times10^6}_{p_{\mathrm{ex}}} \times \underbrace{(0.5-1)}_{\Delta V} = \mathbf{200\ kJ}$$



(2) 外界の圧力を短時間で0.2 → 0.3 MPa 体積変化後 → 0.4 MPa

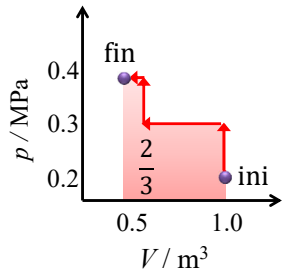
体積変化：1.0 m^3 → $\frac{2}{3}$ m^3 [∵ $0.2\times1 = 0.3\times V$] → 0.5 m^3

(2)の解答

$$w = \left(-0.3\int_1^{\frac{2}{3}}\mathrm{d}V\right) + \left(-0.4\int_{\frac{2}{3}}^{0.5}\mathrm{d}V\right)$$

$$= -0.3\times10^6\times\left(\frac{2}{3}-1\right) + \left[-0.4\times10^6\times\left(0.5-\frac{2}{3}\right)\right]$$

$$= (0.1 + 0.0666\cdots)\times10^6 = \mathbf{167\ kJ}$$



(3) 外界の圧力を時間をかけて徐々に0.2 → 0.4 MPa ➡ 内圧＝外圧

Point

最初の体積：1.0 m³　最終の体積：0.5 m³

$p_{\mathrm{in}}V = nRT$

(3)の解答

$$w = -\int p_{\mathrm{ex}}\,\mathrm{d}V = \boxed{} = -\int \frac{nRT}{V}\,\mathrm{d}V$$

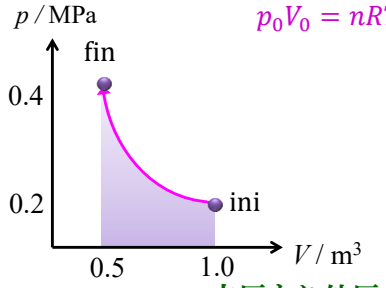
温度一定の変化なので、

$$w = -nRT\int_{\mathrm{ini}}^{\mathrm{fin}} \frac{\mathrm{d}V}{V} = \boxed{}$$

つまり、物質量（モル）と温度を求める必要がある。

$p_0V_0 = nRT \quad \rightarrow \quad nRT = (0.2\times10^6)\times1 = 0.2\times10^6$

$$w = -(0.2\times10^6)\ln\frac{0.5}{1} = \mathbf{139\ kJ}$$



$\log_e x \equiv \ln x$

$\ln A + \ln B = \ln AB \qquad \ln A - \ln B = \ln\frac{A}{B}$

$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\ln x = \frac{1}{x} \quad \leftrightarrow \quad \int\frac{\mathrm{d}x}{x} = \ln x$

内圧より外圧の方が微少量小さい変化・・・可逆変化（過程）

内圧より外圧の方が微少量小さい変化・・・可逆変化（過程）

・可逆過程と不可逆過程

$$w = -\lim_{\Delta V\to0}\sum_i p_{\mathrm{ex}\,i}\Delta V = -\int p_{\mathrm{ex}}\mathrm{d}V$$

可逆過程(Reversible Process)

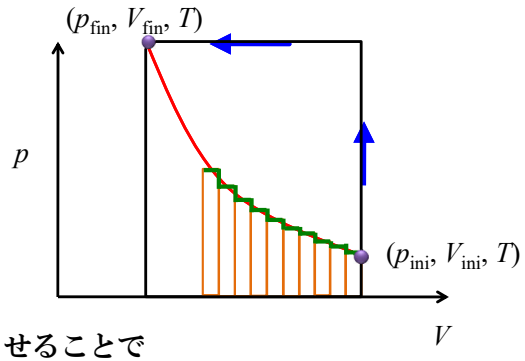
平衡状態を保ったまま変化する過程　$p_{\mathrm{ex}} = p_{\mathrm{in}}$

無限の時間が必要 ・・・ 実際には不可能な過程（図中の赤の経路）

不可逆過程(Irreversible Process)

一方向にしか進まない過程

（図中の青の経路）



準静的変化(Quasi-Static Change)

可逆過程は、無限小の

不可逆過程を無限回行うこと

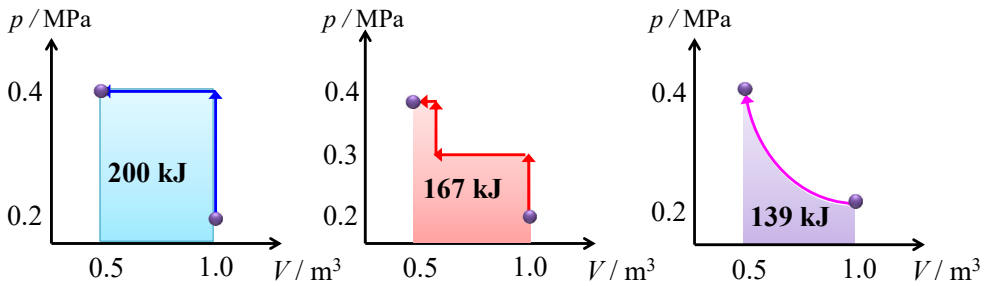
↓

現実的には、ゆっくり状態を変化させることで

近似的に可逆過程とみなすことができる ← 準静的変化

（図中の緑の経路）

以上等温変化をまとめると、気体が行った仕事は、以下のようになる



問題2-3　正しいものをすべて選びなさい

系：完全気体　　外界：人

$w = -\int p_{\mathrm{ex}}\mathrm{d}V$　(2-6-5)

仕事の符号を理解する！

(1) 圧縮過程で、系は仕事をし、外界は仕事を得ている

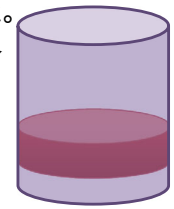
(2) 圧縮過程で、系は仕事を得、外界は仕事をしている

(3) 圧縮のステップを多くするほど人は気体を圧縮するのにたくさんの仕事が必要

(4) 圧縮のステップを多くするほど人は少ない仕事で気体を圧縮できる

例題1の逆を考える（気体の等温膨張過程）　c.f. 例題1：等温圧縮過程

例題２：完全気体を0.5 m³の容器に入れ、0.4 MPaの圧力に保った。温度一定下で外界の圧力を以下のように変化させた。各変化で外界が気体から得られる仕事を答えよ。



(1) 外界の圧力を短時間で0.4 → 0.2 MPa

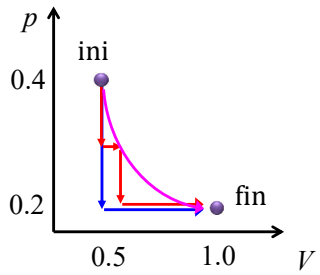
(2) 外界の圧力を短時間で0.4 → 0.3 MPa 体積変化後 → 0.2 MPa

(3) 可逆的に0.4 → 0.2 MPa

考え方：　(1)～(3)はすべて等温変化

最終的に、外圧が0.2 MPa

完全気体の最終体積：$p_{\mathrm{ini}}V_{\mathrm{ini}} = p_{\mathrm{fin}}V_{\mathrm{fin}} \rightarrow 0.4\times0.5 = 0.2\times V_{\mathrm{fin}} \rightarrow \boldsymbol{V_{\mathrm{fin}} = 1\ \mathrm{m}^3}$



方針　圧縮過程と同じ！

仕事は pV 図の面積

↓

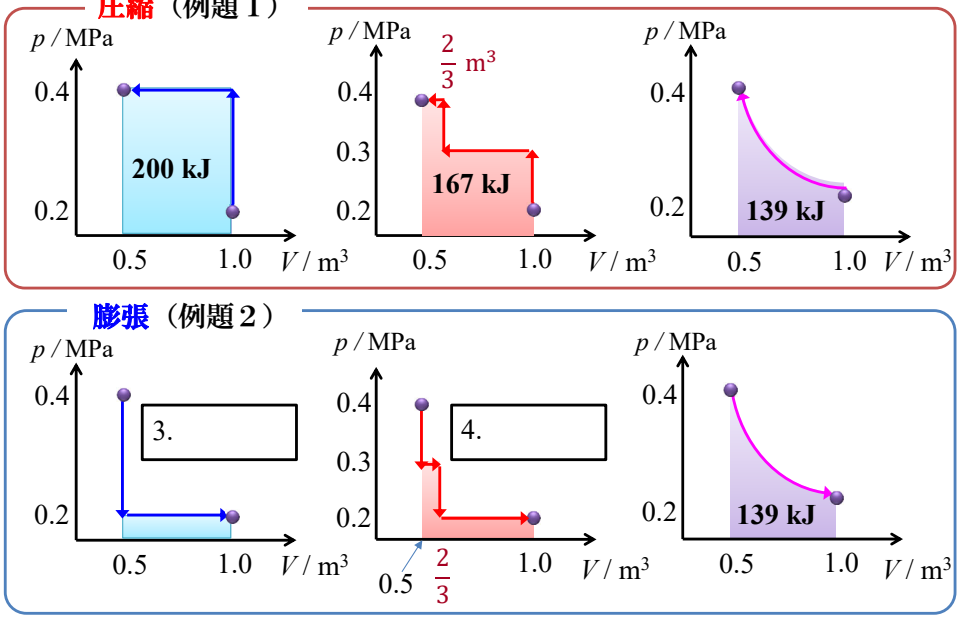
各状態変化の面積を求めれば良い

(1)と(2)は外圧一定の場合

(3)は外圧が変化する場合

問題2-4 下記空欄にあてはまる値（外界が得る仕事の大きさ）を選びなさい（縦軸の0が横軸ではない）

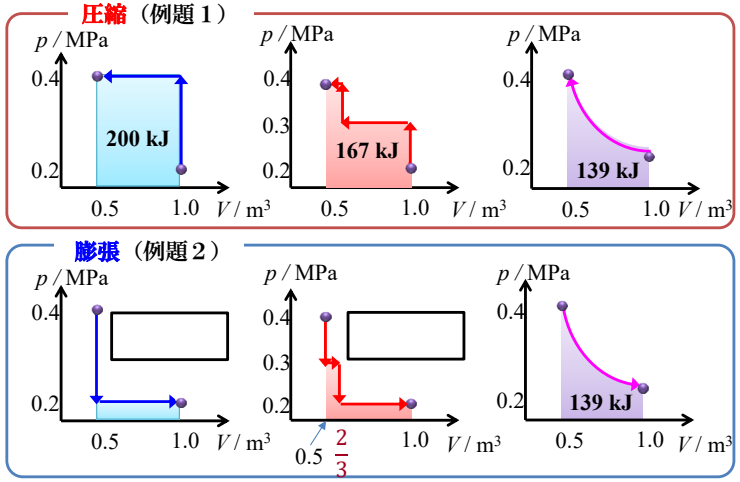
p.72,73



(1) 200 kJ　(2) 167 kJ　(3) 139 kJ　(4) 117 kJ　(5) 100 kJ　(6) 84 kJ　(7) 50 kJ

問題2-5

p.72,73



3. 可逆圧縮過程について正しい表現を選びなさい

4. 可逆膨張過程について正しい表現を選びなさい

系：気体
外界：人

選択肢
- (1) 人は最少の仕事で気体を圧縮できる
- (2) 人は最大の仕事で気体を圧縮する
- (3) 人は最少の仕事を気体から得る
- (4) 人は最大の仕事を気体から得る

p.11,71,72

・膨張や圧縮以外の仕事

この講義では、気体の膨張・圧縮を主に扱うが、他の仕事もある（表2A･1）
（４章で電気による仕事に触れる）

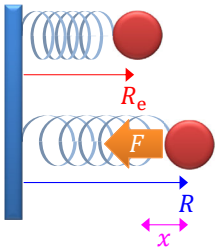
表 2A･1　いろいろな仕事[a]

仕事のタイプ	dw	注	単位[b]
膨　張	$-p_{ex}\,dV$	p_{ex} は外圧 dV は体積変化	Pa m³
表面拡張	$\gamma\,d\sigma$	γ は表面張力 $d\sigma$ は面積変化	N m⁻¹ m²
伸　張	$f\,dl$	f は張力 dl は長さの変化	N m
電　気	$\phi\,dQ$	ϕ は電気ポテンシャル dQ は電荷の変化	V C
	$Q\,d\phi$	$d\phi$ は電位差 Q は移動した電荷	V C

a) 一般に，系にされた仕事は $dw = -|F|dz$ で表すことができる．ここで，$|F|$ は“一般化された力”の大きさであり，dz は“一般化された変位”である．
b) 仕事の単位はジュール (J) である．1 N m = 1 J，また 1 V C = 1 J であることに注意せよ．

具体例B･2, B･3, 具体例2A･4　伸張の仕事

ゴムやバネをイメージする



R_e：自然長

$R - R_e = x$：変位

$F = -kx$　Hooke's Law

$$w = \int_0^{R-R_e} F\,dx = -k\int_0^{R-R_e} x\,dx = -\frac{1}{2}k(R-R_e)^2$$

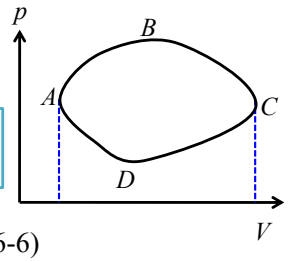
自由膨張・等温変化などは
エンタルピーを説明した後でまとめて扱う　＊ゴムやバネは講義では扱わない

・機関における仕事

機関：1周する（循環する）過程

Point　内部エネルギー U は状態関数

右図の機関（サイクル）を考える



状態関数の変化 ＝（最後の状態）－（最初の状態）

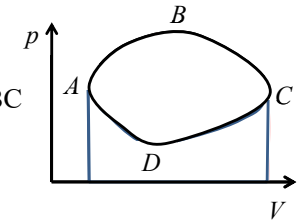
A→B→C→D→Aの1周を考えると状態関数の変化は０
（最後の状態と最初の状態が同じなので）

数式で表すと　　→　$\Delta U = 0$　(2-6-6)

