

化学反応と平衡

増田茂

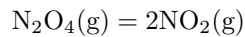
2005年2月4日

問題1 二酸化炭素 (CO₂) について、次の実験結果が知られている。

- (a) 1 atm におけるドライアイス (CO₂ の固体) の昇華点は -78 °C である。
- (b) 三重点の温度は -56 °C、蒸気圧は 5.0 atm である。
- (c) 25 °C で炭酸ガスを液化するには、少なくとも 66 atm の圧力を必要とする。
- (d) 気体と液体の区別がつかなくなる臨界点は 31 °C、臨界圧は 72 atm である。
- (e) 1 atm、-80 °C でドライアイスの体積は 28 cm³mol⁻¹ である。融解に伴って体積は増加する。

- (1) 上記の結果から、CO₂ の状態図の概略をかけ。
- (2) 三重点では、温度と圧力が一義的に決まってしまうのはなぜか？
- (3) 真空にした金属容器にドライアイスをいれて密封し、25 °C で長時間放置した。このとき、容器内の CO₂ はどのような状態 (気体、固体、液体) で存在するか？圧力をパラメータとして考察せよ。

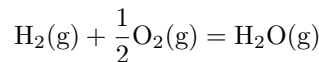
問題2 四酸化二窒素 (N₂O₄) は二酸化窒素 (NO₂) に解離して平衡に達する。



このとき、全圧を P 、圧平衡定数を K_P とすると、解離度 α は次式で与えられることを示せ。また次式とル・シャトリエの原理との関係について述べよ。

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_P}{4P + K_P}}$$

問題3 水の生成反応、



について以下の問に答えよ。反応物と生成物の熱力学データを表に示す。必要なら、以下の数値、数式を用いよ。

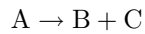
気体定数: $R = 8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 、 $\ln x = 2.30 \log x$

	標準生成エンタルピー $\Delta H_f^\circ (\text{KJmol}^{-1})$	標準エントロピー $S^\circ (\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$	標準 Gibbs エネルギー $\Delta G_f^\circ (\text{kJmol}^{-1})$
H ₂ (g)	0	131	0
O ₂ (g)	0	210	0
H ₂ O(g)	-242	289	-229

すべて 25 の値。

- (1) $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の標準生成エントロピー S° を求めよ。
- (2) $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の標準生成エンタルピー ΔH_f° と標準生成エントロピー S° から、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の標準生成 Gibbs エネルギー ΔG_f° を計算し、表の値にほぼ一致することを確認せよ。
- (3) 25°C では、平衡が圧倒的に右に偏っていることを示せ。
- (4) 私たちの経験によると、 25°C で水素と酸素を混ぜても水はほとんど生成しない。この結果と問(3)の結論は矛盾していないか。簡潔に説明せよ。
- (5) $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の分解反応が自発的に起こる温度を測定せよ。ただし、 ΔH_f° と S° の温度変化は無視できるものと仮定する。

問題 4 一次反応、



では、A の初濃度を $[\text{A}]_0$ 、時間 t における濃度を $[\text{A}]$ とすると、

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]$$

の関係がなりたつ。ここで、 k は速度定数を表す。

- (1) 上式を積分して、時間 t における濃度 $[\text{A}]$ を求めよ。
- (2) 半減期 $[r_{1/2}]$ とはなにか。簡潔に説明せよ。
- (3) $r_{1/2}$ と速度定数 k の関係を導き、 $r_{1/2}$ が初濃度 $[\text{A}]_0$ に依存しないことを示せ。

問題 5 以下の語句について説明せよ。

- (1) 活性化エネルギー
- (2) 理想溶液
- (3) 律速過程
- (4) 化学ポテンシャル