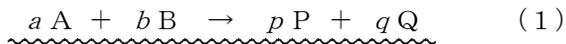


## 第10章 化学ポテンシャルと平衡

## § 1. 反応自由エネルギー



[化学ポテンシャル]

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A \quad (2)$$

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln a_B \quad (3)$$

$$\mu_P = \mu_P^* + RT \ln a_P \quad (4)$$

$$\mu_Q = \mu_Q^* + RT \ln a_Q \quad (5)$$

[反応自由エネルギー]

$$\Delta G_r = p\mu_P + q\mu_Q - (a\mu_A + b\mu_B) \quad (6)$$

$$\Delta G_r = p\mu_P^* + q\mu_Q^* - (a\mu_A^* + b\mu_B^*) + RT \ln \left( \frac{(a_P)^p (a_Q)^q}{(a_A)^a (a_B)^b} \right) \quad (7)$$

[補足1] 反応自由エネルギー  $\Delta G_r$  は圧力が任意の状態での反応による自由エネルギーの変化を表すもので、 $\Delta G_r^0$  (標準反応自由エネルギー; 圧力が1 atm (標準状態で "0" がつく) の状態での反応による自由エネルギーの変化) とは異なる。

[問1] 反応自由エネルギー

$$\Delta G_r = p\mu_P + q\mu_Q - (a\mu_A + b\mu_B)$$

を变形すると,

$$\Delta G_r = p\mu_P^* + q\mu_Q^* - (a\mu_A^* + b\mu_B^*) + RT \ln \left( \frac{(a_P)^p (a_Q)^q}{(a_A)^a (a_B)^b} \right)$$

となることを示せ。

[問2] ある瞬間の25°Cの反応容器中に、三塩化リン(PCl<sub>3</sub>, 気体)が0.2 atm, 五塩化リン(PCl<sub>5</sub>, 気体)が0.6 atm, 塩素(Cl<sub>2</sub>, 気体)が0.2 atmが含まれていた。つぎの反応の標準反応自由エネルギーと、反応自由エネルギーを求めよ。ただし、気体は理想気体である。

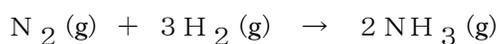


$$\Delta G_{f,298}^0(PCl_3, g) = -286.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(PCl_5, g) = -324.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

《38.3 kJ, 31.6 kJ》

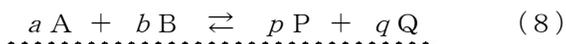
[問3] 25°Cの容器中に0.250 atmの窒素(N<sub>2</sub>, 気体)と0.750 atmの水素(H<sub>2</sub>, 気体)を入れて反応させたところ、窒素(N<sub>2</sub>, 気体)が0.0109 atm, 水素(H<sub>2</sub>, 気体)が0.0326 atm, アンモニア(NH<sub>3</sub>, 気体)が0.478 atmになった。つぎの反応の標準反応自由エネルギーと、反応自由エネルギーを求めよ。ただし、気体は理想気体である。



$$\Delta G_{f,298}^0(NH_3, g) = -16.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

《-33.0 kJ, 0.01 kJ》

## § 2. 平衡状態



[平衡条件]

$$\Delta G_r = 0 \quad (9)$$

[基準状態での反応自由エネルギー]

$$\Delta G_r^* \equiv p\mu_p^* + q\mu_q^* - (a\mu_A^* + b\mu_B^*) \quad (10)$$

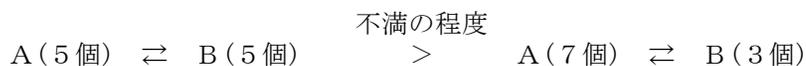
[平衡定数]

$$K \equiv \frac{(a_P)^p (a_Q)^q}{(a_A)^a (a_B)^b} \quad (11)$$

[平衡関係式]

$$\Delta G_r^* = -RT \ln K \quad (12)$$

[問4] 平衡状態とは、例えば、「10個のクッキーを、AとBの2人の間で分配するときの比率であると考えるとよい。ある場合に、Aに7個を、Bに3個を分配した方が、双方の不満の合計が一番小さいならば、A7個、B3個で分配すべきであろう。



