

I V エントロピー

【エントロピー (entropy)】

$$\underline{dS = \frac{dq}{T}} \quad (4.1)$$

[熱力学第2法則]

【エントロピー変化】

[相変化]

$$\underline{\Delta S = \frac{L}{T}} \quad (4.2)$$

[問4.1] 相変化は温度一定で変化する現象である。エントロピーを与える式(4.1)から、相変化にともなうエントロピーの変化は、上式(4.2)となることを示せ。

[問4.1] 塩素(原子量 35.453)の沸点は $-34.05\text{ }^\circ\text{C}$ で、その気化熱は 287.8 J g^{-1} である。蒸発のモルエントロピーを求めよ。《 $85.35\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ 》

トルートン則 (Trouton's rule)

[温度変化]

$$\underline{\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT} \quad (\text{圧力 } P: \text{一定}) \quad (4.3)$$

[問4.1] エントロピーを与える式(4.1)から、圧力一定の下で、温度変化にともなうエントロピーの変化が上式(4.3)となることを示せ。

[問4.2] 水素(定圧モル熱容量: $29.1\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$) 2 mol を $25\text{ }^\circ\text{C}$ 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。《 70.43 J K^{-1} 》

[体積変化]

$$\underline{\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} \quad (\text{理想気体, 温度 } T: \text{一定}) \quad (4.4)$$

[問4.1] エントロピーを与える式(4.1)から、温度一定の下で、理想気体の体積が変化するときのエントロピーの変化が上式(4.4)となることを示せ。

[問4.3] $25\text{ }^\circ\text{C}$, 2 atm の水素(理想気体とする) 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} 》

【熱力学第3法則】

$$\underline{S = 0 \quad \text{at} \quad T = 0 \text{ K}} \quad (4.5)$$

【標準エントロピー】

[25 °C での標準エントロピー]

$$\underline{S_{298}^{\circ} = \int_{0 \text{ K}}^{298.15 \text{ K}} \sum \left(\text{相変化のエントロピー} + \text{温度変化のエントロピー} \right)} \quad (4.6)$$

[問4・4] 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 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) 気体状態での 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。 《 $185.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 》

[温度 T での標準エントロピー]

$$\underline{S_T^{\circ} = S_{298}^{\circ} + \int_{298.15}^T \frac{c_p}{T} dT} \quad (\text{圧力 } P: \text{一定}) \quad (4.7)$$

[問4・5] $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の 1000 K での標準モルエントロピーを求めよ。

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

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

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

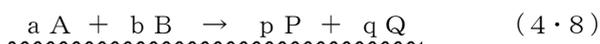
$$c_p(\text{O}_2, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 27.01 + 8.18 \times 10^{-3} T$$

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

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

《 $166.10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $243.46 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $232.80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 》

【標準反応エントロピー】



$$\underline{\Delta S_r^{\circ} = p S_T^{\circ}(P) + q S_T^{\circ}(Q) - \{ a S_T^{\circ}(A) + b S_T^{\circ}(B) \}} \quad (4.9)$$

[問4・6] 1000 K での標準反応エントロピーが -55.03 J K^{-1} になることを確かめよ。

