

## 46 生成熱，結合エネルギーと反応熱の関係 (燃焼熱と反応熱の関係)

### ●生成熱と反応熱の関係

生成熱と反応熱の関係は？

$$\text{反応熱} = (\text{生成物の生成熱の総和}) - (\text{反応物の生成熱の総和})$$

ただし、単体の生成熱は0とする！

→ 同素体がある場合には、25°C, 1013 hPa で最も安定な単体の生成熱を0とする。

### ●結合エネルギーと反応熱の関係

結合エネルギーと反応熱の関係は？

$$\text{反応熱} = (\text{生成物の結合エネルギーの総和}) - (\text{反応物の結合エネルギーの総和})$$

この関係は、反応物・生成物ともにすべて気体のときに成立する！  
(黒線を除く)

### ●燃焼熱と反応熱の関係

燃焼熱と反応熱の関係は？

$$\text{反応熱} = (\text{反応物の燃焼熱の総和}) - (\text{生成物の燃焼熱の総和})$$

生成熱や結合エネルギーの場合とは違い、反応物-生成物！

## 47 反応速度

### ●反応速度を決める要因

反応速度を決める要因って？

反応速度を決める主な要因は次の通り。

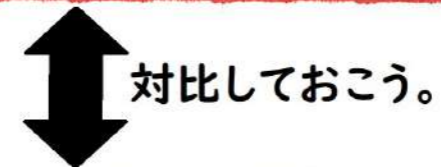
要因1 反応物の濃度が大きいほど、反応速度は大きくなる。また、気体反応では、反応物の分圧が大きいほど、反応速度は大きくなる。

要因2 温度が高いほど、反応速度は大きくなる。

要因3 触媒を加えると、反応速度は大きくなる。

要因4 固体の表面積が大きいほど、反応速度は大きくなる。

反応速度を決める主な要因は、濃度（圧力）、温度、触媒など！



対比しておこう。

### ●化学平衡の移動とルシャトリエの原理

ルシャトリエの原理（平衡移動の原理）って？

ある可逆反応が平衡状態にあるとき、外部からの影響によって、濃度、圧力、温度などの条件が変化を受けると、平衡はその変化を和らげる方向に移動する。

平衡の移動に関わる因子は、濃度、圧力、温度のみ！

## 49 化学平衡の量的な取り扱い

### ■練習問題■

水素 1.0 mol とヨウ素 1.0 mol を  $V$  (L) の密閉容器に入れ、600 K で反応させて平衡状態になったとき、1.6 mol のヨウ化水素が生成した。水素 0.5 mol とヨウ素 0.5 mol を  $V$  (L) の密閉容器に入れ、600 K で反応させて平衡状態になったとき、生成しているヨウ化水素は何 mol か。

step 1 バランスシートを作成する。

バランスシート①

	H <sub>2</sub>	+	I <sub>2</sub>	⇌	2HI	
反応前	1.0 mol		1.0 mol		0 mol	
反応量	-0.8 mol		-0.8 mol		+1.6 mol	
平衡時	0.2 mol		0.2 mol		1.6 mol	$V$ (L) 中

バランスシート②

	H <sub>2</sub>	+	I <sub>2</sub>	⇌	2HI	
反応前	0.5 mol		0.5 mol		0 mol	
反応量	- $x$ mol		- $x$ mol		+ $2x$ mol	
平衡時	$(0.5-x)$ mol		$(0.5-x)$ mol		$2x$ mol	$V$ (L) 中

step 2 バランスシートの結果(平衡時の値)を濃度に換算して化学平衡の法則(質量作用の法則)の式に代入する。

バランスシート①の結果を代入

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{1.6}{V}\right)^2}{\frac{0.2}{V} \times \frac{0.2}{V}} \quad \therefore K_c = 64$$

バランスシート②の結果を代入

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \rightarrow 64 = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\frac{0.5-x}{V} \times \frac{0.5-x}{V}} \quad \therefore x \ (0 < x < 0.5) = 0.4 \text{ (mol)}$$

