

反応物理化学 I

マッカーリ・サイモン物理化学(下)

21章 エントロピーと熱力学第三法則

21.1 温度上昇につれてエントロピーは増加する

温度増加 → エントロピー増加

$$\text{熱力学第一法則} \quad dU = \delta q_{\text{rev}} + \delta w_{\text{rev}}$$

$$\delta q_{\text{rev}} = T dS \quad \delta w_{\text{rev}} = -P dV \quad \text{より}$$

$$dU = T dS - P dV \quad (21 \cdot 1)$$

また、 U を V と T の関数とするとその全微分は、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (21 \cdot 4)$$

式(21・4)を式(21・1)に代入し、 dS について解くと

$$T dS - P dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$T dS = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V \text{ であるので} \quad dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

この dS の式を $S = S(T, V)$ の全微分

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

$$\text{と比較すると} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (21 \cdot 2)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \quad (21 \cdot 3)$$

式(21・2)より、 V 一定で $T_1 \rightarrow T_2$ まで T について積分すると

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T} dT \quad (V\text{一定}) \quad (21 \cdot 5)$$

$$C_V(T) \text{ がわかれば } \Delta S \text{ が求まる} \quad \left[\frac{C_V > 0}{T_2 > T_1} \right] \Rightarrow \Delta S > 0$$

式(21・5)に関する定圧の式の導出

$$dH = d(U + PV) = dU + P dV + V dP$$

$$\text{式(21・1)を代入すると} \quad dH = T dS + V dP \quad (21 \cdot 6)$$

$$\text{また、} \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad \text{でもあるので}$$

$$T dS + V dP = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$$T dS = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] dP$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P \text{ であるので} \quad dS = \frac{C_P}{T} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] dP$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad \text{であるため}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P(T)}{T} \quad (21 \cdot 7), \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] \quad (21 \cdot 8)$$

式(21・7)より

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P(T) dT}{T} \quad (P\text{-一定}) \quad (21\cdot9)$$

$$C_P(T) \text{がわかれば} \Delta S \text{が求まる} \quad \left(\begin{matrix} C_P > 0 \\ T_2 > T_1 \end{matrix} \right) \Rightarrow \Delta S > 0$$

式(21・9)より $T_1 = 0$ とすると

$$S(T) = S(0 \text{ K}) + \int_0^T \frac{C_P(T') dT'}{T'} \quad (P\text{-一定}) \quad (21\cdot10)$$

ある温度 T までの $C_P(T)$ と $S(0 \text{ K})$ がわかれば
 $S(T)$ が求められる

21.2 熱力学第三法則によれば 完全結晶のエントロピー0Kで0である

熱力学第三法則

すべての物質は有限の正のエントロピーを持つが **0Kではエントロピーは0になることができ、実際、完全な結晶性物質では0となる**

第一法則 内部エネルギーの導入 $\Delta U = \delta q + \delta w$

第二法則 エントロピーの導入 $\Delta S \geq \frac{\delta q}{T}$

第三法則 エントロピー数値的目盛り0(ゼロ)を導入

・ $S = k_B \ln W$ 0Kの最低エネルギー状態では $W = 1 \Rightarrow S = 0$
(エネルギーの分配の仕方 1通り)

・ $S = -k_B \sum P_j \ln P_j$ 0Kで熱エネルギーなし $\Rightarrow S = 0$
(基底状態となる) $P_0 = 1, P_j = 0 (j \neq 0)$

熱力学第三法則より $S(0\text{K}) = 0$ したがって、式(21・10)は

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_P(T') dT'}{T'} \quad (21\cdot12)$$

21.3 相転移では $\Delta_{\text{trs}} S = \Delta_{\text{trs}} H / T_{\text{trs}}$ である 21.4 熱力学第三法則は $T \rightarrow 0$ で $C_P \rightarrow 0$ を保証する 21.5 実験的に絶対エントロピーを決定することができる

相転移では温度の変化により、状態を可逆的に変化させることができる
(可逆過程)

相転移におけるエントロピー変化

$$\Delta_{\text{trs}} S = \frac{q_{\text{rev}}}{T_{\text{trs}}} \quad (21\cdot13) \quad (\text{trs} = \text{transition, 相転移})$$

T_{trs} : 相転移温度

定圧下において、相転移の熱量はエンタルピーに等しい

$$\Delta H = q_P$$

$$\text{したがって、} \Delta_{\text{trs}} S = \frac{\Delta_{\text{trs}} H}{T_{\text{trs}}} \quad (21\cdot14)$$

