

高3 化学総合 S・SA～春期講習会第3回～<解答>◆気相平衡◆

<予習問題>

【1】

<解答>

- (1) $\frac{[\text{C}_2\text{H}_4][\text{H}_2]}{[\text{C}_2\text{H}_6]}$ (2) (イ) (3) (ア) (4) (ウ) (5) 1.2 (6) 6.0
 (7) (ア)

<解説>

- (2) 化学平衡の状態にある気体混合物の圧力を大きくしたときは気体分子の総数が減る方向、つまり、平衡は左向きに移動する。
 (3) 平衡状態にある反応混合物に、平衡に関係する物質の濃度を増加させると、その物質の濃度が減少する方向に平衡の移動が起こる。
 (4) 体積一定で N_2 を加えても、反応に関与する気体の濃度は変化しない。つまり、平衡は異動しない。
 (5) 平衡時の各物質のモル濃度は次の通り。

$$[\text{C}_2\text{H}_6] = \frac{1.0}{500} \text{ [mol/L]}, \quad [\text{C}_2\text{H}_4] = \frac{3.0}{500} \text{ [mol/L]}, \quad [\text{H}_2] = \frac{2.0}{500} \text{ [mol/L]}$$

したがって
$$K_c = \frac{[\text{C}_2\text{H}_4][\text{H}_2]}{[\text{C}_2\text{H}_6]} = \frac{\frac{3.0}{500} \times \frac{3.0}{500}}{\frac{1.0}{500}} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

(6・7)

エタンと水素を加えた直後の各物質のモル濃度は次の通り。

$$[\text{C}_2\text{H}_6] = \frac{1.0+6.0}{500} \text{ [mol/L]}, \quad [\text{C}_2\text{H}_4] = \frac{3.0}{500} \text{ [mol/L]}, \quad [\text{H}_2] = \frac{2.0+6.0}{500} \text{ [mol/L]}$$

平衡が右に移動し、エタンの物質量が x [mol] 減少したとすると、平衡時の各気体のモル濃度は

$$[\text{C}_2\text{H}_6] = \frac{7.0-x}{500} \text{ [mol/L]}, \quad [\text{C}_2\text{H}_4] = \frac{3.0+x}{500} \text{ [mol/L]}, \quad [\text{H}_2] = \frac{8.0+x}{500} \text{ [mol/L]}$$

一定温度では、 K_c の値は一定なので

$$K_c = \frac{[\text{C}_2\text{H}_4][\text{H}_2]}{[\text{C}_2\text{H}_6]} = \frac{\frac{3.0+x}{500} \times \frac{8.0+x}{500}}{\frac{7.0-x}{500}} = \frac{6.0}{500} \text{ [mol/L]}$$

$$x^2 + 17x - 18 = 0 \text{ より } x = 1.0, \quad -18 \text{ (不適)}$$

したがって、平衡時の C_2H_6 の物質量は $7.0 - x = 6.0$ [mol]

となり、平衡は右向きに移動したとわかる。

【2】

<解答>

(1) $\text{CO}_2 : n(1 - \alpha), \quad \text{CO} : 2n\alpha \quad (2) P_0(1 + \alpha)$

(3) $\frac{-K_p + \sqrt{K_p^2 + 16P_0K_p}}{8P_0}$

(4) 記号：ウ，理由： K_p が一定で，体積が増加して圧力が下がるため，気体分子数の増える右向きに平衡が移動するから。

(5) 記号：イ，理由： K_p が一定で，COと CO_2 の分圧も変化しないから。

<解説>

(1) CO_2 の反応した割合を α としたときの物質質量変化は次の通り。

	C	+	CO_2	\rightleftharpoons	2CO
初め	多量		n		0
変化量	$-n\alpha$		$-n\alpha$		$+2n\alpha$
平衡時	多量		$n(1 - \alpha)$		$2n\alpha$

(2) 温度，体積が一定なので，圧力は気体の物質質量に比例する。平衡状態での気体の全物質質量は $n(1 - \alpha) + 2n\alpha = n(1 + \alpha)$ [mol]

したがって，圧力も $(1 + \alpha)$ 倍になる。

(3) $P(\text{CO}_2)$ ， $P(\text{CO})$ は次のように表せる。

$$P(\text{CO}_2) = \frac{n(1 - \alpha)(1 + \alpha)}{n(1 + \alpha)} P_0 = (1 - \alpha) P_0$$

$$P(\text{CO}) = \frac{2n\alpha(1 + \alpha)}{n(1 + \alpha)} P_0 = 2\alpha P_0$$

これらを $K_p = \frac{P(\text{CO})^2}{P(\text{CO}_2)}$ に代入して，整理すると

$$4P_0\alpha^2 + K_p\alpha - K_p = 0 \quad \text{ゆえに} \quad \alpha = \frac{-K_p + \sqrt{K_p^2 + 16P_0K_p}}{8P_0}$$

(4) 平衡状態では，ピストン内の圧力は大気圧より高压である。よって，ピストンを自由に動けるようにすると，体積は増加するので，分子数が増加する方向に平衡は移動する。

(5) 体積一定でアルゴンを加えると，全圧はアルゴンの分圧の分だけ増加するが，COと CO_2 の分圧は変化しない。したがって，平衡は移動しない。

【3】

<解答>

問1 -57.2 kJ 問2 ア：赤褐色 イ：無色 ウ：可逆反応

問3 $K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$ 問4 c

問5 $\text{NO}_2 : 2.00 \times 10^{-1}$ mol $\text{N}_2\text{O}_4 : 2.50 \times 10^{-1}$ mol $\text{N}_2 : 4.50 \times 10^{-1}$ mol

