

第3章 エントロピー

§ 1. エントロピー (entropy)

[熱力学第2法則]

$$\underline{dS = \frac{dq}{T}} \quad (1)$$

§ 2. エントロピー変化

[相変化]

$$\underline{\Delta S = \frac{L}{T}} \quad (2)$$

トルートン則 (Trouton's rule)

[問1] 相変化(固体→液体, 液体→気体, 固体→気体, 結晶形の転移)は, 等温条件下で起こる。この相が変化するとき吸収する熱(潜熱)を L , その時の温度を T とする。相が変化したときのエントロピー変化 ΔS が, 熱力学第2法則から,

$$\Delta S = \frac{L}{T}$$

となることを示せ。

[問2] 水(固体)は, 1 atm では, 0°C の一定温度で水(液体)に変化する。このとき 1 mol の水(固体)は 6.01 kJ の熱を吸収する。1 mol の水(固体)が融解する時のエントロピー変化である融解モルエントロピーを求めよ。

《22.00 J K⁻¹ mol⁻¹》

[問3] 液体のエチルアルコールは1気圧, -114.5°C で凝固して固体状態になる。このとき 1 mol あたり 5.02 kJ の熱を放出する。エチルアルコールの凝固モルエントロピーを求めよ。 《-31.64 J K⁻¹ mol⁻¹》

[問4] 白金は1気圧, 1772°C で融解して液体になる。このとき 1 mol あたり 21.7 kJ の熱を吸収する。白金の融解モルエントロピーを求めよ。 《10.61 J K⁻¹ mol⁻¹》

[問5] 塩素(原子量 35.453)の沸点は -34.05°C で, その蒸発熱は 287.8 J g^{-1} である。蒸発する時のエントロピー変化である蒸発モルエントロピーを求めよ。 《85.35 J K⁻¹ mol⁻¹》

[問6] 普通の化合物の蒸発モルエントロピーが, $21 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)に近い値をとるという「トルートン則」を確かめよ。以下に, 沸点(摂氏温度 t)と蒸発熱(L)を示す。

	$t/^\circ\text{C}$	$L/\text{kJ mol}^{-1}$
(a) クロロエタン	12.28	25.0
(b) ジエチルエーテル	34.6	26.5
(c) アセトン	56.5	29.0
(d) クロロホルム	61.2	29.4
(e) ベンゼン	80.13	30.98
(f) トルエン	110.6	33.5

《(a) 87.6, (b) 86.1, (c) 88.0, (d) 87.9, (e) 87.7, (f) 87.3 (単位: J K⁻¹ mol⁻¹)》

[問7] つぎの化合物の沸点(摂氏温度 t)と蒸発熱(L)を示す。蒸発モルエントロピーを求め, トルートン則に従わないことを確かめよ。トルートン則に従う物質と従わない物質のそれぞれでの共通点を見いだせ。

	$t/^\circ\text{C}$	$L/\text{kJ mol}^{-1}$
(a) メタノール	64.7	35.27
(b) エタノール	78.3	38.6
(c) 水	100.0	40.66

《(a) 104.4, (b) 109.8, (c) 109.0 (単位: J K⁻¹ mol⁻¹)》

[温度変化]

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT \quad (\text{圧力 } P: \text{一定}) \quad (3)$$

[問8] 圧力一定下で、系の温度が変化するとき、そのエントロピーの変化量が、

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT$$

となることを、熱力学第2法則をもちいて示せ。

[問9] 水素(定圧モル熱容量: $29.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) 2 mol を 25°C から 100°C まで加熱したときのエントロピーの変化を求めよ。《 13.06 J K^{-1} 》

[問10] 水素(気体) 2 mol を 25°C から 1000 K まで加熱したときのエントロピーの変化を求めよ。ただし、水素(気体)の定圧モル熱容量は、次式で表わされる。

$$c_p(\text{H}_2, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 28.36 + 1.70 \times 10^{-3} T$$

《 71.03 J K^{-1} 》

[問11] 酸素(気体) 2 mol を 25°C から 1000 K まで加熱したときのエントロピーの変化を求めよ。ただし、酸素(気体)の定圧モル熱容量は、次式で表わされる。

$$c_p(\text{O}_2, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 27.01 + 8.18 \times 10^{-3} T$$

《 76.86 J K^{-1} 》

[問12] 水(気体) 2 mol を 25°C から 1000 K まで加熱したときのエントロピーの変化を求めよ。ただし、水(気体)の定圧モル熱容量は、次式で表わされる。

$$c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 30.42 + 10.36 \times 10^{-3} T$$

《 88.17 J K^{-1} 》

[体積変化]

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (\text{理想気体, 温度 } T: \text{一定}) \quad (4)$$

[問13] 温度一定で、理想気体の体積が可逆的に変化するとき、内部エネルギーの変化は"零"である。

$$dU = 0 \quad (\text{A})$$

このことを利用して、理想気体の体積が可逆的に変化するときのエントロピーの変化は、

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (\text{B})$$

となることを示せ。

[問14] 25°C , 2 atm の水素(理想気体) 10 dm^3 を温度一定下で 30 dm^3 まで膨張させたときのエントロピーの変化を求めよ。《 7.47 J K^{-1} 》