step 3 解答を求める。

解答

求める平衡時のヨウ化水素の物質量は、  
 $2x = 2 \times 0.4 = 0.8$  (mol) である。

## 50 ルシャトリエの原理

### ●ルシャトリエの原理(平衡移動の原理)

ある可逆反応が平衡状態にあるとき、外部からの影響によって、濃度、圧力、温度などの条件が変化を受けると、平衡はその変化を和らげる方向に移動する。

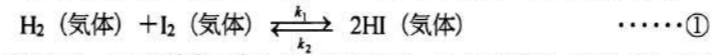
### ●濃度、圧力、温度、触媒による化学平衡の移動

	外部から与えた変化の内容	平衡移動の内容
濃度	ある成分の濃度を増大させる。 (または、総濃度を増大させる。)	同成分が反応し、その濃度が減少する方向へ移動する。 (総物質量が減少し、総濃度が減少する方向へ移動する。)
	ある成分の濃度を減少させる。 (または、総濃度を減少させる。)	同成分が生成し、その濃度が増大する方向へ移動する。 (総物質量が増大し、総濃度が増大する方向へ移動する。)
圧力	反応系全体の圧力を上げる。	気体の総物質量が減少し*、系の圧力が下がる方向へ移動する。
	反応系全体の圧力を下げる。	気体の総物質量が増大し*、系の圧力が上がる方向へ移動する。
温度	反応系全体の温度を上げる。	吸熱反応が起こる方向へ移動する。
	反応系全体の温度を下げる。	発熱反応が起こる方向へ移動する。
触媒	触媒を加える。	触媒は平衡の移動には無関係であり、平衡は移動しない。
	触媒を取り除く。	

\* ただし、左辺の気体(気体反応物)の係数の総和と右辺の気体(気体生成物)の係数の総和とが互いに等しいような反応(例えば、 $\text{H}_2(\text{気}) + \text{I}_2(\text{気}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{気})$ )では、正反応、逆反応のどちら側に反応が進んでも気体の総物質量が変化しないので、化学平衡の状態にあるときに圧力を変化させても、平衡は移動しない。

\* また、固体を含む気体反応(例えば、 $\text{C}(\text{固}) + \text{CO}_2(\text{気}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{気})$ )では、圧力変化による平衡の移動を考えるときには、気体部分のみに注目する。上記の例では、加圧によって平衡は左側に移動する。

1. ある温度における次の平衡について、次の問1～問5に答えよ。



問1 このとき、 $\text{H}_2$ の結合エネルギーは436kJ/mol、 $\text{I}_2$ の結合エネルギーは151kJ/mol、 $\textcircled{1}$ 式の反応熱は11kJ (発熱反応) である。HIの結合エネルギーは何kJ/molか。整数で答えよ。

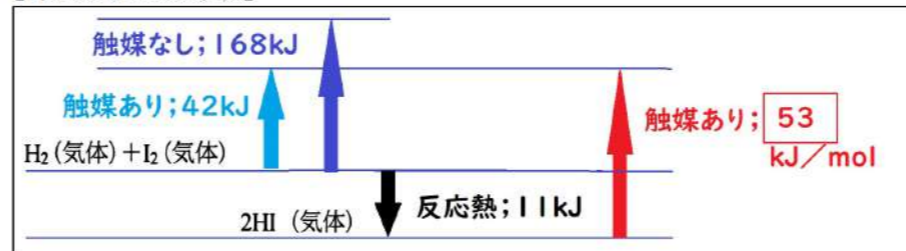
【式を選択、情報の整理と式への代入】

$$\text{反応熱} = (\text{右辺の全結合エネルギー}) - (\text{左辺の全結合エネルギー})$$

$$11 = (2 \times x) - (436 + 151) \quad \text{より、} x = 299 (\text{kJ/mol})$$

問2  $\textcircled{1}$ 式の正反応の活性化エネルギーは無触媒下で168kJ/molであるが、白金触媒を用いると42kJ/molに下がる。白金触媒を用いたときの逆反応の活性化エネルギーは何kJ/molか。整数で答えよ。

【作図、または、作表】



問3 容器に $\text{H}_2$ と $\text{I}_2$ を3.0molずつ入れHI生成反応を開始させた。ある瞬間における $\text{H}_2$ の濃度は2.0mol/Lで、このときの正反応の反応速度 $v_1 (=k_1[\text{H}_2][\text{I}_2])$ は0.064mol/(L·s)であった。 $\textcircled{1}$ 式の正反応の反応速度定数 $k_1$  [L/(mol·s)]の値を求め、有効数字2桁で答えよ。

【式を選択、情報の整理と式への代入】

$$v_1 = k_1 [\text{H}_2][\text{I}_2] \text{を用いる。}$$

$$\text{題意より、} [\text{H}_2] = 2.0 \text{ mol/L、} v_1 = 0.064 \text{ mol/(L}\cdot\text{s)}$$