問6 $0.450 \times \frac{V_A - V_B}{V_A}$ 問7 b

<解説>

問1 反応エンタルピー = (生成物の生成エンタルピー) - (反応物の生成エンタルピー)
を用いると

$$Q = 9.2 \times 1 - 33.2 \times 2 = -57.2 \text{ [kJ]}$$

問4 圧力 (全圧) が一定であるから、圧力変化の影響は受けない。温度を上げると吸熱反応の方向へ平衡は移動する。この場合は、正反応が発熱反応であるから逆反応 (左向き) の方向へ移動する。

問5 $\text{NO}_2 : 5.00 \times 10^{-2} \times 4.00 = 2.00 \times 10^{-1}$ [mol]

$$\text{N}_2\text{O}_4 : K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{(5.00 \times 10^{-2})^2} = 25.0 \text{ より } [\text{N}_2\text{O}_4] = 6.25 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

$$\text{よって } 6.25 \times 10^{-2} \times 4.00 = 2.50 \times 10^{-1} \text{ [mol]}$$

$\text{N}_2 : \text{NO}_2$, N_2O_4 の混合気体と同じ状態であるから、物質量は NO_2 と N_2O_4 の物質量の和に等しい。

問6 加圧すると、全物質量が減少する正反応の方向へ平衡は移動する。 N_2 と混合気体とは、同温・同圧であるから物質量は体積に比例している。

状態2の混合気体の物質量を n [mol] , 気体定数を R とすると

$$P_2 V_A = 4.50 \times 10^{-1} \times RT \quad \cdots \textcircled{1} \quad P_2 V_B = nRT \quad \cdots \textcircled{2}$$

②÷①をして整理すると

$$n = 4.50 \times 10^{-1} \times \frac{V_B}{V_A}$$

状態1から状態2へ圧縮した際に減少した物質量は、 $n - 4.50 \times 10^{-1}$ [mol] に

$$\text{等しいので } y = n - 4.50 \times 10^{-1} = 0.45 \times \left(1 - \frac{V_B}{V_A}\right)$$

<補充問題>

【1】

<解答>

(1) v : ① k : ② (2) v : ③ k : ② (3) v : ③ k : ③

【2】

<解答>

問1 4.4 mol 問2 点B: 1.5P 点C: 1.5P 問3 1.3 L/(mol・s)

問4 T_1 で、平衡状態に達したとき、生成している I_2 の物質量を a [mol] とすると、

H_2 : $1.0+a$ [mol], I_2 : a [mol], HI : $7.0-2a$ [mol] となる。

T_1 での平衡定数は図2より36であるから、容器の体積を V [L] とすると

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{\left(\frac{7.0-2a}{V}\right)^2}{\frac{1.0+a}{V} \times \frac{a}{V}} = 36$$

$$32a^2 + 64a - 49 = 0$$

$$a > 0 \text{ より } a = 0.586 \approx 5.9 \times 10^{-1} \text{ [mol]}$$

問5 ① 40~70秒での平衡に達したときの $\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$ の値が36になっていない。

根拠: 平衡定数 $\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$ は温度によって決まり、1.0 mol の H_2 を補給しても

40~70秒の温度は T_1 なので、平衡定数は36のはずである。

② 70~80秒での平衡に達したときの $\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$ の値が36より大きくなっている。

根拠: $H_2 + I_2 = 2HI + Q$ ($Q > 0$) であるから、 $T_2 (> T_1)$ では、

化学平衡は逆反応の方向に移動するので、 $\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$ は T_1 のときの値よりも

小さくなるはずである。

問6 (あ), (う)

<解説>

問1 40秒後に2.0 mol の H_2 を加えたということは、この反応を H_2 が $1.0+2.0$ mol,

I_2 が 3.0 mol からはじめたのと同じである。ある時点で H_2 が 0.8 mol になったという

ことから、反応した H_2 は $3.0-0.8$ mol であり、 I_2 も同じ量が反応し、 HI はその2倍の

4.4 [mol] 生成しているとわかる。

問2 点Aにおいて、反応開始から反応した H_2 の物質量を x [mol] とすると、
反応式より

$$\text{H}_2 = 1.0 - x \text{ [mol]}, \text{I}_2 = 3.0 - x \text{ [mol]}, \text{HI} = 2x \text{ [mol]}$$

となり、容器内の物質の全物質量は 4.0 [mol]

点B、点Cにおいて反応した H_2 や I_2 の物質量をそれぞれ、 y [mol] と z [mol] と
すると

$$\text{点Bで} \quad \text{H}_2 = 3.0 - y \text{ [mol]}, \text{I}_2 = 3.0 - y \text{ [mol]}, \text{HI} = 2y \text{ [mol]}$$

$$\text{点Cで} \quad \text{H}_2 = 3.0 - z \text{ [mol]}, \text{I}_2 = 3.0 - z \text{ [mol]}, \text{HI} = 2z \text{ [mol]}$$

となり、どちらの点でも、全物質量は 6.0 mol となる。容器内の圧力は、同じ温度で

$$\text{あれば物質量に比例するから} \quad \frac{6.0}{4.0}P = 1.5P$$

問3 正反応と逆反応の反応速度が等しいから

$$k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2[\text{HI}]^2$$

これに $k_1 = 48$ を代入し、 $\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 36$ を用いると、 $k_2 = 1.33 \doteq 1.3$ [L/(mol · s)]