

4 化学熱力学基礎

1. 薬学教育モデル・コアカリキュラム C1(1) 物質の構造

GIO 物質を構成する原子・分子の構造, および化学結合に関する基本的事項を修得する。

【① 化学結合】

- ☑C1(1)-①-1. 化学結合の様式について説明できる.
- ☑C1(1)-①-2. 分子軌道の基本概念および軌道の混成について説明できる.
- ☑C1(1)-①-3. 共役や共鳴の概念を説明できる.

【② 分子間相互作用】

- ☑C1(1)-②-1. **van der Waals** 力について説明できる.
- ☑C1(1)-②-2. 静電相互作用について例を挙げて説明できる.
- ☑C1(1)-②-3. 双極子間相互作用について例を挙げて説明できる.
- ☑C1(1)-②-4. 分散力について例を挙げて説明できる.
- ☑C1(1)-②-5. 水素結合について例を挙げて説明できる.
- ☑C1(1)-②-6. 電荷移動相互作用について例を挙げて説明できる.
- ☑C1(1)-②-7. 疎水性相互作用について例を挙げて説明できる.

【③ 原子・分子の挙動】

- ☑C1(1)-③-1. 電磁波の性質および物質との相互作用を説明できる.
- ☑C1(1)-③-2. 分子の振動, 回転, 電子遷移について説明できる.
- ☑C1(1)-③-3. 電子や核のスピンとその磁気共鳴について説明できる.
- ☑C1(1)-③-4. 光の屈折, 偏光, および旋光性について説明できる.
- ☑C1(1)-③-5. 光の散乱および干渉について説明できる.
- ☑C1(1)-③-6. 結晶構造と回折現象について説明できる.

【④ 放射線と放射能】 (→ 放射科学)

2. 薬学教育モデル・コアカリキュラム C1(2) 物質のエネルギーと平衡

GIO 物質の状態を理解するために, 熱力学に関する基本的事項を修得する。

【① 気体の微視的状态と巨視的状态】

- ☐C1(2)-①-1. **van der Waals** の状態方程式について説明できる.
- ☐C1(2)-①-2. 気体の分子運動とエネルギーの関係について説明できる.
- ☐C1(2)-①-3. エネルギーの量子化と **Boltzmann** 分布について説明できる.

【② エネルギー】

- ☐C1(2)-②-1. 熱力学における系, 外界, 境界について説明できる.
- ☐C1(2)-②-2. 熱力学第一法則を説明できる.

- C1(2)-②-3. 状態関数と経路関数の違いを説明できる.
- C1(2)-②-4. 定圧過程, 定容過程, 等温過程, 断熱過程を説明できる.
- C1(2)-②-5. 定容熱容量および定圧熱容量について説明できる.
- C1(2)-②-6. エンタルピーについて説明できる.
- C1(2)-②-7. 化学変化に伴うエンタルピー変化について説明できる.

【③ 自発的な変化】

- C1(2)-③-1. エントロピーについて説明できる.
- C1(2)-③-2. 熱力学第二法則について説明できる.
- C1(2)-③-3. 熱力学第三法則について説明できる.
- C1(2)-③-4. **Gibbs 自由エネルギー**について説明できる.
- C1(2)-③-5. 熱力学関数を使い, 自発的な変化の方向と程度を予測できる.

【④ 化学平衡の原理】

- C1(2)-④-1. Gibbs 自由エネルギーと化学ポテンシャルの関係を説明できる.
- C1(2)-④-2. Gibbs 自由エネルギーと平衡定数の関係を説明できる.
- C1(2)-④-3. 平衡定数に及ぼす圧力および温度の影響について説明できる.
- C1(2)-④-4. 共役反応の原理について説明できる.

【⑤ 相平衡】

- C1(2)-⑤-1. 相変化に伴う熱の移動について説明できる.
- C1(2)-⑤-2. 相平衡と相律について説明できる.
- C1(2)-⑤-3. 状態図について説明できる.

【⑥ 溶液の性質】

- C1(2)-⑥-1. 希薄溶液の束一的性質について説明できる.
- C1(2)-⑥-2. 活量と活量係数について説明できる.
- C1(2)-⑥-3. 電解質溶液の電気伝導率およびモル伝導率の濃度による変化を説明できる.
- C1(2)-⑥-4. イオン強度について説明できる.

