さまざまなギブズエネルギー変化

☆ 標準生成ギブズエネルギー $\Delta_f G^\ominus$

標準圧力 $p^\ominus$
標準温度 $T^\ominus$

＝ 基準物質からその化合物を生成した際のギブズエネルギー変化

H : $H_2(g)$
C : C (graphite)

安定に存在する単体

$$\Delta_f G^\ominus = \Delta_f H^\ominus - T\Delta_f S^\ominus$$

単位: J mol^{-1}

熱力学安定性　分子配列 分子数　生成物1mol あたり

反応ギブズエネルギー

変化に関与する、ある化学種をJとして、

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_J \nu_J \Delta_f G^\ominus(J)$$

ν_J: 化学量数

化学種Jが1mol あたりのギブズエネルギー変化

☆ イオンの標準生成ギブズエネルギー

例) $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Br_2(l) \xrightarrow{H_2O} H^+(aq) + Br^-(aq)$

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_f G^\ominus(H^+, aq) + \Delta_f G^\ominus(Br^-, aq)$$

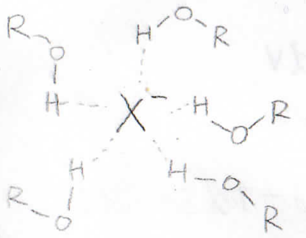
カチオンとアニオンの一方を生成させることはできない

→ $\Delta_f G^\ominus(H^+, aq)$ と $\Delta_f G^\ominus(Br^-, aq)$ を個別に決めることができない。

→ 慣例的に $\Delta_f G^\ominus(H^+, aq) = 0$ とする

$\Delta_f H^\ominus(H^+, aq) = 0$, $\Delta_f S^\ominus(H^+, aq) = 0$

☆ 溶媒和



ハロゲン化物イオンの求核性

・プロトン性溶媒中
$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$

・非プロトン性溶媒中
$F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

溶媒和のギブズエネルギーは、イオンを真空中から一様な誘電体である溶媒中まで運ぶときの電気的な仕事に等しいとすると、

$$\Delta_{solv} G^\ominus = -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi \varepsilon_0 r_i}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r}\right)$$

ボルンの式

ε_0: 真空の誘電率　z_i: イオンの価数
ε_r: 溶媒の比誘電率　e: 電気素量
r_i: イオン半径　N_A: アボガドロ数

溶媒が水のとき、25°Cで $\varepsilon_r = 78.54$

$$\Delta_{solv} G^\ominus = -\frac{z_i^2}{(r_i/pm)} \times (6.86 \times 10^4 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Br_2(l) \rightarrow H^+(g) + Br^-(g) \xrightarrow{H_2O} H^+(aq) + Br^-(aq)$

$$\Delta_f G^\ominus(H^+, aq) = \Delta_{solv} G^\ominus(H^+) + \Delta_f G^\ominus(H^+, g) = 0$$

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_f G^\ominus(Br^-, aq) = \Delta_{solv} G^\ominus(Br^-) + \Delta_f G^\ominus(Br^-, g)$$

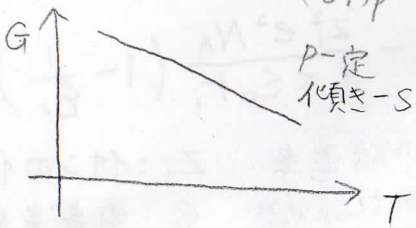
☆状態変化

{ 熱力学基本式 $dU = TdS - pdV$
ギブズエネルギーの定義 $G = H - TS$

$$dG = TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT$$
$$= Vdp - SdT$$

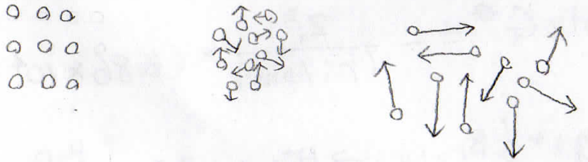
$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_S = V \quad , \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

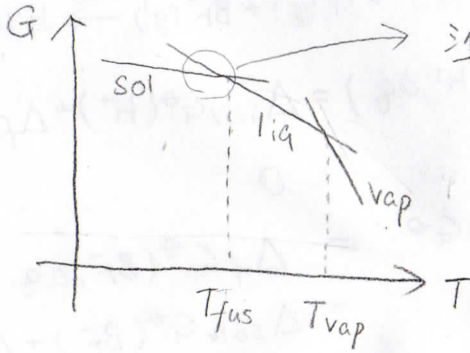
$T>0$ で $S>0$ より $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S < 0$



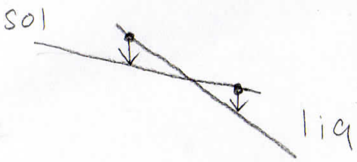
エントロピーの大小関係

S(固体) < S(液体) < S(気体)





準安定状態(過冷却、過熱)