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] \text{であるから、} [\text{I}_2] = 2.0 \text{ mol/L}$$

$$\text{よって、} 0.064 = k_1 \times 2.0 \times 2.0 \quad \therefore k_1 = 0.016 \text{ L/(mol}\cdot\text{s)}$$

問4  $\textcircled{1}$ 式の逆反応の反応速度 $v_2 (=k_2[\text{HI}]^2)$  反応速度定数 $k_2$ は $2.50 \times 10^{-4}$  L/(mol·s)で、平衡時は $v_1 = v_2$ である。平衡定数を有効数字2桁で求めよ。

【用いる式の導入/情報の整理と式への代入】

$$\text{反応速度 } v_1 = k_1 [\text{H}_2][\text{I}_2] \Rightarrow [\text{H}_2][\text{I}_2] = \frac{v_1}{k_1}$$

$$\text{反応速度 } v_2 = k_2 [\text{HI}]^2 \Rightarrow [\text{HI}]^2 = \frac{v_2}{k_2}$$

$$\text{平衡定数 } K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\frac{v_2}{k_2}}{\frac{v_1}{k_1}} \quad \text{平衡時; } v_1 = v_2 \quad \Rightarrow \quad K = \frac{k_1}{k_2}$$

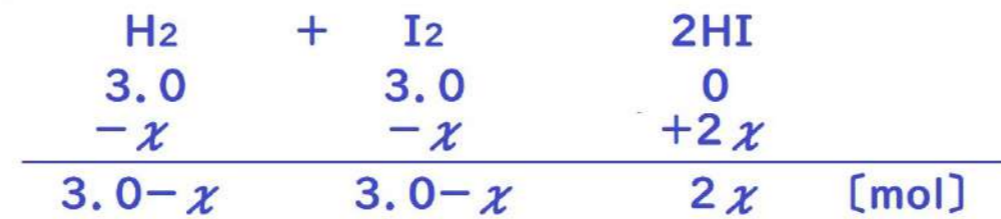
$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{0.016}{2.50 \times 10^{-4}} = 64$$

問5 問3の反応が平衡に達したとき、HIは何mol生じるか。有効数字2桁で答えよ。

【式を選択、情報の整理と式への代入】

① 式を選択; 平衡定数  $K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 64$

② 情報の整理; バランスシート



③ 式への代入;  $\frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\frac{3.0-x}{V} \times \frac{3.0-x}{V}} = 64$

$$\left(\frac{2x}{3.0-x}\right)^2 = 64$$

より、 $x = 2.4$  (mol)       $\therefore \text{HI (mol)} = 2x = 4.8$  (mol)

2. 次式で表される可逆反応について、次の問に答えよ。ただし、 $\text{N}_2\text{O}_4$  と  $\text{NO}_2$  は理想気体とする。  
 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{気}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{気})$

【用いる式を選択、情報の整理と式への代入】

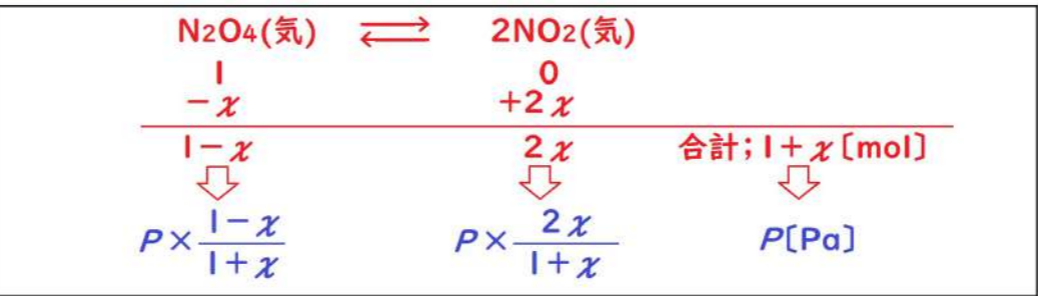
【① 用いる式を選択；化学平衡の法則】

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \quad \text{または、} \quad K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

【ちなみに  $K_c$  と  $K_p$  の関係は？】

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\left(\frac{P_{\text{NO}_2}}{RT}\right)^2}{\frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{RT}} = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \times \frac{1}{RT} = K_p \times \frac{1}{RT}$$

【② 情報の整理；バランスシート】



【③ 式への代入】

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\frac{1-x}{V}} = \frac{4x^2}{1-x} \times \frac{1}{V}$$

