

NOVEMBER

2024

Vol.79

化学

CHEMISTRY 11

解説

分子の“塊”が

溶連菌の増殖を抑える

束になってかかる酵素阻害剤



解説

小さなハチの巣の大きな結晶

新しい二次元物質「カーボンハニカム構造」の登場

エンタルピー H とエントロピー S

西村 能一
駿台予備学校化学科

2023年度から高等学校化学は、「化学反応と熱」の分野に関して大きな変更が2点ありました。一つ目は、化学反応などによるエネルギー変化を「熱化学方程式」ではなく「化学反応式とエンタルピー変化 ΔH 」で表すことになった点。二つ目は、変化が自発的に進む要因を、定性的に「エンタルピー変化 ΔH 」と「エントロピー変化 ΔS 」で説明することになった点です。今回は、変更に伴って注意することや、その歴史的背景をお話します。

エネルギーとエンタルピーの関係

エネルギーとエンタルピーはどちらも熱力学にかかわる概念ですが、異なる意味と役割をもっています(表1)。エネルギーとは、ものを動かしたり温めたりする「力」のことで、物体が持っている仕事をする能力の総称です。エネルギーの種類には、運動エネルギー、

位置エネルギー、熱エネルギー、化学エネルギーなどがあります。エネルギーは保存され、形を変えながらも常に一定量存在します(エネルギー保存の法則)。

エンタルピー H は、系の内部エネルギー U に、その系がもつ圧力 P と体積 V の積を加えたものと定義され、式で表すと次のようになります。

$$H \equiv U + PV \quad (\text{三重線} \equiv \text{は定義を表す記号})$$

エンタルピーはおもに、圧力が一定の状況(定圧過程)での熱の出入りを表すときに使います。単なる内部エネルギーだけでなく、物質が周囲に対して行う「圧力×体積(仕事)」も考慮に入れている点で、エネルギーとの大きな違いです。エンタルピーはエネルギーの一部として考えられます。エネルギーという大きな枠組みのなかで、エンタルピーはある特定の状況でのエネルギーを扱うものです。

表1 エネルギーとエンタルピーの比較

項目	エネルギー (energy)	エンタルピー (enthalpy H)
定義	物体や系がもつ、仕事をする能力の総称	系がもつ内部エネルギーに、外部圧力に対する体積の仕事を加えたもの
記号	E または U	H
式	エネルギーは一般に E または U と表される	$H \equiv U + PV$ (U : 内部エネルギー, P : 圧力, V : 体積)
種類	運動エネルギー、位置エネルギー、内部エネルギーなどさまざまな形態がある	定圧過程における系の内部エネルギーの変化、系の体積変化(仕事)
適用範囲	力学、熱力学、電気、化学など、広範な物理現象	おもに熱力学で、定圧過程での熱の出入りを扱う
単位	ジュール (J)	ジュール (J)
物理的意味	系がもつエネルギー全般を指す	定圧過程で系がもつエネルギーの総量(内部エネルギーに仕事を加えたもの)
変化の意味	系全体のエネルギー状態の変化を示す	定圧過程で系がどれだけの熱を出し入れするかを示す
例	物体が運動するエネルギー、化学結合のエネルギーなど	化学反応における反応熱、相変化時の熱の出入りなど

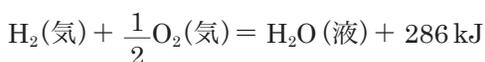
エンタルピー変化 ΔH は、定圧過程において物質が吸収または放出する「熱量」に相当します。たとえば、化学反応や物質の相変化(固体から液体への変化など)において、エンタルピー変化 ΔH はその反応が吸熱反応か発熱反応かを示します。式で表すと次のようになります。

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

熱化学方程式とエンタルピー変化 ΔH の違い

これまでの熱化学方程式では、熱の出入りを外界から捉えて「反応熱」で表していました。これからは、「系」内部での「エンタルピー変化 ΔH 」で表すことになりました。これによって符号が逆になります。化学反応で発熱が起きたとき、これまではその熱を外界の物体が受け取って温度が上昇したと考え、反応熱をプラスで表していました。それに対してエンタルピー変化 ΔH では、系がもつエンタルピーが減少するので、符号はマイナスで表されます(図1)。

熱化学方程式



エンタルピー変化 ΔH

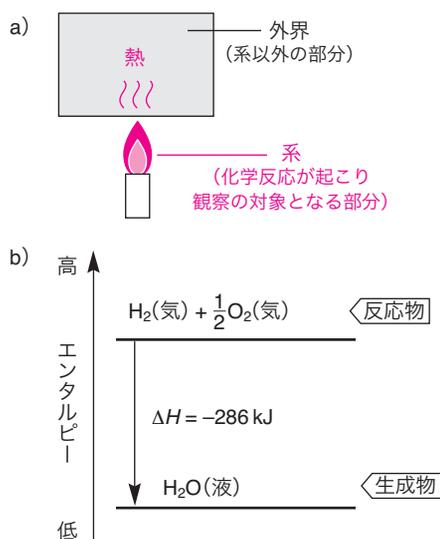
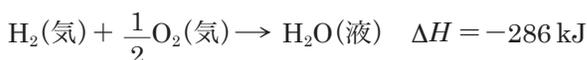


