

化学Ⅱ

2013年10月～2014年2月

水曜日1時間目121M講義室

第7回(最終回) 11月22日

固体—気体平衡と状態変化

自由エネルギー, エンタルピーおよびエントロピー

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

教授 前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

教科書: 乾ら, 「化学, 物質の構造・性質および反応」

前田は前半を担当し5・6章を解説する

1

化学Ⅰの内容に引き続き, 以下項目を講義し, 第8回目に中間テスト, 第16回目に期末テストを実施する。

担当教員: 前田史郎

第1回 単位格子, 金属結晶

第2回 金属結晶(続き), 共有結晶

第3回 イオン結晶, 分子結晶

第4回 格子欠陥, 半導体

第5回 気体(気体分子運動論, 気体の液化), 液体, 固体—気体平衡と状態変化

第6回 自由エネルギー, エンタルピーおよびエントロピー

第7回 溶液(非電解質溶液, 電解質溶液)

第8回 中間テスト

担当教員: 久田研次

第9回 化学平衡(1)—平衡状態—

第10回 化学平衡(2)—酸と塩基—

第11回 酸化と還元(1)—可逆電池と可逆電極—

第12回 酸化と還元(2)—電池の起電力と平衡定数—

第13回 化学反応(1)—化学反応の種類—

第14回 化学反応(2)—反応速度と温度—

第15回 化学反応(3)—連鎖反応—

第16回 期末テスト

蒸発

液体の表面だけで起こる気化の現象をいう。液体では沸点以下の温度で起こり、沸点で沸騰する。固体の場合は、特に昇華と呼ばれる。蒸発は与えられた温度で気相の圧力(蒸気圧)が一定(飽和蒸気圧, 固体の場合は昇華圧)になるまで進行し、そこで平衡状態に達する。

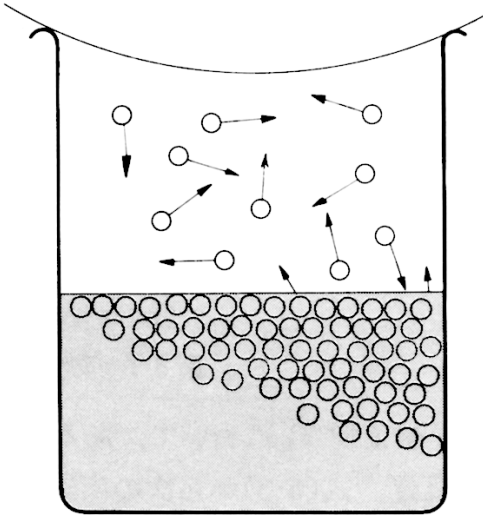


図 6.5 閉鎖系における蒸発

図6. 5のような閉鎖系では、液体表面の平均より大きなエネルギーをもつ分子が気化して気相へ飛び出す。気相の密度が高まると、運動エネルギーの小さな分子どうしが集合して凝縮液化を起こす。気化する分子数と液化する分子数が等しくなると、気相での分子の密度(蒸気圧)が一定になったときに、蒸気圧平衡に達したという。

表 6.3 水の蒸気圧

温度 °C	0	5	10	15	20	25	30	50	100	105
蒸気圧 Torr	4.6	6.5	9.2	12.8	17.5	23.8	31.8	92.5	760.0	906.1

