

高校化学教科書の問題点(IV)[#]

浜 田 圭 之 助

長崎大学教育学部化学教室
(昭和56年10月31日受理)

Some Problems in High School Text Books of Chemistry (IV)

Keinosuke HAMADA

Department of Chemistry, Faculty of Education,
Nagasaki University, Nagasaki 852
(Received October 31, 1981)

Problems concerning high school text books and reference books of chemistry have been raised by the present author¹⁻⁴⁾. A couple of problems on thermodynamics are newly added to them.

高校化学教科書および化学参考書の問題点についてはすでにのべた¹⁻⁴⁾。今回は熱力学に関する問題点をつけ加える。

I. エンタルピー H は $H=E+PV$ か $H=E-PV$ か

エンタルピー H は次の式(1)によって定義される量で、内部エネルギー E に力学的エネルギー PV を加算したものであり、内部エネルギー E と同じく物質系の状態を定める熱力学的量である。 $H=E+PV$ …… (1) エンタルピー H が内部エネルギー E と同じく、状態量であるかどうかは次にあらためて論ずるが、手許にある数冊の化学書を見る限りでは、すべて $H=E+PV$ と書かれている。しかし $H=E\pm PV$ …… (2) でなければならぬという意見もあるので、それを紹介してみよう。

(1) $H=E+PV$ であるとする意見

熱 dQ を閉鎖系に加えると、定容変化においては体積変化が無いので、加えられた熱 dQ はすべて内部エネルギーの増加となる。すなわち次式(3)が成立する。

$$dQ = dE \quad \dots(3)$$

したがって定容比熱 C_v は次のようになる。

$$C_v = (\partial Q / \partial T)_v = (\partial E / \partial T)_v \quad \dots(4)$$

ところが定圧変化においては、加えられた熱の一部は膨張という仕事に用いられる。つまり加えられた熱 ΔQ は内部エネルギーの増加と仕事のエネルギー $P\Delta V$ に分けられることになる。

$$\Delta Q = \Delta E + P\Delta V \quad \dots(5)$$

エンタルピー H を表わす式(1)の微分を求めると次のようになる。

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V + V\Delta P \quad \dots(6)$$

定圧反応であるので $\Delta P = 0$

$$\therefore \Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad \dots(7)$$

$$\text{式(5), (7)より} \quad \Delta Q = \Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad \dots(8)$$

したがって定圧比熱 C_p は次のように表わすことができる。

$$C_p = (\partial Q / \partial T)_p = (\partial H / \partial T)_p = (\partial E / \partial T)_p + P(\partial V / \partial T)_p \quad \dots(9)$$

このように定圧比熱を説明できるのであるから、エンタルピーの定義は $H = E + PV$ でなければならない。

(2) $H = E - PV$ であるとする意見

(1) は系に熱を加えた場合であるが、系を低熱源に接して熱を系より取り去る場合には、系より ΔQ の熱が出てゆき、そのために内部エネルギーが ΔE だけ減少し、その一部は外界より圧縮されることにより補われる。式で表わすと $-\Delta Q = -\Delta E + P\Delta V \dots (10)$ となる。すなわちエンタルピー H は、次の(11)式で表わさなければならない。

$$-H = -E + PV \quad \dots(11)$$

両辺に -1 を掛けると、次式のようなになる。

$$H = E - PV \quad \dots(12)$$

(3) $H = E \pm PV$ であるとする意見

前二者(1)と(2)の結果を合わせたものと、形の上では同じであるが、考え方において根本的に相違する。前二者の考え方は、定圧変化においては、出入りする熱の一部が内部エネルギーの増減になり、残りが膨張あるいは収縮の仕事になる。そしてその出入りする熱そのものがエンタルピーであるというものであった。しかし出入りする熱そのものをエンタルピーと定義する、つまり Q を単に H に変えるだけでよいのであろうか。