図1 水素の燃焼を例としたエンタルピー変化の考え方
a) 系と外界、b) 水素の燃焼におけるエンタルピー変化。

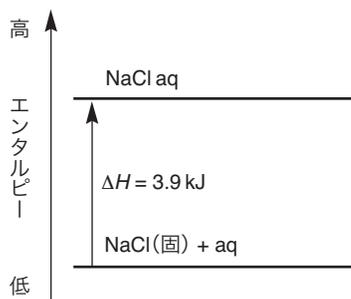


図2 自発的に進む吸熱反応の例

エントロピーの導入

燃焼など、エンタルピーが減少する発熱反応の多くは、自発的に進む変化です。大きな発熱を伴う変化は、より安定な物質が生成するので、自発的に進むことが多いからです。しかしながら、自発的に進む変化のすべてが発熱反応とは限りません。食塩(塩化ナトリウム)の水への溶解は吸熱反応ですが、自発的に進みます(図2)。



反応が自発的に進むかどうかは、エンタルピーの増減だけでは説明できません。そこでエントロピーの出番になります。粒子は規則正しく集まった状態から広がって乱雑な状態になろうとする傾向があります。一度乱雑な状態になると、元の状態にもどることはありません。このような「乱雑さ」を表す度合いを「エントロピー S 」、その変化量を「エントロピー変化 ΔS 」とそれぞれ呼びます。エントロピーの大きい状態が安定です。つまり、反応が自発的に進むかを定める要因には、エンタルピーの減少だけでなく、エントロピーの増加も影響しています(表2)。

表2 エンタルピー、エントロピーと反応の自発性

エンタルピー	エントロピー	反応の自発性
減少(発熱) ($\Delta H < 0$)	増加 ($\Delta S > 0$)	自発的に進む
増加(吸熱) ($\Delta H > 0$)	減少 ($\Delta S < 0$)	自発的に進まない
減少(発熱) ($\Delta H < 0$)	減少 ($\Delta S < 0$)	温度により、自発的に進む方向が決まる
増加(吸熱) ($\Delta H > 0$)	増加 ($\Delta S > 0$)	温度により、自発的に進む方向が決まる

熱力学の歴史的背景

18世紀から19世紀にかけて、科学者たちは、エネルギーの保存や熱と仕事の関係に興味をもちはじめま

表3 エンタルピーとエントロピーの比較

項目	エンタルピー (H)	エントロピー (S)
定義	系がもつ内部エネルギーに、外部圧力に対する体積の仕事を加えたもの	系の無秩序さやエネルギーの散らばり具合
式	$H = U + PV$	$S = k \log W$
役割	熱の出入りを表す(エネルギーの出入り)	系の無秩序さの変化, エネルギーの不可逆な散逸を表す
法則	熱力学第一法則に関連	熱力学第二法則に関連
おもな応用	化学反応や相変化における熱の解析	エネルギーの拡散や不可逆過程の解析

した。とくに、産業革命によって蒸気機関が広まり、熱エネルギーを効率的に仕事に変換する方法が探求されました。このなかで、熱力学の法則が体系化されていきました(表3)。

「熱力学第一法則」は、エネルギーの保存を説明し、系が受け取った熱エネルギーがどのように内部エネルギーとして蓄えられ、仕事として放出されるかを示します。エンタルピー H は、一定圧力下でのエネルギーのやりとりを扱い、その変化が放出または吸収される熱量に等しくなります。

「熱力学第二法則」は、エントロピー S の発展に深くかかわる法則で、自然界の自発的な過程ではエントロピーが増加するという原則に基づいています。エントロピーは、系の無秩序さやエネルギーの分散を示す量であり、熱力学第二法則の核心的な概念です。孤立系では、エントロピーは常に増加し、最終的に系が平衡状態に達するまで無秩序さが増します。

これらエンタルピー H とエントロピー S が、ギブズエネルギー G に結びつきます。

化学反応の自発的な変化とギブズエネルギー

アメリカの物理学者 J. W. Gibbs (ギブズ) によって提唱された「ギブズエネルギー (ギブズの自由エネルギー)」は、化学反応における自発的な変化を予測するために使われる重要な熱力学的概念です。

ギブズエネルギー G は、定圧条件においてエンタルピー H とエントロピー S と絶対温度 T によって次のように定義されます。

$$G \equiv H - TS$$

この式からギブズエネルギーは、エンタルピーから温度とエントロピーによるエネルギーの損失部分を引いたものといえます。つまり、系がもつ利用可能なエ

ネルギーの量を示しています。

一定の温度と圧力下で反応が進行する際のエネルギーの変化を表すギブズエネルギー変化 ΔG は、エンタルピー変化 ΔH とエントロピー変化 ΔS 、絶対温度 T を用いて、次の式で表されます。

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

自発変化は、定温・定圧においてギブズエネルギー変化 ΔG の値が負のときに起こります。したがって、 ΔG の値により、変化が自発的に進むか進まないかを判断できるのです。

$\Delta G < 0$ 自発的な変化が起こる

$\Delta G = 0$ 平衡状態

$\Delta G > 0$ 自発的な変化は起こらない
(逆反応が自発的な変化)

このように、化学反応と熱の分野は大きく変わりました。概念は難しいですが、歴史的背景を踏まえていま一度見直してみると、新たな発見があるのではないでしょうか。

参考文献

- 1) 鈴木 炎, 『エントロピーをめぐる冒険』, 講談社(2014).
- 2) 吉田隆弘, 『単位が取れる物理化学ノート』, 講談社(2014).
- 3) 山本義隆, 『熱学思想の史的展開』, ちくま学芸文庫(2008).



にしむら・よしかず ● 学校法人駿河台学園 駿台予備学校化学科講師, 1996年明治大学理工学部工業化学科卒業, <研究テーマ> 高等学校化学の教授法の研究とその普及, <趣味> 野球観戦, ランニング