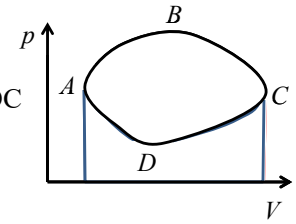
仕事は経路関数 → 2つの経路を考える（ABCとADC）

課題：仕事＝pV 図の面積。経路ABCと経路ADCの仕事に相当する部分を塗りなさい。

経路ABC

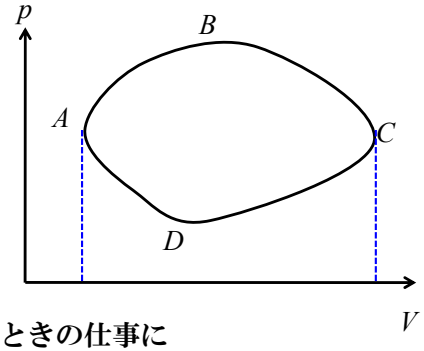


経路ADC



Uは状態関数 → 一周すると0

$$\oint dU = 0 \qquad (2\text{-}6\text{-}6)$$



仕事は一周すると

$$w = w_{ABC} + w_{CDA} = w_{ABC} - w_{ADC}$$

課題：前の頁の課題を参考にし、１周したときの仕事に相当する部分を塗りなさい（右上図に）

つまり、**循環過程**（１周して元に戻る過程）では $\Delta U = 0$ 、$w \neq 0$

ここまでをまとめると

仕事が膨張・圧縮時だけのときの熱力学第１法則

$$\Delta U = q + w = q - \int p dV \qquad (2\text{-}6\text{-}7)$$

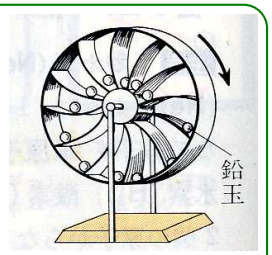
→ 仕事の源は熱 q である。

熱力学第１法則は機関について重要な結論を導いている。それを見よう！

・第１種永久機関（Perpetual Motion Machine）

外界から熱や仕事を加えなくても、
永遠にエネルギーを取り出せる（仕事をする）機関

問題2-6 熱力学第１法則について間違っている表現をすべて選びなさい



(1) 第１種永久機関を作ることができないことは、熱力学第１法則の別の表現である

(2) 第１種永久機関が作れないのは、系の内部エネルギーが０なので、系に外から熱や仕事を加えない限り、系から仕事を取り出せないからである

(3) 第１種永久機関が作れないのは、機関が1周すると系の内部エネルギー変化が０なので、系に外から熱や仕事を加えない限り、系から仕事を取り出せないからである

(4) 第１種永久機関が作れないのは、機関が1周すると系の内部エネルギー変化が有限（0ではない）であるが、系から仕事を取り出すといずれ０になるからである

仕事について多く説明してきた　→　熱について考えていこう！

おまけ

第１種永久機関？

ラジオメーター

内部エネルギーの復習

内部エネルギー：物質を構成する分子が持っているすべてのエネルギー
（分子の並進エネルギー、回転エネルギー、分子間に働くエネルギー、結合エネルギー、振動エネルギー、原子を構成するエネルギー、・・・

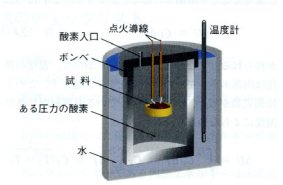
化学変化

内部エネルギーが変化する
↓
熱・仕事

実験：化学反応による「熱」「仕事」を観測 → 分子の状態変化を理解

実験で化学反応を観測する方法には、大きく分けて２種類ある

等積変化：体積が一定の容器の中で実験
等圧変化：圧力が一定の容器の中で実験



次節では、それぞれを見ていこう！

2-7　エンタルピー (Enthalpy) H：化学反応で重要な物理量

p.74,78-79

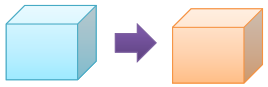
化学結合の変化：内部エネルギーの変化
化学反応で熱の出入りを観測 → 結合の様子を理解

Point 等圧変化と等積変化では熱の使い方が異なる　仕事の有無

・等積変化

熱力学第１法則 $\Delta U = q + w = q - \int p\mathrm{d}V$ (2-6-7) → $q = \Delta U + \int p\mathrm{d}V$

等積変化 → $\mathrm{d}V = 0$



p_0, V_0, T_0　p_1, V_0, T_1

$q_V =$ [　　] (2-7-1)　(2A・11b)

等積変化なので
添え字Vをつけている

等積変化
系は仕事をしない
「系と外界で受け渡しする熱」＝「内部エネルギー変化」

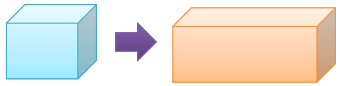
Point 新しい概念は必要なく、実験から化学変化の熱が理解できる

・等圧変化

p.78-79

熱力学第１法則 $\Delta U = q + w = q - \int p\mathrm{d}V$ (2-6-7) → $q = \Delta U + \int p\mathrm{d}V$

等圧変化 → $\mathrm{d}p = 0$



p_0, V_0, T_0　p_0, V_1, T_1

$q_p =$ [　　]

等圧変化なので
添え字pをつけている

等圧変化pは定数

$q_p =$ [　　] (2-7-2)

等圧変化
系は仕事をする
「系と外界で受け渡しする熱」＝「内部エネルギー変化と仕事」

『仕事を考えないと熱から内部エネルギー変化が求まらない』
新しい概念を導入すると便利

・等積変化と等圧変化のまとめ

（仕事：体積膨張だけの場合）

$\Delta U = q - \int p\mathrm{d}V$

p.74,78-79

等積変化

$\Delta U = q_V$ (2-7-1)

$U_0 \xrightarrow{q_V} U_0 + q_V$

$\Delta U = q_V$

等圧変化

$\Delta U = q_P - p\Delta V$ (2-7-2)

$U_0 \xrightarrow{q_P} U_0 + q_P \quad -p\Delta V$

$\Delta U \neq q_p$

Point (2-7-2) → $U + pV$ を一つの物理量とすると、簡単になる
これを**エンタルピー**と呼ぶ（単位は[J]）

エンタルピーの定義式 [　　] (2-7-3)　(2B・1)

覚える！

等積変化

$q_V = \Delta U$ (2-7-1)　(2A・11b)

熱の観測 → 内部エネルギー変化

等圧変化

$q_P = \Delta H$ (2-7-4)　(2B・2b)

熱の観測 → エンタルピー変化

・エンタルピーHのまとめ

p.78-79

H は、仕事が体積膨張だけの場合、
等積過程のUと同じ役割を等圧過程で担っている

エンタルピーの微小変化

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}(U + pV) = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$$

内部エネルギー・体積・圧力：状態関数（最初と最後の差で求められる）

Point H は状態関数

記号：H　単位：J　定義：$H = U + pV$

注意
＊仕事が体積膨張以外もある場合：$q_P \neq \Delta H$である
（当面の間、仕事は膨張だけとする。電気的な仕事を含む場合は後で扱う）
＊化学反応は、等圧下で行うことが多い
→ 化学反応で扱う熱はエンタルピーHが多い
＊高校で習った反応熱は反応エンタルピーである
（化学反応に関する内容は2-12節以降で扱う）

問題2-7 3. 内部エネルギーについて正しい表現をすべて選びなさい

(1) 内部エネルギーは状態関数である

(2) $\mathrm{d}U = \delta q - p\mathrm{d}V$である

(3) $\Delta U = q_\mathrm{V}$である

(4) $\Delta U = q_\mathrm{p}$である

4. エンタルピーについて正しい表現をすべて選びなさい

(1) エンタルピーは状態関数である

(2) $H = U - pV$である

(3) $\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$である

(4) $\Delta H = q_\mathrm{p}$である（仕事が体積膨張のみの場合）

化学反応を見る前に熱容量など基本事項を抑えておこう！
（教科書で飛ばした部分）

2-8 熱容量（Heat Capacity）

p.75-77,80-82

同じ熱を物質に与えても、上昇する温度ΔTは異なる（水と鉄など）
→ 熱容量の導入

定義式： $q = C\Delta T$ (2-8-1) (2A・12) 単位：$\mathrm{J\,K^{-1}}$

等積変化

$q_\mathrm{V} = \Delta U$ (2-7-1)

$C_\mathrm{V} = \dfrac{q_\mathrm{V}}{\Delta T} = \dfrac{\Delta U}{\Delta T}$ (2-8-1)

これを微分型で書くと

定積熱容量

$C_\mathrm{V} = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ (2-8-3) (2A・14)

Point

単位：$\mathrm{J\,K^{-1}}$

$C = \dfrac{q}{\Delta T}$

$\Delta T = \dfrac{q}{C}$

等圧変化

$q_\mathrm{p} = \Delta H$ (2-7-4)

$C_\mathrm{p} = \dfrac{q_\mathrm{p}}{\Delta T} =$ □ (2-8-2)

これを微分型で書くと

定圧熱容量

Point

$C_\mathrm{p} =$ □ (2-8-4) (2B・5)

単位：$\mathrm{J\,K^{-1}}$

熱容量が大きいほど、暖まりにくい

・等圧熱容量C_pと等積熱容量C_Vの関係

p. 82,97

$C_\mathrm{V} = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ (2-8-3)

Uは、TとVの関数

$U = U(T, V)$

$\mathrm{d}U = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$

p一定下、Tで微分

$\left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_V + \left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$C_\mathrm{p} = \left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ (2-8-4)

$H = U + pV$ (2-7-3)

$C_\mathrm{p} = \left(\dfrac{\partial (U + pV)}{\partial T}\right)_p = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$C_\mathrm{p} = C_V + \left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$C_\mathrm{p} - C_V =$ □ (2-8-5)

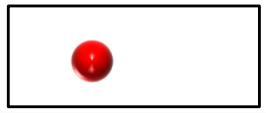
(2-8-5)は、実在気体でも成り立つ。次頁では完全気体について見ていこう

p. 82,97

$C_\mathrm{p} - C_V = \left\{\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right\}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ (2-8-5) 実在気体でも成り立つ

完全気体について(2-8-5)を解く

化学概説C：完全気体のエネルギーは並進運動



$\overline{\mathrm{KE}} = \dfrac{3}{2}RT$ (2-8-6)

完全気体の内部エネルギーは温度のみの関数

$\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T =$ □

$pV = nRT$

$V = \dfrac{nRT}{p}$

$\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\dfrac{\partial}{\partial T}\dfrac{nRT}{p}\right)_p =$ □

$C_\mathrm{p} - C_V =$ □ (2-8-7) (2D・10) Mayer's Relation

$nR > 0$ → $C_\mathrm{p} > C_V$（実在気体でも$C_\mathrm{p} > C_\mathrm{V}$が成り立つ）

$C_p - C_V = nR$ (2-8-7) 実在気体でも$C_p > C_V$である。その理由を考えよう！

ポイント：C_Vは、体積一定の熱容量。C_pは体積変化を伴う。
熱を加えると分子はどうなる？

定積熱容量 C_V

熱を加えても体積一定 → 分子間距離が変化しない
→ 加えられた熱量は、「分子の無秩序さ」に使われる

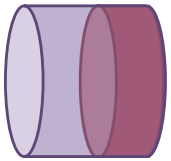
$q_V = \Delta U$ (2-7-1)

問題2-8 定圧条件下の場合、系に加えられた熱は何に使われる？
使われると思うものすべてを選びなさい

定圧熱容量 C_p

熱を加えると体積が膨張する

$q_p = \Delta U + p\Delta V$ (2-7-2)



(1) 分子の無秩序さ
(2) 体積膨張による仕事
(3) 分子体積を大きくする
(4) 分子間距離を大きくする

$C = \frac{q}{\Delta T}$

C_pの方が上記の分大きい → 温度上昇に多くの熱が必要 ＝ 暖まりにくい

C_Vの場合、加えられた熱はすべて『分子の無秩序さ』に使われる。
『無秩序さ』を考えて行こう！

完全気体 $C_{p,m} - C_{V,m} = R$ (2-8-7)

$R = 8.314\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$

表 3・1 25 °C におけるモル熱容量 $\bar{C}_V$ と $\bar{C}_P$ の例

物　質	$\bar{C}_V$/J K^{-1} mol^{-1}	$\bar{C}_P$/J K^{-1} mol^{-1}	$\bar{C}_P - \bar{C}_V$
気　体：			
ヘリウム，He	12.47	20.79	8.32
ネオン，Ne	12.47	20.79	8.32
窒素，N_2	20.81	29.12	8.31
メタン，CH_4	27.00	35.31	8.31
六フッ化硫黄，SF_6	88.97	97.28	8.31
液　体：			
水，H_2O	74.66	75.29	0.63
ベンゼン，C_6H_6	92.9	135.6	42.7
固　体：			
ダイヤモンド，C	6.11	6.11	0
石英，SiO_2	44.12	44.43	0.31
塩化ナトリウム，NaCl	47.7	50.50	2.80

$\bar{C}_P - \bar{C}_V$の値より、これらの気体は常温・常圧で完全気体として扱える

希ガス：$C_{V,m} = \frac{3}{2}R = 12.47\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$

どこかで見たような･･･

＊バーは1 molあたりの量
$\bar{C}_V = C_{V,m}$

完全気体の運動エネルギー（1 mol当たり）

化学概説Cの内容

$\overline{KE} = \frac{3}{2}RT$ (2-8-6)

並進運動のみ考えると

$\Delta U_m = U_m(T) - U_m(0) = \frac{3}{2}RT$ (2-8-8)

U_m：物質1 molの内部エネルギー

$U = U(T,V)$ → $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

完全気体の場合

$dU = C_V dT$ (2-8-9)

積分

$\Delta U = \int_0^T C_V dT'$

C_Vが温度変化しない場合

$\Delta U =$ [ ]

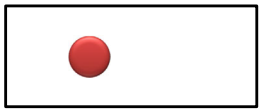
$\Delta U_m = C_{V,m}T$

$C_{V,m} = \frac{3}{2}R = 12.47\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$

