



## 問題 7. 応用熱力学

1. 応用熱力学において、ギブズの自由エネルギーは重要な役割を担っており次の式に従って計算することができる。

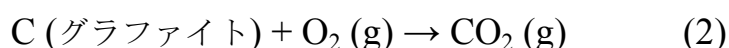
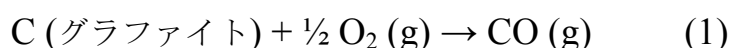
$$\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{298} - T\Delta S^{\circ}_{298}$$

$\Delta G^{\circ}_{298}$  - 標準自由エネルギー変化

$\Delta H^{\circ}_{298}$  - 標準エンタルピー変化

$\Delta S^{\circ}_{298}$  - 標準エントロピー変化

グラファイトの燃焼は次の 2 つの反応で表される。



$\Delta H^{\circ}$ ,  $\Delta S^{\circ}$  の温度依存性は次の通りである。

$$\text{反応 (1): } \Delta H^{\circ}_T (1) (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) = -112298.8 + 5.94T$$

$$\Delta S^{\circ}_T (1) (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = 54.0 + 6.21\ln T$$

$$\text{反応 (2): } \Delta H^{\circ}_T (2) (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) = -393740.1 + 0.77T$$

$$\Delta S^{\circ}_T (2) (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = 1.54 - 0.77\ln T$$

上記のデータにもとづいて、

**1.1** それぞれの反応について、ギブズの自由エネルギーの式を温度の関数  $\Delta G^{\circ}_T = f(T)$  として導きなさい。

**1.2** 温度の上昇にともなう  $\Delta G^{\circ}_T$  の変化を予想しなさい。

2. 1400 °C においては、反応(1)、(2)の過程で生じた気体の CO が、続けて O<sub>2</sub> と反応して最終生成物である CO<sub>2</sub> が生成する可能性がある。



**2.1** 気体の CO から CO<sub>2</sub> が生成する反応(3)の化学反応式を書きなさい。

**2.2**  $\Delta G_T^\circ(3)$  を計算しなさい。

**2.3** 1400 °Cにおける、反応(3)の平衡定数  $K_p$  を決定しなさい。

**3.** ある実験で、粉末の NiO と気体の CO を密閉容器に入れて 1400 °C に加熱した。系が平衡に達したとき、4 つの化学種 NiO(s), Ni(s), CO(g), CO<sub>2</sub>(g) が存在していた。CO と CO<sub>2</sub> のモル百分率はそれぞれ 1% と 99% であり、系の圧力は 1.0 bar (10<sup>5</sup> Pa) である。

**3.1** 上記の実験で起こった反応の化学反応式を書きなさい。

**3.2** 実験結果と上記の熱力学的データにもとづいて、1400 °C での NiO と Ni の平衡における O<sub>2</sub> の圧力を計算しなさい。