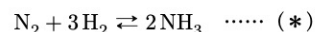


発展例題 7-1

【問題文】

アンモニアの工業的製法として、ハーバー・ボッシュ法という方法が広く用いられている。ハーバー・ボッシュ法では、次の平衡反応を利用して、アンモニアを合成する。



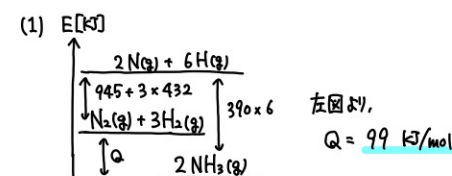
この反応について、後の問に答えよ。

- (1) H-H の結合エネルギーは 432 kJ/mol, N≡N の結合エネルギーは 945 kJ/mol, N-H の結合エネルギーは 390 kJ/mol である。これを用いて、(*) の正反応の反応熱を求めよ。
- (2) ある密閉容器内に、一定量の窒素と水素の混合気体を封入した。この混合気体を加熱すると、(*) の反応が始まった。このとき、反応条件を次の(ア)~(ク)のように変化させると、

- (a) 反応開始直後における NH_3 の生成速度
(b) 平衡状態における NH_3 の物質質量

は、それぞれどのように変化するか。{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} から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。また、特に明記していない場合には、温度は変化させないものとする。

- (ア) 触媒を加える。
(イ) 容器の体積を一定に保ったまま、初めに封入する水素の量を増加させる。
(ウ) 全圧を上げる。
(エ) 容器の体積を増加させる。
(オ) 容器の体積を一定に保ったままアルゴンを加える。
(カ) 全圧を一定に保ったままアルゴンを加える。
(キ) 容器の体積を一定に保ったまま温度を上げる。
(ク) 温度を下げ、容器の体積を減少させる。
- (3) 実際に、工業的にハーバー・ボッシュ法によってアンモニアを製造する際には、高圧条件と、ほどほどの高温条件で、触媒を加えて反応を行う。この理由を、反応速度と化学平衡の両方の観点から説明せよ。 **指示に従う**



(2) (a)

☆反応速度

支配要因：温度、(反応物の)濃度、触媒

- ①：温度 ↑ て v ↑
②：(反応物の)濃度 ↑ て v ↑
③：触媒で v ↑

(ア)：③より、増加する。1

(イ)：体積固定で 反応物 添加：

※生成物(NH_3) 入れても意味なし

$[\text{H}_2]$ ↑ て ②より、増加する。1

(ウ)：※圧力での議論は NG! 必ず濃度に帰着!

☆圧力変化は体積変化に置き換える!

全圧 ↑ により 容器の体積 ↓ :

$[\text{H}_2], [\text{N}_2]$ ↑ て ②より、増加する。1

(エ)：容器の体積 ↑ :

$[\text{H}_2], [\text{N}_2]$ ↓ て ②より、減少する。2

(オ)：体積一定で Ar 添加：

温度不変, $[\text{H}_2], [\text{N}_2]$ 不変, 触媒もなし:

①~③の何も変化してない：変化しない。3

(カ)：全圧一定で Ar 添加：体積 ↑

$[\text{H}_2], [\text{N}_2]$ ↓ て、②より、減少する。2

(キ)：体積一定で温度 ↑ : ①より、増加する。1

(ク)：☆困難は分割せよ

- ・分割した結果が一致：判断可
(ex: どちらも増加 ⇒ 全体も増加)
- ・分割した結果が一致せず：判断不可
(ex: H 方増加, H 方減少 ⇒ 全体は不明)

(今回は、①と②と2つ変化)

1つ目：温度 ↓ : ①より、減少する

2つ目：体積 ↓ より $[\text{H}_2], [\text{N}_2]$ ↑

: ②より、増加する

よて、全体としては 判断不可。4

(2) (b)：☆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!

※「平衡は過程によらない」を利用、

(ア)：触媒は平衡に影響なし：変化しない。3

(イ)：体積固定で H_2 添加： $[\text{H}_2]$ ↑

①-2 より、平衡は右へ傾き、 $[\text{NH}_3]$ ↑

体積不変より、 n_{NH_3} ↑ ... 増加する。1

(ウ)：☆圧力変化は体積変化に置き換える!