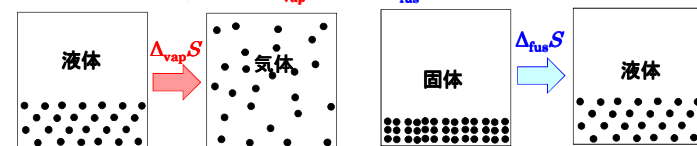
例題 21・2 H_2O について 1 atm における融解と沸騰の際のモルエントロピーの変化を計算せよ。273.15 K で $\Delta_{\text{fus}} \bar{H} = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、および 373.15 K で $\Delta_{\text{vap}} \bar{H} = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ とせよ。

解答: 式(21・14)を使うと、

$$\Delta_{\text{fus}} \bar{S} = \frac{6.01 \text{ kJ mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}} = 22.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} \bar{S} = \frac{40.7 \text{ kJ mol}^{-1}}{373.15 \text{ K}} = 109 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

を得る。 $\Delta_{\text{vap}} \bar{S}$ が $\Delta_{\text{fus}} \bar{S}$ よりずっと大きいことに注意せよ。このことは、気相と液相の乱れの違いは、液相と固相の乱れの違いよりずっと大きいので、分子論的にも納得できることである。 $\Delta_{\text{vap}} \bar{S} > \Delta_{\text{fus}} \bar{S}$



$S(0\text{K})=0$ として計算できるエントロピー

第三法則エントロピー (実用絶対エントロピー)

式(21・9), (21・12), (21・13)より、定圧条件下における温度 T の気体のエントロピー

$$S(T) = \underbrace{\int_0^{T_{\text{fus}}} \frac{C_P^s(T) dT}{T}}_{\text{①}} + \underbrace{\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{fus}}}}_{\text{②}} + \underbrace{\int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} \frac{C_P^l(T) dT}{T}}_{\text{③}} + \underbrace{\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}}}_{\text{④}} + \underbrace{\int_{T_{\text{vap}}}^T \frac{C_P^g(T') dT'}{T'}}_{\text{⑤}}$$

$T_{\text{fus}}, T_{\text{vap}}$; 融点, 沸点

$\bar{C}_P^s(T), \bar{C}_P^l(T), \bar{C}_P^g(T)$; 固相, 液相, 気相の熱容量

②, ④; 融解および蒸発のエントロピー変化

$\Delta_{\text{vap}}H, \Delta_{\text{fus}}H$; 融解エンタルピー、蒸発エンタルピー

液体の $S(T) = \text{①} + \text{②} + \text{③}$

固体の $S(T) = \text{①}$

表 21・1 298.15 K における窒素の標準モルエントロピー

過程	$\bar{S}^\circ/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0 から 10.00 K	2.05
10.00 から 35.61 K	25.79
相転移	6.43
35.61 から 63.15 K	23.41
融解	11.2
63.15 から 77.36 K	11.46
蒸発	72.0
77.36 から 298.15 K	39.25
非理想性の補正	0.02
合計	191.6

1bar条件の場合 **標準エントロピー**
(表21・1, 21・2参照)

$$S(T) = \underbrace{\int_0^{T_{\text{fus}}} \frac{C_P^s(T) dT}{T}}_{\text{①}} + \underbrace{\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{fus}}}}_{\text{②}} + \underbrace{\int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} \frac{C_P^l(T) dT}{T}}_{\text{③}} + \underbrace{\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}}}_{\text{④}} + \underbrace{\int_{T_{\text{vap}}}^T \frac{C_P^g(T') dT'}{T'}}_{\text{⑤}}$$

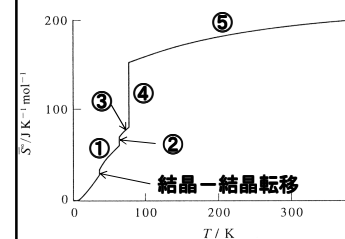


図21・1 N_2 のモルエントロピー

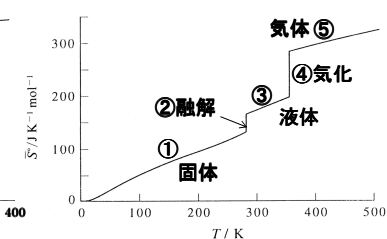


図21・1 ベンゼンのモルエントロピー

ほとんどの非金属結晶では $T \rightarrow 0$ のとき $C_P^s(T) \rightarrow T^3$ ($0 \text{ K} < T < 15 \text{ K}$)

