

表 11.3 標準生成エンタルピー ΔH_f° (25°C)

物質	kJ mol^{-1}	物質	kJ mol^{-1}
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1 675.3	$\text{CuO}(\text{s})$	-155.85
$\text{AgCl}(\text{s})$	-127.03	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	-169.0
$\text{BaCO}_3(\text{s})$	-1 216.3	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	-825.2
$\text{BaO}(\text{s})$	-553.5	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.8
$\text{C}(\text{diamond})$	1.90	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.83
$\text{CH}_4(\text{g})$	-74.85	$\text{HBr}(\text{g})$	-36.54
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	226.73	$\text{HCl}(\text{g})$	-92.31
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	52.30	$\text{HF}(\text{g})$	-268.6
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84.68	$\text{HI}(\text{g})$	25.95
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$	20.42	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-20.42
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-103.85	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$	-811.3
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-238.57	$\text{NH}_3(\text{g})$	-45.90
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-276.98	$\text{N}_2\text{O}(\text{g})$	82.05
$\text{HCOOH}(\text{l})$	-424.76	$\text{NO}(\text{g})$	90.37
$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$	-484.1	$\text{NO}_2(\text{g})$	33.18
$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{l})$	-192.30	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	9.2
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	49.03	$\text{NaCl}(\text{s})$	-411.0
$\text{CO}(\text{g})$	-110.54	$\text{O}_3(\text{g})$	142.7
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.52	$\text{SO}_2(\text{g})$	-296.83
$\text{CaO}(\text{s})$	-635.09	$\text{SO}_3(\text{g})$	-395.18
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-1 206.92	$\text{ZnO}(\text{s})$	-348.28

成分元素の単体の標準生成エンタルピーは零（ゼロ）である。

【状態量としての H, S, G 】

$\Delta_f H^\circ, S^\circ, \Delta_f G^\circ$ の表を用いて以下の問いに答えよ。

[1] 次の反応の標準エンタルピー変化 ΔH° を計算せよ。



[2] H_2S の燃焼熱を求めよ。 H_2O は液体とする。

[3]

アセチレンへの水素添加反応 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ について次の問いに答えよ。温度はすべて 25°C とする。

(1) 定圧反応熱を求めよ。

(2) 反応のエントロピー変化を求めよ。

(3) (1)と(2)の結果を利用して、 $\Delta_r H$ （減で発熱）と $\Delta_r S$ （増で乱雑）を比較することにより、この反応の進行の可能性を考えよ。

(4) 反応のギブズ自由エネルギー変化 $\Delta_r G$ を、 $\Delta_r G^\circ$ の表を利用して求め、(3)の結果 ($\Delta_r H - T\Delta_r S$) と比較せよ。

[4] 次の反応が 25°C で自発的に進行するかを判定せよ。

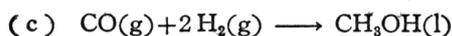
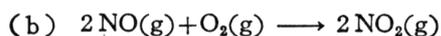
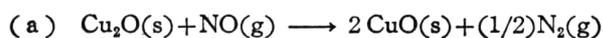


表 11.7 25°C における標準エントロピー S° ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

固 体		液 体		気 体	
Ag	42.68	Br_2	152.2	He	126.0
Al	28.3	Hg	76.02	H_2	130.6
Al_2O_3	51.0	H_2O	69.9	N_2	192.1
C(黒鉛)	5.73	HNO_3	155.6	O_2	205.0
C(ダイヤモンド)	2.51	SbCl_5	301.0	Cl_2	223.0
CaO	39.7	H_2SO_4	156.9	CO	197.9
CaCO_3	92.9	SiCl_4	258.6	CO_2	213.8
Cu	33.1	CH_3OH	126.8	NO	210.65
CuO	42.63	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	160.7	NO_2	240.0
Cu_2O	93.1	HCOOH	129.0	N_2O_4	304.2
Fe	27.2	CH_3COOH	159.8	H_2O	188.7
Fe_2O_3	90.0	C_6H_6	173.3	HCl	186.8
I_2	116.1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	220.96	NH_3	192.3
Na	55.2	CCl_4	216.40	CH_4	186.2
NaCl	72.4			C_2H_6	229.5
S(斜方)	31.9			C_2H_4	219.5
S(単斜)	32.6			C_2H_2	200.8
Zn	41.6			H_2S	205.7
SO_3	256.2			SO_2	248.4

絶対零度完全結晶でエントロピーはゼロである（第三法則）

表 12.1 標準生成自由エネルギー $\Delta_f G^\circ$ (25°C)

物質	kJ mol^{-1}	物質	kJ mol^{-1}
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-237.183	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	-146.0
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-228.588	$\text{CuO}(\text{s})$	-128.12
$\text{SO}_2(\text{g})$	-300.194	$\text{ZnO}(\text{s})$	-318.32
$\text{SO}_3(\text{g})$	-371.08	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	-743.6
CO(g)	-137.16	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1581.9
$\text{CO}_2(\text{g})$	-394.405	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-1128.84
$\text{N}_2\text{O}(\text{g})$	104.18	$\text{BaCO}_3(\text{s})$	-1137.6
NO(g)	86.57	$\text{CH}_4(\text{g})$	-50.75
$\text{NO}_2(\text{g})$	51.30	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	209.20
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	97.8	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	68.12
$\text{NH}_3(\text{g})$	-16.38	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-32.89
HCl(g)	-95.303	$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$	62.75
HBr(g)	-53.49	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-23.47
HI(g)	1.57	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-166.35
HF(g)	-273.2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-174.89
$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-33.28	HCOOH(l)	-361.42
$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$	-690.059	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$	-390.0
$\text{O}_3(\text{g})$	163.2	$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{l})$	-128.20
CaO(s)	-604.04	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	124.44
BaO(s)	-525.1		

標準状態単体の生成自由エネルギーはゼロである。

略解：

[1] $-3.12 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$

[2] -563 kJ mol^{-1}

[3] (1) $-311.4 \text{ kJ mol}^{-1}$;

(2) -232.5 J K^{-1} ; (3) -242 kJ mol^{-1}

[4] $\Delta_r G^\circ$ の符号を調べる。○, ○, ○。

計算上の注意：通常、 S の単位は kJ キロは入らず、 H や G には kJ が入る。 TS 項は S を約 300 倍つまり約 2 桁半大きくするので。

相転移

- [5] 9. 0℃, 1 atm にある 9 g の水を, 定圧で加熱して 100℃ の水蒸気とするときのエントロピー変化 ΔS を求めよ. ただし, 100℃ の水の蒸発潜熱は $40653.4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 0℃ の水の融解潜熱は $6009.9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ とし, さらに水の熱容量を $75.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ として計算せよ.

$$(\Delta S_f = 11.00 \text{ J K}^{-1}, \Delta S_m = 11.75 \text{ J K}^{-1}, \Delta S_v = 54.45 \text{ J K}^{-1}, \Delta S_{\text{total}} = 77.20 \text{ J K}^{-1})$$

- [6] 2. 100℃, 1 atm にある液体の水 1 モルが, 同温, 同圧の水蒸気になるときの, エントロピー変化およびギブズエネルギー変化を求めよ.

$$(\Delta H_v = 40670 \text{ J mol}^{-1} \text{ より}, \Delta S_v = \Delta H_v/T = 108.99 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}, \Delta G = 0)$$

- [7] 4. 金の沸点における気化熱は $\Delta H = 310 \text{ kJ mol}^{-1}$, 同じく気化に伴うエントロピー変化は $\Delta S = 124 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ である. これらの値から金の沸点を求めてみよ.

$$(\Delta G = 0 \text{ より } T_b = 2,500 \text{ K})$$

気体の状態変化

- [8] 1. 4.5 g の水が, 100℃, 1 atm で水蒸気になるときの仕事を求めよ. ただし, 水蒸気は理想気体として扱うことができ, 水の体積は無視できるものとする.

$$(-w = 775.8 \text{ J})$$

- [9] 2. 25℃ において, 1 モルの理想気体にかかる圧力が, 10 atm から 1 atm に減少したとき, この気体のなした(最大)仕事はいくらか.

