

web site (過去の配布プリントダウンロード可能、過去問もリンク有) パスワード付。
http://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/kotai/lecture2017/kagaku1/kagaku1.html

●前回のクイズ

(1) 浸透圧 Π と濃度 C ($=m/V$) と温度と気体定数の間で実験的に見つかった関係式「ファントホフの法則」を書きなさい。 → $\Pi = CRT$

(2) エントロピー S と場合の数 W の関係である「ボルツマンの関係式」を書きなさい。
→ $S = k \log_e W$ e はなくても可。 \log_e を \ln と書いても可。 k を k_B または R と書いても可

(3) 熱力学第二法則は一言でいうと「エントロピーは増大する」とあらわされる。これを説明する下記の文の空欄を埋めるか、選択肢をまるで囲みなさい。

エントロピーは、エネルギーを(温度)で割った単位を持つ量であり、取り得る場合の数と(ボルツマン(人名)) (←間違い多し!) の関係式で結ばれている。場合の数が増大するというのは「乱雑さ・無秩序さ」(←これは問題ではありませんでした)が増大するということもできるので、宇宙全体では秩序がなくなる方向に進んでいると言われている。しかし、エネルギーを消費すれば一部の系のエントロピーを減少させることは(可能・不可能)であり、冷蔵庫で氷ができてたり生物が進化したりすることは熱力学第二法則に矛盾(するしない)。

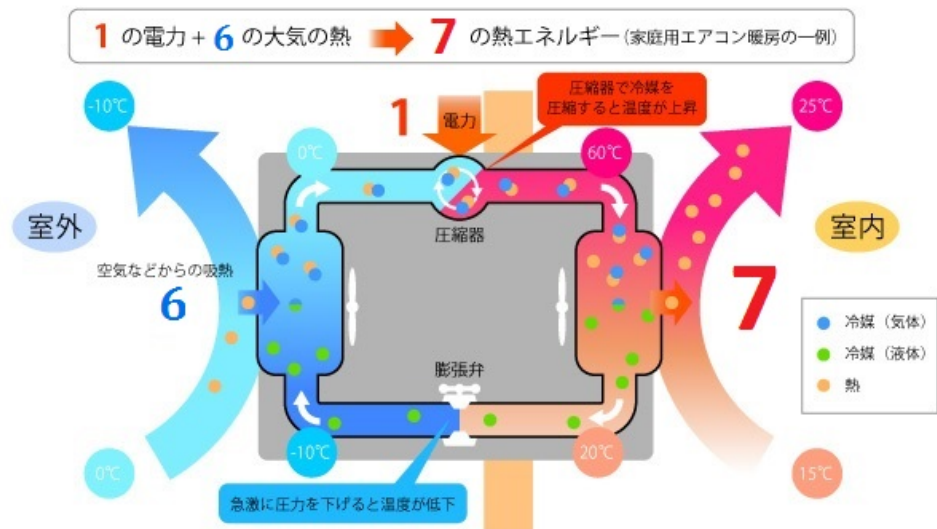
※解説 「系」という言葉は(3)の下線部のように使います。下線部がわからないという人が多数いましたが、「熱力学第一法則(エネルギー保存則)」「熱力学第二法則(エントロピー増大則)」は現代の科学では正しいと考えられています。したがって現実とは矛盾しないはずで。

質問: エネルギーを消費すればエントロピーを下げられる、の説明がほしい。消費したエネルギーは保存しないでどこに行くのか?

答: 冷房・ヒートポンプの原理を説明することになります。http://www.hptcj.or.jp/study/tabid/102/Default.aspxに出ています。

液体と気体だと、液体の方がエントロピーは小さいです。それは、体積が小さいため、分子がどこにいるかという場合の数が小さくなるためです ($S \sim k \log(\text{体積})$)。温度が高くなると、分子間力の引力を断ち切ることによるエネルギー損をしてもエントロピーを増大させようとします(後述)。この時に吸収する熱が気化熱(反対語として凝結熱)です。

冷房では、液体の冷媒(フロン, CF_3CFH_2 , 1気圧での沸点 $-26.3^\circ C$)を室外機で圧縮して液化させます。それを液体としてパイプで輸送し、冷やしたい部屋の室内機で断熱膨張させて気化します。そのときに気化熱を奪いその部屋は冷えます。気体となった冷媒を室外機にパイプで輸送し、室外機で圧縮します。この時に液化に伴う熱が放出されます。エネルギーは、圧縮するときに使っています。使ったエネルギーがどこに行ったかという、室外機から環境中に熱(=乱雑な分子運動のエネルギー)として逃げて行っています。冷房はこうするしかできませんが、暖房も室内外を入れ替えれば可能です。電力をヒーターとして使って熱を発生させるよりも7分の1の電力ですみ、省エネになるそうです。