デバイの T^3 則

金属結晶では $T \rightarrow 0$ のとき $C_P^s(T) \rightarrow aT + bT^3$ (a, b: 定数)

例題 21・3 デバイの理論によれば、非金属固体の低温でのモル熱容量は、

$$\bar{C}_P(T) = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad 0 < T \leq T_{\text{low}}$$

である。ここで T_{low} は固体ごとに異なるが、ほとんどの固体ではおよそ 10 K から 20 K で、 Θ_D はその固体に特有の定数である。 Θ_D は温度の単位をもつので、固体のデバイ温度³⁾という。 \bar{C}_P が上の式で与えられるとき低温のモルエントロピーが、

$$\bar{S}(T) = \frac{\bar{C}_P(T)}{3} \quad 0 < T \leq T_{\text{low}}$$

となることを示せ。

解答: $\bar{C}_P(T)$ の式を式(21・12)に代入すると、

$$\begin{aligned} \bar{S}(T) &= \int_0^T \frac{\bar{C}_P(T') dT'}{T'} = \frac{12\pi^4 R}{5\Theta_D^3} \int_0^T T'^2 dT' \\ &= \frac{12\pi^4 R}{5\Theta_D^3} \frac{T^3}{3} = \frac{\bar{C}_P(T)}{3} \end{aligned} \quad (21 \cdot 16)$$

が得られる。

例題 21・4 固体塩素のモル熱容量は 14 K で $3.39 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ であり、14 K 以下ではデバイの T^3 則に従うことを使って 14 K での固体塩素のモルエントロピーを計算せよ。

解答: 式(21・16)を使えば、

$$\begin{aligned} \bar{S}(14 \text{ K}) &= \frac{\bar{C}_P(14 \text{ K})}{3} \\ &= \frac{3.39 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}}{3} = 1.13 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

21.6 気体の実用絶対エントロピーは分配関数から計算できる

分配関数からの実用絶対エントロピーの計算式の導出

$$S = \frac{U}{T} + k_B \ln Q \quad (20 \cdot 41)$$

$$U = \sum_j p_j(N, V, \beta) E_j(N, V) = \sum_j \frac{E_j(N, V) e^{-\beta E_j(N, V)}}{Q(N, V, \beta)} \quad (17 \cdot 18)$$

$$Q(N, V, \beta) = \sum_j e^{-\beta E_j(N, V)} \quad (17 \cdot 14) \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

式(20・41)に式(17・18),(17・14)を代入

$$S = k_B \ln \sum_j e^{-E_j/k_B T} + \frac{1}{T} \frac{\sum_j E_j e^{-E_j/k_B T}}{\sum_j e^{-E_j/k_B T}} \quad (21 \cdot 19)$$

基底状態において n 個の状態が縮退と仮定 $E_1 = E_2 = E_3 = \dots = E_n$

第一励起状態において m 個の状態が縮退と仮定

$$E_{n+1} = E_{n+2} = E_{n+3} = \dots = E_{n+m}$$

式(21・18)より

$$\sum_j e^{-E_j/k_B T} = n e^{-E_1/k_B T} + m e^{-E_{n+1}/k_B T} + \dots$$

$$\sum_j e^{-E_j/k_B T} = e^{-E_1/k_B T} [n + m e^{-(E_{n+1}-E_1)/k_B T} + \dots]$$

$E_{n+1} > E_1$ より、 $E_{n+1} - E_1 > 0$ であるので

$$T \rightarrow 0 \text{ のとき } m e^{-(E_{n+1}-E_1)/k_B T} \rightarrow 0$$

$$\text{したがって、} \sum_j e^{-E_j/k_B T} \rightarrow n e^{-E_1/k_B T} \quad (T \rightarrow 0)$$

$T \rightarrow 0$ では、式(21・19)の第一項の寄与が圧倒的に大きいため式(21・19)は

$$S = k_B \ln (n e^{-E_1/k_B T}) + \frac{1}{T} \frac{n E_1 e^{-E_1/k_B T}}{n e^{-E_1/k_B T}}$$

$$= k_B \ln n - \frac{E_1}{T} + \frac{E_1}{T} = k_B \ln n \quad (T \rightarrow 0)$$