$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left(P \times \frac{2x}{1+x}\right)^2}{P \times \frac{1-x}{1+x}} = \frac{4x^2}{1-x^2} P \quad \leftarrow \text{この式が意味することは何だろうか？}$$

問1 このとき、 $\text{NO}_2$  と  $\text{N}_2\text{O}_4$  を合わせた物質量を求めよ。 $1+x$  [mol]

問2 濃度と平衡定数 ( $K_c$ ) との関係を示し、 $V$  と  $x$  を用いて表せ。 $K_c = \frac{4x^2}{1-x} \times \frac{1}{V}$

問3  $\text{N}_2\text{O}_4$  と  $\text{NO}_2$  の分圧を表せ。 $P \times \frac{1-x}{1+x}$  [Pa]、 $P \times \frac{2x}{1+x}$  [Pa]

問4  $K_c$  を  $\text{N}_2\text{O}_4$  と  $\text{NO}_2$  の分圧、 $R$  および  $T$  を用いて表せ。 $K_c = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \times \frac{1}{RT}$

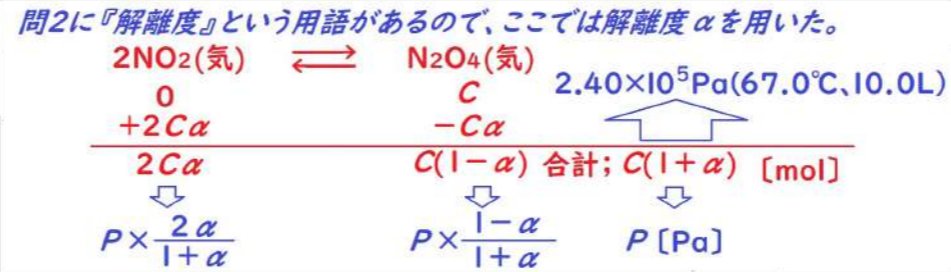
3. 次の文を読んで、設問に答えよ。数値は、有効数字2桁で答えよ。  
 (㉞)色の気体である二酸化窒素は、0~140°C付近では、この(㉟)体である  
 (㊱)との間で次のような平衡関係が成立している。 $2\text{NO}_2(\text{気}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{気})$   
 $\text{N}_2\text{O}_4$ 0.500molを10.0Lの耐圧真空容器に入れて67.0°Cに保った。平衡に達したとき、  
 この容器内の全圧は $2.40 \times 10^5 \text{Pa}$ を示した。

【用いる式を選択、情報の整理と式への代入】

【① 用いる式を選択;化学平衡の法則】

$$K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} \quad \text{または、} \quad K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(P_{\text{NO}_2})^2}$$

【② 情報の整理;バランスシート】



【③ 式への代入】

気体が題材なので、 $PV=nRT$ も使える。 $PV=nRT$ より、  
 $2.40 \times 10^5 \times 10.0 = 0.500 \times (1+\alpha) \times 8.3 \times 10^3 \times 340$   $\alpha = 0.700$

$$K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{\frac{C(1-\alpha)}{V}}{\left(\frac{2C\alpha}{V}\right)^2} = \frac{(1-\alpha)V}{4C\alpha^2} \quad (\text{L/mol})$$

$C=0.500$ 、 $\alpha=0.70$ 、 $V=10.0$ を代入すると、 $K_c=3.06$  (L/mol)

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(P_{\text{NO}_2})^2} = \frac{P \times \frac{1-\alpha}{1+\alpha}}{\left(P \times \frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2} = \frac{1-\alpha^2}{4\alpha^2} \times \frac{1}{P} \quad (\text{1/Pa})$$

$\alpha=0.70$ 、 $P=2.40 \times 10^5$ を代入すると、 $K_p=1.08 \times 10^{-6}$  (1/Pa)

問1 (㉞赤褐色) (㉟二量体) (㊱四酸化二窒素)

問2 この平衡時の $\text{N}_2\text{O}_4$ の解離度はいくらか。0.70

問3  $K_c$ と $K_p$ はいくらか。 $K_c=3.1$  (L/mol)、 $K_p=1.1 \times 10^{-6}$  (1/Pa)

問4 同温で全圧を $4.60 \times 10^5 \text{Pa}$ にすると、 $\text{N}_2\text{O}_4$ の解離度はいくらか。

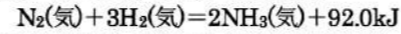
$$K_p = \frac{1-\alpha^2}{4\alpha^2} \times \frac{1}{P} \quad \text{を} \alpha \text{について整理すると、} \quad \alpha = \frac{1}{\sqrt{4K_p P + 1}}$$