●試験日程 については、7月26(水)と8月2日(水)のどちらがいいか今回アンケートを取ります。

●前回の質問から

Q1. NO_3^- について、同一平面上にあるのになぜ区別する必要があるのか？

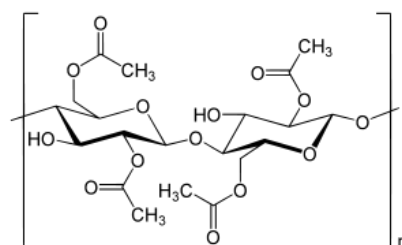
A1. よい質問です。オクテット則を重視すると、N-O結合の1つが二重結合、あと2つが単結合になって3つのOが平等になりません。測定すると正三角形なので、3つのOを平等にする必要があるため、「共鳴」という概念が作られました。要は、有機化学で役立つ概念である「オクテット則」のためです。

Q2. ∞ の記号の意味

A2. 比例 という意味です。よく使います。 $y \propto x$ は $y = ax$ の意味です。 $y = ax + b$ の時は使いません。

Q3. 半透膜の穴について。どうしてそんなに都合がいいものが存在するのか？

A3. 高分子の絡み方や分子構造で穴が開くようになっています。最近では電子顕微鏡で構造が見えるようになっています。「逆浸透膜」は2nm以下の穴が開いていて、浸透圧の逆方向に圧力をかけることにより海水を淡水化できます。右図は、代表的な材料の酢酸セルロース(←試験範囲外)。100%近い均一性が求められるため、高度な製造技術が必要で、日本が得意な分野です。



Q4 反応速度が濃度に依存する理由

A4 化学反応は、反応する分子同士が衝突することにより起こります。衝突する頻度(ひんど:1秒間にどのくらいの回数か、英語では frequency)は濃度に比例します。何個の分子が衝突する必要があるかによって濃度の何乗になるかが決まるため、平衡定数が高校で習ったように化学式の係数が冪(べき:指数のこと、英語では exponent や power)入ってきます。

Q5 浸透圧の後半、場合の数とエントロピーの関係がついていけなかった(複数)。高校物理未習のためか?結果を覚えれば十分か?

A5 この導出は試験範囲外とします。結果 $S = k \log W$ を覚えて使えるようになれば十分です。高校物理の知識は使っていません。興味がある人は自分でもう一度議論を追いかけてみてください。使っている数学は簡単ですが、結果は深遠で、大学で習う理論の中でも美しいものの一つだと思います。

Q6 $\log(1+x) \approx x$ の理由 ($\log(1 + \Delta V/V) = \Delta V/V$ はなぜ?)

A6 まだ数学で習っていませんか?テーラー(マクローリン)展開です。 $f(x)$ を $x=0$ の近傍で近似するには、 $y=f(x)$ のグラフに $x=0$ で接線を引きます。 $f(x)=\log(1+x)$ とすると、 $f(0)=0$ なので、接線は原点を通る直線で、傾きは $f'(x)=1/(1+x)$ に $x=0$ を入れて1なので、近似式は $f(x) \approx x$ となります。

Q7 取りうる場合の数が増える→エントロピーが増える、でよいか?

A7 そうです。logの関係になっています。

Q8 なぜほかの関数でなくてlogなのか?

A8 いい質問です。取りうる場合の数は、マス目の数が2倍になると2乗になります。一般にn倍になるとn乗になります(マス目を足すと場合の数は掛け算)。エントロピーは物質がやり取りする熱と関係するので、物質の量に比例するように定義すると便利です。n乗をn倍にするには、logを取ればいいことに気付いたのがボルツマンです。つまり、logは掛け算を足し算に変える関数です。 $\log(ab) = \log(a) + \log(b)$

Q9 エントロピーの乱雑さがよくわからない、エントロピーと乱雑さ是一緒ですか?

A9 乱雑さに数値を与えたものがエントロピーです。

Q10 エネルギーと乱雑さの関係がよくわからない。エネルギーが高くなると分子のいる場所が広がるということなのか?