$T \rightarrow 0$ のとき S は基底状態の縮退度 n の対数に比例

$n = N_A$ (アボガドロ数) 程度でも $S = 7.56 \times 10^{-22} (\approx 0) \text{ J/K mol}$

$T \neq 0$ のときの分配関数からの実用絶対エントロピーの計算式の導出

$$S = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} + k_B \ln Q \quad (20 \cdot 42)$$

$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!} \quad (\text{単原子理想気体の場合}) \quad (21 \cdot 20)$$

$q(V, T)$: 1分子あたりの分配関数 (p.746参照)

式(20・42)に分子分配関数と分配関数の関係式 (21・20) を代入すると

$$S = N k_B \ln q - k_B \ln N! + N k_B T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$$

スターリングの近似式 ($\ln N! = N \ln N - N$) より

$$S = N k_B + N k_B \ln \left[\frac{q(V, T)}{N} \right] + N k_B T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (21 \cdot 21)$$

二原子分子理想気体の $q(V, T)$ の式(18・39) (p.789)

$$q(V, T) = q_{\text{trans}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{elec}} \\ = \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \cdot \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}} \cdot \frac{e^{-\Theta_{\text{vib}}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}} \cdot g_{\text{el}} e^{D_e/k_B T} \quad (18 \cdot 39)$$

Θ_{rot} : 回転温度 ($= \frac{hB}{k_B}$) Θ_{vib} : 振動温度 ($= \frac{h\nu}{k_B}$) g_{el} : 基底状態の縮退度 = 1
(p.786参考) B : 回転定数 (p.782参考) (p.102参考)

σ : 対称数 (分子の区別できない配向の数 p.794参考)

D_e : 基底状態のポテンシャル井戸の深さ

($D_e = -\epsilon_{e1}$ 基底状態のエネルギー p.781参考)

$$\left(\ln q = \frac{3}{2} \ln T + \ln T - \frac{\Theta_{\text{vib}}}{2T} - \ln(1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}) + \frac{D_e}{k_B T} \right. \\ \left. + T \text{ を含まない項} \right. \\ \left. \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2T} + \frac{1}{T} + \frac{\Theta_{\text{vib}}}{2T^2} + \frac{(\Theta_{\text{vib}}/T^2) e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}}{1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}} - \frac{D_e}{k_B T^2} \right)$$

二原子分子理想気体の $q(V, T)$ の式(18・39) を式(21・21)に代入

$$\frac{\bar{S}^\circ}{R} = \ln \left[\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\bar{V} e^{5/2}}{N_A} \right] + \ln \frac{T e}{2\Theta_{\text{rot}}} - \ln (1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T})$$

並進 回転 振動
振動 電子 (21・22)

$N_2(g)$ の 298.15 K, 1 bar における標準モルエントロピーを計算

$$\Theta_{\text{rot}} = 2.88 \text{ K} \quad \Theta_{\text{vib}} = 3374 \text{ K} \quad g_{\text{el}} = 1$$

$$\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = \left[\frac{2\pi (4.653 \times 10^{-26} \text{ kg}) (1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) (298.15 \text{ K})}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})^2} \right]^{3/2}$$

$$= 1.436 \times 10^{32} \text{ m}^{-3}$$

$$\frac{\bar{V}}{N_A} = \frac{RT}{N_A P} = \frac{(0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (298.15 \text{ K})}{(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) (1 \text{ bar})}$$

$$= 4.117 \times 10^{-23} \text{ L} = 4.117 \times 10^{-26} \text{ m}^{-3}$$

$$\frac{T e}{2\Theta_{\text{rot}}} = \frac{(298.15 \text{ K}) (2.71828)}{2(2.88 \text{ K})} = 140.7$$

$$1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T} = 1 - e^{-11.31} \approx 1.000$$

$$\frac{\Theta_{\text{vib}}/T}{e^{\Theta_{\text{vib}}/T} - 1} = \frac{11.31}{e^{11.31} - 1} = 1.380 \times 10^{-4}$$

である。したがって、298.15 K における標準モルエントロピー \bar{S}° は、

$$\begin{aligned} \bar{S}^\circ &= \bar{S}^\circ_{\text{trans}} + \bar{S}^\circ_{\text{rot}} + \bar{S}^\circ_{\text{vib}} + \bar{S}^\circ_{\text{elec}} \\ &= (150.4 + 41.13 + 1.15 \times 10^{-3} + 0) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 191.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