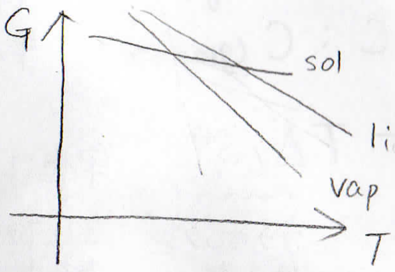
$\Delta G \leq 0$ 自発的な変化

体積の大小関係

V(固体) < V(液体) ≪ V(気体) ※水などは除く

$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$ より、ギブズエネルギーの圧力依存性は気体だけ極端に大きい。

低圧では、

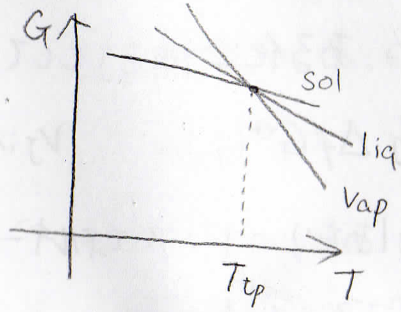


固体は温度上昇で、液体を経由せずに気体になる

↓

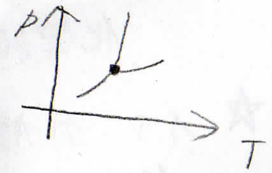
昇華

中間のある圧力では、



$p = p_{tp}$, $T = T_{tp}$

三重点



☆圧力変化

圧力が p_i から p_f まで変化したとき、(Tは一定)

$$G(p_f) = G(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V\,dp$$

モルあたりにすると、

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V_m\,dp$$

凝集相(固相、液相)で、V_mの変化が小さいとき、

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + V_m(p_f - p_i)$$

理想気体のとき、$V_m = \frac{RT}{p}$

$$G_m(p_f) = G(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} \frac{RT}{p}\,dp$$

$$= G(p_i) + RT\ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right)$$

標準圧力$p^\ominus$を定めると、

$$G_m(p) = G_m^\ominus + RT\ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)$$

実在気体の場合

実効の圧力 $f = \phi(p)\cdot p$

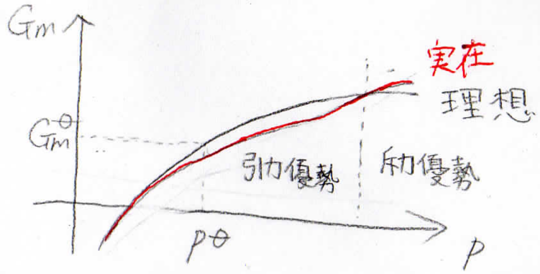
$$G_m(p) = G_m^\ominus + RT\ln\left(\frac{f}{p^\ominus}\right)$$

f：フガシティー，$\phi(p)$：フガシティー係数

温度、物質の種類にも依存

$$\ln\phi = \int_0^p \frac{Z-1}{p}\,dp$$

Z：圧縮率因子



☆練習問題

(1) −10℃において密度が$917\ \mathrm{kg\,m^{-3}}$の氷がある。圧力を1.0 barから2.0 barまで変化させたとき、G_mの変化量は？

(2) $\ln\phi = \int_0^p \frac{Z-1}{p}\,dp$ を示せ。

答え

(1) H_2Oのモル質量を$18\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$とする。

モル体積 $V_m = \frac{18\ \mathrm{g\,mol^{-1}}}{917\ \mathrm{kg\,m^{-3}}} = 2.0\times10^{-5}\ \mathrm{m^3\,mol^{-1}}$

$$\Delta G_m = G_m(2.0\,\mathrm{bar}) - G_m(1.0\,\mathrm{bar})$$
$$= V_m \times 1.0\times10^{5}\ \mathrm{Pa}$$
$$= 2.0\ \mathrm{J\,mol^{-1}}$$

V_mの圧力依存性小さいとして無視

(2) 実在気体について、圧力をp'からpまで変化させると、

$$G_m(p) - G_m(p') = \int_{p'}^{p} \frac{ZRT}{p}\,dp$$

$$= RT\ln\left(\frac{f}{p^\ominus}\right) - RT\ln\left(\frac{f'}{p^\ominus}\right)$$

$$= RT\ln\left(\frac{f}{f'}\right)$$

理想気体について、同様の操作をすると、

$$G_m(p) - G_m(p') = \int_{p'}^{p} \frac{RT}{p} dp$$

$$= RT \ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right) - RT \ln\left(\frac{p'}{p^{\ominus}}\right)$$

$$= RT \ln\left(\frac{p}{p'}\right)$$

2つの式を合わせると、

$$\int_{p'}^{p} \left(\frac{ZRT}{p} - \frac{RT}{p}\right) dp = RT \ln\left(\frac{f}{f'}\right) - RT \ln\left(\frac{p}{p'}\right)$$

$$= RT \ln\left(\frac{f/p}{f'/p'}\right)$$

$$= RT \ln\left[\frac{\phi(p)}{\phi(p')}\right]$$

$p' \to 0$とすると、$\phi(p') \to 1$ より

$$RT \ln \phi = RT \int_{0}^{p} \frac{Z-1}{p} dp$$

両辺をRTで割ると、

$$\ln \phi = \int_{0}^{p} \frac{Z-1}{p} dp$$