A10 エネルギーと乱雑さ(エントロピー)は別のものです。これまで量子化学で使ってきた「エネルギー」は熱

力学では「内部エネルギー」といいます。今回「自由エネルギー」というものが出てきます。

「自由エネルギー」＝「自由に使えるエネルギー」＝「量子化学でいうエネルギー（内部エネルギー）」－TS（温度×エントロピー）です。

Q11 なぜ J/K の単位で乱雑さが表されるのか？

A11 いい質問です。情報科学では $\log W$ で乱雑さを表します（シャノンのエントロピー）。このときは単位は無次元（＝単位なし）です。熱力学では、熱やエネルギーとの関係を計算しやすくするため、ボルツマンの関係式から乱雑さに対応するエネルギーを温度で割った値として表します。乱雑さとエネルギーの関係はこの講義では浸透圧のファントホフの式から出しましたが、理想気体とエンジンを使う議論が一般的です（教科書7～8章、説明するには時間が足りない）。また、数学的などところは現在でも研究対象です（ゆらぎの定理 2000年）。

Q12 エントロピーは具体的にはどのようなところで使うのか？

A12 吸熱反応、沸点、融点における潜熱の計算などです。今回、凝固点降下を問題にします。

Q13 乱雑さ増大、エネルギー減少の反応は起こりませんか？

A13 そのような反応はすごく起こりやすいです。

Q14 エネルギーは増大するのに熱を吸収する＝エネルギーを熱として吸収しているということか？

A14 そうです。

Q15. 乱雑さと場合の数の関係がわからない。

A15 「乱雑さ」という言葉を日常と違う意味で使っています。「取り得る場合の数が多い」ことを「乱雑さが大きい」と言っていると思ってください。「文房具の置き場所が複数あるとき、散らかりやすい」という例えではどうでしょうか。

Q16.ボルツマンの関係式の「取りうる場合の数」 W （ Ω と書くこともある）とは実際には何を表すのか。 W は普通に実数が入るのか。

A16 良い質問です。 W の数え上げ方は熱力学を習う人は2年生で習います。気体や溶液の場合は答は簡単で、定数の違いを無視して（どうせ差を取るから消える）、 $\log W = \log(\text{体積})$ 、 $\log(\text{濃度})$ のようになります。

Q17 エントロピーについて、何がわかっていたらよいのか？

A17 (1) $S = k \log W$ と、(2)今日話す「自由エネルギー変化」が（反応熱）－（温度）×（ S の変化）であること、(3)熱力学第二法則（エントロピー増大則）です。

Q18 場合の数を増やそうとする力とは何者か。

A18 たいへん良い質問です。一言でいうと「自然の摂理」です。「時間」の意味が関係してきます。興味がある人は将来「カオス」について勉強するといいでしょう。残念ながら講義はほとんどないので、独習になります。

Q19 期末の範囲？ 期末には中間の範囲はどのくらいでいいのか？またその内容は？

A19 期末試験の範囲は中間を含む講義全体ですが、中間以前は中間で出来が悪かった問題を中心にします。範囲は、熱力学→燃料電池までが目標です。熱力学は35-50%。前半と後半が混じった問題も作りたいです。

<シラバス 到達目標から>

4. 物質の三態と相平衡の関係について、物質の有するエネルギーに基づいて説明できる。
5. 物質の化学反応の駆動力の本質を理解し、反応の方向性を予測することができる。

●今回・・・自発変化かどうかを決める「(ギブスの)自由エネルギー」の導入と「平衡定数」との関係

前回、自然界の変化は、エネルギーが下がる方向に進むだけでなく、「場合の数」が増える方向に進むことを

知りました。実験的に見つかった浸透圧のファントホフの法則と比較することにより、「場合の数」の増大とエネルギーの低下が同等であること、を導きました。結論は

$$(\text{浸透圧によるエネルギーの損}) = RT \left[\log(\text{場合の数}) \text{の増加} \right] \dots \star$$

(注: logの底はe(自然対数)です)

Rは気体定数、Tは温度です。これは基本的な物理法則の一つを表していますが、この式は書きにくいので、書きやすくします。まず、記号を整理します。

$R \log(\text{場合の数}) = S$ と書いて、エントロピーと呼びます。この式はモルあたりで、粒子1個あたりではボルツマンの式 $S = k \log W$ になります。