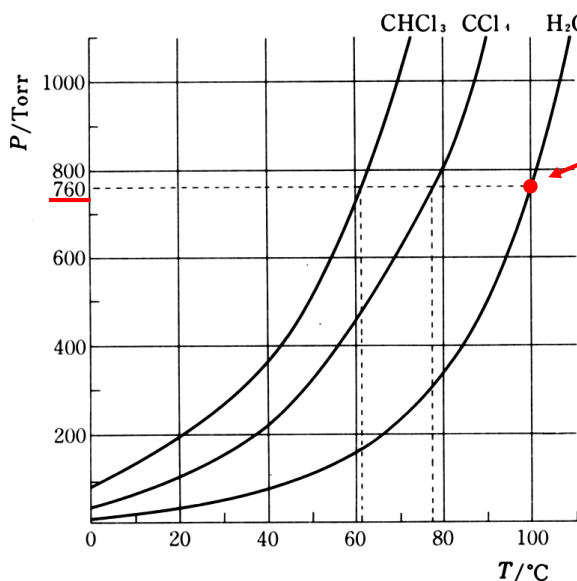


図 6.6 水、クロロホルムおよび四塩化炭素の蒸気圧曲線

図6. 6に示した蒸気圧曲線は、式(6.3)にしたがう。

$$\log P = -\frac{L_v}{2.303RT} + c \quad (6.3)$$

ここで、 L_v はモル蒸発熱、 R は気体定数である。

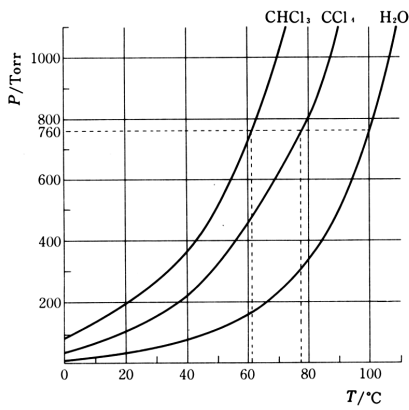


図 6-6 水、クロロホルムおよび四塩化炭素の蒸気圧曲線

縦軸：蒸気圧の対数
横軸：温度の逆数

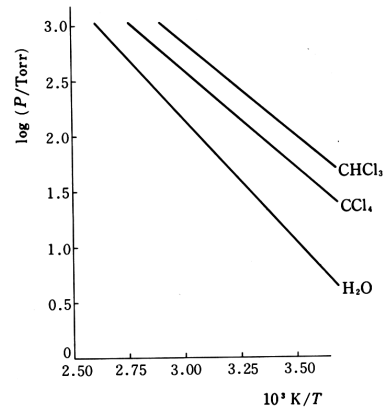


図 6-7 蒸気圧-温度関係

$$\log P = -\frac{Lv}{2.303R} \times \left(\frac{1}{T}\right) + c \quad (6 \cdot 3)$$

$$y = ax + c$$

式(6・3)はクラウジウス-クラペイロン式(6・6)から導かれる。

もし、2つの温度 T_1 および T_2 において、ある液体の蒸気圧がそれぞれ P_1 および P_2 であれば、式(6・3)から次の式が導かれる。

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{Lv}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (6 \cdot 4)$$

式(6・4)はクラウジウス-クラペイロン式(6・6)から導かれる。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \quad (6 \cdot 6)$$

ここで、 ΔV は状態(1)から状態(2)に変化する時のモル体積(1molあたりの体積)増加($V_2 - V_1$)を示し、 L はこの相変化に伴う1molあたりの蒸発熱(潜熱)である。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \quad \text{式(6・6)}$$

いま、状態(1)を液相、状態(2)を気相とし、それぞれのモル体積を V_l, V_g , またモル蒸発熱を L_V で与えると、

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_V}{T(V_g - V_l)} \quad \text{式(6・7)}$$

$V_g \gg V_l$ であるから

$$\frac{dP}{dT} \cong \frac{L_V}{TV_g}$$

気体の状態方程式から、 $PV_g = RT$ であるから

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_V}{T} \cdot \frac{P}{RT}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_V}{T} \cdot \frac{P}{RT}$$

$$\frac{dP}{P} = L_V \cdot \frac{dT}{RT^2}$$

$$\ln P = L_V \cdot \left(-\frac{1}{RT} \right) + c$$

$$\ln P = -\frac{L_V}{RT} + c$$

$$\log P = -\frac{L_V}{2.303RT} + c \quad (6・3)$$

$$(\log_e x)' = (\ln x)' = \frac{1}{x}$$

$$\left(-\frac{1}{T} \right)' = (-T^{-1})' = T^{-2} = \frac{1}{T^2}$$

もし、2つの温度 T_1 および T_2 において、ある液体の蒸気圧がそれぞれ P_1 および P_2 であれば、式(6・3)から次の式が導かれる。

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{L_V}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (6・4)$$