平衡とは、このように、双方の不満の合計が最小になった状態であり、状況によって比率が異なってしまう。

(a) 上の例で、A7個、B3個の分配が、A5個、B5個の場合よりも、より不満が小さくなる事例を記述せよ。

[ ヒント：Aは昼食を食べ損ね、Bは遅めの昼食を摂った場合に、「おやつ」時での配分を考えてみると・・・ ]

(b) 化学ポテンシャルに関する性質から、化学反応における平衡をうまく説明せよ。

[問5] 反応自由エネルギー

$$\Delta G_r = p\mu_P + q\mu_Q - (a\mu_A + b\mu_B)$$

において、

$$\Delta G_r = 0$$

の平衡条件から、

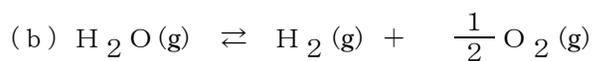
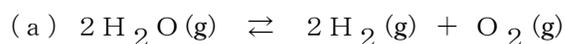
$$\Delta G_r^* = -RT \ln K$$

となることを示せ。ただし、 $\Delta G_r^*$  は『基準状態での反応自由エネルギー』、 $K$  は『平衡定数』である。

[補足2]  $\Delta G_r^*$  は、それぞれの物質の状態が、つぎに示す基準状態での反応による自由エネルギーの変化を表す。

- ① 気体：その物質の圧力(分圧)またはフガシティが 1 [atm]
- ② 非電解質液体混合物：モル分率が 1 [単位なし]
- ③ 電解質溶液：重量モル濃度が 1 [kg dm<sup>-3</sup>]
- ④ 固体：モル分率が 1 [単位なし]

[問6] つぎの平衡反応の25℃での  $\Delta G_r^*$  および平衡定数  $K$  を求めよ。



$$\Delta G_{f,298}^0(H_2O, g) = -228.596 \text{ kJ mol}^{-1}$$

つぎに、得られた平衡定数  $K$  をみると、(b)の平衡定数は、(a)の平衡定数の0.5乗(平方根)になっている。このような結果になることを説明せよ。

《457.192 kJ,  $8.01 \times 10^{-8}$ , 228.596 kJ,  $8.94 \times 10^{-4}$ 》

[問7] (a) つぎの平衡反応の25°Cでの標準反応自由エネルギー  $\Delta G_r^*$  および平衡定数  $K$  を求めよ。



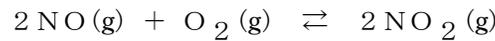
$$\Delta G_{f,298}^0(\text{PCl}_5, \text{g}) = -305 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{PCl}_3, \text{g}) = -268 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(b) 25°Cの一定温度に保てる容器に、1 atmの五酸化リン(気体)を封入した。気体はすべて理想気体として、平衡状態になった時のこの容器中の塩素ガスの圧力を求めよ。

$$\langle 37 \text{ kJ}, 3.3 \times 10^{-7}, 5.74 \times 10^{-4} \text{ atm} \rangle$$

[問8] (a) つぎの平衡反応の25°Cでの標準反応自由エネルギー  $\Delta G_r^*$  および平衡定数  $K$  を求めよ。



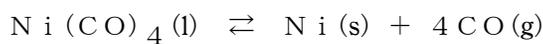
$$\Delta G_{f,298}^0(\text{NO}, \text{g}) = 86.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{NO}_2, \text{g}) = 51.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(b) 25°Cの一定温度に保てる容器に、0.2 atmの一酸化窒素(気体)と0.8 atmの酸素(気体)を封入した。気体はすべて理想気体として、平衡状態になった時のこの容器中の一酸化窒素ガスと二酸化窒素ガスの圧力を求めよ。

$$\langle -70.6 \text{ kJ}, 2.34 \times 10^{12}, 1.56 \times 10^{-7} \text{ atm}, 0.20 \text{ atm} \rangle$$