☆の式は、エネルギー変化と $T \Delta S$ が「同等である」と言っています。ここでいう「エネルギー」は厳密に考える必要があり、たとえば1気圧で化学反応で放出されるエネルギーで、ここでは「エンタルピー」と呼びます。エンタルピー = 「圧力一定の条件下で変化に伴い吸収されるエネルギー」です。高校でやった反応熱、融解熱、気化熱などの「熱」という言葉を、大学以降では「エンタルピー」と言い替えます(符号に注意: 物質が受け取る場合をプラスにとることが多い。ここでもそうしています)。反応エンタルピー、融解エンタルピー、気化エンタルピーです。(以下、範囲外)「熱」という言葉を使わない理由は、「熱」という言葉をもっと厳密に、「乱雑な分子運動が運ぶエネルギー」という意味で使っているためです。「エンタルピー」のうち「熱」になる部分と「仕事」として取り出せる部分があります。後者が「自由エネルギー」 ΔG です。

(注 ややこしい名前ですが、英語では entropy と enthalpy です)

エンタルピー変化を ΔH と書く習慣です。

自然界の変化は、エンタルピーを放出する方向、Sが増大する方向に進むので、両方を考えると

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\Delta G \text{の定義})$$



が変化の方向を表す指標で、 $\Delta G < 0$ の変化は自発的に進み、 $\Delta G > 0$ の変化は進まない。また、平衡状態では $\Delta G = 0$ となります。

Δ をとった $G = H - T S$ のことを、「自由エネルギー」と呼びます。ボルツマンの死後、熱力学を完成させたギブス(Gibbs)の名前からGです。ギブスの自由エネルギー、ギブスエネルギーとも言います。

自由エネルギーの名前の由来は、エンタルピー変化のうち、エントロピーが増大した分は使えないので、自由に使えるエネルギーがGとなるからです(後述)。

GとSが出てくる実際の例をいくつか考えましょう。

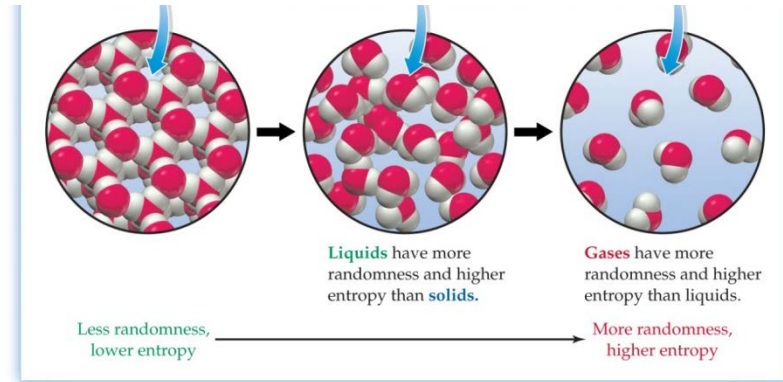
(例1) 水と氷

	$\Delta S^\circ = +22.0 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ (Entropy increases) $\Delta H^\circ = +6.01 \text{ kJ}/\text{mol}$ (Endothermic)	
$\xrightarrow{\text{Spontaneous above } 0^\circ\text{C}}$		
$\xleftarrow{\text{Spontaneous below } 0^\circ\text{C}}$		
$\Delta S^\circ = -22.0 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ (Entropy decreases) $\Delta H^\circ = -6.01 \text{ kJ}/\text{mol}$ (Exothermic)		
Solid water		Liquid water
<p>Below 0°C, the enthalpy term ΔH dominates the entropy term $T\Delta S$ in the Gibbs free-energy equation, so freezing is spontaneous.</p>	<p>At 0°C the entropy and enthalpy terms are exactly balanced.</p>	<p>Above 0°C, the entropy term dominates the enthalpy term, so melting is spontaneous.</p>

肩に○がついているのは、25°C 1気圧のときの、という意味です。ΔSやΔHの温度・圧力による変化は大きくないので今は気にしないでいいです。

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ で、 ΔH と ΔS が上記の値なので、 T が273Kを境にして T の上下で水になったり氷になったりします。 ΔH は融解熱を測定すれば測れるので、逆に、融点が273Kということから ΔS が求まります。

(問) 水→氷の融解エンタルピーは $\Delta H = 6.01 \text{ kJ/mol}$ と測定された。融点が0°Cであるということから、水→氷のエントロピー変化を求めなさい。Kと°Cの換算は問題の一部である。



(答) 融点 T_m において、 $\Delta G = \Delta H - T_m \Delta S = 0$

$$\therefore \Delta S = \Delta H / T_m = 6.01 \times 10^3 \div 273.15 = 22.00 \text{ 答 } 22.0 \text{ J/mol/K}$$

(注) このエントロピー変化は、氷の結晶の「場合の数」がほぼ1なのに対し(「ほぼ」、は水素結合の自由度があるため)、水の場合は分子が動いているいろいろな配置(場合)が考えられるためです。水の場合、水素結合があるので厳密に場合の数を計算するのはたいへんですが、融点と融解熱がわかれば実験的に求まります。量子力学ほどの精度はありませんが、実験と場合の数の計算は合うことが確かめられています。

