

第8回 化学熱力学

8.1 熱力学の第一法則

- 内部エネルギー
- エンタルピー
- 標準エンタルピー変化

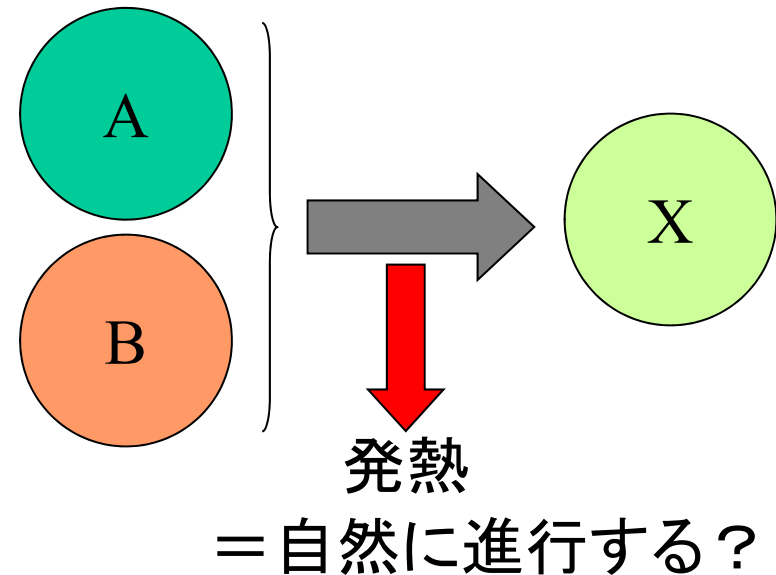
8.2 熱力学の第二法則

- エントロピー
- 標準エントロピー

8.3 ギブズエネルギー

- 自発変化の判断基準
- 標準反応ギブズエネルギー

どのようなときに化学反応は
自発的に進行するのか？



8.1 熱力学の第一法則 (エネルギー保存則)

化学C-8-2

孤立系の内部エネルギーは一定である
($q = __ w = __$)

