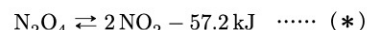


第1問

【問題文】

ピストンのついた体積可変容器に、 N_2O_4 を n [mol] 封入し、温度を T [K]、圧力を P [Pa] に保ったところ、 N_2O_4 は次の反応式に従って解離度 α で解離して化学平衡に至り、シリンダの体積は V [L] になった。



気体は全て理想気体として扱えるものとして、以下の問いに答えよ。ただし、(*) 式の平衡定数は、濃度平衡定数・圧平衡定数ともに温度上昇とともに増加すると仮定せよ。

問1 N_2O_4 の分圧 $P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ とモル濃度 $[\text{N}_2\text{O}_4]$ の間には、どのような関係式が成り立つか。気体定数を R [Pa・L/(K・mol)] として用いよ。また、 NO_2 の分圧 P_{NO_2} とモル濃度 $[\text{NO}_2]$ についても同様の関係式も立て、それを利用することで、(*) 式における濃度平衡定数 K_c と圧平衡定数 K_p の関係式を導出せよ。以上のすべてについて、途中過程も示せ。

問2 (*) 式の平衡の濃度平衡定数 K_c を、 n , α , V を用いて表せ。

問3 (*) 式の平衡の圧平衡定数 K_p を、 α , P を用いて表せ。

問4 平衡に達したのち、反応条件を以下の(ア)~(カ)のように変化させて放置した。このとき、

- (a) 新たな平衡状態における N_2O_4 の解離度 α
 (b) 新たな平衡状態における NO_2 のモル濃度 $[\text{NO}_2]$

のそれぞれの値は、操作を行う前の平衡状態と比べて{1. 増加する, 2. 減少する, 3. 変化しない, 4. ここに与えられた条件だけでは判断できない}のいずれか。それぞれ番号で選び答えよ。ただし、アルゴンはいかなる化学反応も起こさないものとする。

- (ア) 温度・体積・全圧一定の下で触媒を加える。
 (イ) 温度・体積一定の下でアルゴンを加える。
 (ウ) 温度・全圧一定の下でアルゴンを加える。
 (エ) n を増加させ、温度・圧力の条件はそのまま実験をやり直す。
 (オ) n を増加させ、温度は T [K] のまま、体積を V [L] に固定して実験をやり直す。
 (カ) 体積一定の下で加熱する。
 (キ) 全圧一定の下で加熱する。
 (ク) 温度一定の下で体積を小さくする。
 (ケ) 温度を上昇させて体積を小さくする。
 (コ) 体積を大きくした後、体積を固定して加熱する。

問1: 一般に気体 X の分圧と物質量をそれぞれ

$$P_X [\text{Pa}], n_X [\text{mol}] \text{ とすると、E.O.S より}$$

$$P_X [\text{Pa}] \cdot V [\text{L}] = n_X [\text{mol}] \cdot R \cdot T [\text{K}]$$

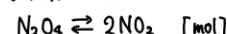
$$\therefore P_X [\text{Pa}] = [X] [\text{mol/L}] \cdot R \cdot T [\text{K}]$$

$$\text{よて、} P_{\text{N}_2\text{O}_4} = [\text{N}_2\text{O}_4] \cdot RT$$

また、 $P_{\text{NO}_2} = [\text{NO}_2] RT$ より、これを K_p に代入して、

$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{[\text{NO}_2]^2 (RT)^2}{[\text{N}_2\text{O}_4] \cdot RT} = K_c RT \quad \therefore K_p = K_c \cdot RT$$

問2: 反応表は以下



$$\begin{array}{c} n \\ -n\alpha \quad +2n\alpha \\ \hline n(1-\alpha) \quad n \cdot 2\alpha \end{array} \quad (\text{全体: } n(1+\alpha))$$

$$\text{よて、} K_c = \frac{\left(\frac{n \cdot 2\alpha}{V}\right)^2}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \frac{4n\alpha^2}{(1-\alpha)V} \quad [\text{mol/L}]$$

問3: それぞれの分圧は、

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P, \quad P_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P \text{ なのて、}$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} P\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} P} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P \quad [\text{Pa}]$$

【別解】 気体全体について、E.O.S より $P \cdot V = nRT$ ではないか

$$P \cdot V = n(1+\alpha) \cdot RT \Leftrightarrow RT = \frac{PV}{n(1+\alpha)}$$

これを、問1の $K_p = K_c \cdot RT$ に代入して、

$$K_p = \frac{4n\alpha^2}{(1-\alpha)V} \cdot \frac{P \cdot V}{n(1+\alpha)} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P$$

