

高3 化学総合 S・SA ～ 春期講習会第1回～ <解答> ◆反応速度◆

<予習問題>

【1】 <解答>

- (1) (i) $x=2, y=1$ (ii) $0.20 \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$ (iii) $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$
(2) (ア), (ウ), (エ) (3) 反応の種類：発熱反応 反応エンタルピー： -59 kJ
(4) 化学反応式： $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$, $K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$

<解説>

- (1) (i) 実験1と実験2を比較すると、Bの初期濃度が0.5倍になるとCの生成速度も0.5倍になっているので、反応速度は[B]について、1乗に比例する。同様に、実験2と実験3を比較すると、Aの初期濃度が2倍になるとCの生成速度は4倍になっているので、反応速度は[A]について2乗に比例する。
(ii) 反応速度式が $v = k[\text{A}]^2[\text{B}]$ と表されるので、実験1の結果を代入して k を求めると
 $1.8 \times 10^{-2} = k \times 0.30^2 \times 1.00$
 $k = 0.20 \text{ [L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})]$
実験2, 3の結果を代入しても同じ値が得られる。

- (iii) 実験3を基準に考えると、Aのみ初期濃度が $\frac{1}{3}$ 倍になっているので、

Cの生成速度は実験3のときの、 $\left(\frac{1}{3}\right)^2 = \frac{1}{9}$ 倍となる。

よって $3.6 \times 10^{-2} \times \frac{1}{9} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ [mol}/(\text{L} \cdot \text{s})]$

- (2) (ア) 誤り。反応の活性化エネルギーは、温度によって変化しない。
(ウ) 誤り。反応速度は $2^4 = 16$ 倍になる。
(エ) 誤り。平衡定数は温度によってのみ変化する。
(オ) 正しい。ルシャトリエの原理より、外からの変化をやわらげる方向に化学平衡が移動する。
- (3) 正反応の場合、AとBを活性化状態にするのに 125 kJ のエネルギーを吸収し、そこからCが 1 mol 生成する際に 184 kJ のエネルギーを出すので、結果的に
 $184 - 125 = 59 \text{ [kJ]}$
の発熱反応となる。
- (4) 一般に、 $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C}$ で表される化学平衡の平衡定数 K は、質量作用の法則により $K = \frac{[\text{C}]^c}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b}$ と定義される。

【2】 <解答>

- (1) ① (2) 水が過剰のとき、水の濃度は一定とみなせるから。(32字)
 (3) 9.8 mL (4) 0.20 mol/L (5) 0.10 ($V_t - V_0$)
 (6) 1.5×10^{-3} mol/(L · min) (7) 37%

<解説>

- (1) 反応速度は濃度によらないが温度により変わる定数である。一般に温度が高いときほど、速度定数は大きく正反応、逆反応とも速くなる。

$$(3) 1 \times 1.0 \times \frac{98}{1000} \times \frac{5.0}{100} = 1 \times 0.50 \times \frac{V_0}{1000}$$

$$V_0 = 9.8 \text{ (mL)}$$

- (4) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ のモル質量は 88 g/mol なので

$$C_0 = \frac{0.90 \times 2.0}{88} \times \frac{1000}{100} \doteq 0.20 \text{ (mol/L)}$$

$$(5) C_t = 0.50 \times \frac{(V_t - V_0)}{1000} \times \frac{1000}{5.0} = 0.10 (V_t - V_0) \text{ [mol/L]}$$

- (6) 前問の分解濃度を用いる。

$$\text{平均分解速度} = \frac{\text{分解濃度}}{\text{時間}} = \frac{0.10(10.10 - 9.8)}{20} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ (mol/(L} \cdot \text{min))}$$

$$(7) \frac{\text{60分までの分解濃度}}{\text{完全分解濃度}} \times 100 = \frac{10.56 - 9.80}{11.85 - 9.80} \times 100 \doteq 37 \text{ (\%)}$$

【3】

<解答>

問1 ア： $\frac{b}{a}$ イ： $\frac{c}{a}$ ウ： $v_1 - v_2$ エ：0 オ： v_2 カ： $[\text{A}]_0 - \frac{a}{c}n$