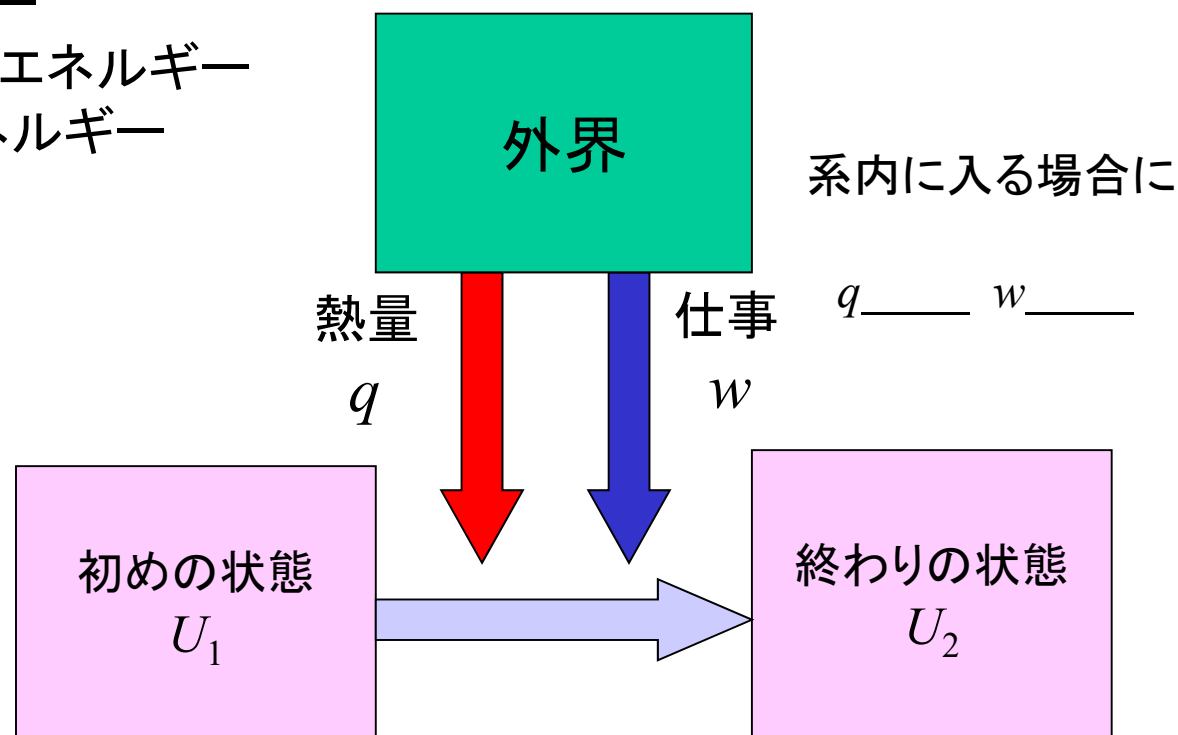
●内部エネルギー

U : 内部エネルギー
= 系の全エネルギー
= 構成分子の運動エネルギー
+ ポテンシャルエネルギー

q : 系が吸収した熱量
 w : 系になされた仕事

- ・系: 考察対象の物質群
- ・外界: 系を囲むもの

$$\Delta U = q + w$$



$$U_2 - U_1 = \Delta U$$

反応が起こるとき

$$\Delta U = q + w$$

The diagram shows the equation $\Delta U = q + w$ centered at the top. Below the equation are two empty rectangular boxes. An arrow points from the right side of the left box to the variable q . Another arrow points from the right side of the right box to the variable w .

状態関数(状態量):物質系の巨視的な状態について定まる量
内部エネルギー・温度・圧力・体積など
反応の最初と最後の状態だけで決まり途中の経路によらない

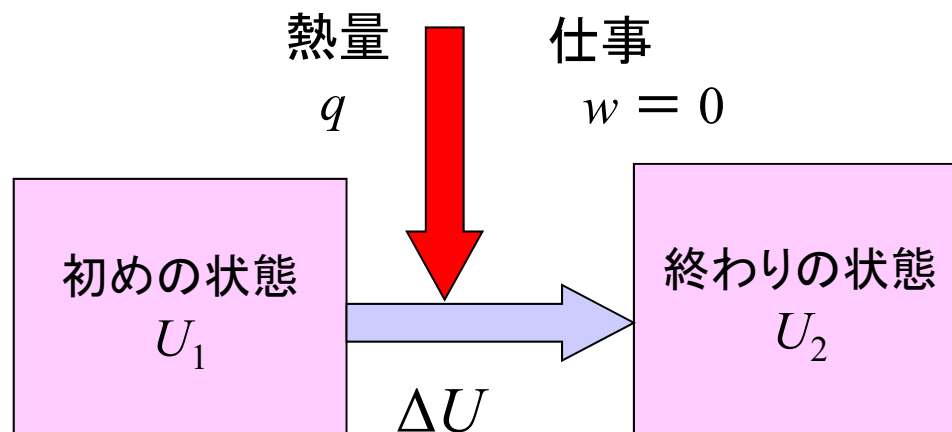
ヘスの法則:反応熱は反応の最初と最後の状態だけで決まり
途中の経路によらない

●エンタルピー (enthalpy)

$$H = U + pV$$

定容変化(体積一定)

$$w = 0, \quad \Delta U = q$$



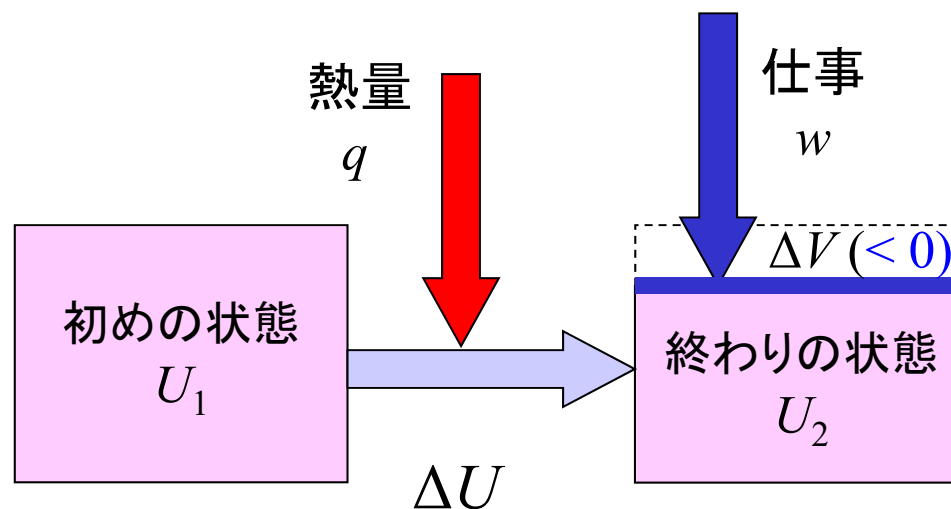
定圧変化(圧力一定 p)