【⑦ 電気化学】

- C1(2)-⑦-1. 起電力と Gibbs エネルギーの関数について説明できる.
- C1(2)-⑦-2. 電極電位 (酸化還元電位) について説明できる.

3. 薬学教育モデル・コアカリキュラム C1(3) 物質の変化

GIO 物質の変換過程を理解するために, 反応速度論に関する基本的事項を修得する.

【① 反応速度】 (☑第2章)

4.1 平衡定数に及ぼす圧力および温度の影響

熱エネルギーと粒子のエネルギー準位分布の釣り合い

熱力学温度 T というのは気体定数を掛けた RT ならば物質 1 mol あたりの熱エネルギー, **Boltzmann** 定数を掛けた $k_B T$ ならば粒子 1 個の熱エネルギーを表している.

熱エネルギーは粒子のエネルギー準位分布のと釣り合い, 統計力学的に最も確からしい (安定な) 分布から, より確かさの低い (不安定な) 分布へ遷移 (励起) するときに, 熱エネルギー RT を吸収して高いエネルギー状態になる.

これが反応速度定数の活性化エネルギー E_a に相当し, **Arrhenius** 式では反応速度定数 k と $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ の関係として表される. ここで, A は頻度因子という.

対向反応における平衡状態

対向反応 $A \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} B$ において平衡定数 K は以下のようにあらわすことができた.

$$K = \text{(1)} = \quad \quad \quad \text{(速度論 p.28 式 83)}$$

Arrhenius 式から, 正反応・逆反応いずれの反応速度定数も次のようにあらわせる.

$$\begin{cases} k_f = A^{(f)} \exp\left(-\frac{E_a^{(f)}}{RT}\right) \\ k_b = A^{(b)} \exp\left(-\frac{E_a^{(b)}}{RT}\right) \end{cases} \quad (158)$$

速度論 p.28 式 83 に式 163 を代入する.¹⁵

続いて, 活性エネルギー差を物質の熱収支として $\Delta H = E_a^{(f)} - E_a^{(b)}$ と表わすと

$$K = \frac{A^{(f)} \exp\left(-\frac{E_a^{(f)}}{RT}\right)}{A^{(b)} \exp\left(-\frac{E_a^{(b)}}{RT}\right)} = \text{(2)} \quad (159)$$

両辺対数を取り, 頻度因子に由来する定数を $(\text{constant}) = \ln A^{(f)} - \ln A^{(b)}$ と表すと

$$\ln K = \text{(3)} \quad (160)$$

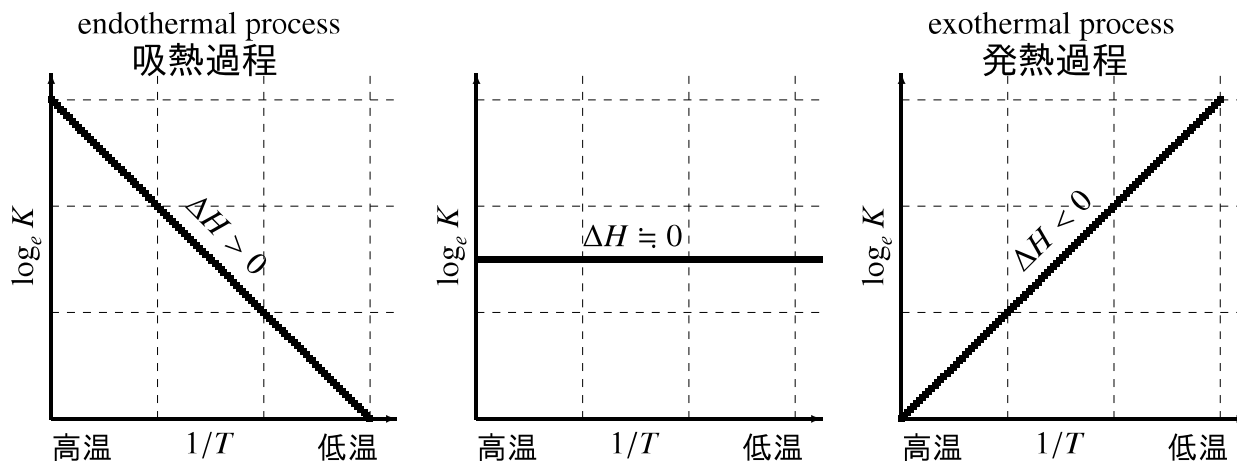
(4)

