

## 問題10：エンタルピー、エントロピーおよび安定性

10-1.

- a. 温度依存性が高い ( $K_{eq}$ ,  $\Delta G$ )
- b. 結合の強さと密接に関係する ( $\Delta H$ )
- c. 乱雑さの変化の尺度 ( $\Delta S$ )
- d. 反応物と生成物の量に関係する ( $K_{eq}$ )
- e. 反応の自発性の尺度 ( $\Delta G$ )
- f. 熱の吸収あるいは放出の尺度 ( $\Delta H$ )

10-2.  $\Delta G = -RT \ln K_p$  より、 $100^\circ\text{C}$ における  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BMe}_3$  の  $\Delta G$  は  $0.56 \text{ kcal/mol}$  で  $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BMe}_3$  の  $\Delta G$  は  $1.52 \text{ kcal/mol}$  となる。従って  $100^\circ\text{C}$  では  $\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BMe}_3$  が  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BMe}_3$  のに比べて安定である (解離しにくい)。

10-3.  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  より

$$\Delta H_{373} = \Delta G_{373} + 373 \Delta S_{373} = \Delta G_{373} + 373 \Delta S^\circ$$

$$\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BMe}_3 : \Delta H = 0.56 \text{ kcal/mol} + (373 \text{ K})(45.7 \text{ cal} \cdot \text{K}) = 17.6 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BMe}_3 : \Delta H = 1.52 \text{ kcal/mol} + (373 \text{ K})(40.0 \text{ cal} \cdot \text{K}) = 16.4 \text{ kcal/mol}$$

$\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BMe}_3$  を解離するのにより多くの熱が必要である。従って、N-B 中心結合の方が強い。

10-4.  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BMe}_3$  :

$$\Delta H = 17.6 \text{ kcal/mol}, \quad -T \Delta S = (373)(45.7) = -17.05 \text{ kcal/mol},$$

$$\Delta G = 0.56 \text{ kcal/mol}$$

$\text{Me}_3\text{P}\cdot\text{BMe}_3$  :

$$\Delta H = 16.4 \text{ kcal/mol}, \quad -T \Delta S = (373)(40.0) = -14.92 \text{ kcal/mol},$$

$$\Delta G = 1.52 \text{ kcal/mol}$$

エンタルピー変化に関しては  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BMe}_3$  が大きいですが、エントロピーも大きく増加している。従って、自由エネルギー変化は  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BMe}_3$  が小さくなる。

10-5.  $\Delta G(\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BMe}_3) > \Delta G(\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BMe}_3)$ となればよい。

逆転するときの温度をTとすると

$$\Delta H - T\Delta S (\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BMe}_3) > \Delta H - T\Delta S (\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BMe}_3)$$

$$17600 \text{ cal/mol} - T(45.7 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}) > 16400 \text{ cal/mol} - T(40.0 \text{ cal/mol} \cdot \text{K})$$

$$T(5.7 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}) < 1200 \text{ cal/mol}$$

$$T < 210 \text{ K } (-63^\circ\text{C})$$