

## 高3 化学総合 S・SA～春期講習会第2回～＜解答＞◆反応速度・気相平衡◆

### ＜予習問題＞

【1】

＜解答＞

(1) (a)発熱反応

(b)どの圧力の下でも、温度が低いほど、アンモニアの体積百分率は高くなっているから。

(2) 物質質量：16mol 窒素の分圧：50atm 水素の分圧：150atm

(3) (オ)

(4) (a) (う) (b) (い)

＜解説＞

(1) ルシャトリエの原理より、温度を低くすると、発熱反応の向き（アンモニア生成反応の向き）に平衡が移動する。

(2) 平衡状態におけるアンモニアの物質質量を  $x[\text{mol}]$  として、平衡前後の物質質量の関係を示すと

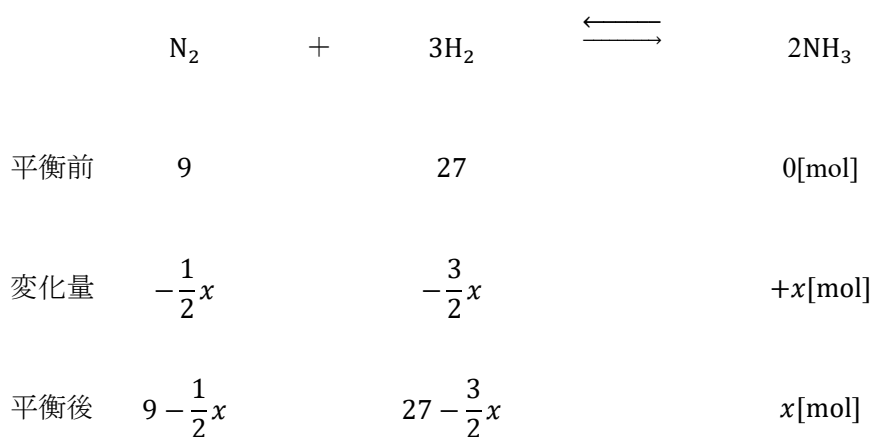


図1より、1000atm、673Kの平衡状態でのアンモニアの体積百分率は80%である。

同温・同体積では、気体の物質質量比＝体積比が成り立つので

$$\frac{x}{9 - \frac{1}{2}x + 27 - \frac{3}{2}x + x} = \frac{x}{36 - x} = \frac{80}{100} \quad \therefore x = 16[\text{mol}]$$

分圧をモル分率×全圧より求める。

$$\text{窒素の分圧は } \frac{9 - \frac{1}{2}x}{36 - x} \times 1000 = 50[\text{atm}]$$

$$\text{水素の分圧は } \frac{27 - \frac{3}{2}x}{36 - x} \times 1000 = 150[\text{atm}]$$

- (3) 図1より、773K のとき、200atm で平衡状態でのアンモニアの体積百分率は20%、500atm で37%、1000atm で58%であるので、これらの点を通る曲線は、(オ)である。
- (4) (a) 温度を上げると反応速度は大きくなるので、曲線の傾きは大きくなるが、平衡状態でのアンモニアの体積百分率は小さい。
- (b) 触媒があると、反応速度はおおきくなるので、曲線の傾きは大きくなるが、正反応、逆反応ともに速くなるので、平衡状態の到達時間が短縮されるだけで、平衡に移動はない。

【2】

<解答>

問1. (1) ア.  $\frac{v_2}{2}$  イ.  $\frac{2[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$  ウ.  $\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$  エ.  $\frac{2k_1}{k_2}$  (2)  $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , 4.0%

(3)  $k_2$  の変化: 4 倍

その理由: 触媒を加えても、平衡定数は一定の値を保つから。

<解説>

(1) ア. 左向き反応での生成速度は  $\frac{v_2}{2}$

平衡時では  $\text{I}_2$  の生成速度と分解速度は等しく  $v_1 = \frac{v_2}{2}$

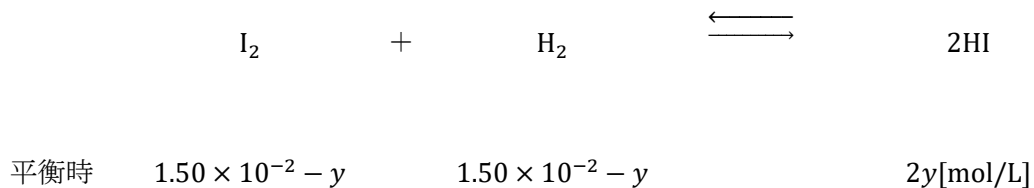
イ.  $v_1 : v_2 = 1 : 2$  より  $k_1[\text{I}_2][\text{H}_2] : k_2[\text{HI}]^2 = 1 : 2$

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

ウ・エ. 質量作用の法則 (化学反応の法則) より、平衡定数は

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

(2) 平衡状態における  $[\text{HI}] = 2y [\text{mol/L}]$  とすると、平衡状態の各濃度は



$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(2y)^2}{(1.5 \times 10^{-2} - y)^2} = 64 = 8^2$$

$$y < 1.5 \times 10^{-2} \text{だから} \quad y = 1.20 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$$

$$\therefore [\text{I}_2] = (1.50 - 1.20) \times 10^{-2} = 3.00 \times 10^{-3} \approx 3.0 \times 10^{-3} [\text{mol/L}]$$

よって、反応直後の $v_1$ に対する平衡時の $v_1$ の割合は

$$\frac{k_1 \times (3.00 \times 10^{-3})^2}{k_1 \times (1.50 \times 10^{-2})^2} \times 100 = 4.00 \approx 4.0 [\%]$$

(3) 温度一定で触媒を加えると、正反応も逆反応も反応速度は増加するが、正反応も逆反応も反応速度定数が同じ割合だけ大きくなる。

### 【3】 <解答>

問1 (ア) 活性化エネルギー (イ) 変化しない (ウ) 均一触媒  
(エ) 不均一触媒 (オ) 基質

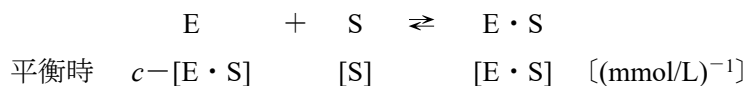
$$\text{問2} \quad K = \frac{[\text{E} \cdot \text{S}]}{(c - [\text{E} \cdot \text{S}])[\text{S}]} \quad \text{問3} \quad [\text{E} \cdot \text{S}] = \frac{Kc[\text{S}]}{1 + K[\text{S}]}$$

$$\text{問4} \quad v_{\max} = 1.5 \text{ [(mmol/L)(秒)}^{-1}] \quad \text{問5} \quad 1.0 \times 10 \text{ mmol/L}$$

<解説>

問1 (ウ)・(エ) 反応物と均一に混合して作用する触媒が均一触媒で、問題文の過酸化水素の分解における $\text{Fe}^{3+}$ の水溶液などの例がある。一方、反応物と均一に混合しない状態で作用する触媒は不均一触媒で、酸化マンガン(IV)や白金などの例がある。不均一触媒は固体触媒で、表面に反応が速く進むような中間体が形成されて触媒の作用をする。

問2



よって

$$K = \frac{[\text{E} \cdot \text{S}]}{[\text{E}][\text{S}]} = \frac{[\text{E} \cdot \text{S}]}{(c - [\text{E} \cdot \text{S}])[\text{S}]} \text{ [(mmol/L)}^{-1}]$$

問3 問2の結果より

$$K \cdot (c - [\text{E} \cdot \text{S}]) \cdot [\text{S}] = [\text{E} \cdot \text{S}]$$

$$[\text{E} \cdot \text{S}](1 + K[\text{S}]) = Kc[\text{S}]$$

$$\therefore [\text{E} \cdot \text{S}] = \frac{Kc[\text{S}]}{1 + K[\text{S}]} \text{ [mmol/L]}$$

問4  $v = k[\text{H}_2\text{O}][\text{E} \cdot \text{S}] \cdots \textcircled{3}$

③で,  $k[\text{H}_2\text{O}] = 5.0 \text{ [ (秒)^{-1} ]}$ ,  $[\text{E} \cdot \text{S}] = \frac{Kc[\text{S}]}{1 + K[\text{S}]}$  より

$$v = \frac{5.0Kc[\text{S}]}{1 + K[\text{S}]} = \frac{5.0c[\text{S}]}{[\text{S}] + \frac{1}{K}}$$

