

「今日からモノ知りシリーズ トコトンやさしいエントロピーの本 第2版」  
(978-4-526-08043-2)

【補足説明】

熱心な読者の方から、「エネルギーの質の低下」と「物質の存在空間の拡大」を定量的に求める方法に関してご質問いただきました。そのためには、化学熱力学の知識が必要となりますので、本書は、具体的な方法を説明する意図はありませんでした。しかしながら、求めたい方のために、参考として説明させていただきます。以下は、化学熱力学の学習を前提として説明させていただきます。

ある現象に伴う全体のエントロピー変化は、

(全体のエントロピー変化)=(環境[外界]のエントロピー変化)+(系[対象]のエントロピー変化)

となります。

等温の場合には、

$$(\text{環境[外界]のエントロピー変化}) = \frac{-\text{系のエンタルピー変化}}{\text{環境温度}} = \frac{-\Delta H_{\text{系}}}{T}$$

となるので、

$$(\text{全体のエントロピー変化}) = \frac{-\Delta H_{\text{系}}}{T} + \Delta S_{\text{系}}$$

となります。両辺に T をかけて、

$$T \times (\text{全体のエントロピー変化}) = -\Delta H_{\text{系}} + T\Delta S_{\text{系}}$$

ここで、 $T \times (\text{全体のエントロピー変化}) = \Delta G_{\text{系}}$ とするのが、一般の化学熱力学のギブズエネルギーの定義になります。つまり、等温定圧で系のギブズエネルギー変化を考えることは、全体のエントロピー変化を考えることと同じであり、エンタルピー変化がエネルギーの質の低下に、系のエントロピー変化が物質の存在空間の拡大に対応します。

【31のエントロピー変化の算出法】

31の上の段で「ヤカンに入れた水は、地表付近の大気圧下では 100°Cで沸騰します。」と書きました。その話の流れのまま、エントロピーの計算に来ているので、100°Cのときのエントロピー変化を求めています。水の大気圧での蒸発熱(蒸発の標準エンタルピー変化)は、1モル(18グラム)あたり 40670J です。密度を 1 と近似して(正確には 0.959)、15mLだと  $40670 \times (15/18)$  で 33890J になります。したがって、 $\Delta S = 33890 / (273 + 100) = 90.9 \text{ J/K}$  となります。これを 90J/K としています。

【34のエントロピーの算出法】

①これは、80°Cのお湯 100mL が 15°Cになるときに失ったエントロピーの減少量と、15°Cの周りが受けとった熱に伴うエントロピーの増加分を別々に計算して足し合わせます。温度が変化するときのエントロピー変化は、定義の

$$dS = \frac{d'Q}{T}$$

から求めます(厳密には可逆過程での熱の出入りになります)。80°Cのお湯 100mL(100g)が 15°Cになるとき、 $d'Q = C \times dT$ で、 $C$ は水 100g の熱容量なので、水のモル熱容量 4.2[J/g・K]より、 $4.2 \times 100 = 420$ [J/K]で定数とします。

$$dS = \frac{d'Q}{T} = \frac{C \times dT}{T}$$

で  $C$  を定数として、80°Cから 15°Cまで積分すると

$$\Delta S = \int_{(273+80)}^{(273+15)} \frac{d'Q}{T} = \int_{(273+80)}^{(273+15)} \frac{C \times dT}{T} = C \int_{(273+80)}^{(273+15)} \frac{dT}{T} = C \ln \left( \frac{288}{353} \right) = 420 \times \ln \left( \frac{288}{353} \right) = -85.5$$

[J/K]

これが、80°Cのお湯 100mL(100g)が 15°Cになるときに失った(だから-がついています)エントロピーです。

一方、周りは 15°Cのまま、お湯が冷えるときに熱をもらったのですが、その熱は  $Q = C \times (80 - 15) = 420 \times (80 - 15) = 27300$  J です。等温のときのエントロピー変化は

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{27300}{(273+15)} = 94.8 \text{ [J/K]}$$