問4:

☆平衡の移動 (定性的な考察)

支配要因: 温度 (反応物と生成物の濃度)

※触媒は平衡を移動させない (反応速度との違い)

①-1: 全体の濃度変化 (ex. 体積変化)

- ・濃度↑なら気体の粒子数↓の方向
- ・濃度↓なら気体の粒子数↑の方向

①-2: 特定物質の濃度変化 (ex. 物質添加)

- ・濃度↑なら、その物質の濃度↓の方向
- ・濃度↓なら、その物質の濃度↑の方向

②: 温度変化

温度↑ → エネルギー図の、高い方向

温度↓ → エネルギー図の、低い方向

※平衡の移動の2通りの意味

① 攪乱直後と比較 (基本)

② 攪乱直前と比較

今回は②ですね

濃度のとき特に注意!

・解離度の扱い [数式 ver]

$$\text{解離度 } \alpha = \frac{\frac{1}{2} n_{\text{NO}_2}}{n_{\text{N}_2\text{O}_4} + \frac{1}{2} n_{\text{NO}_2}} = \frac{X}{2+X}$$

$$X: \frac{n_{\text{NO}_2}}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \text{ であり、かつ } \alpha \text{ は } X \text{ について単調増加}$$

↑分子も分母も1次なので倍率で割れる

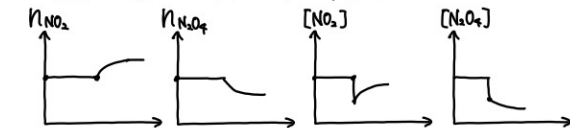
・解離度の扱い [言葉 ver]

- ① N_2O_4 や NO_2 の添加あり $\alpha = \frac{\frac{1}{2} n_{\text{NO}_2}}{n_{\text{N}_2\text{O}_4} + \frac{1}{2} n_{\text{NO}_2}} \leftarrow \text{①はここ変化する}$
- 「定圧容器であれば解離度は変わらない」を利用
- ② N_2O_4 や NO_2 の添加なし
単に「平衡がどちらに傾いたか」を考えればOK

(ア): 触媒は平衡を左右しないので、 α : 変化せず, 3
 $[\text{NO}_2]$: 変化せず, 3

(イ): 温度変化も濃度変化もないので、 α : 変化せず, 3
 $[\text{NO}_2]$: 変化せず, 3

(ウ): 全体の濃度↓より、①-2より、
 (攪乱直後から) 平衡は右へ傾く。



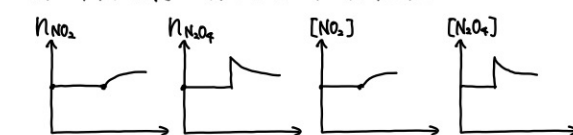
よて、 α は物質量や濃度のいずれで考えても、増加, 1
 $[\text{NO}_2]$: 平衡は行きすぎることはない: 減少, 2

($[\text{NO}_2]$ がもとの値にならず、 $[\text{N}_2\text{O}_4]$ はもとより小さい: 平衡定数も変らず)

(エ): ※とにかく濃度、温度の2つに注目!

n ↑ て圧力一定なら、濃度は不変 α : 変化せず, 3
 (ex. 物質質量2倍になれば体積も2倍) $[\text{NO}_2]$: 変化せず, 3

(オ): 平衡状態に外から N_2O_4 を添加する

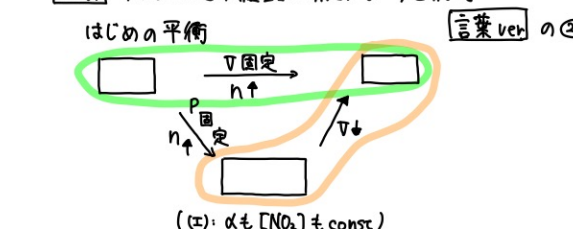


$$X = \frac{n_{\text{NO}_2}}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

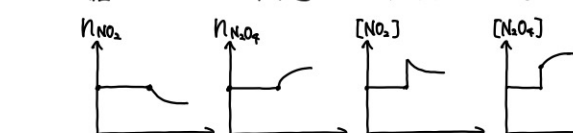
ここで考える α は $\frac{K}{[\text{NO}_2]} \rightarrow (T \text{ 一定})$