全体の体積 ↓、濃度 ↑

①-1 より、平衡は右へ、 $[\text{NH}_3]$ ↑

n_{NH_3} ↑ ... 増加する。1

(エ)：全体の体積 ↑、濃度 ↓

①-1 より、平衡は左へ $[\text{NH}_3]$ ↓

n_{NH_3} ↓ ... 減少する。2

(オ)：温度、濃度が変化していない：変化しない。3

(カ)：全圧一定で Ar 添加：体積 ↑ (エと同じ)

①-1 より、平衡は左へ 減少する。2

(キ)：温度 ↑

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ ②より、平衡は左へ、減少する。2

(ク)：☆困難は分割せよ

1つ目：温度 ↓ : ②より、平衡は右へ、増加する

2つ目：体積 ↓ : ①-1 より、平衡は右へ、増加する

よて、全体としては 増加する。1

(3)：反応速度 ↑ ... 高温、 $[\text{N}_2]$ と $[\text{H}_2]$ ↑ (= 体積 ↓、圧力 ↑)

・平衡を右へ ... 低温、全体濃度 ↑ (= 体積 ↓、圧力 ↑)

相反：ほとほとの高温

- 一致：高圧

発展例題 7-2

【問題文】

次の文章を読んで、後の問に答えよ。ただし、気体定数は $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。

① 色の気体である四酸化二窒素 N_2O_4 は、常に ② 色の気体である二酸化窒素 NO_2 と次のような平衡にある。



今、体積可変容器に N_2O_4 を 1.00 mol 封入し、温度を 27°C 、全圧を $2.74 \times 10^5 \text{ Pa}$ に保ったところ、(*) 式で表される平衡状態に至り、容器の体積は 10.0 L になった。

- 空欄①、②に入る語句を答えよ。
- N_2O_4 の解離度を有効数字2桁で求めよ。
- (*) 式の濃度平衡定数は、

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

と定義される。 K_c の値を、単位を明記して答えよ。答は有効数字2桁で表せ。

- (*) 式の圧平衡定数は、

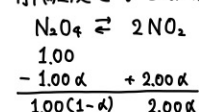
$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

と定義される。ただし、 p_{NO_2} 、 $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ はそれぞれ NO_2 、 N_2O_4 の分圧を表す。 K_p の値を、単位を明記して答えよ。答は有効数字2桁で表せ。

- 温度を一定に保ったまま、容器の体積を、 1.00 L に圧縮して固定した。しばらく時間が経って平衡状態に至ったとき、 N_2O_4 の解離度はいくらになっているか。また、容器内の気体の全圧はいくらになるか。それぞれ有効数字2桁で求めよ。
- 再び体積を可変とし、温度を一定に保ったまま、容器の全圧を、 $1.10 \times 10^4 \text{ Pa}$ に保った。しばらく時間が経って平衡状態に至ったとき、 N_2O_4 の解離度はいくらになっているか。また、容器の体積はいくらになるか。それぞれ有効数字2桁で求めよ。ただし $\sqrt{5} = 2.2$ とする。

- ① 無 ② 赤褐

- 解離度を α とおく。 ← 反応系には単位!



気体全体について E.O.S より、

$$2.74 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot 10.0 \text{ L} = 1.00(1+\alpha) \text{ mol} \cdot (8.3 \times 10^3) \cdot 300 \text{ K}$$

$$\therefore \alpha = 0.100 \approx 1.0 \times 10^{-1}$$

- 平衡状態において、 $\begin{cases} \text{N}_2\text{O}_4 = 9.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \\ \text{NO}_2 = 2.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \end{cases}$

$$\text{濃度に直すと, } \begin{cases} [\text{N}_2\text{O}_4] = 9.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \\ [\text{NO}_2] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \end{cases}$$

よて、 K_c に代入して、

$$K_c = \frac{(2.0 \times 10^{-2})^2}{9.0 \times 10^{-2}} = \frac{4}{900} \approx 4.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

↑ きれいな値なら「1桁99%」の代わりに「分母で保つ」もアリ。

- ☆ 分圧の求め方

定積では E.O.S

定圧では ① 全圧 × モル分率, ② 分圧の和が全圧

全圧を P とおくと、

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P, \quad p_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P \text{ など.}$$

K_p に代入して、

$$K_p = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} P\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} P} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P$$

