

化学Ⅱ

2015年10月～2016年2月

第6回 11月11日

水曜日1時間目121M講義室

6・3 固体—気体平衡と状態変化

6・4 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 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

Q. Pの単位がatmのときのRの値は何ですか?

A. スライドに明記してあります.

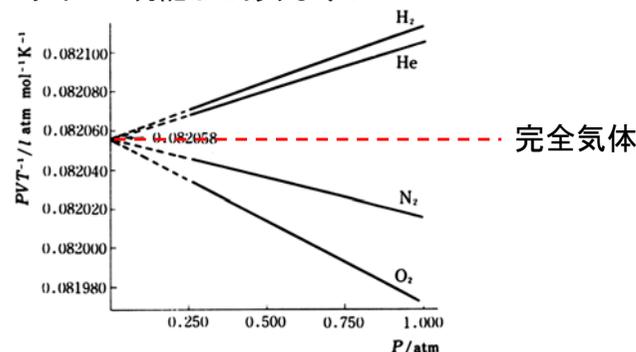


図6・2 実在気体 1 mol の PV/T と P の関係

種々の気体 1 mol の圧力 P と, そのときの体積 V および温度 T などを測定して, P に対して $P V / T$ の値をプロットすると図6・2の実線のようになる。 $P = 0$ のところに外挿すると, 一点に収束する。完全気体の気体定数: $R = 0.082058 \text{ l atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (= 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$. $1 \text{ l atm} = 1.013 \times 10^2 \text{ J}$

2

Q. atmとTorrとPaの関係はどのようになるか分かりません.

A. 圧力の定義は, 単位面積あたりに加わる力です.

$1 \text{ Pa} = 1 \text{ Nm}^{-2}$ 1 m^2 当たり 1 N (ニュートン) の力が働くときの圧力を 1 Pa とする.

$1 \text{ N} = 1 \text{ kgms}^{-2}$ 1 kg の物体に 1 ms^{-2} の加速度を与える力を 1 N とする.
したがって, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ Nm}^{-2} = 1 \text{ kgm}^{-1} \text{ s}^{-2}$

1 atm 水銀柱を 760 mm 押し上げる圧力 (大気圧) を 1 atm とする.

重力加速度 g 1 kg の物体に加わる重力は, 重力加速度を $g \text{ ms}^{-2}$ とすると,
 $g \text{ kgms}^{-2} = g \text{ N}$
である.

圧力単位の換算表は, テキスト177ページの付表4に掲載されています.

3

底面積 $a \text{ m}^2$

底面積 a 、高さ h 、密度 d の円柱が底面に加える力 F は

密度

$d \text{ kgm}^{-3}$

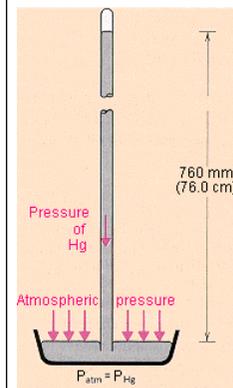
高さ $h \text{ m}$

$F = ahdg \text{ kgms}^{-2} = ahdg \text{ N}$

底面に加わる圧力 P は

重力加速度 $g \text{ ms}^{-2}$

$P = F / a = hdg \text{ Nm}^{-2} = hdg \text{ Pa}$.



$$1 \text{ atm} = 0.760 \text{ m} \times 13.6 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3} \times 9.80 \text{ ms}^{-2}$$

$$= 1.01 \times 10^5 \text{ kgm}^{-1} \text{ s}^{-2}$$

$$= 101 \text{ kPa}$$

On a sunny day, at sea level, the weight of a 760-mm column of mercury inside a glass tube balances the weight of the atmosphere pushing down on the pool of mercury that surrounds the tube. The pressure of the atmosphere is therefore said to be equivalent to 760 mm Hg.

<http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/history/torricelli.html>

4

Q. 式(6・6)の2. 303に定数の名前はないのですか？

A. ありません. 底が10の対数を常用対数、底が e の対数を自然対数
といい、その係数が2. 303である.

$$\log_e x = \frac{\log_{10} x}{\log_{10} e} = \frac{\log_{10} x}{0.4343} = 2.303 \times \log_{10} x$$

$$\ln x = 2.303 \times \log x$$

5

○数学で対数の底が省略されるときは e であるのに対し、化学で対数の底が省略される時、その底は10である.

化学では、底が e の自然対数には \ln 、底が10の常用対数には \log を用いるので混乱することはありません. 日常生活でも1000g=10³g = 1kg、1000m=1kmというように10の何倍とか、10の何乗という表現を良く使います. したがって、通常は10を底とする対数を用いるのが便利なので、「常用対数」という.

化学反応速度論では、反応速度がある物質の濃度に比例する場合に1次反応という(p125). このようにある量の変化率が、その量に比例している場合には自然対数を用いる方が便利です. したがって、化学では自然対数を良く使います.

6

11月4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.

[クラウド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.

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

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

$$L_v = 451.9\text{kJkg}^{-1}$$

$$= 451.9 \times 2 \times 1.008 \times 10^{-3}\text{kJmol}^{-1}$$

$$= 0.911\text{kJmol}^{-1}$$

7

7

クラウド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.