表21・2の熱容量データから計算された \bar{S}° (= 191.6 J K⁻¹ mol⁻¹) とほぼ一致

例題 21・5 この節の式を用いて 298.15 K における二酸化炭素の標準モルエントロピーを計算し、表 21・2 の値と比較せよ。

解答： 二酸化炭素は対称的な直線分子で 4 個の振動の自由度をもつ。式(18・57)を式(21・21)に代入すると、

$$\begin{aligned} \frac{\bar{S}^\circ}{R} &= 1 + \ln \left[\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\bar{V}}{N_A} \right] + \ln \left(\frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}} \right) \\ &\quad - \sum_{j=1}^4 \frac{\Theta_{\text{vib},j}}{2T} - \sum_{j=1}^4 \ln (1 - e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}) + \ln g_{\text{el}} + \frac{D_e}{k_B T} \\ &\quad + T \left[\frac{3}{2T} + \frac{1}{T} + \sum_{j=1}^4 \frac{\Theta_{\text{vib},j}}{2T^2} + \sum_{j=1}^4 \frac{(\Theta_{\text{vib},j}/T^2) e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}}{1 - e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}} - \frac{D_e}{k_B T^2} \right] \end{aligned}$$

すなわち、

$$\begin{aligned} \frac{\bar{S}^\circ}{R} &= \frac{7}{2} + \ln \left[\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\bar{V}}{N_A} \right] + \ln \left(\frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}} \right) \\ &\quad + \sum_{j=1}^4 \left[\frac{(\Theta_{\text{vib},j}/T) e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}}{1 - e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}} - \ln (1 - e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}) \right] + \ln g_{\text{el}} \end{aligned}$$

が得られる。 $N_2(g)$ の場合と同じようにすると、 $(2\pi M k_B T/h^2)^{3/2} = 2.826 \times 10^{32} \text{ m}^{-3}$ および $\bar{V}/N_A = 4.117 \times 10^{-26} \text{ m}^{-3}$ が得られる。表 18・4 の $\Theta_{\text{rot}} = 0.561 \text{ K}$ を使うと $T/2\Theta_{\text{rot}} = 265.8$ を得る。同様に、表 18・4 から 4 個の $\Theta_{\text{vib},j}/T$ の値は 3.199 (二重縮退), 6.338, 11.27 である。最後に $g_{\text{el}} = 1$ であり、これらをまとめて、

$$\begin{aligned} \frac{\bar{S}^\circ}{R} &= \frac{7}{2} + \ln [(2.826 \times 10^{32} \text{ m}^{-3}) (4.117 \times 10^{-26} \text{ m}^{-3})] + \ln 265.8 \\ &\quad + 2 \left[\frac{3.199 e^{-3.199}}{1 - e^{-3.199}} - \ln (1 - e^{-3.199}) \right] + \left[\frac{6.338 e^{-6.338}}{1 - e^{-6.338}} - \ln (1 - e^{-6.338}) \right] \\ &\quad + \left[\frac{11.27 e^{-11.27}}{1 - e^{-11.27}} - \ln (1 - e^{-11.27}) \right] \\ &= 3.5 + 16.27 + 5.58 + 2(0.178) + 0.01 + O(10^{-4}) \\ &= 25.71 \end{aligned}$$

すなわち、

$$\bar{S}^\circ = 25.71 R = 213.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

表21・2の熱容量データから計算された \bar{S}° (= 213.8 J K⁻¹ mol⁻¹) と一致

21.7 標準モルエントロピーの値は分子質量と分子構造に依存する

(1) 物質の状態

状態 気体 \longleftrightarrow 液体 \longleftrightarrow 固体
 秩序 低い \longleftrightarrow 高い
 エントロピー 高い \longleftrightarrow 低い

表 21-2 298.15 K におけるさまざまな物質の標準モルエントロピー (\bar{S}°)

物質	$\bar{S}^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	物質	$\bar{S}^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Ag(s)	42.55	HCl(g)	186.9
Ar(g)	154.8	HCN(g)	201.8
Br ₂ (g)	245.5	HI(g)	206.6
Br ₂ (l)	152.2	H ₂ O(g)	188.8
C(s) (ダイヤモンド)	2.38	H ₂ O(l)	70.0
C(s) (グラファイト)	5.74	Hg(l)	75.9
CH ₄ (g)	186.3	I ₂ (s)	116.1
C ₂ H ₂ (g)	200.9	I ₂ (g)	260.7
C ₂ H ₄ (g)	219.6	K(s)	64.7
C ₂ H ₆ (g)	229.6	N ₂ (g)	191.6
CH ₃ OH(l)	126.8	Na(s)	51.3
CH ₃ Cl(g)	234.6	NH ₃ (g)	192.8
CO(g)	197.7	NO(g)	210.8
CO ₂ (g)	213.8	NO ₂ (g)	240.1
Cl ₂ (g)	223.1	O ₂ (g)	205.2
H ₂ (g)	130.7	O ₃ (g)	238.9
HBr(g)	198.7	SO ₂ (g)	248.2

(2) 分子量

分子量 大 \longleftrightarrow 小
 気体分子 Xe Kr Ar Ne He
 $\bar{S}^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ 169.7 164.1 154.8 146.3 126.2
 エントロピー 大 \longleftrightarrow 小

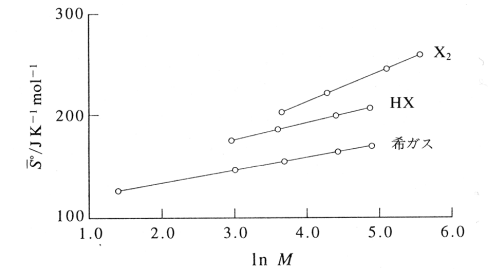


図 21-3 298.15 K における希ガス、気体ハロゲン、ハロゲン化水素の標準モルエントロピー (\bar{S}°) の $\ln M$ (M は分子質量) に対するプロット。

分子量 増大 \rightarrow 熱的乱れの増加 \rightarrow エントロピー増大
 (より多くの並進エネルギー順位が利用できる)

量子論的解釈: エネルギー順位の幅が狭くなる

$$\text{式(21-21)より} \quad \frac{\bar{S}^\circ_{\text{並進}}}{R} = \ln \left[\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{\bar{V} e^{5/2}}{N_A} \right]$$

例題 21-6 つぎの分子を標準モルエントロピーが大きくなる順に並べよ。



解答: どの分子も原子数は同じであるが塩素は水素よりも大きな質量をもつ。このため、

$$\bar{S}^\circ[\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})] < \bar{S}^\circ[\text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{g})] < \bar{S}^\circ[\text{CHCl}_3(\text{g})]$$

と考えられる。この順番は 298.15 K における標準モルエントロピーの大きさの順と一致していて、その値は $234.6 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, $270.2 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, $295.7 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ である。

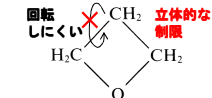
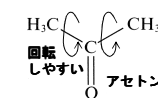
(3) 原子数の数

原子数の数 多 \longleftrightarrow 少
 気体分子 C2H6(g) C2H4(g) C2H2(g)
 $\bar{S}^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ 230 220 201
 エントロピー 大 \longleftrightarrow 小

原子数 多 \rightarrow 分子のエネルギーを受け取る能力 大 \rightarrow エントロピー 大
 (原子の数が多いと分子の振動の仕方が多くなる 例題21-5参考)

(4) 分子の形

C3H6O の異性体の分子構造



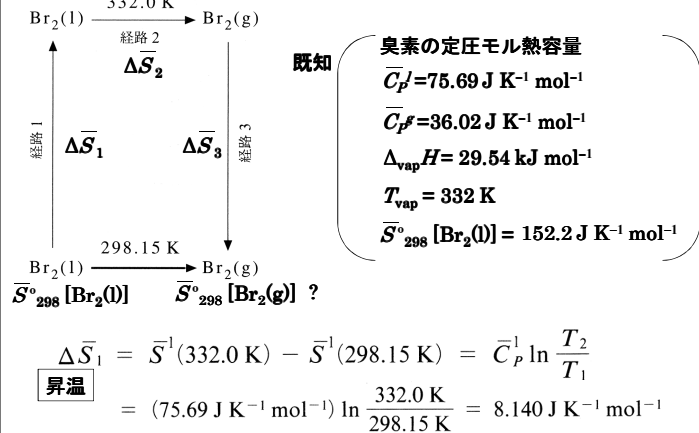
基の動きやすさ
 (回転, 振動) 動きやすい \longleftrightarrow 動きにくい

エントロピー 大 \longleftrightarrow 小
 $(\bar{S}^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$ 298 274)