$$(-w_{\text{max}} = RT \ln(P_1/P_2) = 5707.7 \text{ J})$$

- [10] 1. 2.5 モルの理想気体が, 300 K で 15 L を占めている. この気体を定温で膨張させ, 0.5 気圧の圧力とした. この状態変化に伴うエントロピー変化, ギブズエネルギー変化を求めよ.

$$(\Delta G = 2.5 \times 8.314 \times 300 \ln(0.5/4.1) = -13.12 \text{ kJ}, \Delta S = 43.74 \text{ J K}^{-1})$$

「理工系学生のための化学の基礎」柴田ら著 (共立出版) より

注: 生成の f, 反応の r などは, 昔は物理量文字の右下に書いた. 今は Δ の右下に書く. $\Delta_r H^\circ, \Delta_r S^\circ, \Delta_r G^\circ$ 右上の丸は標準状態 1 気圧の意味. 熱力学では断りないとき 25℃. 標準の定義には変遷がある.

エントロピーが状態量であることの説明 (「物理数学の直観的方法」長沼伸一郎著 p.146-147)

高校の熱力学でも習う熱力学の基本法則の式とは, $pV = RT$ であった. これを用いれば温度 T は p と V で表現できるのだから, 温度 T に比例する内部エネルギー U も結局 p と V で表現できる. つまり仕事と内部エネルギーは, 両方もこの p と V のグラフの上に表現できるのである.

しかし熱量 Q はそうは行かず, 間接的な方法によらなければならない. それには熱力学第一法則が必要である. つまり, 内部エネルギー U はただで増えるわけにはいかないし, 仕事もただではできない. 式にすれば

$$dU + pdV = \delta Q$$

であり, これが通常熱力学第一法則と呼ばれるもので, これは結局エネルギー保存則のことであり, Q はこれを経由して求められる.

さて, 以上は次の話のための下準備であった. p と V のグラフの中の任意の二つの点 A, B を選び, ピストンの操作と熱の出し入れによって A 点の状態から B 点の状態に移動させたとき, エントロピー変化 $\int \frac{\delta Q}{T}$ が生じる. (ただし A から B への移行が断熱過程を意味する場合, この値はゼロである) ところがこの値 $\int \frac{\delta Q}{T}$ は, 経路 α を選んでも経路 β を選んでも変わらない.

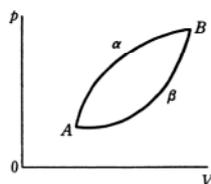


図 9.8

一般に $\frac{\delta Q}{T}$ を dS と書くと, $\int dS$ が積分路によらず始点と終点だけで決まってしまう. (これを数学の言葉で言い換えると, p と V を変数としたとき, dS は全微分であるという) そこで, なぜこうなるかについて一言述べておこう.

経路 α と β で $\int \frac{\delta Q}{T}$ が等しいことを示すには, $\int_{\alpha} \frac{\delta Q}{T} - \int_{\beta} \frac{\delta Q}{T}$ がゼロであることを示せば十分である. この δQ が第一法則によって $\delta Q = dU + pdV$ と書かれるので, これを代入すれば

$$\int_{\alpha} \frac{dU + pdV}{T} - \int_{\beta} \frac{dU + pdV}{T} = \left\{ \left(\int_{\alpha} \frac{dU}{T} - \int_{\beta} \frac{dU}{T} \right) + \left(\int_{\alpha} \frac{pdV}{T} - \int_{\beta} \frac{pdV}{T} \right) \right\}$$

ここで, 内部エネルギー U は温度 T に比例している. それゆえ $U = \gamma T$ と書けば, $dU = \gamma dT$ であり, 積分の dU の部分は

$$\gamma \left(\int_{\alpha} \frac{dT}{T} - \int_{\beta} \frac{dT}{T} \right)$$

であるが, 経路 α, β は始点と終点では一致しているのだから, これらの点ではそれぞれの T の値は等しい. それゆえこの値はゼロになってしまう.

一方 pdV の部分は, $pV = RT$ の関係式から $p = \frac{RT}{V}$ であり, これを代入すると

$$R \left(\int_{\alpha} \frac{dV}{V} - \int_{\beta} \frac{dV}{V} \right)$$

であり, やはり同じ理由でゼロになる.