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

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

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

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

$$= 0.0675$$

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

有効数字は3桁です.

8

具体的な数値を代入して、ある圧力における沸点を計算することなく、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 であるという文字式が得られれば充分である。

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{L_v}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (6.4)$$

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

(1) 高い山の上でご飯を炊くと、芯が残っておいしくない。

山の上では気圧が低いので、 $P_2 < P_1$ である。したがって、 $T_2 < T_1$ 、すなわち、沸点が下がる。低い温度で沸騰してしまうので、ご飯を炊くと芯が残っておいしくないことになる。

(2) 圧力鍋を使うと、短時間で調理できる。

鍋内部の圧力が高くなると、 $P_2 > P_1$ である。したがって、 $T_2 > T_1$ 、すなわち、高温で調理できるので調理時間が短時間で済む。

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。

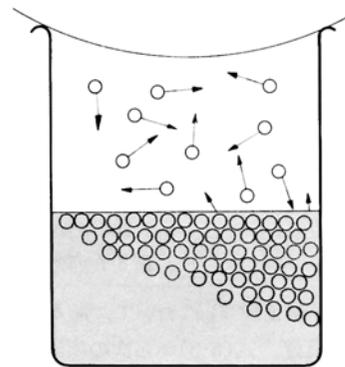
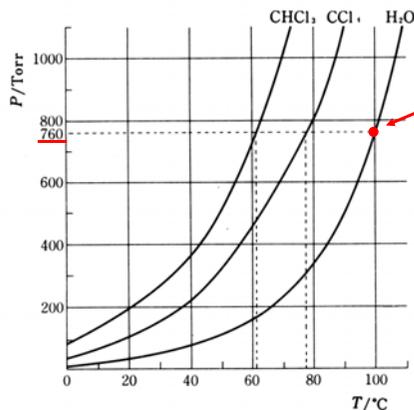


図6.5のような閉鎖系では、液体表面の平均より大きなエネルギーをもつ分子が気化して気相へ飛び出す。気相の密度が高まると、運動エネルギーの小さな分子どうしが集合して凝縮液化を起こす。気化する分子数と液化する分子数が等しくなると、気相での分子の密度(蒸気圧)が一定になったときに、蒸気圧平衡に達したという。

図6.5 閉鎖系における蒸発

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



沸点

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

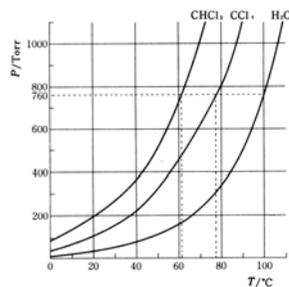


図6.6 水、クロロホルムおよび四塩化炭素の蒸気圧曲線

縦軸: 蒸気圧の対数
横軸: 温度の逆数
にすると直線になる。

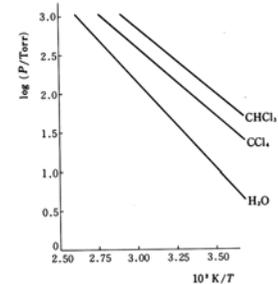


図6.7 蒸気圧-温度関係

$$\log P = -\frac{L_v}{2.303R} \times \left(\frac{1}{T} \right) + c \quad (6.3)$$

$$y = ax + c$$

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。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \quad (6.6)$$

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。

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

式(6・4)はクラウジウスークラペイロン式(6・6)から導かれる。

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

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。 L は温度に依存するが、温度範囲を狭く取れば一定と見なせる。

13

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

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

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

式(6・6)はテキスト162ページ、3.15節で導かれています。

14

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= \frac{L_v}{T} \cdot \frac{P}{RT} \\ \frac{dP}{P} &= L_v \cdot \frac{dT}{RT^2} \\ \ln P &= L_v \cdot \left(-\frac{1}{RT} \right) + c \\ \ln P &= -\frac{L_v}{RT} + c \\ \log P &= -\frac{L_v}{2.303RT} + c \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\log_e x)' &= (\ln x)' = \frac{1}{x} \\ \left(-\frac{1}{T} \right)' &= (-T^{-1})' = T^{-2} = \frac{1}{T^2} \\ \log_e x &= \frac{\log_{10} x}{\log_{10} e} = \frac{\log_{10} x}{0.4343} = 2.303 \times \log_{10} x \\ \ln x &= 2.303 \times \log x \end{aligned}$$

(6・3)

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。

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

15

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。

16

物質の三態とそれらの相互間の平衡

(1)水の状態図

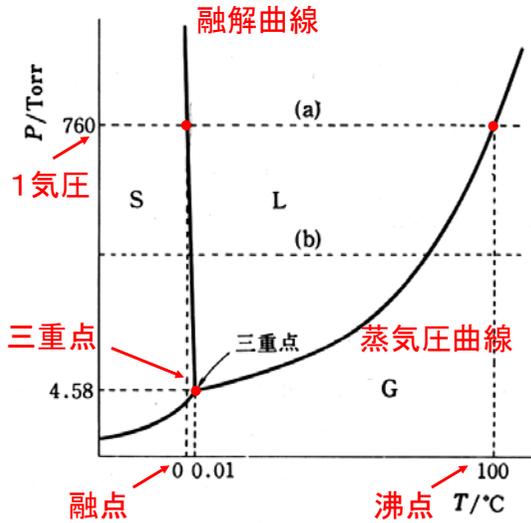


図 6-8 水の状態図

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(a)が蒸気圧曲線と交わる点
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)
通常の融点とは違う