10月23日 [章末問題3]

蒸気圧を100 Torrに保っているときの水素の沸点を求めよ。ただし、水素分子の蒸発熱は 451.9 kJkg^{-1} であり、水素の1 atmでの沸点は20.4 Kである。ここで、水素原子の原子量は1.008とする。

[クラウジウスークラペイロン式(6・6)から導かれる式(6・4)を使う。]

[例解]問題には1kgあたりの蒸発熱が与えられているので1molあたりの蒸発熱に換算する必要がある。また、章末問題には与えられていないが、水素分子の分子量または水素原子の原子量が必要である。

$$1\text{atm} = 760\text{Torr}$$

$$M(\text{H}_2) = 2 \times 1.008\text{g} = 2 \times 1.008 \times 10^{-3}\text{kg} \quad : \text{水素分子のモル質量}$$

$$\begin{aligned} L_v &= 451.9\text{kJkg}^{-1} \\ &= 451.9 \times 2 \times 1.008 \times 10^{-3}\text{kJmol}^{-1} \\ &= 0.911\text{kJmol}^{-1} \end{aligned}$$

9

クラウジウスークラペイロン式(6・6)から導かれる式(6・4)に代入すれば良い。

もし、2つの温度 T_1 および T_2 において、ある液体の蒸気圧がそれぞれ P_1 および P_2 であれば、式(6・3)から次の式が導かれる。

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{L_v}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (6 \cdot 4)$$

$$\frac{2.303R}{L_v} \log \frac{P_2}{P_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{2.303R}{L_v} \log \frac{P_2}{P_1}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{20.4} - \frac{2.303 \times 8.314}{0.911 \times 10^3} \times \log \frac{100}{760}$$

$$= 0.0675$$

$$\therefore T_2 = 14.8\text{K}$$

レポート 章末問題[2] van der Waalsの提出した実在気体に対する状態方程式を説明せよ。

$$P = \frac{nRT}{(V - nb)} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

分子の体積の補正
分子間力の補正

(1) 分子の体積がゼロでないことは、体積 V の中を動くのではなく、それよりも小さな $(V - nb)$ の体積の中だけに制限されていることになる。 nb は分子の占める体積の和と考えることができる。

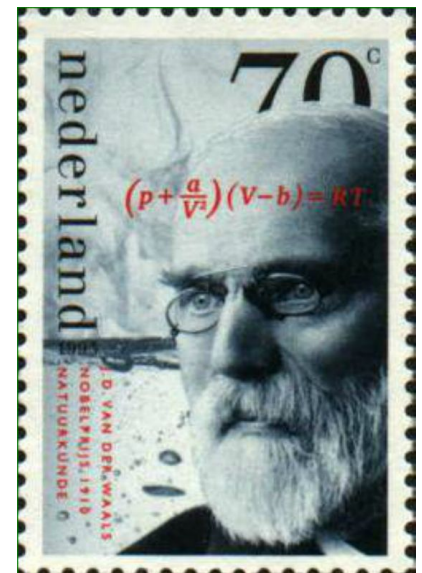
(2) 圧力は気体分子が壁と衝突することによって生じる。分子間の引力は、分子のモル濃度 (n/V) に比例すると考えられる。そして、分子間力が働くと、衝突の頻度は少なくなる。また、衝突する力も弱くなる。したがって、圧力は濃度の2乗に比例して減少すると考えることができる。 a を気体に固有の定数として、 $-a(n/V)^2$ を分子間力の補正とする。

ファンデアワールスの式

$$\left\{ P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right\} (V - nb) = nRT$$

表 6.1 各種気体分子の van der Waals 定数

気 体	$a/l^2 \text{ atm mol}^{-2}$	$b/l \text{ mol}^{-1}$
He	0.0341	0.0237
Ar	1.35	0.0322
N ₂	1.39	0.0391
CO ₂	3.59	0.0427
HC≡CH	4.39	0.0514