完全気体の『分子の無秩序さ』 → 並進運動

	$C_{V,m}$ / J mol^{-1} K^{-1}
He	12.47
Ne	12.47
Ar	12.47

	$C_{V,m}$ / J mol^{-1} K^{-1}
N_2	20.81
O_2	21.03
CO	20.83



並進運動

N_2やO_2の$\bar{C}_V$は単原子分子より大きい。なぜだろう？

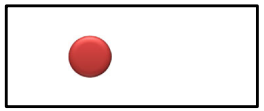
具体例 2A・2 完全気体の内部エネルギー

「基本事項 B」において，並進運動による分子の平均エネルギーは $\frac{3}{2}kT$ であること示した．つまり，分子の集団のモルエネルギーは $\frac{3}{2}RT$ である．内部エネルギーに対して並進運動の寄与だけを考慮すると，

$$U_m(T) = U_m(0) + \frac{3}{2}N_Ak\,T = U_m(0) + \frac{3}{2}RT$$

である．ここで，$U_m(0)$ は $T = 0$ の内部エネルギーであり，0 よりも大きい場合がある（8 章をみよ）．25 °C において，$RT = 2.48\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ なので，気体のモル内部エネルギーに対する並進運動の寄与は $3.72\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ となる．

自習問題 2A・2 並進と回転の自由度を考慮して 25 °C における二酸化炭素のモル内部エネルギーを計算せよ．［答：$U_m(T) = U_m(0) + \frac{5}{2}RT$］



Translational Motion

$\Delta U_m = C_{V,m}T$

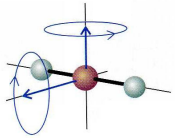
$C_{V,m\ trans} = \frac{3}{2}R$

$\frac{3}{2}$の3は、3次元の3！← 自由度

$C_{V,m}$：自由度1あたり $\frac{1}{2}R$

$C_{V,m\ trans} + C_{V,m\ rot}$

2原子以上の分子：回転・振動の自由度を持つ



2種類の回転運動
(Rotational Motion)

$C_{V,m\ rot} = 2 \times \frac{1}{2}R$

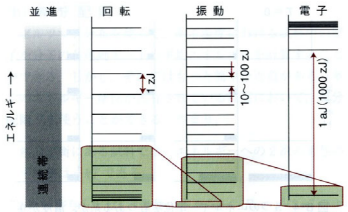


図 B・3 四つのタイプの系に典型的なエネルギー準位の間隔（1 zJ = 10^{-21} J，モル当たりに換算すると，ここでの 1 zJ はおよそ 0.6 kJ mol^{-1} に等しい）

エネルギー
並進 ＜ 回転 ＜ 振動 ･･･

	$C_{V,m}$ / J mol^{-1} K^{-1}
He	12.47
Ne	12.47
Ar	12.47
N_2	20.81
O_2	21.03
CO	20.83

$\frac{5}{2}R = 20.78\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$

『無秩序さ』
分子の並進・回転運動など

・熱容量と熱測定のまとめ（全ての物質に適用できる）

p.74-77, 79-82

等積変化

定積熱容量 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

モル定積熱容量 $C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V$

断熱ボンベ熱量計

$dU = C_V dT$

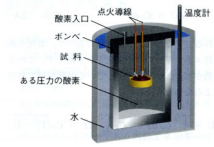


図2A·8 定容ボンベ熱量計．"ボンベ"は中央の容器で，高圧に十分耐える強度をもっている．ここに示した部品で組立てられた全体が熱量計（熱容量が既知でなければならない）である．断熱性を保証するために熱量計は水槽に沈められている．燃焼が起こって熱量計の温度が変わると，水槽の水の温度も熱量計と同じ温度になるよう調節される．

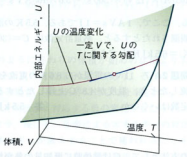


図2A·10 系の内部エネルギーは体積と温度によって変化する．その様子は図の曲面で示したようになる．ある一定の体積に保ったときの内部エネルギーの温度変化は，V一定の平面上の（T軸に平行な）曲線で表してある．この曲線上の任意の点における勾配が偏導関数 $(\partial U/\partial T)_V$ である．

$\Delta U = q_V$

$H = U + pV$

$\Delta U = q_V = \int C_V dT$

等圧変化

定圧熱容量 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

モル定圧熱容量 $C_{p,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p$

断熱型定圧フレーム熱量計

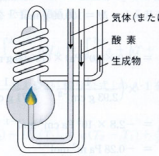


図2B·2 断熱型定圧フレーム熱量計は，この装置を撹拌器つきの水槽に入れたものである．既知量の反応物を燃料として炎に送り込んで燃焼させ，温度上昇を測定する．

$dH = C_p dT$

$\Delta H = q_p$

（膨張以外の仕事がないとき）

$\Delta H = q_p = \int C_p dT$

$$C_p - C_V = \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - p\right\}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

・熱容量と熱測定のまとめ２（完全気体の場合）

p.74-77, 79-82

等積変化

定積熱容量 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

等圧変化

定圧熱容量 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

$$C_p - C_V = \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - p\right\}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = nR$$

$H = U + pV$

完全気体の場合

$C_pT - C_VT = nRT$ ⇔ $H - U = nRT$ (2B·3)

- $H > U$
- 高温ほどHとUの差が大きい
- $C_p > C_V$

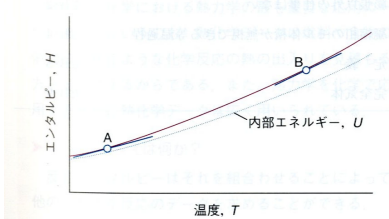


図2B·3 ある温度における定圧熱容量は，（定圧で）温度に対してプロットした系のエンタルピー曲線の接線の勾配である．気体では，ある温度でのエンタルピーに対する温度のプロットの勾配は内部エネルギーに対する温度のプロットの勾配より急である．つまり $C_{p,m}$ は $C_{V,m}$ より大きい．

問題2-9 図2B・3を参考に、C_pが温度変化しない場合のグラフを選びなさい

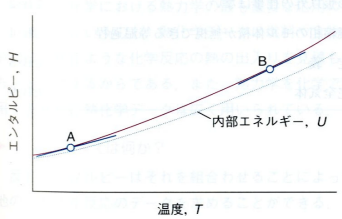
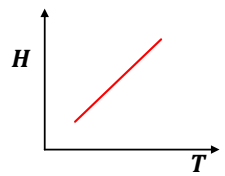
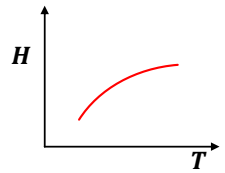


図2B·3 ある温度における定圧熱容量は，（定圧で）温度に対してプロットした系のエンタルピー曲線の接線の勾配である．気体では，ある温度でのエンタルピーに対する温度のプロットの勾配は内部エネルギーに対する温度のプロットの勾配より急である．つまり $C_{p,m}$ は $C_{V,m}$ より大きい．

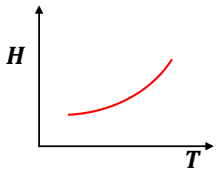
(1)



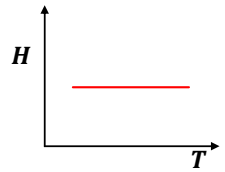
(2)



(3)



(4)



ヒント

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

2-9 内部エネルギーとエンタルピーの温度変化

p.81,82

・C_VとC_pが温度変化しない場合

定積変化： $\Delta U = \int C_V dT = C_V \int dT = C_V \Delta T$ (2-9-1)

定圧変化： $\Delta H = \int C_p dT = C_p \int dT = C_p \Delta T$ (2-9-2)

・C_VとC_pが温度変化する場合（紙面の都合上、定圧変化だけ記す）

定圧変化： $\Delta H = \int C_p dT \boxed{} C_p \int dT = C_p \Delta T$ (2-9-3)

具体的にC_pの温度変化が以下の式で表すことができる場合を考えていく
（すべての物質について成り立つ式ではない・近似の１つ）

$$C_p = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad (2\text{-}9\text{-}4) \quad (2B\cdot 8)$$

代入して(2-9-3)の積分を実行する（例題2B·2） a, b, c：定数

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2}\left(a + bT + \frac{c}{T^2}\right)dT = [aT]_{T_1}^{T_2} + \left[\frac{1}{2}bT^2\right]_{T_1}^{T_2} - \left[c\frac{1}{T}\right]_{T_1}^{T_2}$$

$$= a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) - c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (2\text{-}9\text{-}5)$$

(2-9-5)は2-17節等で再度扱う

2-10　完全気体の状態変化

◎状態変化により U, H, w, q がどのように変化するのか理解

＊すでに見た変化もあるが、まとめるために載せる

・内部エネルギー

$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ (2-8-3)

$U = U(T, V)$

$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

完全気体 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ (2-10-1)

$dU = C_V dT$ (2-10-2)　(2A・15a)

・エンタルピー

$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ (2-8-4)

$H = H(T, p)$

$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$

完全気体 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$ (2-10-3)

$dH = C_p dT$ (2-10-4)　(2B・6a)

次頁で(2-10-3)を示す

$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$ (2-10-3) を示す

$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ (2-8-4)

$H = H(T, p)$

$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$

$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$

$H \equiv U + pV$

$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial (U + pV)}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial (pV)}{\partial p}\right)_T$

完全気体 $pV = nRT$

完全気体 $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$ (2-10-5)

$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = nR\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_T = 0$ (2-10-6)

実在気体では０にならない
３章で見る

完全気体

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$

$dU = C_V dT$

$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$

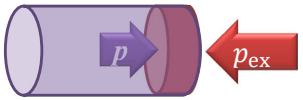
$dH = C_P dT$

・状態変化

状態変化は以下の4つ　可逆変化・不可逆変化 → 8種類

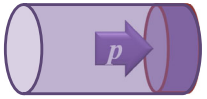
①定圧変化or等圧変化（Isobaric Process）圧力一定　ピストンの運動など

$dp = 0\ (p \neq 0)$
$dV \neq 0$
$dT \neq 0$
$q \neq 0$



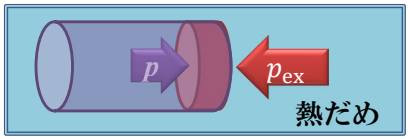
②定積変化or等積変化（Isochoric Process）体積一定　密閉容器

$dp \neq 0$
$dV = 0\ (V \neq 0)$
$dT \neq 0$
$q \neq 0$



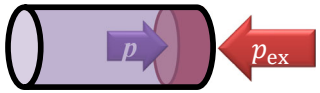
③定温変化or等温変化（Isothermal Process）温度一定　熱だめと接した系

$dp \neq 0$
$dV \neq 0$
$dT = 0\ (T \neq 0)$
$q \neq 0$



④断熱変化（Adiabatic Process）熱の出入りがない　断熱材で覆った系

$dp \neq 0$
$dV \neq 0$
$dT \neq 0$
$q = 0$

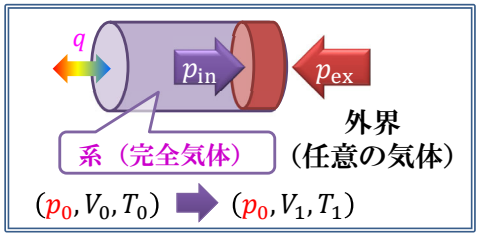


＊８通りの内、いくつかはすでに扱っているが、まとめの意味で全て示す

---

①完全気体の等圧可逆変化（等圧可逆膨張・圧縮）

p.73



$dp =$ [　　]

$dV \neq 0$
$dT \neq 0$
$q \neq 0$

Point
可逆変化 → $p_{in} = p_{ex}$
等圧変化 → $p_{in} = p_0$

・仕事：$w = -\int_{V_0}^{V_1} p_{ex} dV = -p_0 \int_{V_0}^{V_1} dV =$ [　　]

完全気体 $p_0 V_i = nRT_i$

$w = -nR(T_1 - T_0)$ (2-10-7)

・熱：$dq = dU + pdV = d(U + pV) =$ [　　]

$dH = C_p dT$ (2-10-4)

$q = \Delta H = \int_{T_0}^{T_1} C_P dT$ (2-10-8)

C_pが温度変化しない場合

$q = \Delta H = C_P \int_{T_0}^{T_1} dT =$ [　　] (2-10-9)

・内部エネルギー：$\Delta U = q + w$ (2-5-1)

$w = -nR(T_1 - T_0)$ (2-10-7)

$q = C_P(T_1 - T_0)$ (2-10-9)

Mayerの法則

$C_p - C_V = nR$ (2-8-7)

＊完全気体の場合のみ成り立つ

$\Delta U = C_V(T_1 - T_0)$ (2-10-10)

さて、完全気体のΔUは $dU = C_V dT$ (2-10-2) → $\Delta U = \int_{T_0}^{T_1} C_V dT$ (2-10-11)

(2-10-10)は、(2-10-11)に等しいはず

完全気体：C_Pが温度に依存しない場合、C_Vも温度に依存しない

(1/8 終了)

等圧変化

$q = \Delta H$ (2-10-8)

ΔH：状態関数

q：状態関数 → w：状態関数

状態関数：$\Delta U = q + w$ (2-5-1)

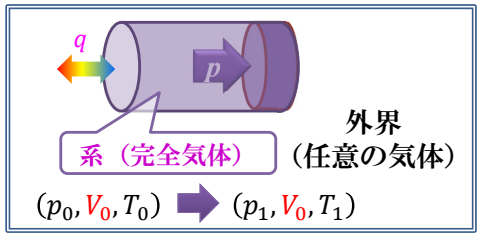
状態関数は道のりに寄らない

②完全気体の等圧不可逆変化

$\Delta U, \Delta H, q, w$：①と同じ結果

(2/8 終了)

③完全気体の等積可逆変化



$dV =$ ☐

$dp \neq 0$
$dT \neq 0$
$q \neq 0$

$w = -\int p_{ex} dV$

Point

$w =$ ☐ (2-10-12)

$\Delta U = q + w$ (2-5-1)

$dU = C_V dT$ (2-10-2)

$dH = C_p dT$ (2-10-4)

熱： $dq =$ ☐

$q =$ ☐ (2-10-13)