[問9] (a) つぎの平衡反応の25°Cでの標準反応自由エネルギー  $\Delta G_r^*$  および平衡定数  $K$  を求めよ。



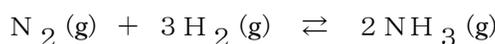
$$\Delta G_{f,298}^0(\text{Ni}(\text{CO})_4, \text{l}) = -588 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{CO}, \text{g}) = -137.15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(b) 25°Cの一定温度に保てる容器に、液体のニッケルカルボニル(テトラカルボニルニッケル)を封入した。発生する気体は理想気体として、平衡状態になった時のこの容器中の一酸化炭素の圧力を求めよ。

$$\langle 39 \text{ kJ}, 1.25 \times 10^{-7}, 0.0188 \text{ atm} \rangle$$

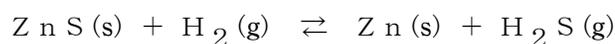
[問10] 25°Cの容器中に0.250 atmの窒素( $\text{N}_2$ , 気体)と0.750 atmの水素( $\text{H}_2$ , 気体)を入れて反応させた。平衡状態での窒素( $\text{N}_2$ , 気体)、水素( $\text{H}_2$ , 気体)、アンモニア( $\text{NH}_3$ , 気体)の分圧(それぞれの物質の圧力)を求めよ。ただし、気体は理想気体である。



$$\Delta G_{f,298}^0(\text{NH}_3, \text{g}) = -16.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\langle \text{N}_2 : 0.0109 \text{ atm}, \text{H}_2 : 0.0326 \text{ atm}, \text{NH}_3 : 0.478 \text{ atm} \rangle$$

[問11] つぎの反応について、1000 Kでの標準反応自由エネルギー  $\Delta G_r^*$  および平衡定数  $K$  を求めよ。



$$\Delta H_{f,298}^0(\text{ZnS}, \text{s}) = -184.10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{ZnS}, \text{s}) = -179.39 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$c_p(\text{ZnS}, \text{s}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 53.6 + 4.2 \times 10^{-3} T$$

$$c_p(\text{H}_2, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 28.36 + 1.70 \times 10^{-3} T$$

$$c_p(\text{Zn}, \text{s}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 22.0 + 11.3 \times 10^{-3} T$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{S}, \text{g}) = -20.15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

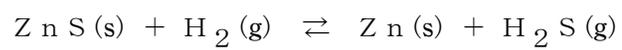
$$\Delta G_{f,298}^0(\text{H}_2\text{S}, \text{g}) = -33.02 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$c_p(\text{H}_2\text{S}, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 36.0 + 13.0 \times 10^{-3} T$$

[ヒント: 上記のデータから,  $\Delta G_{f,1000}^0(\text{ZnS}, \text{s}) = -196.583 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_{f,1000}^0(\text{H}_2, \text{g}) = -14.834 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_{f,1000}^0(\text{Zn}, \text{s}) = -13.966 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_{f,1000}^0(\text{H}_2\text{S}, \text{g}) = -84.817 \text{ kJ mol}^{-1}$ , である。]

$$\langle 112.634 \text{ kJ}, 1.308 \times 10^{-6} \rangle$$

[問12] 水素ガス雰囲気中にある高温状態の硫化亜鉛の平衡反応は



である。1000Kでの標準反応自由エネルギー  $\Delta G_r^*$  は 112.60 kJ である。1 atm の圧力の水素を 1000K に熱した硫化亜鉛上を通したとき、出てきた水素ガスに含まれている硫化水素の分圧を求めよ。

[ヒント： 気体の基準状態は **1 atm** である。] 《 $1.308 \times 10^{-6}$  atm》