1837年－1923年
1910年 ノーベル
物理学賞

定数 b はほぼ同程度の値である。一方、定数 a は大きく異なる。分子間力が極めて小さなHeでは a は非常に小さいが、分子間力の大きなCO₂やアセチレンでは大きな値をとる。

6.3 固体-気体平衡と状態変化

固体の一般的な特徴,

(1) 液体に近く, 構成単位は相互に十分近接して, 引力を及ぼし合っ
て安定な集団になっている。

(2) 各単位は液体の場合よりも自由な運動が制限され, 所定の位置に
ほぼ固定されている。

(3) 温度が上昇して個々の構成単位の運動エネルギーが増し, そのエ
ネルギーが集団の統制力をしのぐようになれば, 固体の格子は崩れて
液体状態になる。すなわち融解である。

(4) 固体融解温度(融点)は圧力にも依存するし, 固体物質の種類で
異なる。

(5) ドライアイスやナフタレンのように, 液体状態を経ずにいきなり気化
する(昇華する)傾向のものもある。

物質の三態とそれらの相互間の平衡

(1) 水の状態図

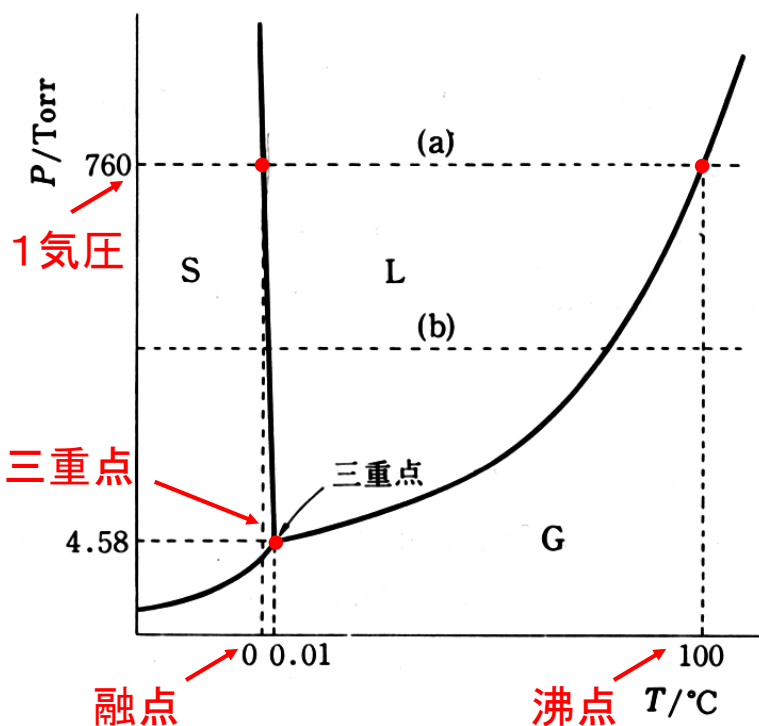


図6・8 水の状態図

S: 固体 solid

L: 液体 liquid

G: 気体 gas

S-L曲線: 融解曲線
(固体と液体が共存できる)