キ： $[\text{B}]_0 - \frac{b}{c}n$ ク： $\frac{n^c}{\left([\text{A}]_0 - \frac{a}{c}n\right)^a \left([\text{B}]_0 - \frac{b}{c}n\right)^b}$

問2 (c) 問3 $a + b > c$ 問4 $a + b = c$

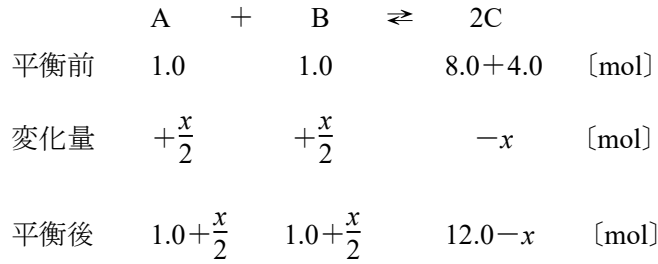
問5 (1) $0.20 \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$ (2) $4.6 \times 10^{-2} \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$ (3) 4.3

- (4) 活性化エネルギーを超えるエネルギーを持った分子の数の割合が増加するので、反応速度は増大する。

- 問6 (1) $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{C}$ において平衡定数 K は、体積 1 L であるから

$$K = \frac{[\text{C}]^2}{[\text{A}][\text{B}]} = \frac{(8.0)^2}{1.0 \times 1.0} = 8.0^2$$

気体 C をさらに 4.0 mol 加えると平衡移動がおこり、 x [mol] 減少したとする。
 平衡前後における各気体の物質量の関係は次の通りである。



300 K で温度一定であるので、平衡定数は変化しないから

$$K = \frac{(12.0-x)^2}{\left(1.0+\frac{x}{2}\right)^2} = 8^2 \quad \frac{12.0-x}{1.0+\frac{x}{2}} = \pm 8$$

$$x > 0 \text{ より } x = 0.8 \text{ [mol]}$$

$$\text{よって, 気体 A の物質量は } 1.0 + \frac{0.8}{2} = 1.4 \text{ [mol]}$$

$$\text{気体 B の物質量も同様に } 1.0 + \frac{0.8}{2} = 1.4 \text{ [mol]}$$

$$\text{気体 C の物質量は } 12.0 - 0.8 = 11.2 \approx 11 \text{ [mol]}$$

(2) (状態 1) $2.5 \times 10^4 \text{ kPa}$ (状態 2) $2.8 \times 10^4 \text{ kPa}$

<解説>

問1 $aA + bB \rightarrow cC$ の化学反応式の係数より, 単位時間に反応物 A の濃度が $a \text{ [mol/L]}$ 減少し, 生成物 C は $c \text{ [mol/L]}$ 増加する。

よって, $v_A : v_B : v_C = a : b : c$ の関係が成り立つ。

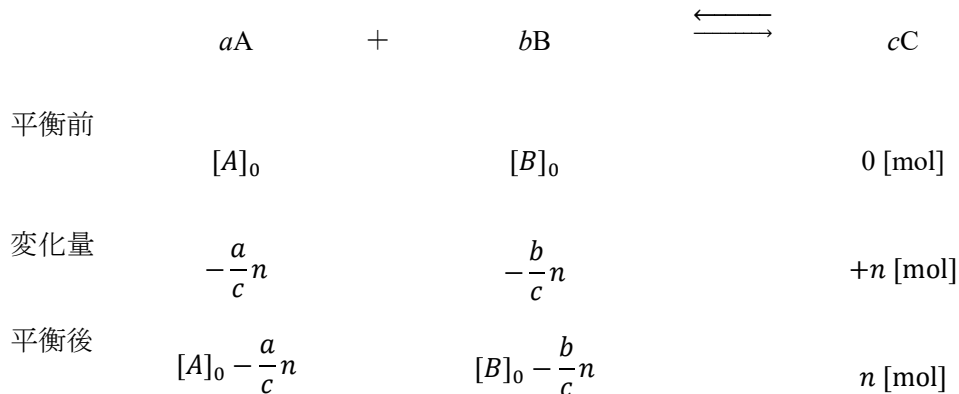
$$\text{ア. } v_A : v_B = a : b \text{ より } v_B = \frac{b}{a} v_A$$