$K_p=1.08 \times 10^{-6}$ 、 $P=4.60 \times 10^5$ を代入すると、 $\alpha \doteq 1/\sqrt{3} = 0.578$

**4** アンモニアの製法に関する次の文を読み、下記の問い(問1～問6)に答えよ。

1913年、ドイツのハーバーとボッシュにより窒素と水素から工業的にアンモニアを合成する方法が完成された。これにより、安価な窒素と水素から合成されたアンモニアを原料として硝酸を合成することができるようになった。

容積可変の反応容器に  $\text{N}_2$  1.50 mol、 $\text{H}_2$  4.50 mol を入れ、 $500^\circ\text{C}$ 、 $6.00 \times 10^5 \text{Pa}$  に保った状態で長時間放置したところ平衡状態に達し、 $\text{NH}_3$  が 1.80 mol 生成していた。次の熱化学方程式を参考にして、各問いに答えよ。



問1 下線部の反応のとき発生した熱量は何 kJ か。

【① 用いる式を選択】

$$\text{発生した熱量} = (92.0 / 2) \times 46.0 [\text{kJ/mol}] \times \text{生成したNH}_3\text{の物質質量} [\text{mol}]$$

【② 情報の整理】

$$\text{生成したNH}_3 = 1.80 (\text{mol})$$

【③ 式への代入】

$$\text{発生した熱量} = 46.0 \times 1.80 = 82.8 (\text{kJ})$$

問2 図1は圧力一定の状態では、反応条件をさまざまに変えたときの、反応時間とアンモニアの生成率との関係を示したグラフであり、太線のグラフは温度が  $500^\circ\text{C}$  における関係を示している。a～cのように反応条件を変えたとき、太線のグラフは①～③のどれになるか。下の(ア)～(カ)のうちから正しい組み合わせを一つ選び、記号で答えよ。

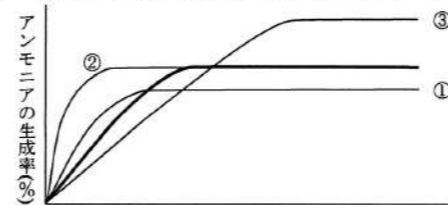


図1 反応時間

- a 温度・圧力はそのまま  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を主成分とする触媒を加える。
- b 圧力はそのまま容器内の温度を  $500^\circ\text{C}$  以上にする。
- c 圧力はそのまま容器内の温度を  $500^\circ\text{C}$  以下にする。

【状況の『翻訳』とグラフの『解釈』】

	(初期の)反応速度	平衡時のアンモニアの生成率	グラフ
a	増大	不変	②
b	増大	減少[平衡が吸熱側(左)に移動]	①
c	減少	増大[平衡が発熱側(右)に移動]	③

表中の(エ)が正解となる。

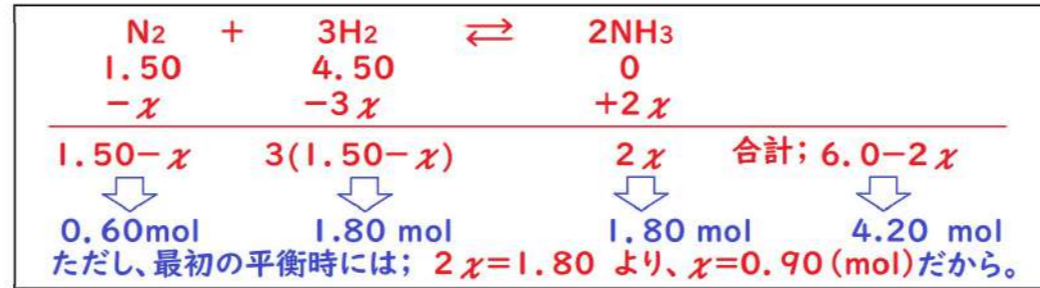
以降、平衡の量的な関係について

【用いる式を選択、情報の整理と代入】

【① 用いる式を選択】

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \quad , \quad PV = nRT$$

【② 情報の整理】



【再度の① 用いる式を選択】

問3、問5で登場する『NH<sub>3</sub>の体積(%)』について

$$\text{体積(\%)} = \text{モル(\%)} = \frac{2x}{6.0-2x} \times 100(\%)$$

問5で登場する『容器の内容積(L)』について

$$PV = (6.0-2x) \times R \times T \text{ より、} V = \frac{(6.0-2x) \times R \times T}{P}$$