(例2) 冷却パック

硝酸アンモニウムを水に入れると温度が下がる。

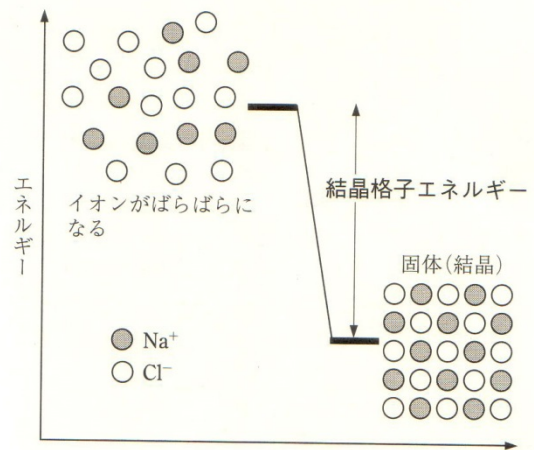
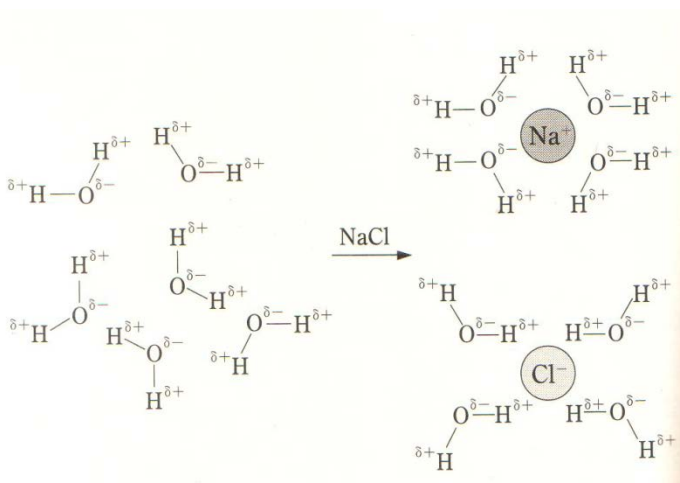
(1) 溶液が生じる過程のエントロピー変化を下記の値を用いて求めよ。

NH_4NO_3 は水に入れると $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ と $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ となる。ただし、aq はイオンが水分子に取り囲まれた「水和」を表す記号である。 $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{結晶}) \quad S = 151.1 \text{ J/mol/K}$

$$\text{NH}_4^+(\text{aq}) \quad S = 113.4 \text{ J/mol/K}$$

$$\text{NO}_3^-(\text{aq}) \quad S = 146.4 \text{ J/mol/K}$$

(2) エンタルピー変化は 28 KJ/mol である。298 K において硝酸アンモニウムの水への溶解は吸熱反応か発熱反応か答えよ。350 K ではどうか。



(答)

(1) $\Delta S = S(\text{生成物}) - S(\text{反応物})$

1モルずつなので、モルあたり

$$113.4 + 146.4 - 151.1 = 108.7 \text{ J/mol/K}$$

(2) $\Delta H = 28 \text{ kJ/mol}$ なので、温度によらず吸熱反応です。

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 28 - 300 \times 108.7 \div 1000 = -5 \text{ kJmol}^{-1} < 0 \text{ なので、自発的に進行します。}$$

350Kでは、 -10 kJ/mol となってもっと進行します(つまり、溶解度が大きくなる)。

(例3) 発熱反応

CaCl_2 は溶解時に発熱するため、温熱パックとして使われる。

$\text{CaCl}_2(\text{結晶}) \quad S = 108.4 \text{ J/mol/K}$

$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) \quad S = -53.1 \text{ J/mol/K}$

$\text{Cl}^{-}(\text{aq}) \quad S = 56.5 \text{ J/mol/K}$

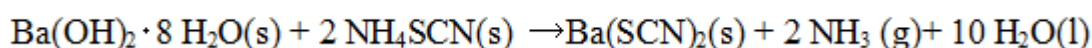
(問) なぜ Ca^{2+} の溶解エントロピー変化は負なのか? (記憶する必要はないが、筋道は理解してほしい)

(答) 水和構造のちがいによる。 Ca^{2+} の周りに水分子が負電荷をおびた酸素原子を向けて集まる。この状態は水分子が自由に動いているときに比べて、秩序が高い。すなわち、場合の数が小さくなるので、エントロピー変化が負になる。