$$w = -p \Delta V$$

$$\Delta U = q + w$$

$$q = \Delta U - w = \Delta H$$

エンタルピー変化 =



定容系では

$$q = \Delta U$$

定圧系では

$$q = \Delta U - w = \Delta H$$

●標準エンタルピー変化 ΔH^\ominus

•標準状態(1 bar で純粋な形にある状態)における変化

•約束温度: 298.15 K 熱力学データの温度

•標準転移エンタルピー $\Delta_{\text{trs}} H^\ominus$

標準蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}} H^\ominus$

標準融解エンタルピー $\Delta_{\text{fus}} H^\ominus$

標準反応エンタルピー $\Delta_{\text{r}} H^\ominus$

•標準生成エンタルピー $\Delta_{\text{f}} H^\ominus$

基底状態(指定された温度と1 barにおいてもっとも安定な状態)にある
構成元素から生成するときの標準反応エンタルピー

$$\Delta_{\text{r}} H^\ominus = \sum_{\text{生成物}} \overset{\text{量論数}}{\nu} \Delta_{\text{f}} H^\ominus - \sum_{\text{反応物}} \nu \Delta_{\text{f}} H^\ominus$$

標準転移エンタルピーのデータ

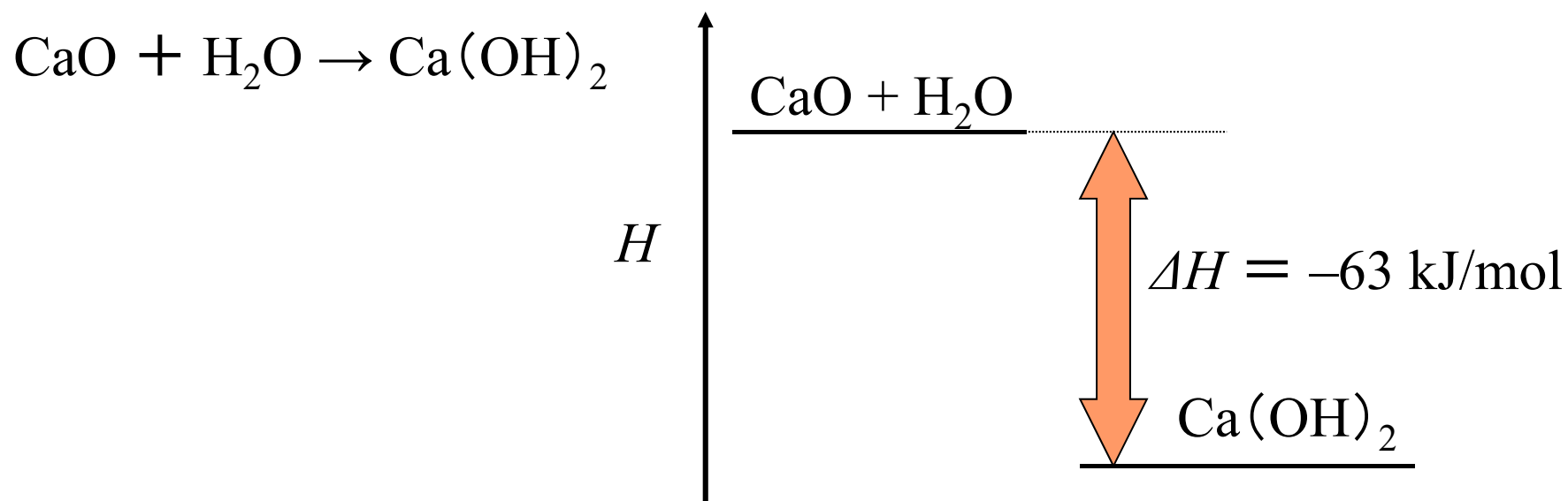
転移温度における標準融解エンタルピーと標準蒸発エンタルピー,
 $\Delta_{\text{trs}}H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$

	T_f/K	融 解	T_b/K	蒸 発
Ar	83.81	1.188	87.29	6.506
C ₆ H ₆	278.61	10.59	353.2	30.8
H ₂ O	273.15	6.008	373.15	40.656 44.016 (298 K において)
He	3.5	0.021	4.22	0.084

298 K の無機化合物の標準

生成エンタルピー, $\Delta_f H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$

H ₂ O (l)	−285.83
H ₂ O ₂ (l)	−187.78
NH ₃ (g)	−46.11
N ₂ H ₄ (l)	+50.63
NO ₂ (g)	+33.18
N ₂ O ₄ (g)	+9.16
NaCl (s)	−411.15
KCl (s)	−436.75