熱力学においては保存量であるところの状態量⁴⁾が、重要な意義を持つのである。何故ならば定容系においては熱が加えられた場合、その系の内部エネルギーは変化前の内部エネルギー E に ΔQ が加わり、 ΔQ がすべて内部エネルギーの増加 ΔE になる。したがって変化後の系の内部エネルギー E' は $E' = E + \Delta Q$ となる。ところが定圧系においては、 ΔQ だけ内部エネルギーは増大するが、この熱エネルギーは、全部膨張のためのエネルギー $P\Delta V$ に使用され外界と平衡を保つ。つまり定圧変化後の内部エネルギー E' は $E' = E + \Delta Q = E + P\Delta V$ となる。此の定圧変化後の内部エネルギーをエンタルピー H と名づけたのである。したがって定圧変化においては、系に $\pm \Delta Q$ が加えられても系の内部エネルギー

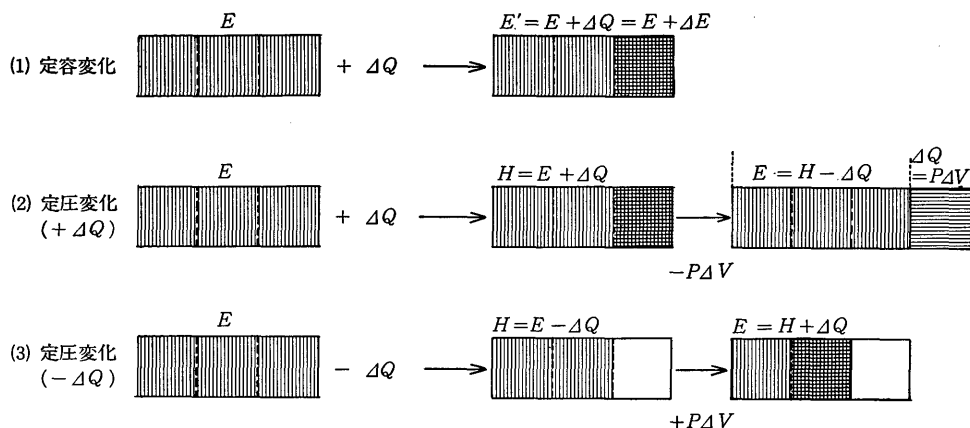


図 1. 定容および定圧変化のエネルギー関係

ギーは、結果的には変化前のそれに等しくなる。これらエネルギー関係を上の図 1 に示す。図からも明らかのように、エンタルピー H は結果的には前二者の結果と同じく

$$H = E \pm PV \quad (13)$$

となるが、前二者と考え方において根本的に相違する。すなわち前二者においては、出入りする熱量すなわちエンタルピーであるとしている。他方今の場合には、変化あるいは反応の結果系に熱 Q の出入りがある場合、系の内部エネルギー E' は〔 E (頭初の内部エネルギー) $\pm Q$ (出入りした熱量)〕となる。この変化あるいは反応後の系の内部エネルギー E' をエンタルピー H と定義している点である。何れが正しいかは第 3 項と併せ考えてみればおのづと明らかであろう。

II エンタルピーは状態量か

エンタルピーが状態量であるか否かを論ずる前に、内部エネルギーは状態量であることを述べてみよう。

(1) 内部エネルギーと状態量

系の状態すなわち系を構成する物質の種類、量、系の温度、圧力などが定まっていれば、此の系のもつ全エネルギーすなわち系の内部エネルギーは、あるきまった値をとる。このように、系の状態が決まれば一定の値をとるような量を状態量と呼ぶ。系を構成する物質自身エネルギーであるが、化学変化においては物質を構成する原子の組み替えは行なわれるが、原子自身の質量の増減はない。すなわち化学反応の場合には、物質(原子)自身のエネルギーの変化はない。また化学反応におけるエネルギーの変化を考察するとき、エネルギーの絶対変化ではなく、相対変化を考察すれば足りる。したがって化学反応におけるエネルギーを研究する場合には、物質の量は除外して考えればよい。