定圧条件にて微分形式で表したのが以下である.

$$\left[\frac{\partial(\ln K)}{\partial(1/T)} \right]_p = -\frac{\Delta H}{R} \quad (161)$$

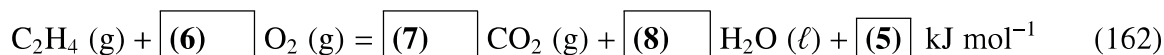
ΔH は, 物質が 1 mol あたりに吸収する熱エネルギーであるが, ここでは物質の温度変化にならない熱エネルギーであり, これを潜熱 **latent heat** という. 反対に, 初等教育の理科で熱量計にて測定した温度変化を生み出す熱量を顕熱 **sensible heat** という.

¹⁵歴史的事実では, van't Hoff の反応定圧式 (式 165) を, Arrhenius のほうが反応機構 (式 163) に転用した.



物質の熱エネルギー収支と熱化学方程式

生成熱が、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 394 kJ/mol, $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ 286 kJ/mol, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ -52 kJ/mol であるとき、エチレンの燃焼における熱化学方程式は $(394 \times \boxed{(7)} + 286 \times \boxed{(8)}) - (-52 + 0) = \boxed{(5)}$ kJ/mol と計算して、以下のように表記される。



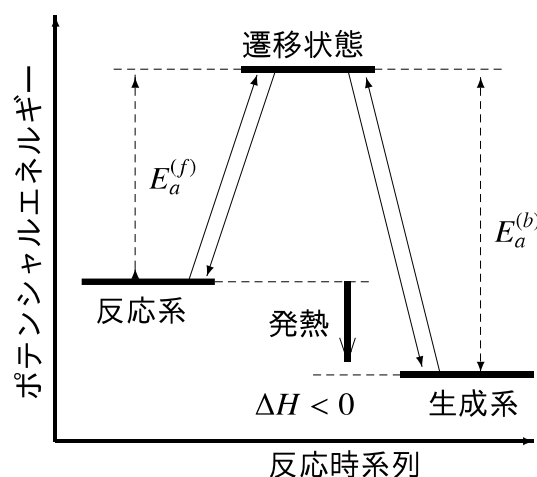
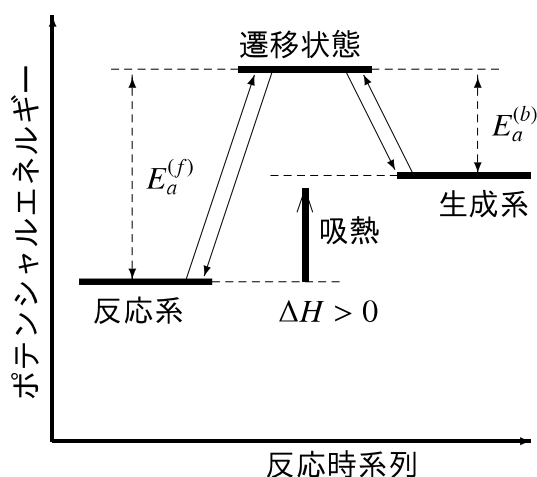
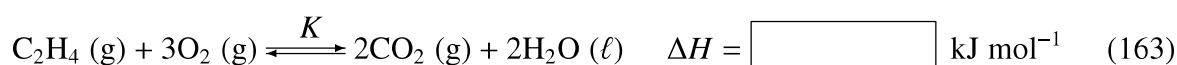
高校化学では^{ルシャトリエ}Le Chatelierの原理よりエチレンの燃焼は発熱反応であり、燃焼熱はプラスになると学習する。ところが、上図の $\boxed{(9)}$ ($\ln K - 1/T$ プロット)を見ると低温で反応しやすい発熱過程では $\Delta H < 0$ となっているのはなぜだろうか？

高校化学は生活の化学、工業労働者を育成するための化学であり、熱化学方程式は人間がものを燃やせば、人間がどれだけの熱を回収できるか表記する。

ところが、前ページまでの話において ΔH は「物質が化学変化するときに吸収する活性化エネルギーの差」であるから、熱化学方程式とは視点が逆になる。

物質視点であると、エチレンの燃焼過程においてエチレンや酸素がもっていたエネルギーを吐き出して発熱反応が進行する場合には、 ΔH はマイナスの値になる。

^{マテリアルサイエンス}物質科学では、熱化学方程式は使わず、以下の表記を用いる。



【問 129】 第 91 回国試問 19 (2006)