C_Vが温度変化しない場合

等積変化も q は状態関数

$\Delta H =$ ☐ (2-10-14)

(3/8 終了)

④完全気体の等積不可逆変化

$\Delta U, \Delta H, q, w$：②と同じ結果

(4/8 終了)

完全気体の等圧変化 ($dp = 0$) と等積変化 ($dV = 0$) のまとめ

	等圧変化 $(p_0, V_0, T_0) \to (p_0, V_1, T_1)$	等積変化 $(p_0, V_0, T_0) \to (p_2, V_0, T_2)$
ΔU	$C_V(T_1 - T_0)$	$C_V(T_2 - T_0)$
q	$C_p(T_1 - T_0)$	$C_V(T_2 - T_0)$
w	$-nR(T_1 - T_0)$ $= -(C_p - C_V)(T_1 - T_0)$	0
ΔH	$C_p(T_1 - T_0)$	$C_p(T_2 - T_0)$

問題2-10 正しいものをすべて選びなさい

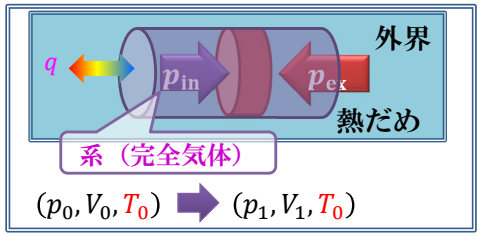
(1) 等圧膨張では、$T_0 < T_1$ の関係が成り立つので、外界から熱を吸収する

(2) 等圧膨張では、外界から熱を吸収するが、$T_0 > T_1$ の関係が成り立つ

(3) $T_1 = T_2 > T_0$ の状態にするには、等圧変化の方が多くの熱が必要

(4) $T_1 = T_2 > T_0$ の状態にするには、等積変化の方が多くの熱が必要

⑤完全気体の等温可逆変化



$dT =$ ☐

$dp \neq 0$
$dV \neq 0$
$q \neq 0$

$dU = C_V dT$ (2-10-2)

$dH = C_p dT$ (2-10-4)

☐ (2-10-15)

$\Delta U = q + w$ (2-5-1)

$w = -\int_{V_0}^{V_1} p_{ex} dV$ → $w =$ ☐

Point 可逆変化なので

$q =$ ☐

$p_{in}V = nRT$

$\int \frac{dx}{x} = \ln x$

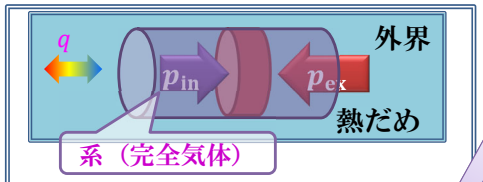
$\ln = \log_e$

$q_{Rev} = -w_{Rev} = \int_{V_0}^{V_1} \frac{nRT_0}{V} dV = nRT_0 \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} =$ ☐ (2-10-16) (2A・9)

qとwは経路関数 → 不可逆変化のqとwは⑤と異なる

(5/8 終了)

⑥完全気体の等温不可逆変化



$(p_0, V_0, T_0) \Rightarrow (p_1, V_1, T_0)$

qとwは状態関数ではない

2-6節の例題1, 2を思い起こそう！

Point

系の仕事： $|w_{Irr}| < |w_{Rev}|$ (2-6-7)

$\boxed{} = -nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_0}$ (2-10-17)

$0 \leq q_{Irr} < q_{Rev} = nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_0}$ (2-10-18)

不可逆変化なので

$q = -w$

$\Delta U = q + w$ (2-5-1)

参照　⑤完全気体の等温可逆変化

$\Delta U = \Delta H = 0$

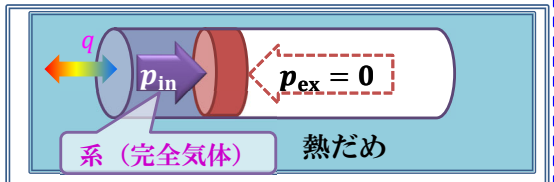
$q_{Rev} = -w_{Rev} = nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_0}$

状態関数：
可逆・不可逆で結果 変わらない

$\Delta U = \Delta H = 0$ (2-10-15)

(6/8 終了)

⑥′完全気体の等温自由膨張



$(p_0, V_0, T_0) \Rightarrow (p_1, V_1, T_0)$

自由膨張：不可逆変化の1つ　$p_{ex} = 0$

Point

系の仕事：

$w = -\int p_{ex} dV = \boxed{}$ (2-10-19)

$q = \boxed{}$ (2-10-20)

$q = -w$

$\Delta U = q + w$ (2-5-1)

$\Delta U = \Delta H = 0$ (2-10-15)

参照 ⑤完全気体の等温可逆変化

$\Delta U = \Delta H = 0$

$q_{Rev} = -w_{Rev} = nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_0}$

状態関数：
可逆・不可逆で結果 変わらない

参照：完全気体の等温膨張

$0 \geq w_{Irr} > w_{Rev} = -nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_0}$ (2-10-17)

自由膨張

疑問：$\Delta U = \Delta H = w = q = 0$ なのに、なぜ気体は自由膨張する？

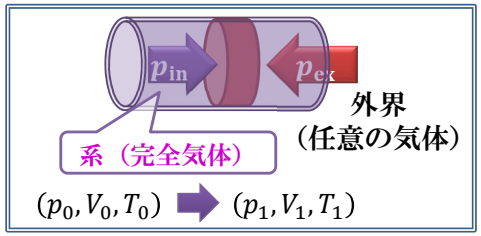
完全気体の等温膨張変化のまとめ　($dT = 0$)

	可逆変化	不可逆変化	自由膨張
ΔU	0	0	0
q	$nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_0}$	$nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_0} > q_{Irr} > 0$	0
w	$-nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_0}$	$-nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_0} < w_{Irr} < 0$	0
ΔH	0	0	0

- 膨張の場合 $V_0 < V_1$ → 系は熱を吸収し、仕事を行う
- 不可逆変化の場合：少ない熱で小さな仕事
- 内部エネルギー：状態関数 → 可逆・不可逆など道のりに依存しない

等圧膨張：加えた熱の一部を仕事に使う → $\Delta U > 0$（気体の温度上昇）
等温膨張：加えた熱をすべて仕事に使う → $\Delta U = 0$（気体の温度変わらない）

⑦完全気体の断熱可逆変化



$(p_0, V_0, T_0) \Rightarrow (p_1, V_1, T_1)$

$\boxed{} = 0$

$dp \neq 0$
$dV \neq 0$
$dT \neq 0$

$\Delta U = q + w$ (2-5-1)

$\Delta U = w$ ⇒ 仕事：状態関数

仕事 ⇐ ①$\Delta U = \int_{T_0}^{T_1} C_V dT$と②$w = -\int_{V_0}^{V_1} p_{ex} dV$の両方から求められる

可逆・不可逆で変わらない

① $w = \Delta U = \int_{T_0}^{T_1} C_V dT$

C_Vが温度変化しない場合

$w = \Delta U = C_V \int_{T_0}^{T_1} dT = \boxed{}$ (2-10-21)

$dH = C_p dT$ (2-10-4)

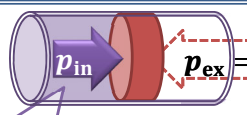
C_pも定数

$\Delta H = C_p (T_1 - T_0)$ (2-10-22)

②を使った解は次頁で扱う

次は断熱不可逆変化
wが状態関数なので、等圧・等積変化と同様に簡単だと予想できる　(7/8 終了)

⑧ 完全気体の断熱不可逆変化



外界（任意の気体）

系（完全気体）

$(p_0, V_0, T_0) \Rightarrow (p_2, V_2, T_2)$

断熱変化：$q = 0$

$\Delta U = w$ → 仕事：状態関数

可逆・不可逆でw変わらない

不可逆変化の究極 → 自由膨張

⑧′ 完全気体の断熱自由膨張

仕事 ①$w = \int_{T_0}^{T_1} C_V dT$と②$w = -\int_{V_0}^{V_1} p_{ex} dV$の両方から求められる 前ページ

② $w = -\int_{V_0}^{V_1} p_{ex} dV$

自由膨張：$p_{ex} = 0$

$w =$ □ (2-10-23)

矛盾？

可逆・不可逆でwが変わっている！

問題2-11 wは断熱変化で状態関数のはずだが、なぜ可逆変化と断熱自由膨張の結果が異なる？予想してみよう！ $w = C_V(T_1 - T_0)$ (2-10-21)

(1) 断熱変化ではwは状態関数ではない　(2) ①の計算ミス

(3) ②の計算ミス　(4) 最初の状態は同じだが、最後の状態が異なる

完全気体の断熱可逆膨張と断熱自由膨張

$(p_0, V_0, T_0) \Rightarrow (p_1, V_1, T_1)$

断熱変化：$q = 0$

$\Delta U = w$

w：状態関数

$(p_0, V_0, T_0) \Rightarrow (p_2, V_2, T_2)$

可逆膨張：$p_{ex} = p_{in} \neq 0$

自由膨張：$p_{ex} = 0$

$w \neq 0$

膨張：□

$\Delta U < 0$

ΔT □

断熱可逆膨張＝仕事する → 温度下がる

② $w = -\int_{V_0}^{V_1} p_{ex} dV$

① $\Delta U = \int_{T_0}^{T_1} C_V dT$

C_Vが温度変化しない場合

①′ $\Delta U = C_V \Delta T$

定積熱容量：$C_V > 0$

$w = 0$ (2-10-20)

$\Delta U = 0$

$\Delta T = 0$

自由膨張 温度下がらない

○ wは状態関数

× ①と②の計算方法の違い

× 可逆・不可逆でwが変わっている！

変化後の状態が異なるだけで式は変わらない

理解しよう

完全気体の断熱変化のまとめ

断熱可逆膨張　断熱不可逆膨張　断熱自由膨張

p_0, V_0, T_0 → p_1, V_1, T_1　p_0, V_0, T_0 → p_2, V_1, T_2　p_0, V_0, T_0 → p_3, V_1, T_0

問題2-12 完全気体を体積V_0からV_1まで断熱不可逆膨張した。このとき温度は$T_0 \to T_2$まで変化した。上図からT_0, T_1, T_2 の大小関係を答えなさい。

(1) $T_0 > T_1 > T_2$　(2) $T_0 > T_2 > T_1$　(3) $T_0 > T_1 = T_2$　(4) $T_0 = T_2 > T_1$

ヒント

可逆膨張：$p_{in} = p_{ex}$

不可逆膨張：$p_{in} > p_{ex}$

$p_{ex\,Rev}$ □ $p_{ex\,Irr}$

$w = -\int_{V_0}^{V_1} p_{ex} dV$

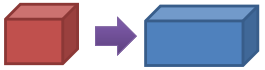
$w = \Delta U = C_V \Delta T$

$|w_{Rev}|$ □ $|w_{Irr}|$

$|\Delta T_{Rev}|$ □ $|\Delta T_{Irr}|$

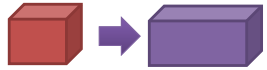
完全気体の断熱変化のまとめ

断熱可逆膨張



p_0, V_0, T_0 → p_1, V_1, T_1

断熱不可逆膨張



p_0, V_0, T_0 → p_2, V_1, T_2

$dH = C_p dT$ (2-10-4) → $\Delta H = C_p(T_1 - T_0)$ (2-10-24)

	可逆変化	不可逆変化	自由膨張
ΔU	$C_V(T_1 - T_0)$	$C_V(T_2 - T_0)$	0
q	0	0	0
w	$C_V(T_1 - T_0)$	$C_V(T_2 - T_0)$	0
ΔH			

断熱膨張：気体は内部エネルギーを使って仕事をする

→ 気体分子の運動エネルギーが低下 → 温度低下

疑問：断熱自由膨張も $\Delta U = \Delta H = w = q = 0$　なぜ気体は自由膨張する？

注意：2-10節では完全気体のみ扱った。実在気体では異なる場合がある

教科書94-101頁は3-8節で扱う

以上で8種類すべて終了

2-11. 完全気体の等温可逆膨張と断熱可逆膨張の比較

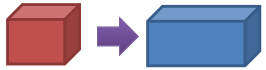
p.103-105

2-10節まででわかったこと
- 可逆過程が最大の仕事を取り出せる
- 仕事は等温過程だけ経路関数。等圧・断熱過程では状態関数。

目的：気体から仕事を多く取り出したい。仕事が経路関数である等温過程と状態関数である断熱変化で比べてみよう。

断熱可逆膨張（$q=0$）

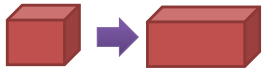
$$w=\Delta U=\int_{T_0}^{T_1} C_V \mathrm{d}T \quad (2\text{-}10\text{-}18)$$



p_0, V_0, T_0 → p_1, V_1, T_1

等温可逆膨張（$\mathrm{d}T=0 \rightarrow \Delta U=0$）

$$w=-q=-nRT_0\ln\frac{V_1}{V_0} \quad (2\text{-}10\text{-}13)$$

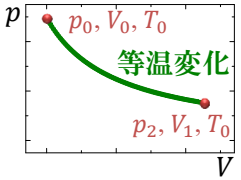


p_0, V_0, T_0 → p_2, V_1, T_0

どちらの方が大きな仕事を取り出せる？

仕事：[　　]

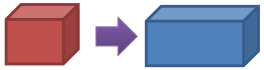
p_1とp_2の大小関係を求めよう！



---

p.103-105

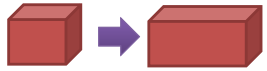
断熱可逆膨張（$q=0$）



p_0, V_0, T_0 → p_1, V_1, T_1

仕事：pV図の面積

等温可逆膨張（$\mathrm{d}T=0 \rightarrow \Delta U=0$）



p_0, V_0, T_0 → p_2, V_1, T_0

方針：ΔVが同じなのでp_1とp_2の大小関係を求める

$pV=nRT$ → [　　] (2-11-1)