エネルギーは潜在的 (potential) なものと、運動的 (kinetic) なものとに分けられる。

前者は物体が特別の位置または状況におかれているために生ずるものであるので、分子を構成している原子間の位置エネルギー（結合エネルギー）と、分子間の位置エネルギーとがある。ただし分子間ポテンシャルは気体の場合無視できる程小さい。気体を理想気体とすれば、分子間ポテンシャルは完全にゼロである。後者は文字通り分子の運動エネルギーであって、このエネルギーが熱として現われるのである。したがって単原子分子の場合、系の内部エネルギーはすべて系を構成する分子の運動エネルギーのみである。先にのべたように系の状態が決まれば、一定の値をとるような量を状態量というのであるから、内部エネルギーは状態量であることは明らかである。しかし状態量は別に次のようにも云われているのである。

「状態量は系の状態だけで決まるので、状態量変化ははじめと終りの状態だけで決まり、変化の径路には無関係である」と。しかしながら変化あるいは反応が終れば、好むと好まざるとにかかわらずある終りの状態に到着くわけで、意図的に変化の径路を決めうるものでもなく、終りの状態を指定できるものでもない。したがって上の状態量の定義は、当然すぎて云わなくても分り切ったことを云っていることになるのである。すなわち「はじめの状態が決まればはじめの状態量がきまり、終りの状態が決まれば終りの状態量が決まる。終りの状態は意図的に決めうるものではなく、一つの決まった状態になるのみである。したがって終りの状態は変化の径路に無関係である。よって状態量変化は、はじめの状態量と終りの状態量の差である」と。後者の状態量の定義の云おうとするところは、このような分り切ったことではなく、「状態量は系の最初の状態だけで決まり、外部との間にエネルギーの授受がない限り、いかなる変化が起っても変わらない保存量である」ということであろう。たとえば孤立系つまり外部との間にエネルギーの授受のない系では、如何なる変化が起っても、その系の内部エネルギーが保存されることは、熱力学の第一法則の示すところである。すなわち内部エネルギーは状態量である。

(2) エンタルピーは状態量か

(i) エンタルピーは状態量であるとする意見

意見例(1) 状態量は系の状態だけで決まるので、状態量変化は始めと終りの状態だけで決まり、変化の径路には無関係である。一般に状態量の定義として以上のように述べられている。いまある気体の一定量が、圧力 P_1 、体積 V_1 、温度 T_1 の状態にあるとする。系の状態（温度、圧力、体積）が決まっているので、此の系のもつ内部エネルギー E_1 は決まる。体積変化による仕事量の変化も、最初の決まった状態 (P_1, V_1, T_1) から、終りの決まった状態 (P_2, V_2, T_2) への変化であるので、変化の径路によらないことになる。したがってエンタルピー $H = E \pm PV$ は状態 E と状態量 $\pm PV$ の和であるので状態量である。

意見例(2) E 、 P および V すべてが状態関数であるから、エンタルピーは状態量である。

(ii) エンタルピーは状態量ではないとする意見

意見例(3) はじめとおわりの状態が同じでも、仕事量 PV は変化の径路によって相違す

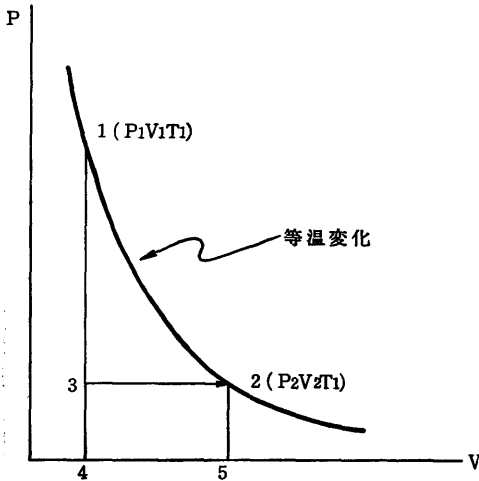


図 2. 変化の径路と仕事

ることは、図 2 における変化 (1→2) の仕事量 (面積1452) と変化 (1→3→2) の仕事量 (面積2345) を比べてみれば明らかである。したがって仕事量 PV は状態量ではない。エンタルピー H は状態量ではないところの PV を含むので、状態量ではない。

意見例(4) 孤立系内では如何なる変化が起っても、内部エネルギーの変化はない。しかし発熱反応が起った場合には、系の温度は上昇する。図 2 の状態 (I) から (II)' への変化 (反応) が、このことを示している。すなわち状態 (I) の内部エネルギー E_I は運動エネルギー K_I と結合エネルギー B_I の和であるが ($E_I=K_I+B_I$)、定

