

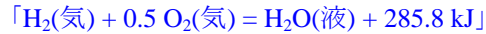
演習 4.1 (6/5 出題 - 6/12 略解)

水素の燃焼反応, $\text{H}_2(\text{g}) + 0.5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, は 298 K, 1 bar において
 $\Delta U_m = -282.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_m = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_m = -163.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。 (*1)

この T, p における等温・定圧条件で、この反応から取り出しうる、
 a) 最大の熱, b) 最大の仕事, c) 最大の非膨張仕事 を求めよ。

(*1) 「 $\text{H}_2(\text{g}) + 0.5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ の ΔH_m は $-285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 」

と同じことを高校化学では、熱化学方程式



で表記したと思います。残念ながらこのような古い表記は、今日、科学・技術の分野では殆ど使われません。反応熱と ΔH では符号が逆になるので、混乱しないよう注意して下さい。

a) 定圧での熱発生 $= -\Delta H_m^{(*2)} = 285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$

* 注: クラウジウスの不等式, $TdS \geq dq$, は絶対値が最小の負の dq (負の dq が熱発生) を与える。ここで求められている、最大の熱を与えるものではない。

b) 最大仕事 $= -\Delta A_m^{(*2)} = -\Delta U_m + T\Delta S_m = 282.1 - (298 \times 163.3) / 1000 = 233.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

c) 最大非膨張仕事 $= -\Delta G_m^{(*2)} = -\Delta H_m + T\Delta S_m = 285.8 - (298 \times 163.3) / 1000 = 237.1 \text{ kJ mol}^{-1}$

(*2) なぜ、ここにマイナス (-) がつくのかわからない、という質問が時々ありますが、おそらく上の注

(*1) に書いたのと同じ理由ではないかと思えます。この燃焼反応の ΔU が負ということは、系が「内部に」持っているエネルギーが低下することを意味します。エネルギーの保存から、このエネルギーは何かの形で外に放出されなければなりません。定容条件で仕事をしない場合、外に放出される熱は $-\Delta U$ に等しくなります。同様に、低圧条件で「外に取り出せる熱」は膨張仕事以外の仕事をしなければ (すなわち最大で) $-\Delta H$ になります。

演習 4.2 (6/12 出題 - 6/19 略解)

以下の物質を、標準環境状態から等温で 3 bar まで加圧した時のモルギブスエネルギー変化を求めよ。

a) 水(非圧縮性液体と仮定, $V_m = 18.0 \text{ cm}^3$)

b) 窒素(気体・完全気体と仮定)

a) $\Delta G_m = V_m (p_f - p_i) = 1.8 \times 10^{-5} [\text{m}^3] \times (3 - 1) \times 10^5 [\text{Pa}] = 3.6 \text{ J mol}^{-1}$

b) $\Delta G_m = RT \ln(p_f / p_i) = 8.314472 \times 298.15 \times \ln(3/1) = 2.72 \text{ kJ mol}^{-1}$