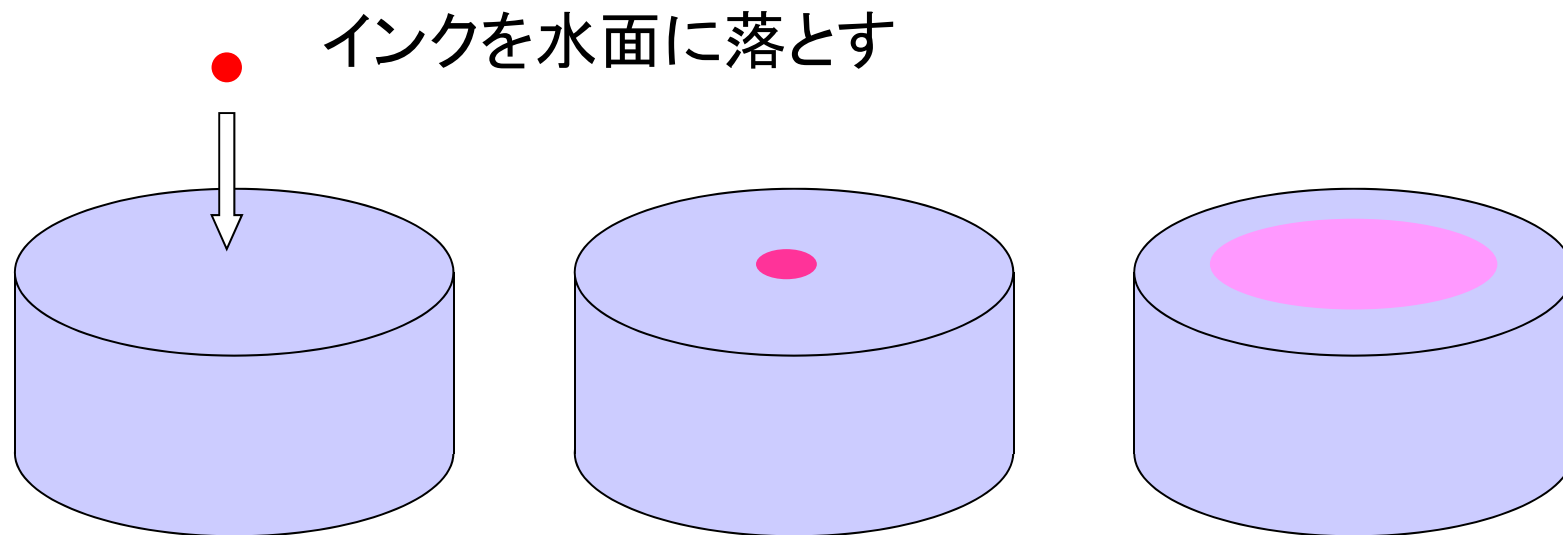
エンタルピーから考えると Ca(OH)_2 が安定
いつでも？

No ! $>580^\circ\text{C}$ では $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ に分解する

発熱・吸熱($=\Delta H$)は反応方向の尺度にならない

8.2 熱力学の第二法則

孤立系のエントロピーは任意の自然過程が起こると増加する



●エントロピー S (entropy)

物質内の原子あるいは分子の配列状態と運動状態の乱れの程度(乱雑さ)を表す量

ある与えられた状態の系のエントロピーは、その状態をとる確率に対応する

$$\rightarrow S = k_B \log W \leftarrow$$

↑
ボルツマン定数

微視的状态の数

$$S(\text{gas}) > S(\text{liquid}) \gg S(\text{solid})$$

1種類

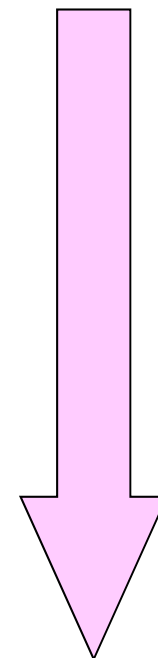
↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑

9種類

{
↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↓
↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↓ ↑ ↑
⋮
↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑

36種類

{
↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↓ ↓
↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↓ ↑ ↓
⋮
↓ ↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑



乱れている

→ 状態数が多い

→ 起こる確率が高い

●標準エントロピー S^\ominus

標準状態の理想系における物質1モルのエントロピー

•標準転移エントロピー $\Delta_{\text{trs}} S^\ominus$

標準蒸発エントロピー $\Delta_{\text{vap}} S^\ominus$ 標準融解エントロピー $\Delta_{\text{fus}} S^\ominus$

標準蒸発エントロピー $\Delta_{\text{vap}} S^\ominus$

標準反応エントロピー $\Delta_r S^\ominus$

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{生成物}} \nu S^\ominus - \sum_{\text{反应物}} \nu S^\ominus$$

•熱力学第三法則

すべての完全結晶の絶対零度におけるエントロピーは 0 である

1種類 ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ $S = k_B \log W$

標準転移エントロピーのデータ

相転移の標準エントロピーと温度, $\Delta_{\text{trs}} S^\ominus / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$

