

### 3110 : 分子集合体のエネルギー

(ギブスの自由エネルギーは化学現象を支配します。その概念をしっかりと理解しましょう)  
 キーポイント：閉鎖系；孤立系；開放系；ギブスの自由エネルギー；エントロピー；エンタルピー；  
 内部エネルギー；分子間相互作用；振動エネルギー；回転エネルギー；並進運動エネルギー

[孤立系，閉鎖系，開放系]

系についての化学現象を考えると、 “系” を **孤立系 (isolated system)**， **閉鎖系 (closed system)** と **開放系 (open system)** に分けて考えます。系以外を **外界 (surroundings)** といいます。孤立系は外界から完全に孤立し、物質、エネルギーの出入りの無い系、閉鎖系は外界から系への物質の出入りのない系です (エネルギーの出入りは可能)。一方、開放系は、外界からその系への物質、エネルギーの出入りの可能な系です。通常の化学現象は閉鎖系として考えます。

[分子集合体の持つエネルギー]

閉鎖系の自然現象は、“系はそのエネルギーが低くなる方向に移る” 傾向にあります。分子の集合体 (物質) の持つすべてのエネルギーは (**ギブスの自由エネルギー ( $G$  : Gibbs' free energy)**) で表されます (Josiah W. Gibbs, 1839-1903, アメリカ)<sup>1)</sup>。(注： $G$  は、**全エネルギー (total energy)** ではないことに注意。全エネルギーは分子一個に定義されるもので、分子の中の電子の持つエネルギーと分子の中の原子核間のクーロン反発エネルギーを合わせたもの。2440 を参照。)

$G$  は **エンタルピー ( $H$  : enthalpy)** と **エントロピー ( $S$  : entropy)** からなります。これらは大まかに次のような意味を持っています。

#### エントロピー

物質 (= 分子の集合体) は分子の種類に関係なく、その存在の仕方 (例えば、液体か、気体か、密集状態か、拡散状態か等) によって物質の持つエネルギーは異なります。観測により、密集状態より拡散状態のほうが系のエネルギーが低下します。物質の拡散の度合い、つまり 乱雑さの程度を表す量  $S$  (エントロピーとよぶ) を定義すると、 $S$  が大きいほど物質がより乱雑に存在します。これはより拡散状態であると同じです。 $S$  の効果は **絶対温度 ( $T$  : absolute temperature)** に比例しますので、系へ寄与するエネルギーは  $-TS$  となります (負の符号に注意)。

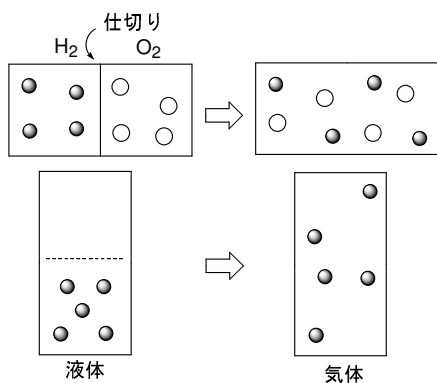


図 1. エントロピー増大とは。

したがって、 $G = H - TS$ です。“ $S$ が大きくなるほど自由エネルギーは低下し、また、温度が高いほどその効果は大である”ということになります。

物質の存在の仕方に制約がない状態、たとえば蓋をあけた容器で物体を放置する場合には、 $S$ は増大します。(繰り返しですが、)  $S$ が大きいことは、一定体積に含まれる物質の存在量が少なくなることと相当します(言い換えれば、より乱雑に存在する)。

### エンタルピー

エンタルピー ( $H$ ) は、分子集合体の持つ**内部エネルギー** ( $U$ : internal energy) と物体としての体積 ( $V$ ) が外界に行った仕事量 (=エネルギー) からなります。気圧  $p$  において、体積  $V$  の物質が外界に行った仕事は  $pV$  です。したがって、 $H = U + pV$  ですので  $G$  は、 $G = H - TS = U + pV - TS$  となります。

気圧を  $p$  とする      物体の体積を  $V$  とすると、  
外界に  $pV$  の量の仕事をした



図2. 体積  $V$  を持つ物体は、外界に  $pV$  の仕事をしたことになる。これは、物体がその固有のエネルギーのほか、その体積のため、 $pV$  のエネルギーを持つ。

### 内部エネルギー

内部エネルギーは分子自身とその集合に関するエネルギーで、集合によって生じるエントロピーとエンタルピーを除いた量です<sup>2)</sup>。それぞれの分子には、分子内の電子の運動、原子核の運動、電子と原子核のクーロン引力、電子と電子のクーロン反発、原子核と原子核のクーロン反発エネルギー、分子の回転エネルギーおよび分子の並進運動エネルギーがあります。さらに、分子と分子の間には分子間力が働きそのエネルギー (**分子間相互作用エネルギー** (intermolecular interaction energy)) が加わります。つまり、内部エネルギー ( $U$ ) は個々の分子自体が持つエネルギーと分子間相互作用エネルギーの総和です。 $N$  個の分子から成る系の  $U$  は1式で表されます。

$$U = \sum_{i=1}^N E_i^{total} + \sum_{i=1}^N E_i^{vib} + \sum_{i=1}^N E_i^{rot} + \sum_{i=1}^N E_i^{trans} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N E_{ij}^{inter} \quad 1$$

$E^{total}$  は分子の全エネルギー、 $E^{vib}$  は分子の中のすべての原子間の**振動エネルギー** (vibrational energy)、 $E^{rot}$  は分子の持つすべての**回転エネルギー** (rotational energy)、 $E^{trans}$  は分子のすべての**並進運動エネルギー** (translational energy) です。これらは個々の分子がもつエネルギーです。最後の項が分子間相互作用エネルギーで、重複を避ける形で和をとります。

1) ギブスの自由エネルギーのほか、ヘルムホルツの自由エネルギーの概念がありますが化学では用いられませんので、この説明は割愛します。

- 2) エントロピーとエンタルピーは分子の“個性”は反映されていません。内部エネルギーには分子の個性が 100%反映されます。