L-G曲線: 蒸気圧曲線

S-G曲線: 昇華圧曲線

融点: 1atmの線(a)が融解曲線
と交わる点

沸点: 1atmの線(b)が融解曲線
と交わる点

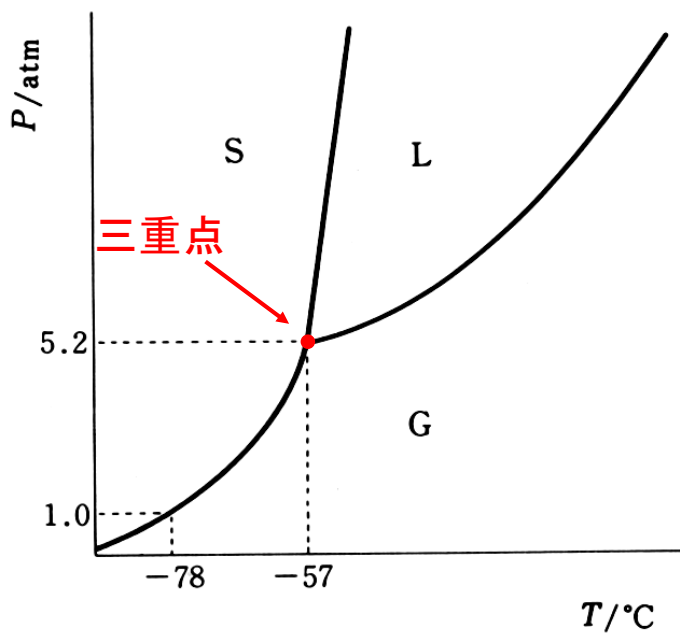
三重点: S, L, Gの三つの状態
が共存できる点

273.15K(0.01°C),

610.62Pa(4.58Torr)

通常の沸点とは違う

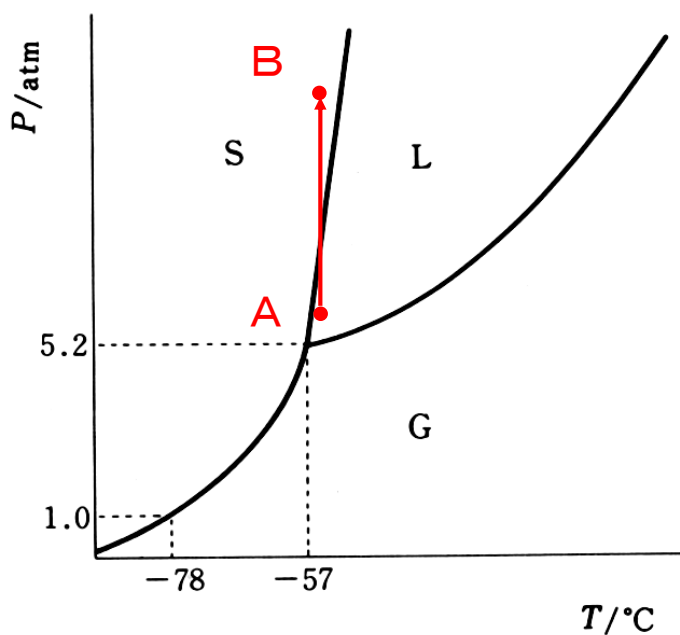
(1) 二酸化炭素の状態図



常圧(1atm)で, 昇華(S→G)する。

圧力を, 三重点の圧力より高くすると, 液体状態が現れて, S→L→Gの相変化をする。

図 6・9 二酸化炭素の状態図



液体の状態にあるA点から, B点まで一定温度で, 圧力を高くすると固体すなわちドライアイスになる。

これは, 固体の方が密度が高く, 体積が小さいからである。したがって, 融解曲線(S-L曲線)は右に傾いている。

図 6・9 二酸化炭素の状態図

相律

ある温度, ある圧力で, 多くの相が互いに平衡にあるとき, 共存する相の数を**変えることなく自由に**変えられる条件の数を, 平衡系の自由度という。成分の数を c , 相の数を p とすれば, 自由度 f は次式で与えられる。

$$f = c - p + 2$$

蒸気圧平衡に相律を適用すると, 成分の数は(液体)物質ただ一つ, 相の数は液相と気相の二つであるから,

$$f = 1 - 2 + 2 = 1$$

自由度は1であるから1変数系である。すなわち, 温度が与えられると自由度は0となり, 蒸気圧が決まる。また, 蒸気圧が与えられると温度が決まってしまう。

L-G曲線
蒸気圧曲線

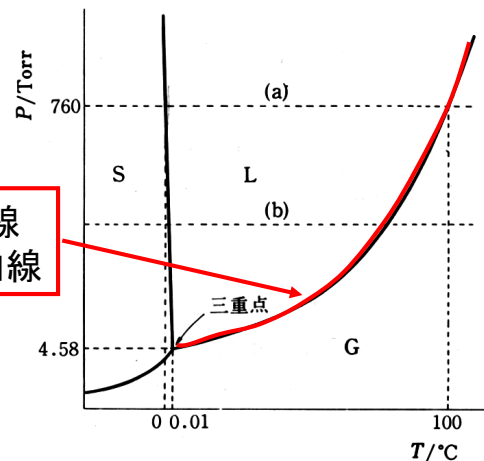


図 6・8 水の状態図

相律

ある温度, ある圧力で, 多くの相が互いに平衡にあるとき, 共存する相の数を**変えることなく自由に**変えられる条件の数を, 平衡系の自由度という。成分の数を c , 相の数を p とすれば, 自由度 f は次式で与えられる。