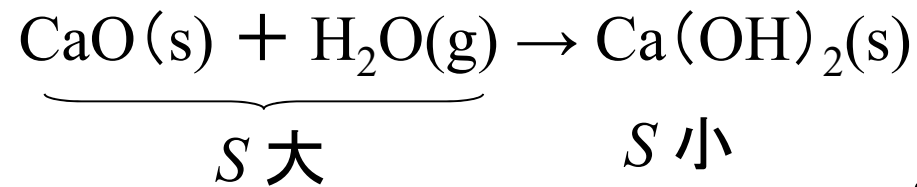
	融解 (T_f)	蒸発 (T_b)
アルゴン, Ar	14.17 (83.8 K)	74.53 (87.3 K)
ベンゼン, C_6H_6	38.00 (279 K)	87.19 (353 K)
ヘリウム, He	4.8 (1.8 K, 30 bar)	19.9 (4.22 K)
水, H_2O	22.00 (273.15 K)	109.0 (373.15 K)

液体の標準モル蒸発エントロピー

	$\Delta_{\text{vap}} H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\theta_b / ^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{vap}} S^\ominus / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
四塩化炭素	30	76.7	85.8
シクロヘキサン	30.1	80.7	85.1
ベンゼン	30.8	80.1	87.2
水	40.7	100.0	109.1
メタン	8.18	-161.5	73.2
硫化水素	18.7	-60.4	87.9

298 K における標準エントロピー

	$S_m^\ominus / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
固 体:	
グラファイト, C(s)	5.7
ダイヤモンド, C(s)	2.4
スクロース, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (s)	360.2
ヨウ素, I_2 (s)	116.1
液 体:	
ベンゼン, C_6H_6 (l)	173.3
水, H_2O (l)	69.9
水銀, Hg(l)	76.0
気 体:	
メタン, CH_4 (g)	186.3
二酸化炭素, CO_2 (g)	213.7
水素, H_2 (g)	130.7
ヘリウム, He(g)	126.2
アンモニア, NH_3 (g)	192.3



$$\Delta S < 0$$

エントロピーが減るのはおかしい？

$$\Delta H < 0$$

熱を外界に放出

=外界の熱雑音が増加

=外界のエントロピーが増加

トータルではエントロピーが増加

8.3 ギブズエネルギー

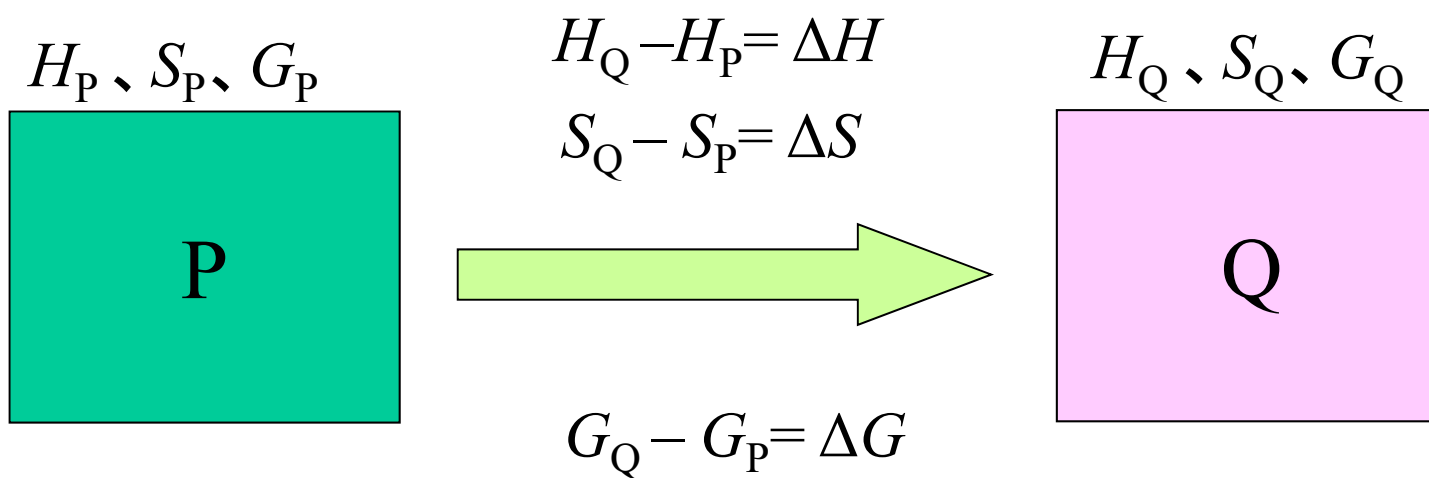
● 自発変化の判断基準

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{定容変化} \\ \text{ヘルムホルツ(Helmholtz)エネルギー: } A = U - TS \\ \\ \text{定圧変化} \\ \text{ギブズ(Gibbs)エネルギー: } G = H - TS \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{定容変化} & \Delta A = \Delta U - T\Delta S \\ \\ \text{定圧変化} & \Delta G = \Delta H - T\Delta S \end{array} \right.$$