α : 減少, 2
 $[\text{NO}_2]$: 増加, 1

【別解】 平衡は途中経路に依らない、を利用



橙色で考えると、(ウ) の逆であり、下図のようになる



$$\alpha: \text{減少}, 2$$

$$[\text{NO}_2]: \text{増加}, 1$$

(カ): $\frac{2\text{NO}_2}{\text{N}_2\text{O}_4}$ 左のエネルギー図より、
 $T \uparrow$, ②より平衡は右に傾く。
 よて、 α : 増加, 1
 $[\text{NO}_2]$: 増加, 1

(キ): 平衡は途中過程によらない ☆困難は分割

はじめ $\xrightarrow{T \uparrow}$ (カ) $\xrightarrow{V \uparrow}$ (キ)
 $T \uparrow$ より $\alpha \uparrow, [\text{NO}_2] \uparrow$
 $V \uparrow$ より $\alpha \downarrow, [\text{NO}_2] \downarrow$
 これら結合して、 α : 増加, 1
 $[\text{NO}_2]$: 不明, 4
 α : 減少, 2
 $[\text{NO}_2]$: 増加, 1

(ク): ☆困難は分割

はじめ $\xrightarrow{T \uparrow}$ (カ) $\xrightarrow{V \downarrow}$ (ク)
 $T \uparrow$ より $\alpha \uparrow, [\text{NO}_2] \uparrow$
 $V \downarrow$ より $\alpha \downarrow, [\text{NO}_2] \uparrow$
 これら結合して、 α : 不明, 4
 $[\text{NO}_2]$: 増加, 1

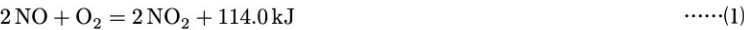
(コ): 平衡は途中過程によらない ☆困難は分割

“加熱してから体積大きくする”: (キ) と同じ
 α : 増加, 1
 $[\text{NO}_2]$: 不明, 4

第2問

【問題文】

室温で NO と O₂ は次の熱化学方程式に従って反応する。



(1)式の反応は多段階反応であり、次の2段階で進むといわれている。

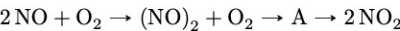


反応進行中、反応(2)は(3)に比べて非常に速く進行するため、即座に平衡に達する。つまり、基本的には常に平衡が成立していると考えてよい。一方、反応(3)はそれに対して非常に遅く、この反応の速度が、全体の反応の速度を支配している。(このとき反応(3)を律速段階という。)

問1 一般に素反応であれば、反応速度は、温度が高いほど速くなるはずである。ところが、多段階反応の場合、その反応速度は温度が高いと逆に下がってしまうこともまれにある。その一例が反応(1)である。

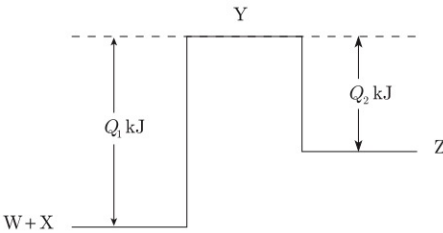
素反応(2)、(3)に分けて反応の進行を捉えることにより、その理由を説明せよ。

問2 反応(3)の活性化状態 A は、2NO + O₂ の状態よりも 6.3 kJ エネルギーが低い。



の反応経路に沿ってエネルギー図を描き、反応(3)の活性化エネルギーを求めよ。ただし、下図の解答例に示すように、反応の各段階のエネルギーの差を明記すること。

解答例 反応 W + X → Y → Z の場合



問1: 99段階反応の反応速度式

: 律速段階以外は平衡を仮定することがある

• (3) の 律速: $v_3 = k_3 [(\text{NO})_2] \cdot [\text{O}_2]$

T↑で、 $\begin{cases} k_3 \uparrow \\ [\text{O}_2]: \text{const.} \\ [(\text{NO})_2]: ? \leftarrow v_3 \downarrow \text{ということは, } [(\text{NO})_2] \downarrow \end{cases}$

• $[(\text{NO})_2]$ が下がる原因は...?

「(2) 常に平衡が成立」: T↑により $(\text{NO})_2$ は減少

これらをまとめると、

$\begin{cases} \text{T} \uparrow \text{により,} \\ \text{(2) の 平衡移動 により 減少した } [(\text{NO})_2] \text{ の 影響が,} \\ k_3 \text{ の 増加 の 影響 より 強く 出ることがある} \end{cases}$

問2:

