

第4章 自由エネルギー

§ 1. 自由エネルギー (free energy)

[ヘルムホルツ (Helmholtz) 自由エネルギー]

$$\underline{A \equiv U - TS} \quad (1)$$

[ギブズ (Gibbs) 自由エネルギー]

$$\underline{G \equiv H - TS} \quad (2)$$

[問1] 理想気体が温度一定の下で、体積 V_1 から V_2 まで変化した。このときのヘルムホルツ自由エネルギーの変化、および、ギブズ自由エネルギーの変化は、

$$\Delta A = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Delta G = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

となることを示せ。

[問2] 25°C, 1 atm の酸素(理想気体) 10 dm³ が温度一定の下で 30 dm³ まで膨張した。ヘルムホルツ自由エネルギーおよびギブズ自由エネルギーの変化を求めよ。《-1.113 kJ, -1.113 kJ》

§ 2. 標準反応(ギブズ)自由エネルギー (1)

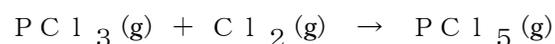
$$\underline{\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0} \quad (\text{温度 } T, \text{ 圧力 } P: \text{一定}) \quad (3)$$

[問3] 標準反応エンタルピーを ΔH_r^0 , 標準反応エントロピーを ΔS_r^0 とする。圧力 P , 温度 T の一定条件下での標準反応(ギブズ)自由エネルギー ΔG_r^0 は、

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0$$

となることを示せ。

[問4] つぎの反応の 25°C での標準反応自由エネルギーを求めよ。



$$\Delta H_{298}^0(\text{PCl}_3, \text{g}) = -287 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298}^0(\text{PCl}_5, \text{g}) = -375 \text{ kJ mol}^{-1}$$

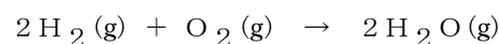
$$S_{298}^0(\text{PCl}_3, \text{g}) = 311.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{298}^0(\text{Cl}_2, \text{g}) = 222.96 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{298}^0(\text{PCl}_5, \text{g}) = 364.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

《-37.3 kJ》

[問5] つぎの反応の 25°C での標準反応自由エネルギーを求めよ。



$$\Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241.83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

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

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

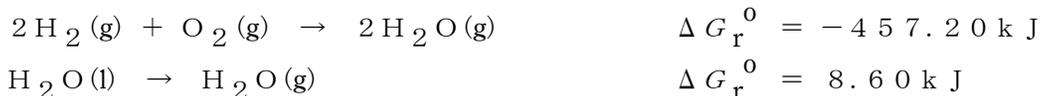
《-457.20 kJ》

§ 3. 標準生成(ギブズ)自由エネルギー

[25°Cでの標準生成自由エネルギー]

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} \quad \text{基準: } 25^{\circ}\text{C}, 1 \text{ atm}, \text{ 安定な単体(および } \text{H}^+(\text{aq}))$$

[問6] 25°Cでの標準反応自由エネルギーを示す。これらから、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ と $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ の25°Cでの標準生成自由エネルギーを求めよ。



《 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$: $-228.60 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$: $-237.20 \text{ kJ mol}^{-1}$ 》

[温度 T での標準生成自由エネルギー]

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = \frac{T}{298.15} \Delta G_{f,298}^{\circ} + \left(1 - \frac{T}{298.15}\right) \Delta H_{f,298}^{\circ} + \int_{298.15}^T c_p dT - T \int_{298.15}^T \frac{c_p}{T} dT \quad (4)$$

[問7] 温度 T での標準生成自由エネルギーは、次式で表わされることを示せ。

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = \frac{T}{298.15} \Delta G_{f,298}^{\circ} + \left(1 - \frac{T}{298.15}\right) \Delta H_{f,298}^{\circ} + \int_{298.15}^T c_p dT - T \int_{298.15}^T \frac{c_p}{T} dT$$

[ヒント:]

温度 T での標準生成エンタルピーは、25°Cでの標準生成エンタルピーから次式によって求まる。

$$\Delta H_{f,T}^{\circ} = \Delta H_{f,298}^{\circ} + \int_{298.15}^T c_p dT \quad (\text{A})$$