$$\text{イ. } v_A : v_C = a : c \text{ より } v_C = \frac{c}{a} v_A$$

エ. 反応開始のごく初期では, $[C] \approx 0$ であるので, $v_2 = 0$ が成り立つ。

オ. 平衡状態では見かけ上, 反応は停止した状態になるので, $v_1 = v_2$ である。

カ〜ク. 平衡前後の各成分気体のモル濃度の関係は次の通りである。



よって平衡定数 K は

$$K = \frac{[C]^c}{[A]^a[B]^b} = \frac{n^c}{([A]_0 - \frac{a}{c}n)^a([B]_0 - \frac{b}{c}n)^b}$$

問 2.

温度を上昇させると、吸熱反応の方向に平衡が移動する左向きが吸熱反応の方向であるので、 $Q < 0$ とわかる。

問 3. 圧力を上昇させると、気体分子数が減少する方向に平衡が移動する。右向きが気体分子数が減少する方向となる条件式は、 $a + b > c$ である。

問 4. 気体の状態方程式より、気体 A の分圧 P_A とモル濃度 $[A]$ の関係は、 $P_A = [A]RT$ である。

よって、平衡定数 K は

$$K = \frac{\left(\frac{P_C}{RT}\right)^c}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^a \times \left(\frac{P_B}{RT}\right)^b} = \frac{P_C}{P_A \times P_B} \times (RT)^{(a+b)-c} = K_p \times (RT)^{(a+b)-c}$$

$a + b = c$ であれば、 $(RT)^0 = 1$ となり、 $K = K_p$ が成立する。

問 5. (1) 表 1 の結果から、 $[A]_0$ を 2 倍すると、 v_1 が 2 倍に、 $[B]_0$ を 2 倍すると、 v_1 が 4 倍になるので、

$v_1 = k_1[A][B]^2$ とわかる。この式に表 1 の値を代入すると、

$$4.0 \times 10^{-4} [\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})] = k_1 [\text{L}^2/(\text{mol}^2\cdot\text{s})] \times 0.20 [\text{mol}/\text{L}] \times 0.10^2 [\text{mol}^2/\text{L}^2]$$

$$\therefore k_1 = 0.200 \text{ } \hat{=} 0.20 [\text{L}^2/(\text{mol}^2\cdot\text{s})]$$

(2) 図 1 において、時間 0 秒における瞬間の速度は実践上の接線の傾きに等しいので

$$v_0 = -\frac{0 - 0.6}{60 - 0} = 1.0 \times 10^{-2} [\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})]$$

一方、初期濃度 $[C]_0$ を 2 倍すると、 v_1 が 8 倍になるので、反応速度式は、

$v_2 = k_2[C]^3$ となるから

$$1.0 \times 10^{-2} [\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})] = k_2 [\text{L}^2/(\text{mol}^2\cdot\text{s})] \times 0.6^3 [\text{mol}^3/\text{L}^3]$$

$$\therefore k_2 = 4.62 \times 10^{-2} \text{ } \hat{=} 4.6 \times 10^{-2} [\text{L}^2/(\text{mol}^2\cdot\text{s})]$$

(3) 平衡状態で $v_1 = v_2$ であるので $k_1[A][B]^2 = k_2[C]^3$

よって、平衡定数 K は

$$K = \frac{[C]^c}{[A]^a[B]^b} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{2.00 \times 10^{-1}}{4.62 \times 10^{-2}} = 4.32 \text{ } \hat{=} 4.3$$

(4) 温度を上げると、分子の衝突回数が増えることでも反応速度が大きくなるが、その効果はわずかである。

問 6. (2) 1 回目の平衡状態までの物質量の関係は次の通りである。

	A	+	B	\rightleftharpoons	2C
平衡前	0		0		10.0[mol]
変化量	+1.0		+1.0		-2.0[mol]

