

第8章 内部エネルギーとエンタルピー, エントロピー, 自由エネルギー

[この章の学習目標] 内部エネルギーとエンタルピー, エントロピー, 自由エネルギーに関する知識

(1) 系

系 (system), 外界 (surroundings)

孤立系 (isolated system), 閉じた系 (closed system), 開いた系 (open system)

(2) 熱

熱容量 (heat capacity)

定容熱容量, 定容比熱容量, 定容モル熱容量

$$c_v \equiv \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V \quad \dots\dots (1)$$

$$q = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT \quad \dots\dots (2)$$

定圧熱容量, 定圧比熱容量, 定圧モル熱容量

$$c_p \equiv \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_P \quad \dots\dots (3)$$

$$q = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad \dots\dots (4)$$

[問1] 式(1)から式(2)を, 式(3)から式(4)を導け。

[問2] 窒素の定容モル熱容量が $20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 定圧モル熱容量が $29.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。 25°C の窒素 2 mol を定容下, および定圧下でそれぞれ 680 J の熱を加えたとき, おのおのの最終温度を求めよ。

《 41.3°C , 36.7°C 》

[問3] 水素の定圧モル熱容量が

$$c_p / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 28.36 + 1.70 \times 10^{-3} T$$

で表される (T は絶対温度)。この水素 3 mol を 25°C から 1000 K まで圧力一定で加熱した。加えた熱はどれだけか。

《 62.037 kJ 》

(3) 仕事

$$dw = -P dV \quad (P: \text{外界の圧力}, V: \text{系の体積}) \quad \dots\dots (5)$$

[問4] 25°C , 2 atm の窒素 (理想気体) 3 mol を外界の圧力 0.5 atm の (一定圧力) 下で, 窒素の圧力が 0.5 atm になるまで膨張させた。系の温度は一定として, 仕事の量を求めよ。 《 -5.578 kJ 》

[問5] 25°C , 2 atm の窒素 (理想気体) 3 mol を系の圧力をつねに外界と等しい状態で 0.5 atm まで徐々に圧力を下げた。系の温度は一定として, 仕事の量を求めよ。 《 -10.310 kJ 》

(4) 内部エネルギーと熱力学第1法則

$$\underline{dU = dq + dw} \quad \dots\dots(6)$$

[問6] 25°Cの窒素(理想気体) 10.00 dm³に外界の圧力1 atmの一定圧力下で, 2080 Jの熱を加えたところ, 温度は473 Kに, 体積は15.86 dm³になった。仕事量を求めよ。つぎに, 内部エネルギーの変化を求めよ。
《 -594 J, 1486 J 》

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \dots\dots(7)$$

[問7] 定容熱容量の式(1)と仕事の式(5), および熱力学第1法則の式(6)から, 式(7)を導け。

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} c_V dT \quad \dots\dots(8)$$

[問8] 式(7)から式(8)を導け。

[問9] 25°C, 1 atmの水素(理想気体)が3 molある。体積一定の下で, 25°Cから1000 Kまで加熱した。内部エネルギーの変化 ΔU を求めよ。ただし, 水素の定容モル熱容量は20.8 J K⁻¹ mol⁻¹である。 《 43.80 kJ 》

(5) エンタルピー

エンタルピー (enthalpy)

$$\underline{H \equiv U + PV} \quad \dots\dots(9)$$

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad \dots\dots(10)$$

[問10] 定圧熱容量の式(3)と仕事の式(5), 熱力学第1法則の式(6), エンタルピーの定義式(9)から, 式(10)を導け。

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad \dots\dots(11)$$

[問11] 式(10)から式(11)を導け。

[問12] 25°C, 1 atmの水素(理想気体) 3 mol を圧力一定の条件で, 1000 Kまで加熱した。エンタルピーの変化 ΔH を求めよ。水素の定圧モル熱容量は29.1 J K⁻¹ mol⁻¹ である。 《 61.27 kJ 》

[問13] 25°C, 1 atmの酸素(理想気体) 3 mol を圧力一定の条件で, 1000 Kまで加熱した。エンタルピーの変化 ΔH を求めよ。ただし, 酸素の定圧モル熱容量(単位: J K⁻¹ mol⁻¹)は, 次式で表わされる。

$$c_p = 27.01 + 8.18 \times 10^{-3} T$$

《 68.05 kJ 》

(6) エントロピー

エントロピー (entropy), 熱力学第2法則

$$\underline{dS = \frac{dq}{T}} \quad \dots\dots(12)$$

相変化

融解 (melting), 蒸発 (evaporation), 昇華 (sublimation), トルーション則 (Trouton's rule)

$$\Delta S = \frac{L}{T} \quad \dots\dots(13)$$

[問14] 式(12)を相変化の開始から終了まで積分することによって, 式(13)が得られる。確認してみよ。

[問15] 塩素 (Cl_2 , Clの原子量: 35.453)の沸点は -34.05°C である。また, その蒸発熱は 287.8 J g^{-1} ($=20.41 \text{ k J mol}^{-1}$)である。蒸発のモルエントロピーを求めよ。 《 $85.35 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 》