(1)二酸化炭素の状態図

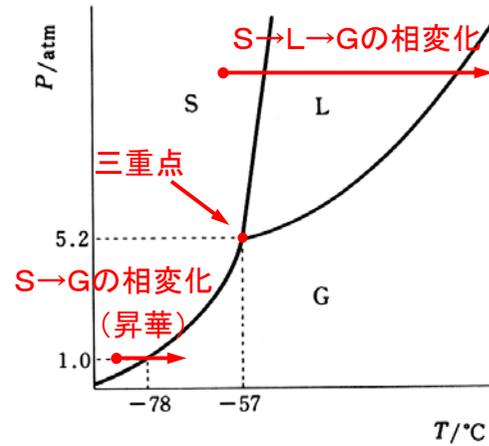


図 6-9 二酸化炭素の状態図

三重点の圧力(5.2atm)より低い圧力では液体状態が現れない。そのため常圧(1atm)で、昇華(S→G)する。

圧力が、三重点の圧力より高いと、液体状態が現れて、S→L→Gの相変化をする。

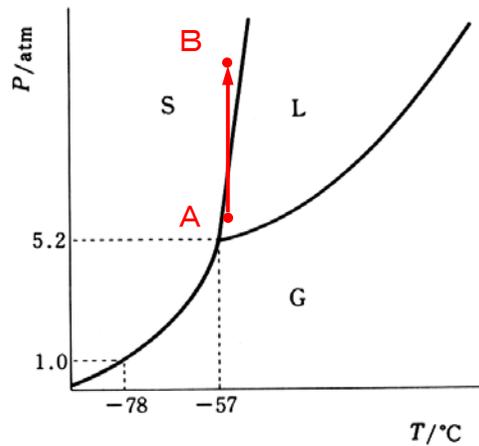


図 6-9 二酸化炭素の状態図

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。

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

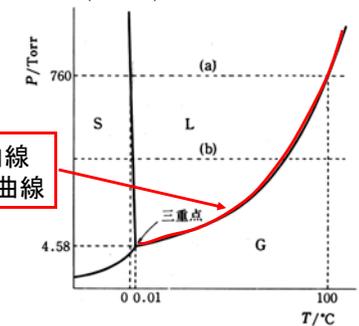


図 6-8 水の状態図

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。

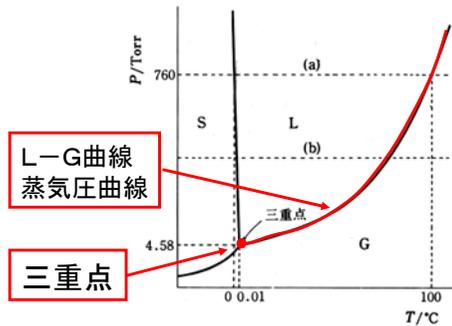


図 6-8 水の状態図

1

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。

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

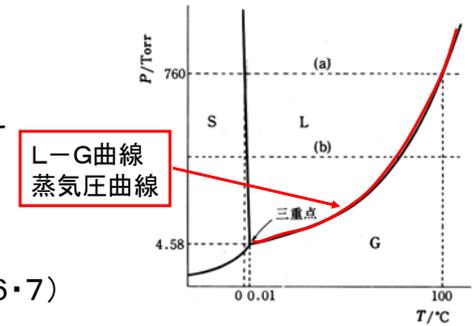


図 6-8 水の状態図

2

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。

(自由エネルギー) = (エンタルピー) - (エントロピー) × 温度

$$G = H - TS$$

(エンタルピー) = (内部エネルギー) + (圧力) × (体積)

$$H = U + PV$$

(内部エネルギー) = (系が吸収する熱量) - (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。

23

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) × (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できる。

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

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, エントロピーが大きいと考えられる。

24

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。

25

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。

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

26

11月11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。

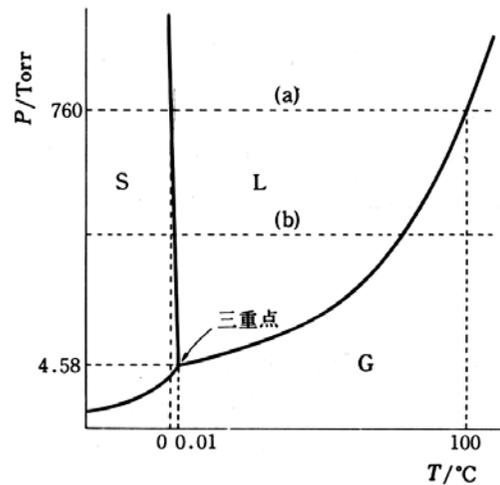


図 6-8 水の状態図

27