T一定　等温可逆膨張　**Boyleの法則**

$pV=nRT$ → ？

p, V, T が変化する

p, Vの関係式からpを導こう

断熱変化（$\delta q=0$）　$\mathrm{d}U=\delta w$

Uの温度変化　$\mathrm{d}U=C_V\mathrm{d}T$

wの定義式　$\delta w=-p_{ex}\mathrm{d}V$

$p_{in}=\dfrac{nRT}{V}$

可逆膨張　$p_{ex}=p_{in}$

$C_V\mathrm{d}T=-p_{ex}\mathrm{d}V$

$$C_V\mathrm{d}T=-\frac{nRT}{V}\mathrm{d}V$$

$$\frac{C_V}{T}\mathrm{d}T=-\frac{nR}{V}\mathrm{d}V$$

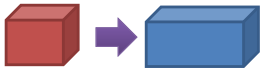
積分する

$$\int_{T_0}^{T_1}\frac{C_V}{T}\mathrm{d}T=-nR\int_{V_0}^{V_1}\frac{1}{V}\mathrm{d}V$$

---

p.103-105

$$\int_{T_0}^{T_1}\frac{C_V}{T}\mathrm{d}T=-nR\int_{V_0}^{V_1}\frac{1}{V}\mathrm{d}V$$



p_0, V_0, T_0 → p_1, V_1, T_1

微分方程式を解く

C_Vが温度変化しない場合

$\int\dfrac{\mathrm{d}x}{x}=\ln x$

$\ln=\log_e$

$\ln A+\ln B=\ln AB$

$\ln A-\ln B=\ln\dfrac{A}{B}$

$$C_V\ln\frac{T_1}{T_0}=[\quad]$$

$C_p-C_V=nR$ (2-8-7)

$$\ln\frac{T_1}{T_0}=\frac{C_V-C_p}{C_V}\ln\frac{V_1}{V_0}$$

$\ln x^n=n\ln x$

$\dfrac{C_V-C_p}{C_V}=1-\gamma$

$\dfrac{C_p}{C_V}\equiv\gamma$ (2-11-2)

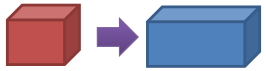
[　　] (2-11-3) (2E・2b)

$$\frac{T_1}{T_0}=\left(\frac{V_1}{V_0}\right)\left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{\gamma} \quad (2\text{-}11\text{-}4)$$

求めたいのはp, Vの関係式

求めたいのはp, Vの関係式

$$\frac{T_1}{T_0}=\left(\frac{V_1}{V_0}\right)\left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{\gamma} \quad (2\text{-}11\text{-}4)$$



p_0, V_0, T_0 → p_1, V_1, T_1

断熱可逆膨張（$q=0$）

$\dfrac{T_1}{V_1}=\dfrac{p_1}{nR}$　　$pV=nRT$

$$\frac{p_1}{nR}=\frac{p_0}{nR}\left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{\gamma}$$

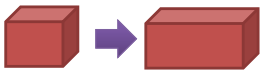
完全気体の**断熱可逆変化**の関係式

[　　] (2-11-5) (2E・3)

$\gamma\equiv\dfrac{C_p}{C_V}$ (2-11-2)

比較

等温可逆膨張（$\mathrm{d}T=0 \rightarrow \Delta U=0$）



p_0, V_0, T_0 → p_2, V_1, T_0

完全気体の**等温可逆変化**の関係式

$p_0V_0=p_2V_1$ (2-11-1)

Boyleの法則

この節の目的は、「p_1とp_2どちらが大きいか」だった

(2-11-1)と(2-11-5)を比べても、よくわからない → 温度を比べよう

等温変化：温度 T_0　　断熱変化：温度 $T_0 \rightarrow T_1$（温度下がる）

C_p □ C_V (2-8-7)

$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_V}$ (2-11-2)

γ □ 1 (2-11-5)

温度を比べよう

$\frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{V_1}{V_0}\right)^{1-\gamma}$ (2-11-3)

膨張の場合
$V_0 < V_1$

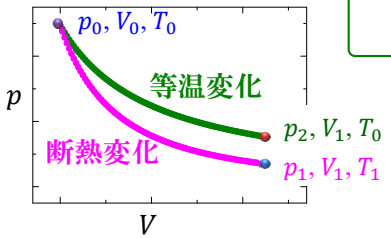
問題2-12' 膨張時に成り立つ関係を選びなさい

(1) $\frac{T_1}{T_0} < 0$　(2) $0 < \frac{T_1}{T_0} < 1$　(3) $1 < \frac{T_1}{T_0}$

T_0 □ T_1 (2-11-6)

$pV = nRT$

p_1 □ p_2



完全気体の圧力と体積の関係

断熱可逆膨張＝仕事する
→ 温度下がる

等温可逆膨張の方が仕事が得られる

2-12. 体積一定下での化学反応

内部エネルギー・エンタルピー・熱・仕事・熱容量の概念を理解したので、ここからは化学反応を見ていく。

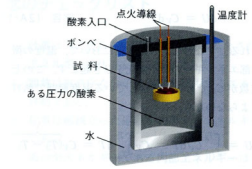


図2A-8　定容ボンベ熱量計．"ボンベ"は中央の容器で，高圧に十分耐える強度をもっている．ここに示した部品で組立てられた全体が熱量計（熱容量が既知でなければならない）である．断熱性を保証するために熱量計は水槽に沈められている．燃焼が起こって熱量計の温度が変わると，水槽の水の温度も熱量計と同じ温度になるよう調節される．

スクロース（ショ糖）($C_{12}H_{22}O_{11}$)の燃焼

$C_{12}H_{22}O_{11} + 12O_2 \rightarrow 12CO_2 + 11H_2O$

定積反応：$dV = 0 \rightarrow w = 0 \rightarrow$ $q = \Delta U = \int C_V\, dT$

実在気体でも成り立つ

例題： 体積一定の容積で、1.010 g のスクロース（$C_{12}H_{22}O_{11}$ = 342.3）を燃焼させたところ、温度が 3.41 K上昇した。1 mol当たりのΔUを求めよ。ただし、容器の熱容量は温度に依存せず、4.90 kJ K^{-1}で、試料の熱容量は無視できるものとする。

容器の温度を1 K上げるのに4.90 kJ必要

C_V = 4.90 kJ K^{-1}

Point!

Surround
$\Delta T = +3.41$ K
（容器の温度変化）

$\Delta U_{surr} = C_V \int_{T_0}^{T_1} dT = C_V \Delta T = 4.9 \times 10^3 \times 3.41 = 16.7$ kJ

求めるのは1mol当たりのΔUなので、

1.01 g ： 16.7 kJ = 342.3 ： x → $x = 5.66 \times 10^3$ kJ mol^{-1}

この値は、外界のΔU_{surr}である。求めたいのは系のΔU_{sys}

Point! $\Delta U_{surr} + \Delta U_{sys} = 0$ → $\Delta U_{sys} = -5.66 \times 10^3$ kJ mol^{-1}

2-13. 定圧下での化学反応

通常の化学反応は定圧下で行う事が多い

$w = -\int p\, dV \rightarrow -p\Delta V$

$\Delta U = q + w$ → $q = \Delta U + p\Delta V$ → $q = \Delta H$

定圧下ではΔHを扱うと便利

定圧下ではΔHとqの符号が同じ

理解しよう

$\Delta H < 0$

$\Delta H > 0$

問題2-13 以下の水について正しい表現を選択肢から選びなさい

3. 汗が肌から蒸発する
4. 水が冷凍庫で凍る
5. 氷が溶ける

(1) 吸熱 $\Delta H < 0$　(2) 吸熱 $\Delta H > 0$　(3) 発熱 $\Delta H < 0$　(4) 発熱 $\Delta H > 0$

問題： ライターにはブタン(C_4H_{10})が使われている。1 molのブタンが燃焼すると、2658 kJの熱を放出し、3 kJの仕事をする。ΔHとΔUを求めよ。

$2C_4H_{10}(g) + 13O_2(g) \rightarrow 8CO_2(g) + 10H_2O(g)$

解答

定圧下：$q = \Delta H$　発熱反応なので、$\Delta H = -2658$ kJ

Point!

$\Delta U = q + w = -2658$ kJ $- 3$ kJ $= -2661$ kJ

問題2-14 以下の文章で正しくないのはどれ？
なぜ正しくないのか理由も考えてみよう。

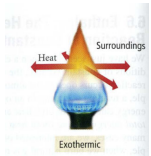
① $\Delta U = \int C_V\, dT$なので、温度が上昇すると ΔU は大きくなる。

② ブタンが燃焼すると周囲の温度は上昇するので、$\Delta U_{surr} > 0$である。

③ $\Delta U_{univ} = \Delta U_{sys} + \Delta U_{surr} = 0$ である（熱力学第１法則）。

④ よって、$\Delta U_{sys} < 0$である。

⑤ $\Delta U_{sys} = \int C_V\, dT$なので、炎の中の温度は室温より低い。

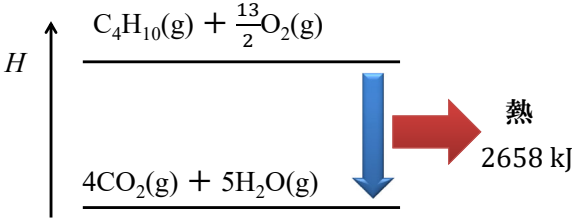


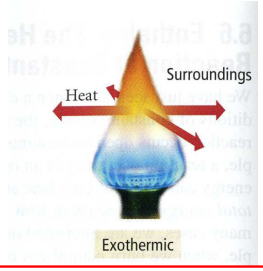
内部エネルギー：分子が内包している全エネルギー

物質を構成する分子に関するエネルギー（分子の並進エネルギー、回転エネルギー、分子間に働くエネルギー）、分子を構成する原子に関するエネルギー（結合エネルギー、振動エネルギー）、原子を構成するエネルギー（電子間、原子核－電子間のポテンシャルエネルギー、電子の運動エネルギー）、核を構成するエネルギー、など

これまでは、分子の並進運動エネルギーの変化を主に考えており、化学反応（分子を構成する原子の状態変化）は考えていなかった。

ブタンの燃焼で $\Delta U_{sys} < 0$ は正しい（ $\Delta H_{sys} < 0$ も成り立つ）





化学反応：化学結合などが変化し、 U_{sys} や H_{sys} が変化する

2-14. 熱化学方程式

$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$ $\Delta_r H = -890$ kJ

Reactant　Product

$\Delta_r H$ ：反応のエンタルピー(Enthalpy of Reaction) or 反応熱(Heat of Reaction)

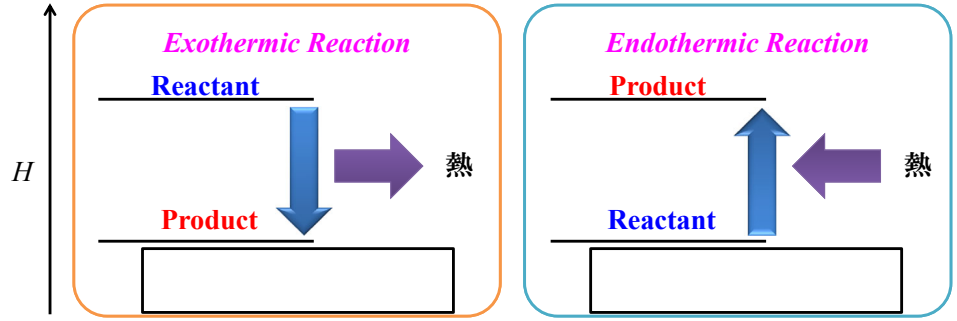
高校で習った熱化学方程式　$CH_4(g) + 2O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(g) + 890$ kJ

$H_{react} = H_{prod} - \Delta_r H$

$+Q$
外界目線

サイエンスでは変化 ＝ 変化後 ― 変化前

$\Delta_r H = H_{prod} - H_{react}$



2-15. Hessの法則（Hess's Law）　◎高校化学の復習

① エンタルピーは示量変数　→　化学量論的（Stoichiometry）にあつかう

1 molのブタンが燃焼すると2658 kJの熱が発生する。
→ n molのブタンが燃焼すると 2658n kJ の熱が生成する。

② エンタルピーは状態関数　→　逆反応は、符号が反転

$A + 2B \rightarrow 2C$　$\Delta_r H(1)$
$2C \rightarrow A + 2B$　$\Delta_r H$(逆反応) $= -\Delta_r H(1)$　(2C・2)

③ エンタルピーは状態関数　→　最初と最後の状態だけで決まる

$A + 2B \rightarrow 2C$　$\Delta_r H(1)$　　$C \rightarrow 2D$　$\Delta_r H(2)$

$A + 2B \rightarrow 4D$　$\Delta_r H(3) = \Delta_r H(1) + 2\Delta_r H(2)$

実験で直接求められない反応熱を求めることができる

＊方程式と同様に扱える　$y - 2x = 5,\ y = 7 \rightarrow 2x = 7 - 5$

例題 19·9　イソブタンと n-ブタンの燃焼モルエンタルピーは 298 K，1 atm のとき，それぞれ −2869 kJ mol^{-1} と −2877 kJ mol^{-1} である．1 モルの n-ブタンから 1 モルのイソブタンへの変換の $\Delta_r H$ を計算せよ．

解答：二つの燃焼反応の化学方程式は，

$$n\text{-}C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l) \quad (1)$$
$$\Delta_r H(1) = -2877 \text{ kJ mol}^{-1}$$

および

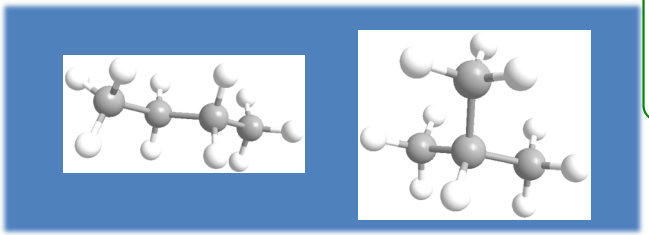
$$i\text{-}C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l) \quad (2)$$
$$\Delta_r H(2) = -2869 \text{ kJ mol}^{-1}$$

である．式(2)の逆反応を書き，その結果を式(1)に加えると，望む化学方程式，

$$n\text{-}C_4H_{10}(g) \longrightarrow i\text{-}C_4H_{10}(g) \quad (3)$$

$$\Delta_r H(3) = \Delta_r H(1) - \Delta_r H(2)$$
$$= -2877 \text{ kJ mol}^{-1} - (-2869 \text{ kJ mol}^{-1}) = -8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

が得られる．実際は競合反応が起こるので，この反応熱を直接測定することはできない．



問題2-15　n-C_4H_{10} と i-C_4H_{10} では、どちらの方がエネルギーが大きい？

(1) n-C_4H_{10}　(2) i-C_4H_{10}
(3) 同じ
(4) この結果からは分からない

基準があると各物質を比べられ便利！

2-16.標準状態と化学反応のエンタルピー　エンタルピー：$H \equiv U + pV$

p.83,84

Uの絶対値を求めるのは難しい
U：状態関数　→　ΔUを扱う

Hの絶対値を求めるのも難しい
H：状態関数　→　ΔHを扱う

化学反応ではエンタルピー変化 (ΔH) が観測される

→ 基準からの差で値を決める

山の高さ（標高）は海面を規準にしている

覚える!