[問16] トルーション則によると, ほとんどの物質のモル蒸発エントロピーは $23 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)になるという。ところが, 水のモル蒸発エントロピーは $109.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。この理由を考えよ。

温度変化

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT \quad (\text{圧力 } P: \text{一定}) \quad \dots\dots(14)$$

[問17] 定圧熱容量の式(3)と熱力学第2法則の式(12)から, 式(14)を導け。

[問18] 一定圧力下で, 水素 (定圧モル熱容量 $=29.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) 3 mol を 25°C から, 1000 K まで加熱した。エントロピー変化を求めよ。 《 105.65 J K^{-1} 》

[問19] 25°C , 1 atm の酸素 (理想気体) 3 mol を圧力一定の条件で, 1000 K まで加熱した。エントロピーの変化 ΔS を求めよ。ただし, 酸素の定圧モル熱容量 (単位: $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)は, 次式で表わされる。

$$c_p = 27.01 + 8.18 \times 10^{-3} T$$

《 115.29 J K^{-1} 》

体積変化

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (\text{理想気体, 温度 } T = \text{一定}) \quad \dots\dots(15)$$

[問20] 温度一定の下で, 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。このことを利用して, 仕事の式(5), 熱力学第1法則の式(6), およびエントロピーの定義式(12)から, 式(15)を導け。

[問21] 25°C , 1 atm の水素 (理想気体) 3 mol を, 温度一定下で, 3倍の体積になるまで膨張させた。エントロピー変化を求めよ。 《 27.40 J K^{-1} 》

熱力学第3法則

$$\underline{S = 0} \quad (T = 0 \text{ K, 純粋で完全結晶のとき}) \quad \dots\dots(16)$$

[問22] 絶対温度零度での塩化水素は固体Ⅰの状態である。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。その融解した液体は188.07 Kで蒸発する。25℃での塩化水素の標準エントロピーを求めよ。

(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の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) 188.07 Kでの蒸発熱は 16150 J mol^{-1} である。

(vii) 気体での188.07 Kから25℃(298.15 K)までのエントロピー変化は $13.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。

《 $185.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 》

(7) 自由エネルギー

自由エネルギー (free energy)

ヘルムホルツ (Helmholtz) 自由エネルギー

$$\underline{A \equiv U - TS} \quad \dots\dots(17)$$

ギブズ (Gibbs) 自由エネルギー

$$\underline{G \equiv H - TS} \quad \dots\dots(18)$$

[問23] 25℃, 1 atmの酸素 (理想気体) 3 mol を, 温度一定の下で, 3倍の体積になるまで膨張させた。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。ただし, この変化での内部エネルギーの変化は零である。

《 $-8.170 \text{ k J}, -8.170 \text{ k J}$ 》

圧力変化 (等温)

$$dG = VdP \quad \dots\dots(19)$$

[問24] 温度一定条件下で, ギブズ自由エネルギーの変化が, 式(19)で表わされることを示せ。

[問25] (a) 理想気体 $n \text{ mol}$ を一定温度 T で, 圧力を P_1 から P_2 まで変化させたときのギブズ自由エネルギーの変化が,

$$\Delta G = nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

であることを示せ。

(b) 25℃, 1 atmの水素 (理想気体) 3 mol を, 温度一定で, 5 atmまで圧縮した。この時のギブズ自由エネルギーの変化を求めよ。 《 11.97 k J 》

[問26] (a) 液体や固体の場合には, 体積 V は圧力によらず, ほぼ一定であるものと仮定できる。この場合には, 圧力を P_1 から P_2 まで変化させたときのギブズ自由エネルギーの変化が,

$$\Delta G = V(P_2 - P_1)$$

であることを示せ。

(b) 25℃, 1 atmの水 3 mol を, 温度一定で, 100 atmまで圧縮した。この時のギブズ自由エネルギーの変化を求めよ。ただし, 水のモル体積は $17.962 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ である。 《 540.5 J 》