ギブズエネルギー変化

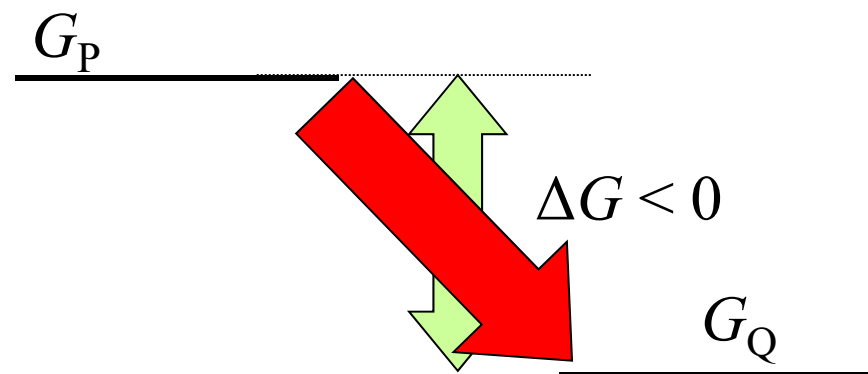
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

↑
エンタルピー変化↑
温度 × エントロピー変化

P → Qの変化において

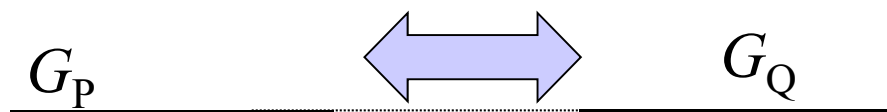
$$\Delta G = G_Q - G_P < 0 \text{ であれば}$$

反応は自然に起こる！



化学平衡状態においては

$$\Delta G = 0$$



ギブズエネルギー変化

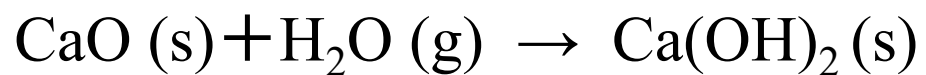
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

エンタルピー変化

温度 × エントロピー変化

{ 温度が低いときには

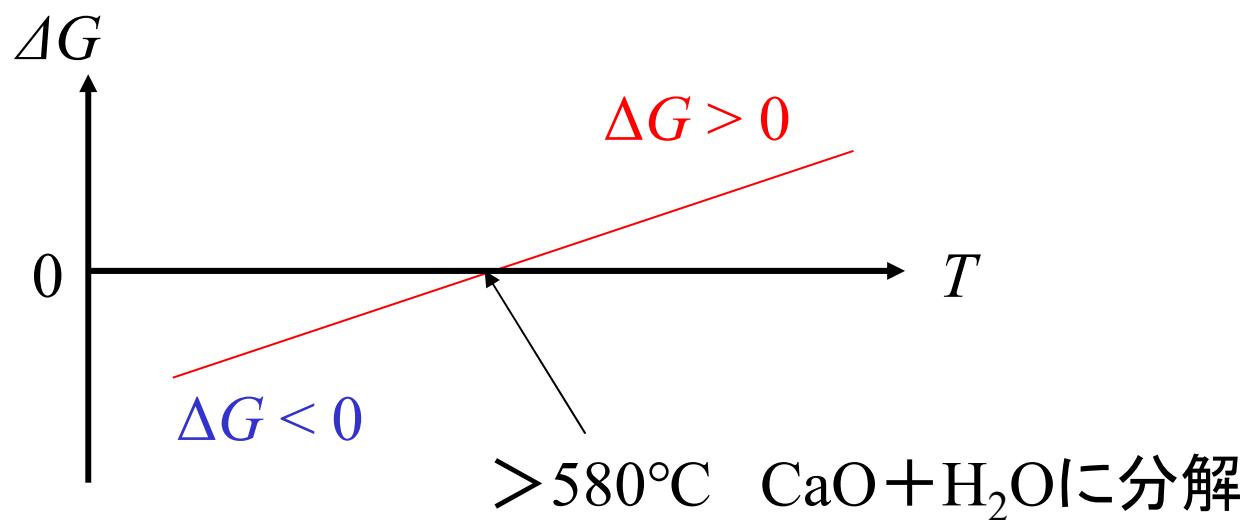
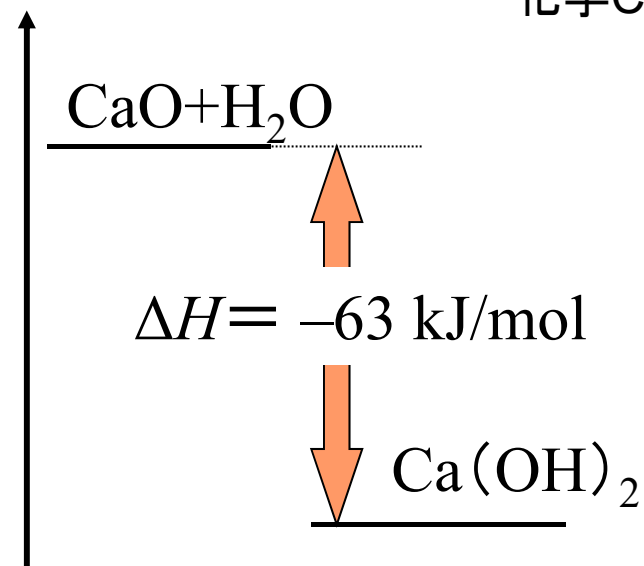
{ 温度が高いときには