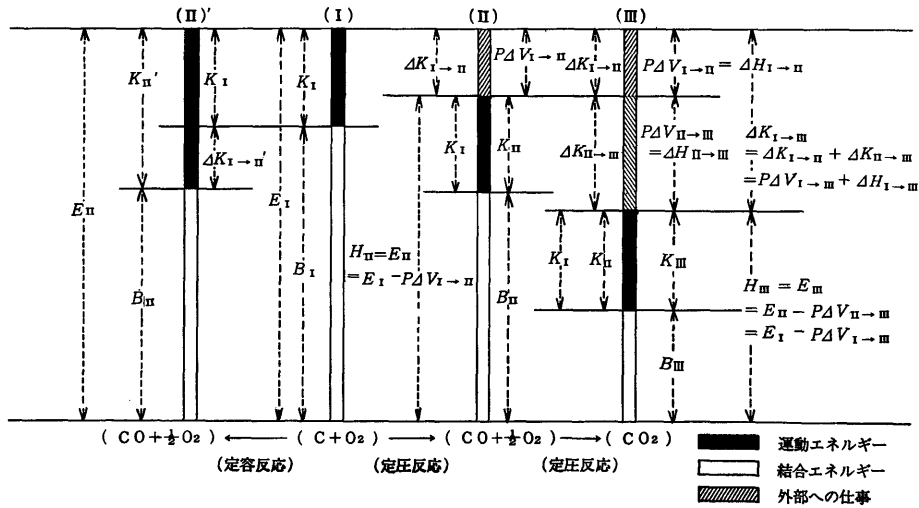


図 3. 内部エネルギーおよびエンタルピー

容反応の結果、状態 (II)' になったとすると、状態 (II)' の内部エネルギー E_{II}' は状態 (I) の内部エネルギーに等しく、運動エネルギー K_{II}' と結合エネルギー B_{II}' の和となる [$E_{II}'=K_{II}'+B_{II}'(-E_I)$]。結局、定容反応においては内部エネルギーは保存されるが、その内部エネルギーを構成している結合エネルギーが減少して ($B_I \rightarrow B_{II}'$)、運動エネルギー (熱エネルギー) が増大し ($K_I \rightarrow K_{II}'$)、その結果温度が上昇したのである。定

圧反応〔状態（Ⅰ）→状態（Ⅱ）〕においては、増加した熱エネルギーにより体積が膨張して、温度上昇分だけのエネルギーは仕事として外界へ出て行く。すなわち定圧反応後の状態（Ⅱ）の内部エネルギー E_{II} は $E_{II}=E_I-\Delta K_{I\rightarrow II}=E_I-P\Delta V_{I\rightarrow II}$ となる。この定圧反応後の内部エネルギーをエンタルピーと呼び H で表わす。したがってエンタルピーは一般に、次の様に表わすことができる。

$$H=E\mp PV \text{ *1)}$$

ただし (−)発熱反応, (+)吸熱反応

結局、エンタルピーは反応後の内部エネルギーということであるが、反応前の内部エネルギーが保存されたものではないので、エンタルピーは状態量とは云えない。

化学教科書の問題点（Ⅰ～Ⅳ）をまとめて、単行本⁵⁾として出版した。*

*1) 吸熱反応は運動エネルギーが減少して、結合エネルギーが増加する反応であるので系の温度は低下する。したがってエンタルピーは $H=E+PV$ となる。前章の比熱の場合と±の符号が逆になる。

- 1) 浜田圭之助, 長崎大学教育学部研究報告, **29**, 57 (1978)
- 2) 浜田圭之助, 長崎大学教育学部研究報告, **30**, 41 (1979)
- 3) 浜田圭之助, 「化学」**35**, 723, 812, 897, 977 (1980)
- 4) 浜田圭之助, 長崎大学教育学部研究報告, **32**, 37 (1981)
- 5) 浜田圭之助, 「化学教科書の問題点」化学教科書研究会(長崎大学教育学部内), 長崎, 1981.