[問15] 地表にある 15°C , 1 atm の空気が、上昇気流によって 3000 m まで上昇した。この地点の圧力は 0.692 atm であり、その場所の温度は -4.5°C である。

この上昇していく空気を系とする。高度 0 m から 3000 m まで変化したとき、体積がおよそ 1.35 倍に増加しているが、この系のエントロピー変化は"零"であるという。エントロピー変化が"零"であるという事実をうまく説明せよ。

§ 3. 熱力学第3法則

$$\underline{S = 0 \quad \text{at} \quad T = 0 \text{ K}} \quad (5)$$

[25°Cでの標準エントロピー]

$$\underline{S_{298}^0 = \sum_{0 \text{ Kから}}^{298.15 \text{ Kまで}} (\text{相変化のエントロピー} + \text{温度変化のエントロピー})} \quad (6)$$

[問16] 固体の窒素は35.61 Kで結晶系が変わる(相転移する)。その固体は63.14 Kで融解する。その液体窒素は77.32 Kで蒸発する。25°Cでの窒素(気体)の標準エントロピーを求めよ。

$$\begin{array}{ccccccc} \text{(i) 固体 I} & \text{(ii) 相転移} & \text{(iii) 固体 II} & \text{(iv) 融解} & \text{(v) 液体} & \text{(vi) 蒸発} & \text{(vii) 気体} \\ 0 \text{ [K]} & \rightarrow 35.61 \text{ [K]} & \rightarrow 63.14 \text{ [K]} & \rightarrow 77.32 \text{ [K]} & \rightarrow 25 \text{ [}^\circ\text{C]} \end{array}$$

- (i) 0 Kから35.61 Kまでのエントロピーの変化は $27.17 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。
(ii) 35.61 Kでの固体 I から固体 II への転移熱は 229 J mol^{-1} である。
(iii) 固体 II 状態で、35.61 Kから63.14 Kまでのエントロピー変化は $23.38 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。
(iv) 63.14 Kでの融解熱は 721 J mol^{-1} である。
(v) 液体状態で、63.14 Kから77.32 Kまでのエントロピー変化は $11.41 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。
(vi) 蒸発熱は $5.576 \text{ k J mol}^{-1}$ である。
(vii) 気体状態で、77.32 Kから25°Cまでのエントロピー変化は $39.56 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。

$$\langle 191.49 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \rangle$$

[問17] 塩化水素の固体は98.36 Kで固体 I から固体 II に転位し、固体 II は158.91 Kで融解する。その液体は188.07 Kで蒸発する。25°Cでの塩化水素(気体)の標準エントロピーを求めよ。

$$\begin{array}{ccccccc} \text{(i) 固体 I} & \text{(ii) 相転移} & \text{(iii) 固体 II} & \text{(iv) 融解} & \text{(v) 液体} & \text{(vi) 蒸発} & \text{(vii) 気体} \\ 0 \text{ [K]} & \rightarrow 98.36 \text{ [K]} & \rightarrow 158.91 \text{ [K]} & \rightarrow 188.07 \text{ [K]} & \rightarrow 25 \text{ [}^\circ\text{C]} \end{array}$$

- (i) 0 Kから98.36 Kまでのエントロピーの変化は $30.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。
(ii) 固体 I から固体 II への転移熱は 1190 J mol^{-1} である。
(iii) 固体 II について98.36 Kから158.91 Kまでのエントロピー変化は $21.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。
(iv) 融解熱は 1992 J mol^{-1} である。
(v) 液体で158.91 Kから188.07 Kまでのエントロピー変化は $9.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。
(vi) 蒸発熱は 16150 J mol^{-1} である。
(vii) 気体での188.07 Kから25°Cまでのエントロピー変化は $13.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。

$$\langle 185.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \rangle$$

[温度 Tでの標準エントロピー]

$$\underline{S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298.15}^T \frac{c_p}{T} dT} \quad (\text{圧力 } P: \text{一定}) \quad (7)$$

[問18] $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, および $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の1000 Kでの標準モルエントロピーを求めよ。

$$S_{298}^0(\text{H}_2, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 130.59$$

$$c_p(\text{H}_2, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 28.36 + 1.70 \times 10^{-3} T$$

$$S_{298}^0(\text{O}_2, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 205.03$$

$$c_p(\text{O}_2, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 27.01 + 8.18 \times 10^{-3} T$$

$$S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 188.72$$

$$c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 30.42 + 10.36 \times 10^{-3} T$$

$$\langle 166.10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, 243.46 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, 232.80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \rangle$$

§ 4. 標準反応エントロピー



$$\underline{\Delta S_r^0 = p S_T^0(P) + q S_T^0(Q) - \{ a S_T^0(A) + b S_T^0(B) \}} \quad (9)$$

[問18] 反応 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ について,

(a) 25°C での標準反応エントロピー

(b) 1000K での標準反応エントロピー

を求めよ。ただし、標準生成エントロピーは、それぞれ,

	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
25°C	$130.59 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$205.03 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$188.72 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
1000K	$166.10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$243.46 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$232.80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

である。

《 -88.78 J K^{-1} , -110.06 J K^{-1} 》