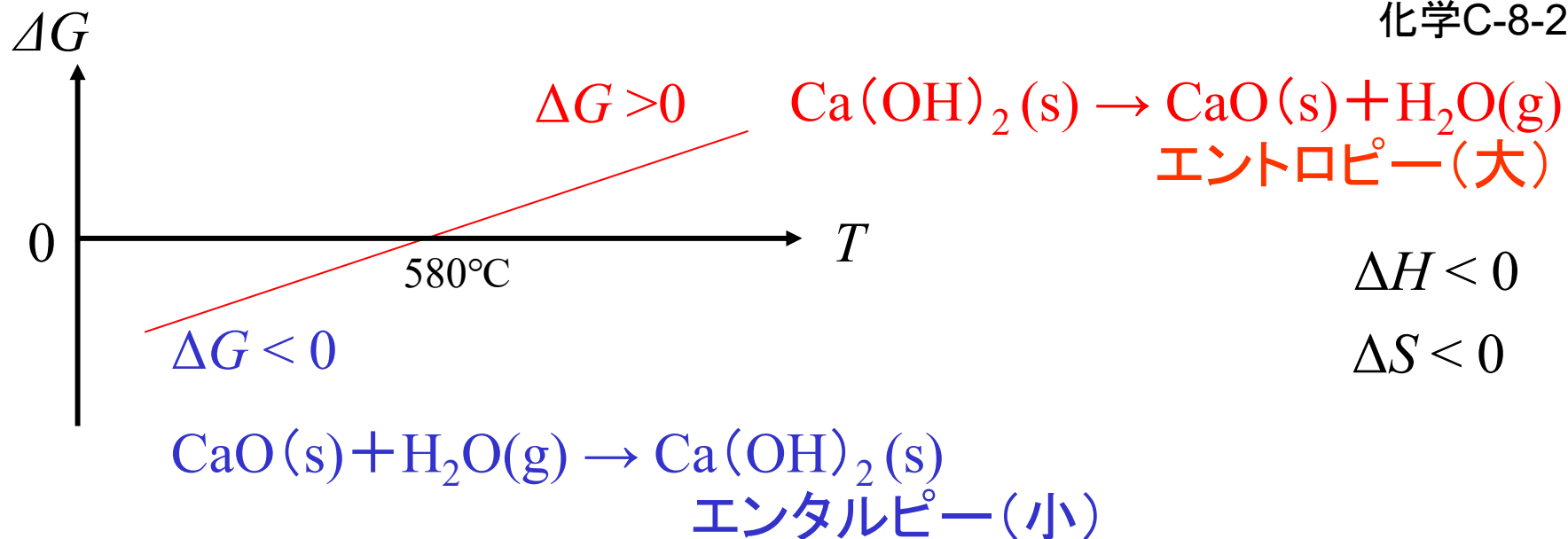

 $S \text{ 大}$
 $S \text{ 小}$

$$\Delta H < 0$$

$$\Delta S < 0$$

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



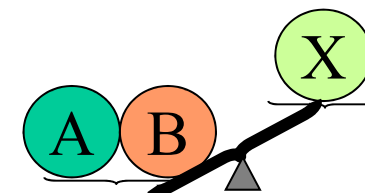
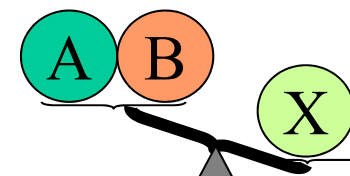