医薬品の溶解度に関する記述のうち、正しいものはどれか。ただし、その溶解度と温度の関係はファンツホッフの式に従うものとする。

- 1 温度を下げることで溶解度が減少する場合、その溶解反応は発熱反応である。
- 2 融解熱が等しい化合物の場合、融点の高い化合物は低い化合物に比べてその溶解度が大きい。
- 3 融点が高い化合物の場合、融解熱の大きい化合物ほどよく溶ける。
- 4 一般に化合物の溶解度は、準安定型の方が安定型よりも大きい。

▼液体中で固体が溶解するとは、① 溶質分子が固体と分子間相互作用を切断することで遊離し、② 溶媒分子の分子間相互作用が切断されて空孔が発生し、③ 空孔において溶質分子が溶媒と分子間相互作用を形成する過程である。

▼ここで、①と②において分子間相互作用を切断するために熱エネルギーを吸収し、③において分子間相互作用を形成して安定化するとき熱エネルギーを放出する。炭酸カルシウムは③の寄与が大きく発熱過程となるが、塩化アンモニウムは①の寄与が大きく吸熱過程となる。(冷媒に用いる)

▼溶解における平衡定数 K は、固体の物質質量に対する溶質の物質質量の分数であるが、固体が十分量あると考えると溶質のモル分率 x を平衡定数 K に代用できる。このとき、van't Hoff の式は、溶解熱を ΔH とすると以下の形式で表される。

$$\ln x = -\frac{\Delta H}{RT} + (\text{constant}) \quad (165')$$

▼溶質固体の融点 T_m において溶質は完全に液体になる。このときのモル分率を $x_0 = 1$ とすると式 169 となる。これを式 165' から引き算すると、式 170 が得られる。

$$\ln x_0 = -\frac{\Delta H}{RT_m} + (\text{constant}) \quad (164)$$

$$\begin{aligned} \ln x - \ln x_0 &= \frac{\Delta H}{RT_m} - \frac{\Delta H}{RT} \\ \ln x &= \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \end{aligned} \quad (165)$$

▼以上の結果は、溶解過程を van't Hoff 式で表せるという仮定の下では、溶解熱 ΔH が融解熱 $\Delta_{\text{fus}}H$ と同じとみなせる。すると、融解熱が同じ化合物で比較すると、融点が高い（その逆数が大きい）ほど、式 170 の右辺が大きくなる。すなわち、融解熱が等しいなら融点が高い化合物のほうが溶解度は大きい。

▼一方、融点が高い化合物で比較すると、融解熱が大きいほど右辺が大きくなる。すなわち、融点が高いなら融解熱が大きい化合物のほうがよく溶ける。

▼赤リンと黄リンのように結晶には結晶格子の構造の違いや、さらに化合物であれば分子間相互作用の組み合わせの違いなどによって同じ物質でも密度や融解熱の異なる結晶ができることがある。この関係を互いに多形 **polymorph** であるという。

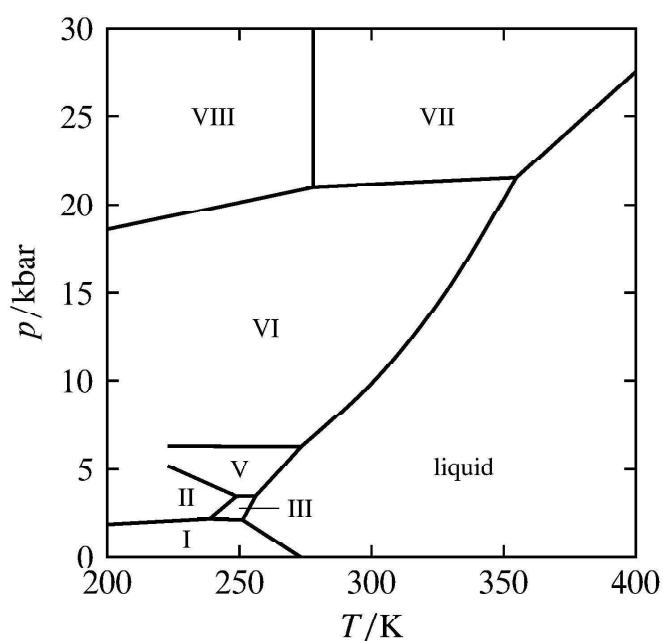
▼安定型の多型結晶は、準安定型の多型結晶よりも融点が高く、融解熱が大きい。例えばチョコレートは一度融解すると安定型結晶になるので、口の中で溶解しにくくなり、旨味を感じにくくなる。