(注) NH_4^+ との違いは、イオンが小さいことと、価数が大きく、多くの水分子を配向させることによります。微妙なバランスです。そのため、水に溶解した時に発熱したり吸熱したりするものがあるわけです。

(例4) 激しく吸熱する反応

吸熱反応の例示で有名な水酸化バリウムとチオシアン酸アンモニウムの反応:



は反応熱(吸熱で 102.2 kJ)より、分子数の増加(3 mol から 13 mol)によるエントロピーの増加(495 J/mol-K)が上回るため、吸熱反応ではあるが室温でも反応が自発的に進む。

(問) 分子数が増加するとエントロピーが増加するのはなぜか?

(答) 多数の分子の混合により場合の数が大きく増えるため。

●平衡定数と自由エネルギーの関係

話の流れ: **修正: 混乱を避けるため配布プリントの ΔG を ΔG° に変更 (教科書 p197 に揃えました)。**

ΔG° は、反応が 1 モル進行した時の自由エネルギー変化です。

後で説明しますが、平衡定数 K と自由エネルギー変化には、 **$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \log K$** 、ただし **$\Delta G^\circ = -RT \log K$** という関係があります。

平衡では $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ 、よって $\Delta H = T\Delta S$ です。 ΔS は正の場合と負の場合があります。先ほどの例からわかるように、発熱反応 ($\Delta H < 0$) ならば ΔS は負、吸熱反応 ($\Delta H > 0$) ならば ΔS は正のほうです。 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ なので、平衡状態にある系の温度が上がると、 $\Delta S < 0$ ならば ΔG は大きくなり、 $\Delta S > 0$ ならば ΔG は小さくなります。 ΔG をゼロにするように平衡が動くので、

ΔG が大きくなるとKは小さくなります。つまり、反応は戻ります。
 ΔG が小さくなるとKは大きくなります。つまり、反応は進行します。

以上で、 $\Delta G = \Delta G^0 + RT \log K$ を認めれば、ルシャトリエの法則（発熱反応は温度が上がると戻り、吸熱反応は進行する）が説明できることがわかりました。

●平衡定数と自由エネルギー変化の関係 $\Delta G = \Delta G^0 + RT \log K$ の説明（式は覚えてください。導出は範囲外）
 混乱しそうなので記号に注意してください。

A→Bの反応があるとして（もっと複雑な場合も似た議論でOK）
 A1モルの自由エネルギーを G_A 、B1モルの自由エネルギーを G_B
 A1モルが「→方向」の反応により全部Bに変化したときの自由エネルギー変化を ΔG^0 とする。 $\Delta G^0 = G_B - G_A$

A					
	B		A		
					A
A			B		
		B			
				B	

平衡では、AとBの濃度はどのようにになっているか、という問題
 （平衡定数を ΔG^0 から計算する問題）を考える。

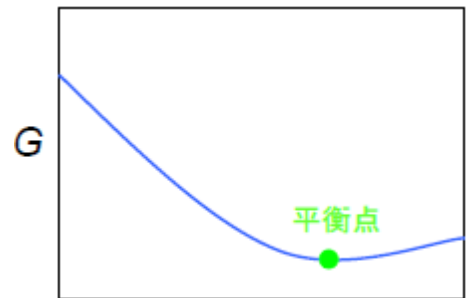
再び、空間（今は溶液とする）をN個の升目に分ける。Aがa個、Bがb個
 あったとする。Aの濃度 $[A] = a/N$ 、Bの濃度 $[B] = b/N$ 、 $N \gg a, b$
 場合の数 $W = {}_N C_a \times {}_N C_b$

第12回にやった議論から、 $\log {}_N C_a = \log(N/a)^a$ 、 $\log {}_N C_b = \log(N/b)^b$
 よって、 $S/R = \log W = \log(N/a)^a + \log(N/b)^b = a \log(N/a) + b \log(N/b) = -a \log(a/N) + b \log(b/N) = -(a \log [A] + b \log [B])$

（ただし、 $a+b=1$ モル、 $[A]+[B]=[A]_0$ ）

G（反応がxだけ右側に進んだ時の自由エネルギー）は、初めの（Aが1モルあるとき）の G_A を基準にして

	A	→	B	
はじめ	1		0	モル
反応進行	1-x		x	モル
物質のG	G_A		$(1-x)G_A + xG_B$	$= G_A + x(G_B - G_A)$ $= G_A + x \Delta G^0$