【③ 式への代入】

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{\left(\frac{1.80}{V}\right)^2}{\frac{0.60}{V} \times \left(\frac{1.80}{V}\right)^3} = \frac{V^2}{1.08} (\text{L/mol})^2$$

問3 下線部の平衡状態における NH<sub>3</sub>の割合は体積で何%か。

$$\text{体積(\%)} = \frac{1.80}{4.20} \times 100 = 42.8(\%)$$

問4 下線部の平衡状態での容積を V[L] として、500°Cにおけるこの反応の濃度平衡定数を、Vと数値を含んだ文字式で単位もつけて示せ。

$$K_c = \frac{V^2}{1.08} (\text{L/mol})^2$$

問5 下線部の平衡状態から温度、圧力をそれぞれ 400°C、100atm に変化させて長時間放置したところ、再び平衡状態に達し、混合気体中のアンモニアの割合は体積で 25.0% になった。このときの容器の内容積は何 Lか。

$$\begin{aligned} \text{体積(\%)} &= \frac{2x}{6.0-2x} \times 100 \text{ に } \%= 25.0 \text{ を代入すると、} x = 0.60 \text{ (mol)} \\ \text{さらに、} V &= \frac{(6.0-2x) \times R \times T}{P} \text{ より、} \\ x &= 0.60, T = 673, P = 100, R = 0.082 \text{ を代入すると、} V = 2.64 \text{ (L)} \end{aligned}$$

問6は削除します。問5までで十分だと思います。



5. 次の文を読み、下記の問い(問1～問3)に答えよ。

第4問目の復習的な内容でしょう。

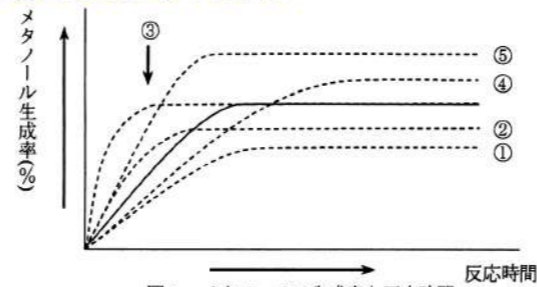


図1 メタノールの生成率と反応時間

(a)メタノール(気体)は、一酸化炭素(気体)と水素(気体)から合成される。この反応は可逆的である。反応物である一酸化炭素(気体)および水素(気体)の燃焼熱は、それぞれ283kJ/molおよび286kJ/mol、生成物であるメタノール(気体)の燃焼熱は764kJ/molである。ただし、燃焼により生成する水は液体、二酸化炭素は気体とする。下線部(a)の反応の反応式で表される物質比の一酸化炭素と水素を容器に入れ、(b)250℃、 $1.52 \times 10^5 \text{hPa}$ で、触媒が存在しない条件で反応させたときのメタノールの生成率と反応時間との関係を図1のグラフに実線で示した。この図からメタノールの生成する速さは時間とともに遅くなり、(c)時間が経つとメタノールの割合は一定となることが分かる。工業的にはメタノールの合成は触媒を用いて、250℃、 $1.52 \times 10^5 \text{hPa}$ でおこなわれている。

問1 下線部(a)の反応を熱化学方程式で示せ。

【① 熱化学方程式の概略】



【② 反応熱の算出】

反応熱を燃焼熱から求める時には次式を用いる。

$$\text{反応熱} = (\text{左辺の全燃焼熱}) - (\text{右辺の全燃焼熱})$$

$$\text{よって、} Q = (283 + 2 \times 286) - (764) = 91 \text{ (kJ/mol)}$$

【③ 解答】



問2 下線部(b)の条件を、次の(ア)と(イ)の条件に変えると、メタノールの生成率と反応時間との関係はどのようなになるか。解答は図1の破線①～⑤の記号で記し、それぞれの選択理由を40字以内で述べよ。 **削除します。**

(ア)触媒を用いたとき、350℃、 $1.52 \times 10^5 \text{hPa}$ でのメタノールの生成率と反応時間との関係。

(イ)触媒が存在しないとき、600℃、 $1.52 \times 10^5 \text{hPa}$ でのメタノールの生成率と反応時間との関係。

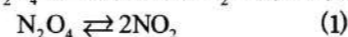
選択; ② 理由; 温度を上げたことで、初期の反応速度は増大し平衡時のメタノールの生成量は減少する。