分子が引き締まっている(堅い) \rightarrow エネルギーを受け取る能力 低
 \rightarrow エントロピー 小

仮想的な状態のエントロピーの計算

298.15 K, 1 barでのBr₂(g) のモルエントロピーの算出



$$\Delta \bar{S}_2 = \bar{S}^g(332.0 \text{ K}) - \bar{S}^l(332.0 \text{ K}) = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{T_{\text{vap}}} = \frac{29.54 \text{ kJ mol}^{-1}}{332.0 \text{ K}}$$

$$\text{蒸発} \quad = 88.98 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta \bar{S}_3 = \bar{S}^g(298.15 \text{ K}) - \bar{S}^g(332.0 \text{ K}) = \bar{C}_p^g \ln \frac{298.15 \text{ K}}{332.0 \text{ K}}$$

$$\text{降温} \quad = (36.02 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln \frac{298.15}{332.0} = -3.87 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

したがって、

$$\begin{aligned} \bar{S}_{298}^{\circ} [\text{Br}_2(\text{g})] &= \bar{S}_{298}^{\circ} [\text{Br}_2(\text{l})] + \Delta \bar{S}_1 + \Delta \bar{S}_2 + \Delta \bar{S}_3 \\ &= 152.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 8.14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &\quad + 88.98 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 3.87 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 245.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

表21・2のデータと一致

21.8 ある種の物質の分光学的エントロピーは 熱量測定からのエントロピーと一致しない

熱量測定からのエントロピー (測熱的エントロピー) \bar{S}_{exp}

分配関数からのエントロピー (分光学的エントロピー) \bar{S}_{calc}

残余エントロピー $\bar{S}_{\text{calc}} - \bar{S}_{\text{exp}}$

一般の分子 $\bar{S}_{\text{calc}} \approx \bar{S}_{\text{exp}} \quad \approx 0$

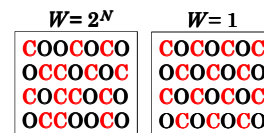
分子間力の
非常に弱い分子 $\bar{S}_{\text{calc}} > \bar{S}_{\text{exp}} \quad > 0$

表 21・4 298.15 K, 1 bar における多原子分子気体の標準モルエントロピーの例

気 体	$\bar{S}^{\circ}(\text{calc}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$\bar{S}^{\circ}(\text{exp}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
CO ₂	213.8	213.7
NH ₃	192.8	192.6
NO ₂	240.1	240.2
CH ₄	186.3	186.3
C ₂ H ₂	200.9	200.8
C ₂ H ₄	219.6	219.6
C ₂ H ₆	229.6	229.5

例1) CO $\bar{S}_{\text{calc}} = 160.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\bar{S}_{\text{exp}} = 155.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

双極子モーメント非常に弱い ($4 \times 10^{-31} \text{ C m}$) ため、
0 Kであっても分子配向がまばらな結晶を生成する



$$\bar{S}_{0\text{K}} = k_B \ln W = k_B \ln 2^{N_A} = R \ln 2$$

$$= 5.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

例2) $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{D} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 結晶中で4つの異なる配向をとりえる $W = 4^N$

$$\bar{S}_{0\text{K}} = k_B \ln W = R \ln 4$$

$$= 11.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

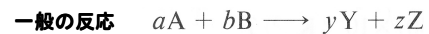
残余エントロピー

$$\bar{S} = 11.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

残余エントロピーは、
熱力学第三法則に従わない分子の0 Kにおける
結晶の有限のエントロピーによる

21・9 標準エントロピーは化学反応による
エントロピー変化の計算にも用いることができる

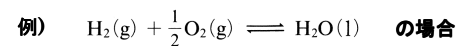
化学反応におけるエントロピーの計算



標準エントロピー変化

$$\Delta_r S^\circ = yS^\circ[Y] + zS^\circ[Z] - aS^\circ[A] - bS^\circ[B]$$

= (反応後の物質の総エントロピー) - (反応前の物質の総エントロピー)



$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= (1)S^\circ[H_2O(l)] - (1)S^\circ[H_2(g)] - \left(\frac{1}{2}\right)S^\circ[O_2(g)] \\ &= (1)(70.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) - (1)(130.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) - \left(\frac{1}{2}\right)(205.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})\end{aligned}$$

$$= -163.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \Delta_r S^\circ \text{が大きな負の値}$$

1.5 molの気体が1molの液体へ変化

体積
分子運動
 の大きな減少 \longrightarrow 秩序化
 (エントロピーの減少)