AとBが両方あることによる場合の数の変化によるエントロピー
 $1 \log [A]_0 - \{(1-x) \log \{(1-x)[A]_0\} + x \log \{x[A]_0\}\}$

右図の「平衡点」を求めたい。この点は、反応が右に動いても左に動いてもGの変化がない点。
 反応がxだけ進行したとき、 ΔG を ΔG_x と書くと、

$$\Delta G_x = \text{「物質のGの変化分」} - RT \text{「AとBが両方あることによるエントロピー変化分」} \dots \star$$

$$= x \Delta G^0 - RT \{ (1-x) \log \{(1-x)[A]_0\} + x \log \{x[A]_0\} - \log [A]_0 \}$$

ΔG_x をxで微分してゼロになるところを探せばよい。 $(\log x)' = 1/x$, $(\log(1-x))' = -1/(1-x)$ に注意して

$$dG/dx = \Delta G^0 - (RT \{ (1-x) \log \{(1-x)[A]_0\} + x \log \{x[A]_0\} - \log [A]_0 \})'$$

$$= \Delta G^0 - (RT \{ (1-x) \{ \log(1-x) + \log [A]_0 \} + x \{ \log x + \log [A]_0 \} \})'$$

$$= \Delta G^0 - RT \{ -\log(1-x) - (1-x)/(1-x) - \log [A]_0 + \log x + x/x + \log [A]_0 \}$$

$$= \Delta G^0 - RT \{ -\log(1-x) + \log x \}$$

$$= \Delta G^0 - RT \log \{(1-x)/x\} = \Delta G^0 + RT \log \{x/(1-x)\} = \Delta G^0 + RT \log K$$

よって、 $\Delta G^0 + RT \log K = 0 \quad \therefore \Delta G^0 = -RT \log K$

また、★で、 ΔG_x を反応が1モル進行した時の量に直して ΔG と書くことにすると、 x で割ることになるので、 $\Delta G = \Delta G^0 + RT \log K$ となります。

次に、 $A \rightarrow 2B$ という反応のときどうなるか調べましょう。

こんどは、反応が完全に進行した時の自由エネルギー差 $\Delta G^0 = 2G_B - G_A$ となります。

	A	→	B	
はじめ	1		0	モル
反応進行	1-x		2x	モル
物質のG	G_A		$(1-x)G_A + 2xG_B = G_A + x(2G_B - G_A) = G_A + x \Delta G^0$	

AとBが両方あることによる場合の数の変化によるエントロピー

$$1 \log[A]_0 \quad (1-x) \log\{(1-x)[A]_0\} + 2x \log\{2x[A]_0\}$$

$$G = G_A + x \Delta G^0 + RT\{(1-x) \log\{(1-x)[A]_0\} + 2x \log\{2x[A]_0\}\}$$

$$dG/dx = \Delta G^0 + (RT\{(1-x) \log\{(1-x)[A]_0\} + 2x \log\{2x[A]_0\}\})'$$

$$= \Delta G^0 + (RT \{ (1-x) \{ \log(1-x) + \log[A]_0 \} + 2x \{ \log 2x + \log[A]_0 \} \})'$$

$$= \Delta G^0 + RT \{ -\log(1-x) - (1-x)/(1-x) - \log[A]_0 + 2 \log x + 2x/2x + \log[A]_0 \}$$

$$= \Delta G^0 + RT \{ -\log(1-x) + 2 \log x + \text{定数} \}$$

$$-\log(1-x) + 2 \log x = \log \frac{x^2}{1-x} = \log K \quad \text{なので、やはり平衡定数が出てきて上と同じになります。}$$

去年の期末テストから (家でやってみてください) → 去年、最後まで正解した人は7人でした。

(1)★ 熱力学の法則を表す式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ を使って、水→氷の変化の ΔS を有効数字2桁で求めなさい (以下、 $\Delta S(\text{氷})$ と書く)。ただし、 ΔG は自由エネルギー変化であり、平衡状態ではゼロになる。

ΔH はエンタルピー変化 (= 融解熱) = -6.0 kJ/mol 、 ΔS は エントロピー変化である。融点 (凝固点) は 0°C である。Kと $^\circ\text{C}$ の換算は問題の一部である。

(2)★ 氷に食塩、塩化カルシウムなどを混ぜると温度が下がるため、寒剤や融雪剤として用いられる。これを説明する下記の文章の空欄 (a) ~ (c) に当てはまる言葉を答えなさい。

