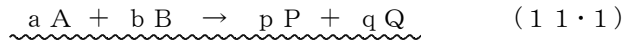


× I 化学ポテンシャルと平衡

【反応自由エネルギー】



[化学ポテンシャル]

$$\underline{\mu_A = \mu_A^* + RT \ln(a_A)} \quad (11.2)$$

$$\underline{\mu_B = \mu_B^* + RT \ln(a_B)} \quad (11.3)$$

$$\underline{\mu_P = \mu_P^* + RT \ln(a_P)} \quad (11.4)$$

$$\underline{\mu_Q = \mu_Q^* + RT \ln(a_Q)} \quad (11.5)$$

[反応自由エネルギー]

$$\underline{\Delta G_r = p \mu_P + q \mu_Q - (a \mu_A + b \mu_B)} \quad (11.6)$$

[注1] 反応自由エネルギー ΔG_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、 ΔG_r^0 (標準反応自由エネルギー：圧力が標準状態 ("o" が付く) での反応による自由エネルギーの変化) とは異なる。

【平衡状態】

[平衡条件]

$$\underline{\Delta G_r = 0} \quad (11.7)$$

[平衡関係式]

$$\underline{\Delta G_r^* = -RT \ln K} \quad (11.8)$$

または

$$\underline{K = \exp(-\Delta G_r^* / RT)} \quad (11.9)$$

[基準状態での反応自由エネルギー]

$$\underline{\Delta G_r^* \equiv p \mu_P^* + q \mu_Q^* - (a \mu_A^* + b \mu_B^*)} \quad (11.10)$$

[平衡定数]

$$\underline{K \equiv \frac{(a_P)^p (a_Q)^q}{(a_A)^a (a_B)^b}} \quad (11.11)$$

[注2] ΔG_r^* はそれぞれの物質の状態が、つぎに示す基準状態

①気体：その物質の圧力（分圧）またはフガシティが 1 [atm]

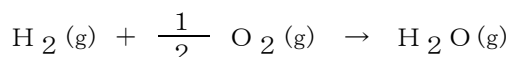
②非電解質液体混合物：モル分率が 1 [単位なし]

③電解質溶液：重量モル濃度が 1 [k g d m⁻³]

④固体：モル分率が 1 [単位なし]

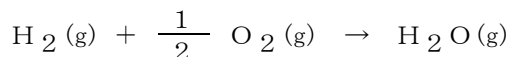
での反応による自由エネルギーの変化を表す。

[問11・1] つぎの反応の 25 °C での ΔG_r^* および平衡定数 K を求めよ。



$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) / \text{kJ mol}^{-1} = -228.596$$

[問11・2] a) つぎの反応の 1000 K での ΔG_r^* および平衡定数 K を求めよ。



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

$$c_p(\text{O}_2, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = 27.01 + 8.18 \times 10^{-3} T$$

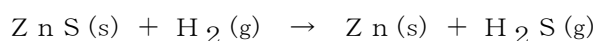
$$\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) / \text{kJ mol}^{-1} = -241.826$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) / \text{kJ mol}^{-1} = -228.596$$

$$c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = 30.42 + 10.36 \times 10^{-3} T$$

b) 温度 1000 K の密閉容器（体積：2 dm³）に水を 5 mol 入れ、平衡状態になるまで温度一定で放置した。気体はすべて理想気体として、この容器中の水素の量を求めよ。

[問11・3] a) つぎの反応の 1000 K での平衡定数 K を求めよ。



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

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

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

$$c_p(\text{H}_2, \text{g}) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = 29.5 - 0.8 \times 10^{-3} T$$

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

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

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

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

b) 1 atm の圧力の水素を 1000 K 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。