

標準反応エンタルピーと標準エントロピー及び標準反応ギブズエネルギー

クロメル@物理のかぎプロジェクト

2011-06-24

私が大学の教養課程において、これが分からず化学系に行くのを断念しました*¹。同じ轍を踏む人がいないようにこの記事を書きます。これは、熱化学表の見方を勉強しようというものです。

エンタルピー

エンタルピー H とは、次のような量です。

$$H = U + pV \quad (1)$$

ただし U は系の内部エネルギー、 p は圧力、 V は体積です。ここで熱力学第一法則を微分形で書くと、

$$dU = TdS - pdV \quad (2)$$

よって、エンタルピーの微分形は、

$$\begin{aligned} dH &= TdS - pdV + d(pV) \\ &= TdS - pdV + pdV + Vdp \\ &= TdS + Vdp \end{aligned} \quad (3)$$

エンタルピーは定圧変化において威力を発揮します。化学反応が起きて、気体が発生したとしましょう。内部エネルギー変化 dU は dV を含むので気体の体積変化を考慮しなければなりません。

しかし、エンタルピー変化は定圧条件 $dp = 0$ の元では、エントロピーの微分形の定義、

$$dS = \frac{d'q}{T} \quad (4)$$

つまり*²、

$$d'q = TdS \quad (5)$$

*¹ そう、ある意味、だから僕は物理系なのよ。

*² d' は不完全微分を表すのでした。反応の始点と終点が共通でも、この不完全微分の量は反応経路により、変わってきます。状態量にはなりえないのです。

より,

$$dH = TdS = d'q \quad (6)$$

となり, 状態量 H の変化量 ΔH で出入りする熱量 Δq が表現できるのです.

特に反応の始点と終点が共に標準状態 (その物質のある温度における圧力 $10^5 Pa$ の下での純粋な形で存在する状態です.) の時に, 出入りする熱量を標準反応エンタルピー ΔH° と言います. これは, 高校までの化学において, 反応熱と言う概念がありましたが, その符号を変えたものが標準反応エンタルピーだと考えて良いと思います. 「符号を変える」とは, どういうことかということ, エンタルピーは, メタンなどのようにエネルギーをたくさんもっている物質では高く, 二酸化炭素のようにエネルギーをあまりもっていない物質では, 低いからです. メタンが酸素と反応 (燃焼) して, どれだけエネルギーを減らしたかが反応エンタルピー ($\Delta H < 0$) なのです. この時, 反応熱 ΔE は, どれだけ熱を放出したかでしたので, $\Delta E > 0$ ですね. この様に, 反応熱と反応エンタルピーの符号が反対なのは, よろしいでしょうか? ちなみにエンタルピーの計算では, 反応にかかわる一つの物質 X に注目し, それが一モル反応または生成する時のエンタルピーを用い, 標準モルエンタルピー $\Delta H^\circ(X)$ と呼びます. そして, pV は気体などの生成に際し, 圧力をもって外に仕事をする, その仕事まで考えていると言っていいでしょう.

エントロピーとギブズの自由エネルギー

孤立系において, エントロピーは上昇する方向に反応は進行するというのが, 熱力学第二法則の言わんとすることでした. ここで, 定圧等温過程を考えます. そして, 系 A が熱浴 B の中に入っている時を考えます.

エネルギーの保存則から, 全体のエンタルピー変化 ΔH_{total} はありませんから,

$$\Delta H_{total}^\circ = \Delta H_A^\circ + \Delta H_B^\circ = 0 \quad (7)$$

となります. B のエントロピー変化は, 等温過程なので, T 一定より, 簡単に計算できて,

$$\Delta S_B^\circ = \frac{\Delta H_B^\circ}{T} = -\frac{\Delta H_A^\circ}{T} \quad (8)$$

注意して欲しいのは,

$$\Delta S_A^\circ = \Delta S_{ARe} + \Delta S_{AHe} \neq \frac{\Delta H_A^\circ}{T}$$

$$\Delta S_{AHe} = \frac{\Delta H_A^\circ}{T}$$

であります. ここで, Re は Reaction で反応の, He は Heat で, 仕事と熱のやり取りのエントロピー変化を表します. 化学反応や混合, 相変化などにより, 熱のやり取り以上にエントロピーが生成する^{*3} のです.

^{*3} 後の議論を見たらえれば分かるかと思いますが, エンタルピーの減少する反応や相変化ならば, エントロピーが減少することもあります. 例えば, 気体同士の反応で, 容積が減る反応 $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$ 等の反応が挙げられます. 熱の移動を含めたエントロピーがトータルで増加する (ギブズエネルギーが減少する) 反応が自発的に起こる反応です.

ここで、第二法則よりエントロピーが増える方向にしか反応が進まないので、 $\Delta S_{total} = \Delta S_A + \Delta S_B > 0$ より、

$$\begin{aligned}\Delta S_{total}^{\circ} &= \Delta S_A^{\circ} + \Delta S_B^{\circ} \\ &= \Delta S_A^{\circ} - \frac{\Delta H_A^{\circ}}{T} \\ &= -\frac{1}{T}(\Delta H_A^{\circ} - T\Delta S_A^{\circ}) \\ &= -\frac{1}{T}(\Delta G_A^{\circ}) > 0\end{aligned}\tag{9}$$

最後の行の G とは、ギブズの自由エネルギー（標準反応ギブズエネルギー）であり、

$$G = H - TS = U + PV - TS\tag{10}$$

で定義されます。よって、第二法則より化学反応は、ギブズの自由エネルギーが減少する方向にしか、進まないことが分かりました。少しこの式の持つ意味を考察してみましょう。低温では、 $-TS$ が小さいので反応エンタルピーが反応方向の決定に大きな影響を及ぼします。逆に高温だと、 $-TS$ は負の大きな値をもつので、反応のエントロピー変化が、大きな影響を及ぼすことになります。

ちなみに、物質のエントロピーの計算は面倒ですが、熱力学第三法則（絶対零度において物質のエントロピーはゼロに等しい。）を利用して計算するようです。

以上で、熱化学表を読むことができるようになるための、基礎論を終了します。今日は、ここまで。お疲れ様でした。