氷に食塩を混ぜると温度が下がる。これは、氷が融けて生じた水に食塩が溶けることによる凝固点降下による。食塩の Na^+ , Cl^- のようなイオンが溶けると、水のエントロピーが変化することから、氷との間の平衡が移動する。エントロピー S は場合の数 W と $S = R \log W$ という (a) (人名) の関係がある (ただし、 R は (b))。イオンが溶けた時の $\log W$ の変化はイオンの総数と水分子数の比を x とすると $-\log(1-x)$ となる。 x が小さいとき、 $-\log(1-x) \doteq x$ と近似できるため、イオンが溶けた時の S の変化 (以下 $\Delta S(\text{溶})$ と書く) はイオンの総数に比例することになる。したがって、同じモル濃度のとき、塩化カルシウムは食塩の (c) 倍の凝固点降下を示す。

(3)★★ 水のモル凝固点降下 (イオン 1 モル/溶媒 1kg あたり凝固点が下がる係数) は、実測すると $1.85 \text{ K mol}^{-1} \text{ kg}$ である。化学Iで習った熱力学からこの値が出せるかどうか検討しよう。まず、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ において、 $\Delta S = \Delta S(\text{氷}) + \Delta S(\text{溶})$ である。また、 $\Delta S(\text{溶}) = -R \log(1-x) \doteq R x$ である。

イオンが溶けた場合、凝固点が $T_0 = 0^\circ\text{C}$ から ΔT だけ変化して $T_0 + \Delta T$ となったとする。

$$\text{このとき、} \Delta G = \Delta H(T_0 + \Delta T) - \Delta S = \Delta H(T_0 + \Delta T) (\Delta S(\text{氷}) + \Delta S(\text{溶})) = 0$$

を用いて ΔT を求めることになる。

$$\text{まず、} -\Delta T \cdot \Delta S(\text{氷}) = (T_0 + \Delta T) \cdot \Delta S(\text{溶}) \quad \dots \text{式 A を導きなさい。}$$

(4)★★ 式 A を変形し、 $\Delta S(\text{溶}) = R x$ を用いて、 x と ΔT の関係を $R \Delta S(\text{氷})$ 、 T_0 を用いて表しなさい。ただし、 ΔT と x の積は微量量なので無視してよい。

(5)★★★ (4)の結果を用いて、モル凝固点降下を求め、実測値 $1.85 \text{ K mol}^{-1} \text{ kg}$ と比較しなさい。ただし、水の分子量を 18 とする。電卓を持っていない場合は、1~2桁で計算して議論すればよい。

答

1) $6000 \div 273 = 22 \text{ J/mol/K}$ 。単位がないと1点減点。(2)a ボルツマン これができていない人は授業に出ていないか聞いていないと思います。b 気体定数 c 1.5 これは高校化学。(3) (1)の式を与えられた式に代入すればよい。(4) $x/\Delta T = \Delta S(\text{氷})/RT_0$ 。これはちゃんとした熱力学ではギブス・ヘルムホルツの式の応用として習います。できていました。(5)水の分子量 18 を使ってモル比 x を重量モル濃度にする、実験値とほぼ同じ値が出ます。 $8.314[\text{J/mol/K}] \times 273[\text{K}] \div 22[\text{J/mol/K}] \times 18[\text{g/mol}] \div 1000[\text{g/kg}] = 1.85 \text{ K mol}^{-1} \text{ kg}$

化学I クイズ&アンケート

担当 島田 (応用化学) 第13回 2017.7.12

番号

氏名

(1) 下記の空欄を埋めるかまるで囲みなさい。

自然界の変化は、エンタルピーを(放出・吸収)する方向、エントロピーが(増大・減少)する方向に進むので、両方を考えると

$$\Delta G = \Delta H - () \Delta S \quad (\Delta G \text{の定義})$$

が変化の方向を表す指標で、 $\Delta G (> \cdot <) 0$ の変化は自発的に進み、 $\Delta G (> \cdot <) 0$ の変化は進まない。また、平衡状態では $\Delta G = 0$ となります。

Δ をとった $G = H - () S$ のことを、「」と呼びます。

(2) 吸熱反応では、 $\Delta H (> \cdot <) 0$ なので、 ΔS は(正・負)でなければならない。これは、反応により分子数が増える場合等に起こる。

(3) 水→氷のエンタルピー変化が 6010 J/mol 、エントロピー変化が 22 J/mol/K であるとして、氷の融点を求めなさい。

(4) 期末テストは 7/26 がよい・8/2 がよい(その場合は7/26は休講&質問タイム)・どちらでもよい

(5) 今回わからなかったところ