

V 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]

$$\underline{A \equiv U - TS} \quad (5.1)$$

[ギブズ (Gibbs) 自由エネルギー]

$$\underline{G \equiv H - TS} \quad (5.2)$$

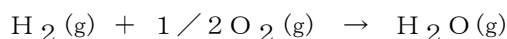
[問5・1] 25 °C, 1 atm の酸素 (理想気体とする) 10 dm³ が温度一定の下で 30 dm³ まで膨張した。ヘルムホルツ自由エネルギーおよびギブズ自由エネルギーの変化を求めよ。ただし、このときの内部エネルギーの変化は零 (参照 [問6・1]) である。

《-1.113 kJ, -1.113 kJ》

【標準反応 (ギブズ) 自由エネルギー (1)】

$$\underline{\Delta G_r^{\circ} = \Delta H_r^{\circ} - T \Delta S_r^{\circ}} \quad (\text{温度 } T, \text{ 圧力 } P: \text{一定}) \quad (5.3)$$

[問5・2] 25 °C での標準反応自由エネルギーを求めよ。



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

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

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

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

《-228.60 kJ》

【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]

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

[問5・3] 水(気体)の 25 °C での標準生成自由エネルギーを求めよ。 《-228.60 kJ mol⁻¹》

[温度 T での標準生成自由エネルギー]

$$\underline{\Delta G_{f,T}^{\circ} = \frac{T}{298.15} \Delta G_{f,298}^{\circ} + \left(1 - \frac{T}{298.15}\right) \Delta H_{f,298}^{\circ} + \int_{298.15}^T c_p dT - T \int_{298.15}^T \frac{c_p}{T} dT} \quad (5.4)$$

[問5・4] 温度 T での標準生成自由エネルギーを与える式 (5・4) を導け。

[ヒント: (3・6) から

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

$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ 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、

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} \equiv \Delta H_{f,298}^{\circ} - 298.15 \cdot \Delta S_{f,298}^{\circ} \quad (T: \text{一定}) \quad (\text{B})$$

式 (B) から、

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

式 (4・5) を使って、 $\Delta S_{f,T}^{\circ}$ を求めると、

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

$\Delta G_{f,T}^{\circ}$ は、温度が一定の条件下では、 $\Delta H_{f,T}^{\circ}$ と $\Delta S_{f,T}^{\circ}$ から、

$$\Delta G_{f,T}^{\circ} = \Delta H_{f,T}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{f,T}^{\circ} \quad (T: \text{一定}) \quad (\text{E})]$$

[問5・5] 1000 K でのメタン(g) の標準生成自由エネルギーを求めよ。

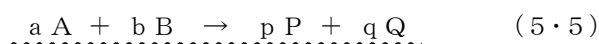
$$\Delta H_{f,298}^{\circ} (\text{CH}_4, \text{g}) / \text{kJ mol}^{-1} = -74.848$$

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

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

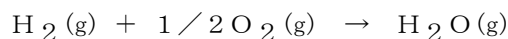
$$\langle -17.48 \text{ kJ mol}^{-1} \rangle$$

【標準反応 (ギブズ) 自由エネルギー (2)】



$$\underline{\Delta G_r^{\circ} = p \Delta G_{f,T}^{\circ} (P) + q \Delta G_{f,T}^{\circ} (Q)} \\ \underline{- \{ a \Delta G_{f,T}^{\circ} (A) + b \Delta G_{f,T}^{\circ} (B) \}} \quad (5.6)$$

[問5・6] 次の反応の 1000 K での標準反応自由エネルギーを求めよ。



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

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

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

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

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

$$\langle -192.76 \text{ kJ} \rangle$$