・標準状態（Standard State）

例) 500 Kの鉄の標準状態：1 bar, 500 K

エンタルピーは温度で変わる

→　約束温度：温度を明記していない場合は298.15 K

・標準エンタルピー　(Standard Enthalpy)　$\Delta H^{\ominus}$

右肩に ⊖ をつける

標準状態のΔH

$\Delta H^{\ominus}$には$\Delta_r H^{\ominus}$, $\Delta_c H^{\ominus}$, $\Delta_f H^{\ominus}$, $\Delta_{trs} H^{\ominus}$ などがある

次頁からそれらをまとめる（物理変化は後で）

・化学変化のエンタルピー

p.86-89

標準反応エンタルピー　(Standard Reaction Enthalpy)　$\Delta_r H^{\ominus}$

標準状態にある反応物 → 標準状態にある生成物

$$2C_4H_{10}(g) + 13O_2(g) \rightarrow 8CO_2(g) + 10H_2O(g)$$

6頁前　ブタン 1 molが燃焼すると2658 kJのエンタルピー変化

$\Delta_r H^{\ominus} =$

化学反応式の係数を考慮する → 通常、単位にmol^{-1}をつけない

＊「ブタンの燃焼のエンタルピー変化は$\Delta_r H^{\ominus} = -2658\ kJ\ mol^{-1}$である」という表現はよく用いる。

上記の例では、2 molのブタンが酸素13 molと反応したときの$\Delta_r H^{\ominus}$

＊化学反応の中でも燃焼と生成は特別に添え字をつける。

標準燃焼エンタルピー　(Standard Enthalpy of Combustion)　$\Delta_c H^{\ominus}$

着目している物質を標準状態で燃焼したときの熱量

標準生成エンタルピー　(Standard Enthalpy of Formation)　$\Delta_f H^{\ominus}$

着目している物質を標準状態で生成するのに必要な熱量

標準燃焼エンタルピー　(Standard Enthalpy of Combustion)　$\Delta_c H^{\ominus}$

p.86

着目している物質を標準状態で燃焼したときの熱量

$$2C_4H_{10}(g) + 13O_2(g) \rightarrow 8CO_2(g) + 10H_2O(g)$$

ブタン 1 molが燃焼すると2658 kJのエンタルピー変化

1頁前と同じ
添え字 r → c

$\Delta_c H^{\ominus} = -2 \times 2658\ kJ = -5316\ kJ$

＊「ブタンの$\Delta_c H^{\ominus} = -2658\ kJ\ mol^{-1}$である」という表現はよく用いる。

$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(g) \qquad \Delta_c H^{\ominus} = -2658\ kJ\ mol^{-1}$$

表 2C·4[a)]　298 K の有機化合物の標準生成エンタルピー ($\Delta_f H^{\ominus}$) と標準燃焼エンタルピー ($\Delta_c H^{\ominus}$)

	$\Delta_f H^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})	$\Delta_c H^{\ominus}$/(kJ mol^{-1})
エタン，$C_2H_6(g)$	−84.68	−1560
グルコース，$C_6H_{12}O_6(s)$	−1274	−2808
ベンゼン，$C_6H_6(l)$	+49.0	−3268
メタノール，$CH_3OH(l)$	−238.66	−726
メタン，$CH_4(g)$	−74.81	−890

a) 巻末資料「データ」にさらに多くの値がある．

標準生成エンタルピー　(Standard Enthalpy of Formation)　$\Delta_f H^{\ominus}$

p.87,88

着目している物質を標準状態で生成するのに必要な熱量

ある物質の**標準生成エンタルピー**[1)] $\Delta_f H^{\ominus}$は，その化合物が基準状態にある構成元素から生成するときの標準反応エンタルピーである．

"元素の"**基準状態**[2)]とは，指定された温度と 1 bar の圧力において最も安定な状態である．　基準状態とは

$$4C(s, graphite) + 5H_2(g) \rightarrow C_4H_{10}(g)$$

$$\frac{3}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}N_2(g) \rightarrow NH_3(g)$$

生成反応：標準状態・扱っている温度（通常298.15 K）で
最も安定な単体から着目している化合物を1 mol生成する反応

$H_2(g)$, $N_2(g)$, $O_2(g)$, C(s, graphite) などの $\Delta_f H^{\ominus} = 0$（Pは例外）

＊標準状態以外では、0 にならない。

水銀では液体水銀，炭素ではグラファイト，スズでは白色（金属）スズである．基準状態の一般的な特定方法には一つ例外がある．それはリンである．リンの基準状態は白リンをとる．この同素体はリンの最も安定な状態ではないが，これが最も再現しやすい形だからである．標

問題2-16 教科書巻末に$\Delta_f H^\ominus$が数頁にわたって記載されている。
＊298 Kで最も安定な単体の $\Delta_f H^\ominus = 0$ を確認しなさい

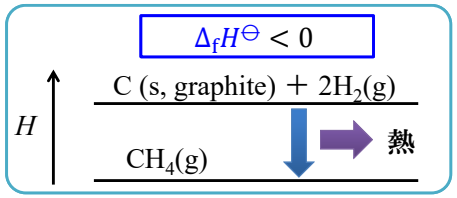
3. メタンの標準生成エンタルピーを記入しなさい

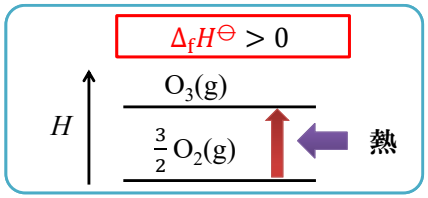
$C\,(s,\ graphite) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$　　$\Delta_f H^\ominus =$ [　　] kJ mol^{-1}

4. オゾンの標準生成エンタルピーを記入しなさい

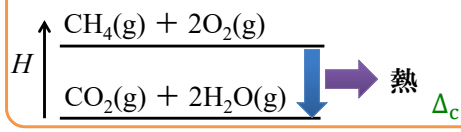
$\frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow O_3(g)$　　$\Delta_f H^\ominus =$ [　　] kJ mol^{-1}

$\Delta_f H^\ominus$の値が正の化合物と負の化合物がある。$\Delta_f H^\ominus > 0$の化合物の特徴を考えなさい。ヒント：$\Delta_r H^\ominus > 0$は反応物と生成物、どういう関係？





$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$　　$\Delta_c H^\ominus < 0$



Point!

$\Delta_c H^\ominus > 0$：CO_2とH_2OからCH_4の合成厳しい

・化学反応式を用いたエンタルピーの計算方法　高校化学の復習と展開　p.86

メタンの標準燃焼エンタルピー$\Delta_c H^\ominus$を求める

$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$　　$\Delta_c H^\ominus =$ ？

解き方I　手順１：生成反応式を作る　手順２：$\Delta_f H^\ominus$を書き出す　手順３：化学反応式の係数をかけ、まとめる

$C(s,\ graphite) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$	$\Delta_f H^\ominus = -74.8$ kJ mol^{-1}	①
$C(s,\ graphite) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	$\Delta_f H^\ominus = -393.5$ kJ mol^{-1}	②
$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$	$\Delta_f H^\ominus = -241.8$ kJ mol^{-1}	③

$-①+②+2\times③$

$CH_4(g) \rightarrow C(s,\ graphite) + 2H_2(g)$	$\Delta_f H^\ominus = +74.8$ kJ mol^{-1}	①
$C(s,\ graphite) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	$\Delta_f H^\ominus = -393.5$ kJ mol^{-1}	②
$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$	$\Delta_f H^\ominus = 2 \times (-241.8)$ kJ mol^{-1}	③

$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$　　$\Delta_c H^\ominus =$ ？

$\Delta_c H^\ominus =$ [　　]

前頁の計算過程を図にすると

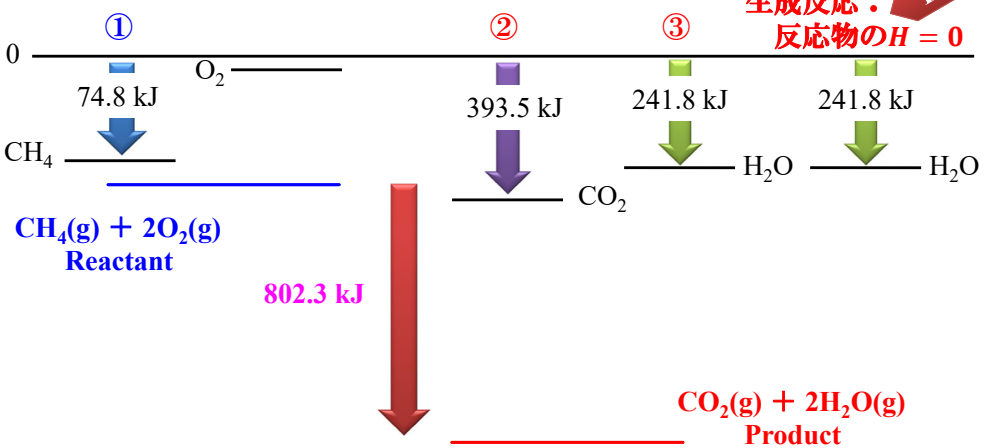
$C(s,\ graphite) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$	$\Delta_f H^\ominus = -74.8$ kJ mol^{-1}	①
$C(s,\ graphite) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	$\Delta_f H^\ominus = -393.5$ kJ mol^{-1}	②
$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$	$\Delta_f H^\ominus = -241.8$ kJ mol^{-1}	③

$-①+②+2\times③ \rightarrow \{②+2\times③\} - ①$

$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$　　$\Delta_c H^\ominus = -802.3$ kJ mol^{-1}

Point!

生成反応：反応物の$H = 0$



$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$　　$\Delta_c H^\ominus =$ ？　p.86

$C(s,\ graphite) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$	$\Delta_f H^\ominus = -74.8$ kJ mol^{-1}	①
$C(s,\ graphite) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	$\Delta_f H^\ominus = -393.5$ kJ mol^{-1}	②
$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$	$\Delta_f H^\ominus = -241.8$ kJ mol^{-1}	③

解き方II　標準生成エンタルピーから解く方法

$$\Delta_c H^\ominus = (\text{生成物の}\Delta_f H^\ominus\text{の総和}) - (\text{反応物の}\Delta_f H^\ominus\text{の総和})$$
$$= \sum_{\text{Product},i} \nu_{P,i}\,\Delta_f H^\ominus - \sum_{\text{Reactant},j} \nu_{R,j}\,\Delta_f H^\ominus \qquad (2C\cdot5a)$$

ν_k：反応の係数（化学量数）

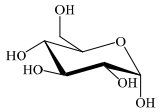
生成物の$\Delta_f H^\ominus = -393.5 + 2 \times (-241.8) = -877.1$ kJmol^{-1}
反応物の$\Delta_f H^\ominus = -74.8 + 2 \times 0 = -74.8$ kJmol^{-1}

$\Delta_c H^\ominus = -877.1 - (-74.8) = \mathbf{-802.3\ kJ\ mol^{-1}}$

解き方I・IIどちらでも良いので、計算できるようにすること

問題2-17 酸素が十分供給される細胞内では、グルコース($C_6H_{12}O_6$)が水と二酸化炭素に酸化される。しかし、筋肉細胞では酸素が欠乏すると1 molのグルコースは2 molの乳酸($C_3H_6O_3$)に解糖（かいとう）する。
教科書巻末の表を使ってα-D-グルコースが解糖する際の$\Delta_r H^\ominus$として最も近い値を選びなさい。

$C_6H_{12}O_6$(s, glucose) + $6O_2$(g) → $6H_2O$(l) + $6CO_2$(g) ①
$C_3H_6O_3$(s, lactic acid) + $3O_2$(g) → $3H_2O$(l) + $3CO_2$(g) ②



α-D-グルコース → 2 CH_3—C(H)(OH)—COOH 乳酸　$\Delta_r H^\ominus = ?$

(1) −5496 kJ mol^{-1}　(2) −4152 kJ mol^{-1}　(3) −1464 kJ mol^{-1}　(4) −115 kJ mol^{-1}
(5) 5496 kJ mol^{-1}　(6) 4152 kJ mol^{-1}　(7) 1464 kJ mol^{-1}　(8) 115 kJ mol^{-1}

酸素がないとグルコースから少ないエネルギーしか取り出せない

・溶液中のイオンの生成エンタルピー　p.87,88

イオンの場合、必ず対イオン(Counter Ion)がある。
新たな基準を追加しないと個々のイオンの標準生成エンタルピーは定まらない

分子の$\Delta_f H^\ominus$の基準：単体の$\Delta_f H^\ominus$は0である

イオンの$\Delta_f H^\ominus$の基準：$\Delta_f H^\ominus(H^+, aq) = 0$ （希薄水溶液）

$\Delta_f H^\ominus = 0$

具体例2C・3

$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Br_2(l) \rightarrow HBr(aq) \rightarrow H^+(aq) + Br^-(aq)$

$\Delta_f H^\ominus(HBr, aq) = -122$ kJ mol^{-1}　$\Delta_f H^\ominus(Br^-, aq) = -122$ kJ mol^{-1}

自主問題2C・4 Ag^+イオンの標準生成エンタルピー

$Ag(s) + \frac{1}{2}Br_2(l) \rightarrow AgBr(aq) \rightarrow Ag^+(aq) + Br^-(aq)$

$\Delta_f H^\ominus(AgBr, aq) = -17$ kJ mol^{-1}　$\Delta_f H^\ominus(Ag^+, aq) = ?$

$\Delta_f H^\ominus(AgBr, aq) = \Delta_f H^\ominus(Ag^+, aq) + \Delta_f H^\ominus(Br^-, aq)$
→ $-17 = x + (-122)$ → $\Delta_f H^\ominus(Ag^+, aq) = \mathbf{105\ kJ\ mol^{-1}}$

・平均結合エンタルピー（Mean Bond Enthalpy）　記号：$\Delta H(A-B)$　p.88,89

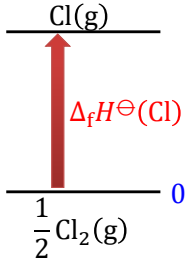
化学結合を切るのに必要なエネルギーの平均値
高校では結合エネルギーとして習っている

表 10C・2b　298 K における平均結合エンタルピー，ΔH° (A−B)/(kJ mol^{-1})

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	S	P	Si
H	436										
C	412	348 (i)									
		612 (ii)									
		838 (iii)									
		518 (a)									
N	388	305 (i)	163 (i)								
		613 (ii)	409 (ii)								
		890 (iii)	946 (iii)								
O	463	360 (i)	157	146 (i)							
		743 (ii)		497 (ii)							
F	565	484	270	185	155						
Cl	431	338	200	203	254	242					
Br	366	276				219	193				
I	299	238				210	178	151			
S	338	259			496	250	212		264		
P	322									201	
Si	318		374	466							226

＊ 平均結合エンタルピーは，結合の強さを測る粗い尺度の一つであり，これを解離エネルギーと区別する必要はない．(i) 単結合，(ii) 二重結合，(iii) 三重結合，(a) 芳香族．
データ：HCP，および L. Pauling, "The nature of the chemical bond", Cornell University Press (1960).