問3 下線部(c)となる理由を30字程度で記せ。

可逆反応であり、正反応と逆反応の反応速度が等しくなるから。

6. 次の文をよみ、下の問1～問6に答えよ。ただし、気体はすべて理想気体としてふるまうものとする。

四酸化二窒素  $\text{N}_2\text{O}_4$  と二酸化窒素  $\text{NO}_2$  の間には次の可逆化反応が成立する。



いま、体積  $V$  (L) の密閉容器をに  $n$  (mol) の  $\text{N}_2\text{O}_4$  を入れ、一定温度  $T$  (K) に保つと  $an$  (mol) の  $\text{N}_2\text{O}_4$  が解離し、圧力  $P$  (Pa) を示して平衡状態に達した。ここで  $a$  の反応をした  $\text{N}_2\text{O}_4$  の割合(解離度,  $0 < a < 1$ )とすると、平衡状態での  $\text{N}_2\text{O}_4$  の物質量は  mol,  $\text{NO}_2$  の物質量は  mol となり、

【バランスシートの作成】



あ   $n(1-a)$       い   $2an$

濃度平衡定数  $K_c$  (mol/L) は  $K =$   と表される。

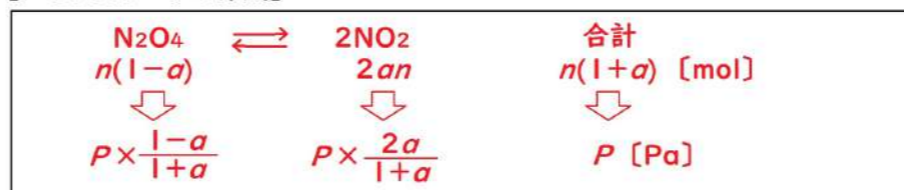
【化学平衡の法則への代入】

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\left(\frac{2an}{V}\right)^2}{\frac{n(1-a)}{V}} = \frac{4a^2n}{(1-a)V} \quad \text{う} \quad \text{問2解答(11)} \quad \frac{4a^2n}{(1-a)V}$$

気体物質が平衡状態にあるとき、各成分気体の濃度の代わりに各気体の分圧を用いて平衡定数を表すこともでき、圧平衡定数  $K_p$  (Pa) は

$$K_p = \text{え} \quad (2) \quad \text{と表される。}$$

【バランスシートの作成】



【化学平衡の法則への代入】

$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left(P \times \frac{2a}{1+a}\right)^2}{P \times \frac{1-a}{1+a}} = \frac{4a^2}{1-a^2} P \quad \text{え} \quad \text{問2解答(16)} \quad \frac{4a^2}{1-a^2} P$$

式(2)から、反応した  $\text{N}_2\text{O}_4$  の解離度  $a$  は  $a =$   と表される。

【式の変形(解離度  $a$  を求める式へ)】

$$K_p = \frac{4a^2}{1-a^2} P \Rightarrow a = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4P}} \quad \text{お} \quad \text{問2解答(21)} \quad \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4P}}$$

可逆反応が平衡状態にあるとき、濃度、圧力、温度などの条件を変化させると、一時的に平衡状態が崩れるが、その後、正反応または逆反応が進み、新しい条件に対応した平衡状態となる。式(1)で表される可逆反応が平衡状態にあるとき、(b)温度を一定に保って容器中の混合気体も圧力を増加させると、赤褐色であった容器中の気体の色が一時的に濃くなった後に、やがて薄くなった。これは気体分子の総数が  する方向に平衡が移動し、混合気体に含まれる  の分子の数が減少するためである。

【上式の解釈】

$$a = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4P}}$$

圧力が大きくなると  $a$  の値が  する。  
すなわちへ解離が  方向、  
言い換えれば  側に移動する。

このことは、ルシャトリエの法則においては、圧力が大きくなると、気体分子の総数が  する方向、言い換えれば  側に移動すると説明される。

新たな平衡状態では元の状態に比べて  の濃度が大きくなる。

【[NO<sub>2</sub>]の時間経過の図的解釈】

① 平衡が移動を開始する前は、加圧(体積の減少)によって [NO<sub>2</sub>] は増大する。

② 加圧(体積の減少)の効果によって、[NO<sub>2</sub>] が減少する方向に平衡が移動する。

③ 最初の状態よりは [NO<sub>2</sub>] は増大している。平衡の移動は与えられた変化を和らげる方向に移動するが、元の状態に戻るまでは移動しない・・・と考えると良い。