だけ増えます。全体のエントロピー変化は、これらの和になるので、あわせて、 $-85.51 + 94.8 = 9.3$ [J/K]で、ほぼ 10[J/K]としています。

②これは、エントロピーの定義

$$dS = \frac{d'Q}{T}$$

に代入して求めます。

$$1200[\text{W}=\text{J/s}] \times 10[\text{min}] \times 60[\text{s/min}] / (273+29)[\text{K}] = 2457 \text{ [J/K]}$$

ほぼ 2500[J/K]としています。

③ $2\text{Fe} + 1.5\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$ の酸化反応の 25°Cのときの標準エンタルピー変化と標準エントロピー変化を用います。「標準」とは大気圧ということです。このデータは改訂5版化学便覧基礎編Ⅱ日本化学会編(平成16年)を参照いただくと、25°Cで  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の1モル当たり、Feでは2モル当たり  $\Delta H^\circ$  は  $-824.2$ kJ、 $\Delta S^\circ$  は  $-274.7$ J/K です。Feの原子量は 55.85g/molなので、Feの50グラムでは

$$\Delta H^\circ : -824200 \times 50 / (2 \times 55.85) = -368900 \text{ [J]}$$

これが25°Cのもとで外に放出されるので、外部が受けとった熱量は  $+368900$  [J]となるので、外部が受けとったエントロピーは

$$368900 / (273+25) \doteq +1240 \text{ [J/K]}$$

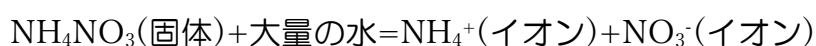
テキストでは、+1380 [J/K]となっていますが、化学便覧のデータを使うと、+1240[J/K]になります。これがエネルギーの質の低下に伴うエントロピー変化に対応します。

次に存在空間は系のエントロピー変化から求まるので、 $\Delta S^\circ$ は Fe 2モル当たり-274.7 [J/K]なので、

$$-274.7 \times 50 / (2 \times 55.85) = -123 \text{ [J/K]}$$

です。本文では-140 [J/K]となっていますが、化学便覧のデータを使うと-123 [J/K]となります。

④NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>の溶解反応式をたてると



となります。大量の水は右辺にもあるので、キャンセルされて考えなくてよく、それぞれのデータを使覧から探して $\Delta H^\circ$ と $\Delta S^\circ$ を求めて、エネルギーの質は $(-\Delta H^\circ/T)$ で、存在空間は $\Delta S^\circ$ で求めます。ただし、化学便覧では、イオンのエントロピーが記載されていないので、 $\Delta G^\circ$ を求めておいて、

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}$$

より求められます。

まず

$$\Delta H^\circ = +25.5 \text{ [kJ/mol]} \rightarrow -25500/298 = -86 \text{ [J/K]}$$

より、エネルギーの質の低下は本文では-94J/K となっていますが、化学便覧の値を用いれば、-86J/K となります。また、

$$\Delta G^\circ = -4.0 \text{ [kJ/mol]}$$

なので、

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{+25500 - (-4000)}{298} = +99 \text{ [J/K]}$$

となります。本文では+108[J/K]となっていますが、化学便覧の値を使うと+99[J/K]になります。

他の化学反応に伴うエントロピー変化も同様に算出可能です。

化学反応に伴うエントロピー変化を求めると、用いるデータブックの値によって、若干の値の違いが現れます。それは平衡状態に影響しますが、化学反応の場合、平衡がどちらかに大きく偏っている場合が多いので(反応がほとんど進まないか、あるいはほぼ進み切ってしまうか)、多くの場合、あまり問題になりません。平衡定数が 1 に近いような場合には、いくつかのデータブックの値を調べて、比較・検討したほうが良いと思います。

厳密な計算に興味がある方やなぜエントロピーが増えるのかを統計力学を使わずに理解したい方は、拙著「しっかり学ぶ化学熱力学 エントロピーはなぜ増えるのか」裳華房 (2019) をご参考ください。