【問 130】 第 91 回国試問 168 (2006)

ある固体薬物の結晶多形である I 形と II 形は互変二形の関係にある。ファントホッフ式から求めた I 形の溶解熱は 28 kJ/mol 、II 形の溶解熱は 21 kJ/mol であり、I 形と II 形の転移温度は 83°C であった。

これに関する記述のうち、正しいものはどれか。ただし、温度 10°C から 90°C の間で溶解熱は変化しないものとする。

- 1 37°C における溶解度は I 形 < II 形である。
- 2 37°C における溶解度は I 形 > II 形である。
- 3 37°C における溶解度は I 形 = II 形である。
- 4 83°C における溶解度は I 形 = II 形である。
- 5 90°C における溶解度は I 形 < II 形である。



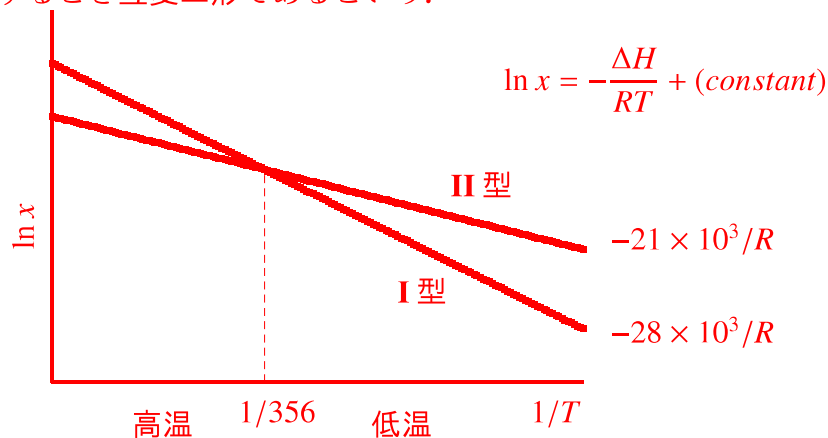
▼結晶多形のうち、どれが安定であるかは温度や圧力に依存して入れ替わる。

例えば、氷は 1 気圧、 $-60^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ という人間の生活圏内ではダイヤモンド格子で、液体水より低密度で水に浮かぶ。これを Ih 相という。

2000 気圧 (2 kbar) 以上では液体水より高密度の結晶格子をもつ II 相結晶、さらに 1 万気圧 (10 kbar) 以上では 27°C (300 K) より高温でも融解しない VI 相結晶となる。その他にも p-T 図のようにいくつかの結晶多型が確認されている。

ある条件において結晶多型が変化することを転移といい、そのような温度を転移温度という。

▼問 130 の固体薬物は与えられた条件では 2 種類の結晶多型が存在する。これが実験している条件で容易に相転移するとき互変二形であるという。



van't Hoff プロットは上のような概要になり、溶解熱 ΔH が大きいものが傾きが大きくなり、転移温度が 83°C であるから、横軸 $1/356 \text{ K}^{-1}$ で交点がある。

【問 131】 2018 年度予備試験 問 6

登山をすると飯盒で米が十分に炊けないことが知られています。これは，高地と地上での沸点と蒸気圧の違いに由来します。標高が **100 m** 高くなると気圧が **1 kPa** 低下するとき，標高 **3300 m** における沸点を計算しなさい。

なお，蒸気圧が気圧以上になると沸騰が起こり，沸騰による液体と蒸気の相平衡（気液平衡）における平衡定数は蒸気の圧力と比例すると近似できます。このため，気液平衡では以下の関係式が成立することが知られています。

$$\ln p = \frac{-\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{RT} + (\text{constant}) \quad (166)$$

ここで， $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ は標準蒸発エンタルピーで，水では **44.0 kJ/mol/K** ですが，これが **100°C** でも成り立つと近似してください。