

## 11.1

表 11.1 より

$$\text{CO} \quad 9.9933 \times 10^{-1} \text{ atm}$$

$$\text{CO}_2 \quad 6.7105 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

$$\text{O}_2 \quad 1.045 \times 10^{-17} \text{ atm}$$

反応式  $\text{C} + 0.5 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$  に対して

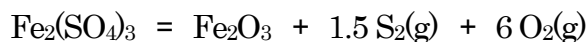
$$\begin{aligned} \ln K &= 0.5 \ln p(\text{O}_2) - \ln p(\text{CO}) \\ &= 0.5 \ln (1.045 \times 10^{-17}) - \ln (9.9933 \times 10^{-1}) \\ &= \{-8.4904 - (-0.0003)\} \times 2.3026 = -19.549 \\ \Delta_r G^\circ / RT &= \{-243.813 - (0 + 0)\} / (8.31441 \times 1.500) \\ &= -19.494 \end{aligned}$$

反応式  $\text{C} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$  に対して

$$\begin{aligned} \ln K &= \ln p(\text{O}_2) - \ln p(\text{CO}_2) \\ &= \ln (1.045 \times 10^{-17}) - \ln (6.7105 \times 10^{-4}) \\ &= \{-16.9809 - (-3.1732)\} \times 2.3026 = -31.794 \\ \Delta_r G^\circ / RT &= \{-396.516 - (0)\} / (8.31441 \times 1.500) \\ &= -31.793 \end{aligned}$$

## 11.2

固相  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  が関与し、かつ図 11.3 の座標を表す化学種である  $\text{O}_2(\text{g})$  と  $\text{S}_2(\text{g})$  が関与する反応式を求める。



質量作用の法則を適用すると

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_f G^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 1.5 \Delta_f G^\circ(\text{S}_2) + 6 \Delta_f G^\circ(\text{O}_2) - \Delta_f G^\circ(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) \\ &= -RT \ln K = -RT \ln (p(\text{S}_2)^{1.5} p(\text{O}_2)^6) \end{aligned}$$

標準生成ギブズエネルギーの値を代入すると、

$$\begin{aligned} -RT \{1.5 \ln p(\text{S}_2) + 6 \ln p(\text{O}_2)\} &= (-585.175 - (-1575.017)) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 989.842 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

## 11.3

800 K では

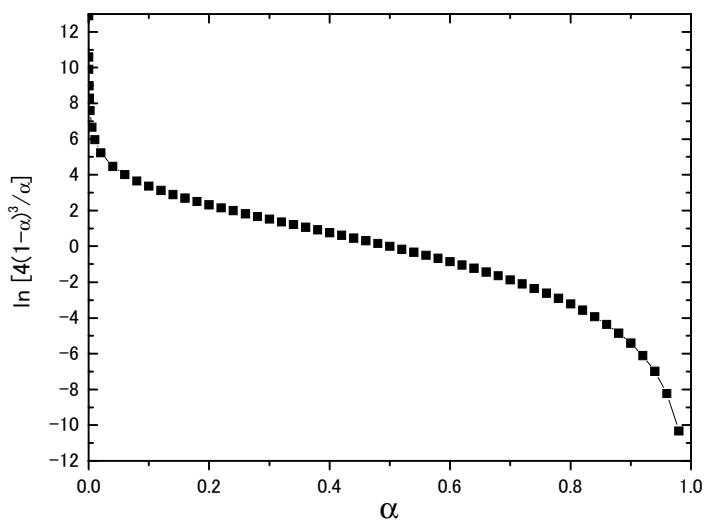
$$\ln K = 102.938 \text{ kJ/mol} / (8.31441 \times 0.8) = 15.4758$$

$$5 \text{ atm で } \ln[4(1 - \alpha)^3/\alpha] = 15.4758 - 2.5 \times 1.6094 = 11.452$$

$$10 \text{ atm で } \ln[4(1 - \alpha)^3/\alpha] = 15.4758 - 2.5 \times 2.3026 = 9.7193$$

$$100 \text{ atm で } \ln[4(1 - \alpha)^3/\alpha] = 15.4758 - 2.5 \times 4.6052 = 3.9628$$

他方で、 $\ln[4(1 - \alpha)^3/\alpha]$ を $\alpha$ の関数として計算すると次図のようになる。



この値から、おおざっぱに値を求めると

$$\begin{aligned} \alpha &= 4 \times 10^{-5} && \text{at } 5 \text{ atm} \\ &= 2 \times 10^{-4} && \text{at } 10 \text{ atm} \\ &= 0.06 && \text{at } 100 \text{ atm} \end{aligned}$$

となる。