$\frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow Cl(g)$



求め方：Cl-Cl結合の結合エンタルピー$\Delta H^\ominus(Cl-Cl)$は$\Delta_f H(Cl)$から求める

右上図 → $\Delta H^\ominus(Cl-Cl) = 2 \times \Delta_f H^\ominus(Cl) = 2 \times 121.68 = 243.36$ kJ mol^{-1}

同様に$\Delta_f H^\ominus(H) = 217.97$ kJ mol^{-1}, $\Delta_f H^\ominus(N) = 472.70$ kJ mol^{-1}, …
→ $\Delta H^\ominus(H-H) = 435.94$ kJ mol^{-1}, $\Delta H^\ominus(N \equiv N) = 945.94$ kJ mol^{-1}, …

例題：表10C・2bのデータを用いて$\Delta H^\ominus(O-H)$を求めなさい。
なお、$\Delta_f H^\ominus(H_2O) = -241.82$ kJ mol^{-1} である。

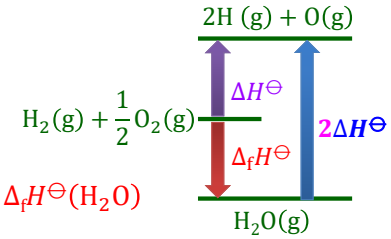
①解離反応の式を組み立てる　$H_2O(g) \rightarrow 2H(g) + O(g)$　$\Delta H^\ominus(O-H)$

②生成反応式を作り、$\Delta_f H^\ominus$を明記する

$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$　$\Delta_f H^\ominus(H_2O) = -241.82$ kJ mol^{-1}
$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$　$\Delta H^\ominus(H-H) = 436$ kJ mol^{-1}
$O_2(g) \rightarrow 2O(g)$　$\Delta H^\ominus(O=O) = 497$ kJ mol^{-1}

③等式を作成して計算

図を作ると分かりやすい



H_2OにはO-H結合が2本あるので

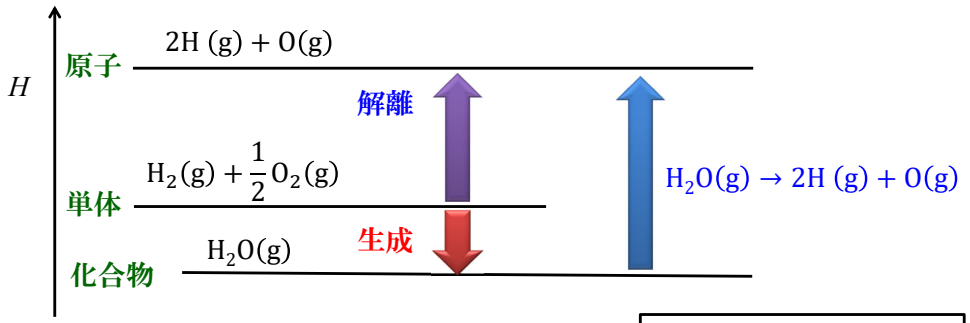
$2\Delta H^\ominus(O-H) = \Delta H^\ominus(H-H) + \frac{1}{2}\Delta H^\ominus(O=O) - \Delta_f H^\ominus(H_2O)$

$\Delta H^\ominus(O-H) = \frac{1}{2}\left\{436 + \frac{1}{2}497 - (-241.82)\right\} = \mathbf{463.16\ kJ\ mol^{-1}}$

「$\mathbf{463.16\ kJ\ mol^{-1}}$」は平均値である。$H_2O \rightarrow HO + H \rightarrow O + 2H$
1本目と2本目では異なる（$\mathbf{499\ kJ\ mol^{-1}}$, $\mathbf{428\ kJ\ mol^{-1}}$）

結合エンタルピーは構造などで変わる → 平均値としてしか扱えない
近年はコンピュータの高速化 → 計算化学で求める（3年生の「量子化学」）

生成エンタルピーと結合解離エンタルピーの関係



結合エンタルピー ＞ 0 → 解離反応は [　　]

結合が解離することはエネルギー的視点から見ると不利

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$$

の場合、H-HとO=O結合を切っても、H-O結合を生成する方がエネルギー的に有利
（逆反応は不利 → 水を熱してもH₂とO₂にならない）

2-17. エンタルピーの温度変化　大学の内容

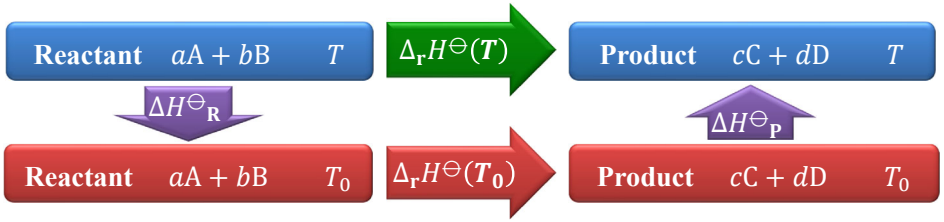
p.89,90

表にある$\Delta_f H^\ominus$値は通常 $T_0 = 298$ K。ある温度 T でも化学反応によるエンタルピー変化を知りたい場合が多い → 温度が異なる場合の$\Delta_r H^\ominus$の求め方を学ぶ

Key Point! エンタルピーは状態関数 → 道のりに依存しない

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

設定：T_0の$\Delta_r H^\ominus(T_0)$は既知　ある温度Tの$\Delta_r H^\ominus(T)$を知りたい



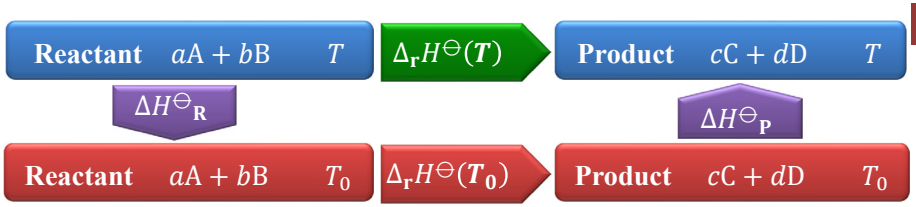
問題2-18 $\Delta_r H^\ominus(T)$として考えられる式を選び、下の空欄に入れなさい

(1) $\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta H^\ominus_R + \Delta_r H^\ominus(T_0) + \Delta H^\ominus_P$　(2) $\Delta_r H^\ominus(T) = -\Delta H^\ominus_R - \Delta_r H^\ominus(T_0) - \Delta H^\ominus_P$

(3) $\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta H^\ominus_P - \Delta_r H^\ominus(T_0) - \Delta H^\ominus_R$　(4) $\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta H^\ominus_R - \Delta_r H^\ominus(T_0) - \Delta H^\ominus_P$

$\Delta_r H^\ominus(T) =$ [　　] (2-17-1)

p.89,90



$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta H^\ominus_R + \Delta_r H^\ominus(T_0) + \Delta H^\ominus_P \quad (2\text{-}17\text{-}1)$$

完全気体以外でも成立

$H = H(p, T)$ → $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$

$dp = 0$

$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$

$dH = C_p dT$

積分

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT$$

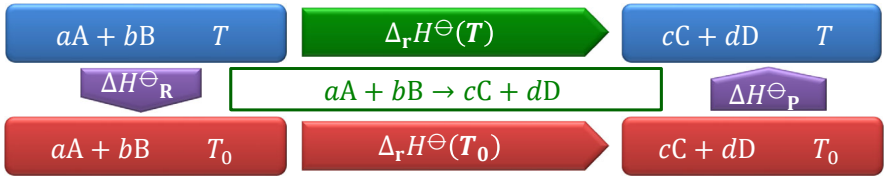
Hの温度変化

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \int_T^{T_0} C^\ominus_{pR} \, dT' + \Delta_r H^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^{T} C^\ominus_{pP} \, dT'$$

積分範囲の反転

$$\Delta_r H^\ominus(T) = -\int_{T_0}^{T} C^\ominus_{pR} \, dT' + \Delta_r H^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^{T} C^\ominus_{pP} \, dT' \quad (2\text{-}17\text{-}2)$$

p.89,90



$$\Delta_r H^\ominus(T) = -\int_{T_0}^{T} C^\ominus_{pR} \, dT' + \Delta_r H^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^{T} C^\ominus_{pP} \, dT' \quad (2\text{-}17\text{-}2)$$

$$\Delta_r C^\ominus_p \equiv C^\ominus_{pP} - C^\ominus_{pR} \quad (2\text{-}17\text{-}3)$$

キルヒホッフの法則

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta_r C^\ominus_p \, dT' \quad (2\text{-}17\text{-}4) \quad (2C\cdot7a)$$

$dH = C_p dT$

Hと同じ考え方

$$\Delta_r C^\ominus_p = \{c C^\ominus_{p,m}(C) + d C^\ominus_{p,m}(D)\} - \{a C^\ominus_{p,m}(A) + b C^\ominus_{p,m}(B)\}$$

$$= \sum_{\text{Product},i} \nu_{P,i} C^\ominus_{p,m}(i) - \sum_{\text{Reactant},j} \nu_{R,j} C^\ominus_{p,m}(j) \quad (2\text{-}17\text{-}5) \quad (2C\cdot7b)$$

$C^\ominus_{p,m}(A)$：1 molの物質Aの標準定圧熱容量

(1) $\Delta_r C_p^\ominus$ が温度変化しない場合（テキスト）

p.89,90

キルヒホッフの法則

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta_r C_p^\ominus \, dT' \qquad (2\text{-}17\text{-}3)$$

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \boxed{\qquad\qquad\qquad\qquad} \qquad (2\text{-}17\text{-}6)$$

$$\Delta_r C_p^\ominus = \sum_{\text{Product},i} \nu_{P,i}\, C_{p,m}^\ominus(i) - \sum_{\text{Reactant},j} \nu_{R,j}\, C_{p,m}^\ominus(j) \qquad (2\text{-}17\text{-}5)$$

自主問題2C・7　400 Kにおけるシクロヘキサンの標準生成エンタルピー

$$6C(s, \text{graphite}) + 6H_2(g) \rightarrow C_6H_{12}(l)$$

表2C・6　$\Delta_f H^\ominus(298\ \text{K}) = -156\ \text{kJ mol}^{-1}$

巻末表　$C_{p,m}^\ominus(\text{graphite}) = 8.527\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$　$C_{p,m}^\ominus(H_2) = 28.824\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$

$C_{p,m}^\ominus(C_6H_{12}) = 156.5\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$

2-17-5　$\Delta_r C_p^\ominus = 156.5 - (6 \times 8.527 + 6 \times 28.824) = -67.606\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$

2-17-6　$\Delta_r H^\ominus(400\ \text{K}) = (-156 \times 10^3) + (-67.606)(400 - 298) = -163\ \text{kJ mol}^{-1}$

(2) $\Delta_r C_p^\ominus$ が温度変化する場合（章末問題で扱っている）

p.108-110

$$\Delta_r C_p^\ominus = \sum_{\text{Product},i} \nu_{P,i}\, C_{p,m}^\ominus(i) - \sum_{\text{Reactant},j} \nu_{R,j}\, C_{p,m}^\ominus(j) \qquad (2\text{-}17\text{-}5)$$

$$C_{p,m}^\ominus(i) = \alpha(i) + \beta(i)T + \gamma(i)T^2$$

近似式の1つ*

$\alpha(i), \beta(i), \gamma(i)$：化合物 i に依存する定数

＊他にも近似式はある

$$\Delta_r C_p^\ominus = \Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^2 \qquad (2\text{-}17\text{-}5)$$

$$\Delta\alpha = \sum_{\text{Product},i} \nu_{P,i}\, \alpha(i) - \sum_{\text{Reactant},j} \nu_{R,j}\, \alpha(j) \qquad \Delta\beta = \cdots$$

キルヒホッフの法則

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta_r C_p^\ominus \, dT' \qquad (2\text{-}17\text{-}3)$$

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^{T} \left[\Delta\alpha + \Delta\beta T' + \Delta\gamma T'^2\right] dT' \qquad (2\text{-}17\text{-}7)$$

p.108-110

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^{T} \left[\Delta\alpha + \Delta\beta T' + \Delta\gamma T'^2\right] dT' \qquad (2\text{-}17\text{-}7)$$