$$f = c - p + 2$$

また, 固相, 液相, 気相の三つが共存するときは

$$f = 1 - 3 + 2 = 0$$

自由度はゼロであるから, 不変系であり, 温度と圧力が決まった値を取る三重点となる。

L-G曲線
蒸気圧曲線

三重点

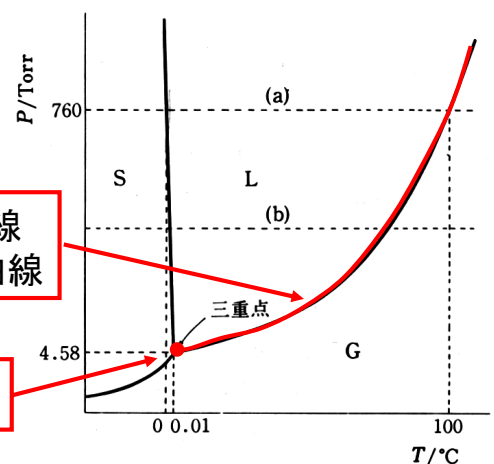


図 6・8 水の状態図

2相が平衡状態にあるS-L曲線, S-G曲線, およびL-G曲線の傾きを熱力学的に導くと, クラウジウス-クラペイロン式(6・6)が得られる。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \quad \text{式(6・6)}$$

たとえば, L-G曲線(蒸気圧曲線)では, ΔV を液相から気相に変化するときのモル体積(1molあたりの体積)増加($V_g - V_l$), L_V をこの相変化に伴う1molあたりの蒸発熱(潜熱)とすると, 次式が得られる。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_V}{T(V_g - V_l)} \quad \text{式(6・7)}$$

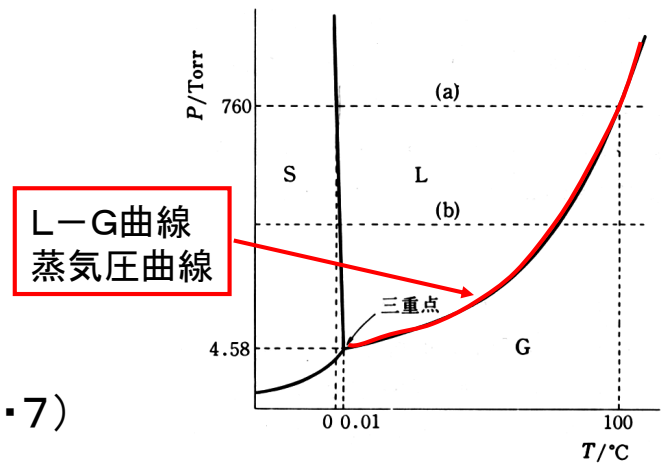


図6・8 水の状態図

6・4 自由エネルギー, エンタルピーおよびエントロピー

ある状態変化は, 自由エネルギーGが減少する($\Delta G < 0$)方向に, 自発的に進行する。

$$(\text{自由エネルギー}) = (\text{エンタルピー}) - (\text{エントロピー}) \times \text{温度}$$

$$G = H - TS$$

$$(\text{エンタルピー}) = (\text{内部エネルギー}) + (\text{圧力}) \times (\text{体積})$$

$$H = U + PV$$

$$(\text{内部エネルギー}) = (\text{系が吸収する熱量}) - (\text{外部に対して行う仕事})$$

$$U = q - W$$

内部エネルギー: 分子の持つ一切のエネルギー, たとえば構成原子個々の持つエネルギー, それらが結合して分子を作っている結合エネルギー, 運動エネルギーなど全てを含む。