④ もちろん、最初の状態よりは [N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] も増大している。

問5(ii)解答(2)

また、(c)加熱して混合気体の温度を上げると、赤褐色が濃くなった。したがって、N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が解離して NO<sub>2</sub> が生成する反応は  反応であり、温度の上昇によって平衡定数が  なる方向に平衡が移動することがわかる。

【平衡の移動に関する解釈】

① 色が濃くなった。  
すなわち、NO<sub>2</sub>が増大した。

N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (赤褐色)  $\rightleftharpoons$  2NO<sub>2</sub> (無色)

② 平衡が右側に移動した。

③ 温度を上げると正反応側に移動したということは、正反応は吸熱反応である。

④ [NO<sub>2</sub>]が増大し、[N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]は減少するので、 $K$ の値は増大する。  $\Rightarrow K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$

け こ 問6の解答(3)

問1 下線部(A)について、この反応の平衡状態に関する次の記述(a)~(e)のうち、正しいものを2つ選べ。

(a) 正反応と逆反応の速度比が1:2となった状態 ⇨  $V_{\text{正反応}} = V_{\text{逆反応}}$

(b) 正反応と逆反応の速度が等しい状態

(d)  $\text{N}_2\text{O}_4$  と  $\text{NO}_2$  の濃度比がそれぞれ一定である状態

(c)  $\text{N}_2\text{O}_4$  と  $\text{NO}_2$  の濃度比が1:2となった状態 ⇨  $K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$

(e)  $\text{N}_2\text{O}_4$  の濃度と  $\text{NO}_2$  の濃度の2乗が等しくなった状態 ⇨

問1解答(b)と(d)

に反する。  
に反する。

問3 この反応の圧平衡定数  $K_p$  は  $K_c$  を用いてどのように表されるか。  
正しいものを次の(1)~(8)から選び、番号で答えよ。

【頻出問題なので「公式化」が望ましい】

$aA(\text{気体}) + bB(\text{気体}) \rightleftharpoons cC(\text{気体}) + dD(\text{気体})$  について、

$$K_p = K_c \times (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  の場合  $K_p = K_c \times (RT)^{2-1} = K_c RT$

問3解答(2)

問4 容積一定の容器に1.0molの $\text{N}_2\text{O}_4$ を入れ、一定温度に保ったところ、圧力が  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  を示して平衡に達した。このとき、容器中の $\text{NO}_2$ の分圧は  $0.50 \times 10^5 \text{ Pa}$  であった。次の問(i)および(ii)に答えよ。

(i)  $\text{N}_2\text{O}_4$ の解離度はいくらか。有効数字2桁で答えよ。

(ii) この温度における圧平衡定数 $K_p$  (Pa)はいくらか。有効数字2桁で答えよ。

【バランスシートの作成】

$\text{N}_2\text{O}_4$	$\rightleftharpoons$	$2\text{NO}_2$	合計
③ $0.75 \times 10^5$		0	
② $-0.25 \times 10^5$		② $+0.50 \times 10^5$	
① $0.50 \times 10^5$		$0.50 \times 10^5$	$1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$

【化学平衡の法則への代入】

$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(0.50 \times 10^5)^2}{0.50 \times 10^5} = 0.50 \times 10^5 \text{ (Pa)}$$

問4(i) 解離度 =  $\frac{0.25 \times 10^5}{0.75 \times 10^5} = 0.333$       問4(ii)  $0.50 \times 10^5 \text{ (Pa)}$

問5 下線部(B)について、次の問(i)および(ii)に答えよ。

(i) 問4での平衡状態から、容器内の温度を一定に保ちながら圧力を  $1.69 \times 10^5 \text{ Pa}$  に増加させると、新たな平衡状態に達した。この時の $\text{N}_2\text{O}_4$ の解離度はいくらか。最も近い値を(1)~(8)から選び、番号で答えよ。

(1) 0.2 (2) 0.3 (3) 0.4 (4) 0.5 (5) 0.6 (6) 0.7 (7) 0.8 (8) 0.9

【式の選択】

$$a = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4P}}$$

【情報の整理と式への代入】

$$a = \sqrt{\frac{0.50 \times 10^5}{0.50 \times 10^5 + 4 \times 1.69 \times 10^5}} \doteq 0.26$$

問5(i) 解答(2)