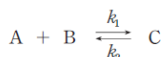


102-91

問題文

以下の化学反応式における熱力学的パラメータに関する記述のうち、誤っているのはどれか。1つ選べ。



ただし、この反応における温度を T 、平衡定数を K 、反応速度定数を k_1 、 k_2 とする。また、気体定数を R とする。

1. この反応の標準自由エネルギー差 ΔG° は、 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ で表すことができる。
2. いくつかの温度で測定した平衡定数から、反応の標準エンタルピー変化(ΔH°)を求めることができる。
3. ΔH° が正のときは吸熱反応となり、温度を上げると平衡が左にずれる。
4. 反応速度定数 k_1 は、 $\exp(-E_a/RT)$ に比例する。なお、 E_a は一般に活性化エネルギーといわれる。
5. 活性化エネルギーが高いほど反応速度に対する温度の影響は大きい。

解答

3

解説

選択肢 1 は、正しい選択肢です。

自由エネルギー差と平衡定数の関係式は、 **$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$** です。(ΔG° が、標準自由エネルギー差のことです。) また、**平衡状態において、 $\Delta G = 0$** となります。従って、 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ です。

選択肢 2 は、正しい選択肢です。

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ です。選択肢 1 より、ある温度において平衡定数がわかれば、その温度における ΔG° がわかります。すると、その温度において、 ΔH° と、 ΔS° に関する式が一つできます。温度を変えてもう一つ式を作れば、変数が2つで式が2つなので、解くことができます。

選択肢 3 ですが

ΔH° が正ならば、吸熱反応です。温度を上げると、温度を下げる方＝吸熱する方向に平衡がずれると考えられます。つまり、平衡は右にずれます。よって、選択肢 3 が誤りです。

選択肢 4 は、正しい選択肢です。

アレニウスの式によれば、 $k = A \exp(-E_a/RT)$ です。 従って、比例しています。※「 $\exp(\sim)$ というのは、 e^{\sim} 」の別の表記です。」

選択肢 5 は、正しい記述と考えられます。

アレニウスの式における、 $-E_a/RT$ という、 e の指数部分に注目すれば、 $E_a = 100000$ (大きい一例) とすると、 T が 300 の場合 $-333.3/R \approx -40$ 、 T が 400 の場合 $-250/R \approx -30$ となります。つまり、温度が 100 違う場合に、指数部分が約 10 異なります。(R を大体 8 として計算しました。)

一方、 E_a が 100 (小さい一例) だと、 T が 300 の場合、 $-0.33/R \approx -0.04$ 、 T が 400 の場合、 $-0.25/R \approx -0.03$ と、温度が 100 違う場合に、指数の部分は 約 0.01 程度しか異なりません。

活性化エネルギー、すなわち E_a が大きいと、その分温度変化に伴って指数部分が大きく変化するため、反応速度定数 k も大きく変化します。従って、反応速度に対する温度の影響が大きいといえます。

以上より、正解は 3 です。