ギブズエネルギー変化 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

エントルピー変化 温度 × エントロピー変化

温度が低いときには

温度が高いときには



●標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\ominus$

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

標準状態での熱力学変化量
は以下のように計算

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{生成物}} \overset{\text{量論数}}{v} \Delta_f H^\ominus - \sum_{\text{反応物}} v \Delta_f H^\ominus$$

$$\Delta_r S^\ominus = \sum_{\text{生成物}} v S^\ominus - \sum_{\text{反応物}} v S^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{生成物}} v \Delta_f G^\ominus - \sum_{\text{反応物}} v \Delta_f G^\ominus$$

$\Delta_f G^\ominus$ 標準生成ギブズエネルギー:

基準状態(最安定な状態)の元素から生成するための $\Delta_r G^\ominus$

標準エントロピー (0 K でゼロ: 絶対値)

•温度依存性

化学C-8-22

$$\Delta_r G_T^\ominus = \Delta_r H_T^\ominus - T \Delta_r S_T^\ominus$$

$$\Delta_r H_T^\ominus = \Delta_r H^\ominus + \int_{298}^T \Delta C_p^\ominus dT$$

標準定圧比熱

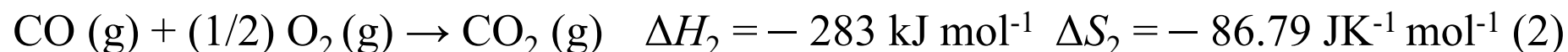
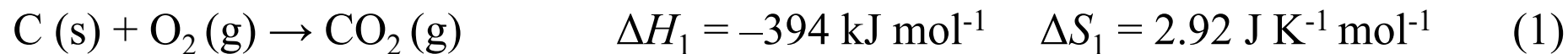
$$\Delta_r S_T^\ominus = \Delta_r S^\ominus + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\ominus}{T} dT$$

$$\Delta C_p^\ominus = \sum_{\text{生成物}} \nu C_p^\ominus - \sum_{\text{反応物}} \nu C_p^\ominus$$

298 K の標準生成ギブズエネルギー

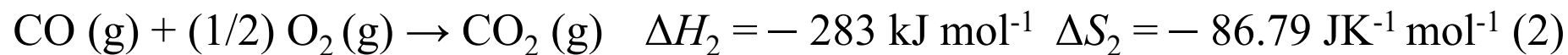
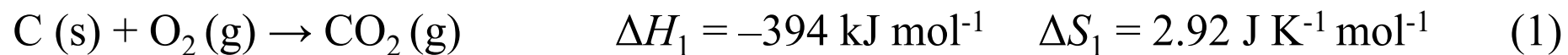
	$\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
アンモニア, $\text{NH}_3 (\text{g})$	-16.5
塩化ナトリウム, NaCl (s)	-384.1
ダイヤモンド, C(s)	+2.9
二酸化炭素, $\text{CO}_2 (\text{g})$	-394.4
ベンゼン, $\text{C}_6\text{H}_6 (\text{l})$	+124.3
水, $\text{H}_2\text{O (l)}$	-237.1
メタン, $\text{CH}_4 (\text{g})$	-50.7

演習1. 25°Cにおける反応(1)と(2)の標準反応エンタルピー ΔH および標準反応エントロピー ΔS は次のようである。



COの標準生成エンタルピー、標準生成エントロピー、標準生成ギブズエネルギーを求めなさい。COの生成は25°Cで自発的に起こるか示しなさい。

(1)－(2)より

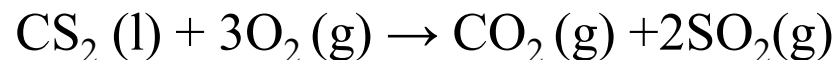


$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 =$$

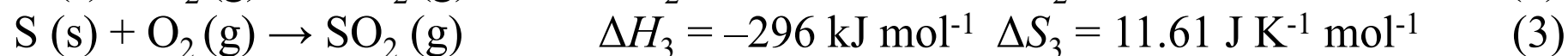
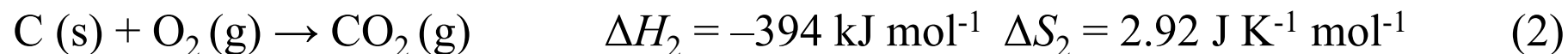
$$\Delta S_3 = \Delta S_1 - \Delta S_2 =$$

$$\Delta G_3 = \Delta H_3 - T\Delta S_3 =$$

演習2. 25°Cにおける反応(1)～(3)の標準反応エンタルピー ΔH および標準反応エントロピー ΔS は次のようである。



$$\Delta H_1 = -1272 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta S_1 = -55.45 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (1)$$



CS_2 の標準生成エンタルピー、標準生成エントロピー、および標準生成ギブズエネルギーを求めなさい。