ここに $\alpha = 1.0 \times 10^{-1}$ 、 $P = 2.74 \times 10^5 \text{ Pa}$ を代入して、

$$K_p = 1.10 \times 10^4 \approx 1.1 \times 10^4 \text{ Pa}$$

- 別解 K_c と K_p の関係から捉える

ある気体 X について、その分圧: $P_X [\text{Pa}]$ とする。

E.O.S より

$$P_X \cdot V = n_X \cdot R \cdot T$$

$$\therefore P_X = [X] R T$$

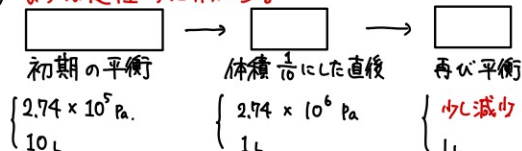
これを K_p の式に代入すると、

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{([\text{NO}_2] R T)^2}{[\text{N}_2\text{O}_4] R T} \\ &= \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \cdot R T = K_c \cdot R T \end{aligned}$$

ここに ③ など代入して、

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{4}{900} \cdot 8.3 \times 10^3 \cdot 300 \\ &= 1.10 \times 10^4 \approx 1.1 \times 10^4 \text{ Pa} \end{aligned}$$

- まずは定性的にイメ-ジ!



・全体の濃度 ↑ : 気体の総粒子数を減らす方向へ

・平衡は行きすぎない: $2.74 \times 10^6 \text{ Pa}$ より少し小さい程度

⇒ このイメ-ジをもとに解いてゆく。

N_2O_4 の解離度を α_5 とする。

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{1.00(1-\alpha_5) \text{ mol}}{1.00 \text{ L}} = (1-\alpha_5) \text{ mol/L}$$

$$[\text{NO}_2] = \frac{2.00 \alpha_5}{1.00 \text{ L}} = 2\alpha_5 \text{ mol/L}$$

$$\text{よて, } K_c \text{ に代入して, } K_c = \frac{(2\alpha_5)^2}{1-\alpha_5} = \frac{4\alpha_5^2}{1-\alpha_5}$$

☆ ④ ± ⑩, 近似の2通りの用法

① 有効数字の桁数と比較して ④ が無視できる大きさのとき

ex) ④ 2桁で捨てるもので $10^6 + 1 \approx 10^6$

⇒ 「無視できるほど小さい」として近似可

② ある程度は ④ が大きい、2次方程式を回避したいとき

ex) CH_3COOH の pH 計算

⇒ ④ < 0.05 の検証が必要

⇒ 今回、② が 0.1 だったし ④ ではない

$$\alpha_5 \ll 1 \text{ と仮定すると, } \frac{4}{900} = 4 \cdot (\alpha_5)^2$$

$$\therefore \alpha_5 = \frac{1}{30} \approx 3.3 \times 10^{-2}$$

よて、確かに仮定をみたす

気体全体では $(1+\alpha_5) = \frac{31}{30} \text{ mol}$ ゆえ、求める全圧を

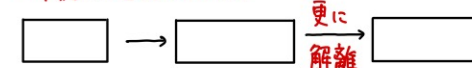
$P_5 [\text{Pa}]$ として E.O.S より

$$P_5 [\text{Pa}] \cdot 1.00 \text{ L} = \frac{31}{30} \text{ mol} \cdot R \cdot 300 \text{ K}$$

$$\therefore P_5 = 2.57 \times 10^6 \approx 2.6 \times 10^6 \text{ Pa} \quad \leftarrow \text{確かに妥当}$$

- ・定性的なイメ-ジ

・平衡は過程によらない



初期の平衡

$$\left\{ \begin{array}{l} 2.74 \times 10^5 \text{ Pa} \\ 10 \text{ L} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} 1.10 \times 10^4 \text{ Pa} \\ 200 \text{ L 以上} \end{array} \right. \quad \text{増加}$$

求める解離度を α_6 、全圧: $P_6 = 1.10 \times 10^4$ とする。

N_2O_4 と NO_2 の mole 比は $(1-\alpha_6) : 2\alpha_6$ ゆえ、

$$K_p = \frac{\left(\frac{2\alpha_6}{1+\alpha_6} P_6\right)^2}{\frac{1-\alpha_6}{1+\alpha_6} P_6} \quad \therefore (\alpha_6)^2 = \frac{1}{5}, \quad \alpha_6 = \frac{\sqrt{5}}{5} = 4.4 \times 10^{-1}$$

気体全体の総物質は、 $1+\alpha = 1.44 \text{ mol}$ より、

求める体積: $V_6 [\text{L}]$ として E.O.S より

$$1.10 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot V_6 [\text{L}] = 1.44 \text{ mol} \cdot R \cdot 300 \text{ K}$$

$$\therefore V_6 = 3.25 \times 10^2 \approx 3.3 \times 10^2 \text{ L} \quad \leftarrow \text{確かに妥当}$$