積分（他の近似式の場合、当然積分結果は異なる）

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(T_0) + \Delta\alpha(T - T_0) + \frac{\Delta\beta}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\Delta\gamma}{3}(T^3 - T_0^3) \qquad (2\text{-}17\text{-}8)$$

問題2-19　章末問題 2C・7改

CH_4の$\Delta_c H^\ominus(500\ \text{K})$を求めなさい

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

表2C・4　$\Delta_c H^\ominus(298\ \text{K}) = -890\ \text{kJ mol}^{-1}$

	α/(J K^{-1} mol^{-1})	β/(mJ K^{-2} mol^{-1})	γ/(μJ K^{-3} mol^{-1})
$CH_4(g)$	14.16	75.5	−17.99
$CO_2(g)$	26.86	6.97	−0.82
$O_2(g)$	25.72	12.98	−3.862
$H_2O(g)$	30.36	9.61	1.184

右表を用いて$\Delta\alpha$を求め、最も近い値を選びなさい（単位：J K^{-1} mol^{-1}）。

$\Delta\alpha = \boxed{\qquad\qquad}$ J K^{-1} mol^{-1}　(1) −21.98　(2) 17.34　(3) 21.98　(4) 153.18

$\Delta\beta = \{6.97 + 2 \times 9.61\} - \{75.5 + 2 \times 12.98\} = -75.27\ \text{mJ K}^{-2}\ \text{mol}^{-1}$

$\Delta\gamma = \{-0.82 + 2 \times 1.184\} - \{-17.99 + 2 \times (-3.862)\} = 27.262\ \mu\text{J K}^{-3}\ \text{mol}^{-1}$

(2-17-8)　$\Delta_r H^\ominus(T) = (-890 \times 10^3) + \boxed{\qquad\qquad}(500 - 298)$

$$-\frac{75.27 \times 10^{-3}}{2}(500^2 - 298^2) + \frac{27.262 \times 10^{-6}}{3}(500^3 - 298^3)$$

頑張って計算すると・・・

$$\boxed{\Delta_r H^\ominus(T) = -890.73\ \text{kJ mol}^{-1}}$$

手順を理解し、計算できるようにしておきましょう

2-18. 物理変化とエンタルピー

p.84,85

物質の物理変化：

化学組成は変わらないで、固体・液体・気体などへ変化（相転移）

標準転移エンタルピー　(Standard Enthalpy of Transition)　$\Delta_{trs}H^\ominus$

1 barの下で物質が相転移（固体→液体など）する際の熱変化

融解(fusion)・蒸発(vaporization)・昇華(sublimation)など

Hessの法則（Hは状態関数）

$$\Delta_{sub}H^\ominus = \Delta_{fus}H^\ominus \boxed{\quad} \Delta_{vap}H^\ominus$$

例題：表2C・1を用い、水の標準昇華エンタルピー$\Delta_{sub}H^\ominus$を求めなさい

表より

$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$　$\Delta_{fus}H^\ominus = \boxed{\qquad\qquad}$

$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$　$\Delta_{vap}H^\ominus = \boxed{\qquad\qquad}$

↓

$H_2O(s) \rightarrow H_2O(g)$　$\Delta_{sub}H^\ominus = \boxed{\qquad\qquad}$

タイトル適切でない

表 2C・2　いろいろな転移エンタルピー

転移	過程	記号[a]
転移	相 α → 相 β	$\Delta_{trs}H$
融解	s → l	$\Delta_{fus}H$
蒸発	l → g	$\Delta_{vap}H$
昇華	s → g	$\Delta_{sub}H$
混合	純相 → 混合相	$\Delta_{mix}H$
溶解	溶質 → 溶液	$\Delta_{sol}H$
水和	$X^\pm(g) \rightarrow X^\pm(aq)$	$\Delta_{hyd}H$
原子化	化学種(s, l, g) → 原子(g)	$\Delta_{at}H$
イオン化	$X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-(g)$	$\Delta_{ion}H$
電子獲得	$X(g) + e^-(g) \rightarrow X^-(g)$	$\Delta_{eg}H$
反応	反応原系 → 生成系	$\Delta_r H$
燃焼	化合物(s, l, g) + $O_2(g)$ → $CO_2(g)$, $H_2O(l, g)$	$\Delta_c H$
生成	元素 → 化合物	$\Delta_f H$
活性化	反応原系 → 活性錯合体	$\Delta^\ddagger H$

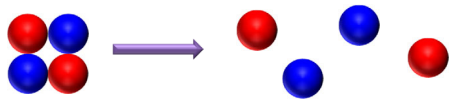
a) IUPAC の勧告による．かつては転移を示す下つき文字は ΔH につけて，ΔH_{trs} のようにした．

格子エンタルピー　(Lattice Enthalpy)　$\Delta_L H$

p.85,86

$MX(s) \rightarrow M^+(g) + X^-(g)$　この過程のエンタルピー変化

イオン結晶を熱して構成イオンをバラバラにするのに必要な熱量



前節のイオンとは異なる
＊前節：水溶液など

具体例2C·1　ボルン・ハーバーサイクル

$KCl(s) \rightarrow K^+(g) + Cl^-(g)$　$\Delta_L H$

$\Delta_f H + \Delta_L H$
$= \Delta_{sub} H + \Delta_{at} H + \Delta_{ion} H + \Delta_{eg} H$

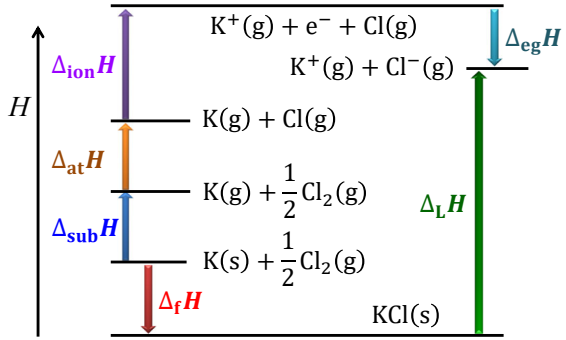


表 2C·3[a)]　298 K における格子エンタルピー，ΔH_L / (kJ mol^{-1})

NaF	926
NaBr	752
MgO	3850
MgS	3406

a) 下巻，巻末資料「データ」表 18B·4 にさらに多くの値がある．

$\Delta_L H$が大きい組み合わせ
- 小さいイオン
- 電荷が大きいイオン

前節で見たように定圧条件下のエンタルピーの温度変化は

$$\Delta H = H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT \quad (2\text{-}17\text{-}8)$$

絶対零度（$T_1 = 0$）のエンタルピー → 任意の温度 T のエンタルピーの絶対値

沸騰中・融解中は熱を加えても温度が一定　→ [　　]

つまり、任意の温度のエンタルピーを求めるには（$H(0) = 0$より）、

$$H(T) = \int_0^{T_{fus}} C_p(s) \, dT' + \Delta_{fus} H + \int_{T_{fus}}^{T} C_p(l) \, dT' \quad (2\text{-}18\text{-}1)$$

相転移でC_p不連続

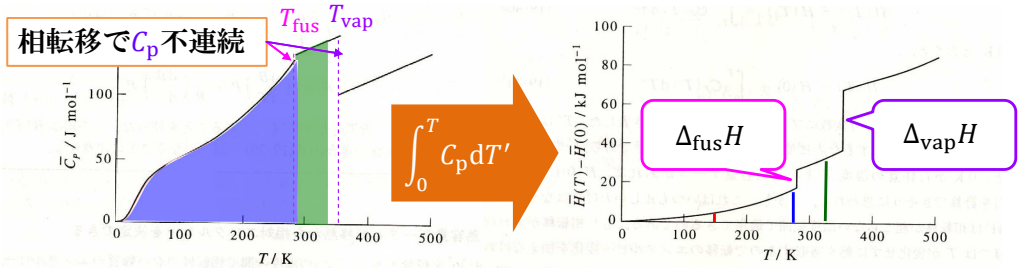


図 19·6　ベンゼンの 0 K から 500 K までの定圧モル熱容量．1 atm のベンゼンの融点と沸点はそれぞれ 278.7 K および 353.2 K である．

図 19·7　ベンゼンの 0 K から 500 K までの〔$\bar{H}(0)$ に相対的な〕モルエンタルピー．

・熱測定　ここでは概要にとどめる（「溶液化学」で説明する）

p.90,91

- 示差熱分析（Differential Thermal Analysis; DTA）
  温度差を観測　→　面積　→　面積から熱量に換算　→　熱量
- 示差走査熱量計（Differential Scanning Calorimeter; DSC）
  物質AとBの温度が一定になるように熱を加える　→　熱量を直接観測

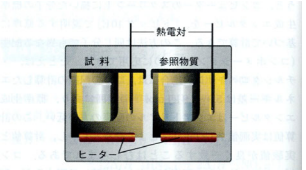
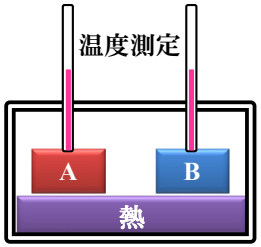
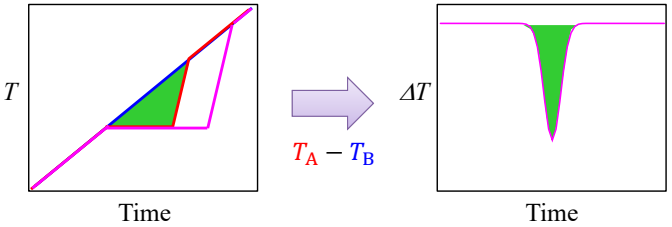


図 2C·3　示差走査熱量計．試料と参照物質はまったく同じつくりの小室にそれぞれ収められ全体が加熱される．出力されるのは，昇温したとき両方の小室の温度を等しく保つのに必要な電力の差である．





理研棟5階のDSC装置

右図より、

[　　]

つまり、相転移では、吸熱反応
(温度上昇変化の場合)

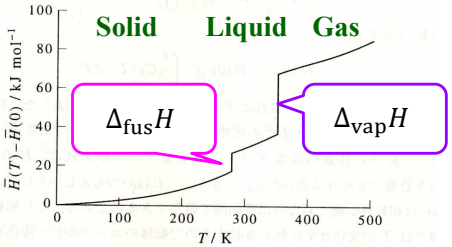
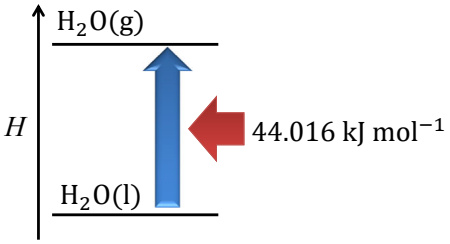


図 19·7　ベンゼンの 0 K から 500 K までの〔$\bar{H}(0)$ に相対的な〕モルエンタルピー．

H_2Oの場合



成人は基礎代謝で約10,000 kJ
の熱を毎日放出している

問題2-20　汗で、どのくらいの熱が体から外気に放出されるか見積もってみよう！

3. 水18 g（1 mol）の場合、どのくらいの熱が放出される？
(1) 44 J　(2) 22 kJ　(3) 44 kJ　(4) 88 kJ

4. 540 gの汗をかいた場合、どのくらいの熱が体から放出される？
(1) 1,320 J　(2) 660 kJ　(3) 1,320 kJ
(4) 10,000 kJ

氷は0℃以上で水になるけど、0℃以下で水にならない。これはエンタルピーで理解できる。では、なぜ、　0℃以上で水は水になるのだろう？　→　第３章

第２章のまとめ

熱力学第１法則（エネルギー保存の法則）

$\Delta U = q + w = q - p\Delta V \qquad \Delta U_{\mathrm{Univ}} = 0$

エンタルピー $H = U + pV$

等圧条件 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V = q_p$ 　等積条件 $\Delta U = q_V$

熱容量

$C = \dfrac{\Delta q}{\Delta T} \qquad C_{\mathrm{p}} = \left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_p \qquad C_{\mathrm{V}} = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad C_{\mathrm{p}} > C_{\mathrm{V}}$

Hessの法則 ← H は状態関数

標準エンタルピー $\Delta H^{\ominus}$

エンタルピーの温度変化

$$\Delta_{\mathrm{r}}H(T) = \Delta_{\mathrm{r}}H(T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta C_{\mathrm{P}}\,\mathrm{d}T'$$

第２章のまとめ

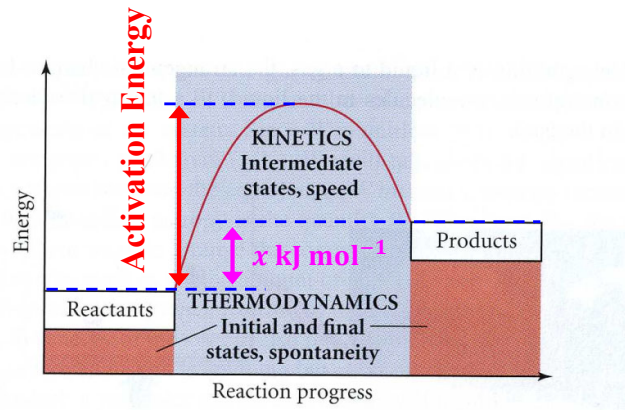
エネルギーとは、仕事に使えるcapacity

２章の疑問： 自由膨張のとき、$\Delta U, \Delta H, q, w$ がすべて0なのに、気体はなぜ膨張するのだろう？

氷は0℃以上で水になるけど、0℃以下で水にならないのはなぜだろう？
＊氷になるのはHで説明できるけど水への変化は説明できない

同量の20℃の水と60℃の水を混ぜると、60℃の水の温度が下がる。なぜ下がる？逆の現象（20℃の水が混合により温度が下がる）が起こらないのはなぜ？
＊熱力学第1法則では説明できない

第２章の補足

エンタルピー変化が x kJ mol^{-1}**のとき、**
x kJ mol^{-1}**の熱を加えれば、化学反応が進むわけではない。**

(Activation Energy)**を越えないと、化学反応は進まない**