次に、 $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ や $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ と同じ基準で、標準生成エントロピー $\Delta S_{f,298}^{\circ}$ を定義すると、

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} = \Delta H_{f,298}^{\circ} - 298.15 \Delta S_{f,298}^{\circ} \quad (\text{B})$$

となる。式(B)を変形すると、

$$\Delta S_{f,298}^{\circ} = \frac{1}{298.15} (\Delta H_{f,298}^{\circ} - \Delta G_{f,298}^{\circ}) \quad (\text{C})$$

温度 T での標準生成エントロピーは、温度によるエントロピー変化の式から、

$$\Delta S_{f,T}^{\circ} = \Delta S_{f,298}^{\circ} + \int_{298.15}^T \frac{c_p}{T} dT \quad (\text{圧力 } P: \text{一定}) \quad (\text{D})$$

であるから、 $\Delta S_{f,T}^{\circ}$ は、式(D)の式(C)を代入して、

$$\Delta S_{f,T}^{\circ} = \frac{1}{298.15} (\Delta H_{f,298}^{\circ} - \Delta G_{f,298}^{\circ}) + \int_{298.15}^T \frac{c_p}{T} dT \quad (\text{E})$$

温度 T での標準生成自由エネルギーは、

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = \Delta H_{f,T}^{\circ} - T \Delta S_{f,T}^{\circ} \quad (\text{F})$$

であるから、式(F)に、式(A)と式(E)を代入する。]

[問8] 1000Kでのメタン(g)の標準生成自由エネルギーを求めよ。

$$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_4, \text{g}) = -74.848 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_4, \text{g}) = -50.794 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$c_p(\text{CH}_4, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 20.27 + 52.81 \times 10^{-3} T$$

《 $-17.48 \text{ kJ mol}^{-1}$ 》

[問9] 1000Kでの水素(g)の標準生成自由エネルギーを求めよ。

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

$$\langle -14.83 \text{ kJ mol}^{-1} \rangle$$

[問10] 1000Kでの酸素(g)の標準生成自由エネルギーを求めよ。

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

$$\langle -15.75 \text{ kJ mol}^{-1} \rangle$$

[問11] 1000Kでの水(g)の標準生成自由エネルギーを求めよ。

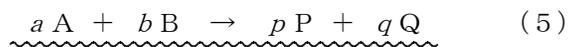
$$\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241.826 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -228.596 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

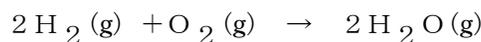
$$\langle -215.47 \text{ kJ mol}^{-1} \rangle$$

§ 4. 標準反応(ギブズ)自由エネルギー (2)



$$\underline{\Delta G_r^0 = p \Delta G_{f,T}^0(P) + q \Delta G_{f,T}^0(Q) - \{ a \Delta G_{f,T}^0(A) + b \Delta G_{f,T}^0(B) \}} \quad (6)$$

[問12] つぎの反応の100℃での標準反応自由エネルギー ΔG_r^0 を求めよ。



$$c_p(\text{H}_2, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = 28.36$$

$$c_p(\text{O}_2, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = 27.01$$

$$c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = 30.42$$

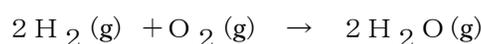
$$\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241.826 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -228.596 \text{ kJ mol}^{-1}$$

[ヒント: $\Delta G_{f,373.15}^0(\text{H}_2, \text{g}) = -0.248 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G_{f,373.15}^0(\text{O}_2, \text{g}) = -0.236 \text{ kJ mol}^{-1}$,
 $\Delta G_{f,373.15}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -225.534 \text{ kJ mol}^{-1}$]

$$\langle -450.34 \text{ kJ mol}^{-1} \rangle$$

[問13] つぎの反応の1000Kでの標準反応自由エネルギー ΔG_r^0 を求めよ。



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

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

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

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241.826 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -228.596 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\langle -385.53 \text{ kJ mol}^{-1} \rangle$$