ある変化が起こったときの内部エネルギー変化を ΔU とする。 ΔU は熱量計のような閉じた器の中、つまり定容(体積一定)の条件下で測定される。しかし、通常重要なのは、定圧(圧力一定)、つまり大気に開放された容器の中で行われるエネルギー変化である。系の体積変化によって出入りするエネルギー、すなわち(圧力) \times (体積変化) $= p\Delta V$ を考慮したエンタルピー変化 ΔH を用いることによって、定圧下でのエネルギー変化を取り扱うことが出来る。

$$\Delta H = U + p\Delta V$$

したがって、自由エネルギー G も、自由エネルギー変化 ΔG で表現される。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ここで、エントロピー S は、無秩序さの度合いを示す量である。例えば、 0°C の液体の水は、結晶である 0°C の氷よりも乱雑な状態にあるから、エントロピーがきいと考えられる。

自発的に起こる変化では、必ず自由エネルギーが減少する。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

ある変化が起これば、

- (1) エンタルピー H が減少する ($\Delta H < 0$) か、
- (2) それともエントロピーが増大して ($\Delta S > 0$)、

その総合的結果として自由エネルギーが減少する ($\Delta G < 0$) 場合に、その変化は自発的に起こる。

状態変化を起こさせる原動力は何であろうか。自然現象はエネルギーが減少する方向に変化するのだろうか？ たとえば、物体は位置エネルギーの高い状態から、低い状態へ動く。しかし、融点以上の温度で氷が自発的に溶ける現象では、氷が持つエネルギーよりも、それが溶けて生じた水の持つエネルギーの方が大きい。したがって、変化を支配する要因として、エネルギー以外に何かを考える必要がある。

自発的に起こる変化として、無秩序さが増大する変化が考えられる。0°Cの液体の水は、結晶である0°Cの氷よりも乱雑な状態にあるから、エントロピーが大きい。つまり、融点以上の温度で氷が融けるのは、エンタルピーは増大する($\Delta H > 0$)が、エントロピーが増大する効果($T\Delta S > 0$)の方が大きく効いて、全体として自由エネルギーが減少する($\Delta G < 0$)ためである。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

11月20日, 学生番号, 氏名

(1) 水の状態図では、融解曲線 (S-L曲線) が左に傾いている理由を説明せよ。

(2) 本日の授業についての質問, 意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください。

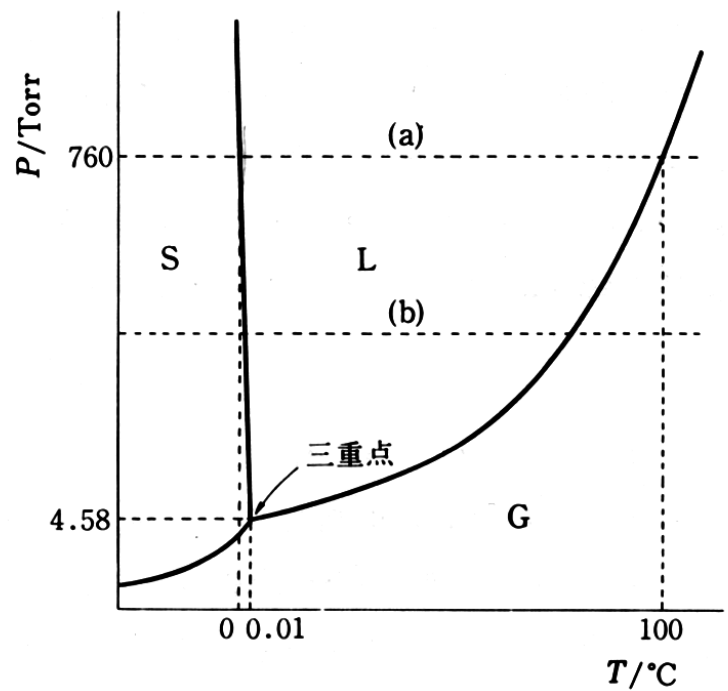


図 6・8 水の状態図