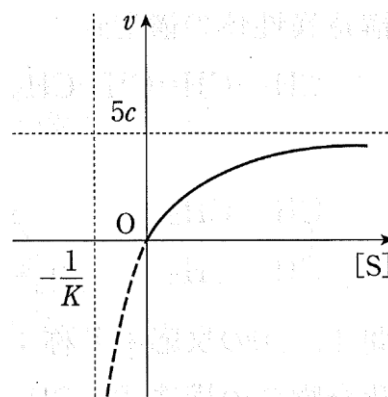
$v$  と  $[\text{S}]$  について, 上の式は右に示すような

$[\text{S}] = -\frac{1}{K}$ ,  $v = 0.5c$  を漸近線とする双曲線の一部

として表すことができる。

このグラフからも  $v$  は  $5.0c$  を超えないことがわかり,  $v_{\text{max}} = 5.0c$  である。

よって  $v_{\text{max}} = 5.0c = 5.0 \times 0.30 = 1.5 \text{ [(mmol/L)(秒)^{-1}]}$



問5  $v_{\text{max}} = 5.0c$  の関係より

$$v = \frac{5.0Kc[\text{S}]}{1 + K[\text{S}]} = \frac{Kv_{\text{max}}[\text{S}]}{1 + K[\text{S}]}$$

ここで,  $v = \frac{v_{\text{max}}}{2}$  となるとき  $[\text{S}]$  を  $[\text{S}] = x \text{ [mmol/L]}$  とすると

$$\frac{v_{\text{max}}}{2} = \frac{Kv_{\text{max}}x}{1 + Kx}$$

$$2Kx = 1 + Kx \quad \therefore Kx = 1$$

$K = 0.10 \text{ [(mmol/L)^{-1}]}$  であるから  $x = \frac{1}{K} = \frac{1}{0.10} = 10 = 1.0 \times 10 \text{ [mmol/L]}$

## <補充問題>

【1】

<解答>

問(A) (ウ) 問(B) (イ) 問(C) (イ) 問(D) (オ) 問(E) (ク)

<解説>

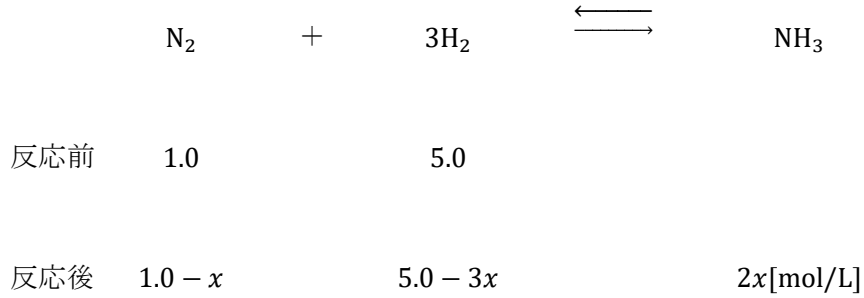
問(A) ハーバー・ボッシュ法では, 四酸化三鉄  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を主成分とする触媒を用いる。

問(B) ルシャトリエの原理より, 温度を上げると, 吸熱反応の方向に平衡は移動する。①の反応では, 平衡は左に移動する。したがって, 温度が高いほど, アンモニアの生成割合は小さくなる。また, 圧力を大きくすると, 気体の総物質量が小さくなる方向に平衡は移動するので, ①の反応では, 平衡は右に移動する。したがって, 圧力が高いほど, アンモニアの生成割合は大きくなる。

問(C) a. 温度と体積を変えないで Ar を加えても, 反応に関する気体のモル濃度は変化しないので, 平衡は移動しない。

b. 温度と圧力を変えないで Ar を加えると、反応に関する気体のモル濃度は小さくなる。したがって、平衡は左へ移動する。

問(D) 反応した窒素を  $x$  [mol] とすると



平衡時の総物質量は

$$(1.0 - x) + (5.0 - 3x) + 2x = 6.0 - 2x$$

$$\frac{2x}{6.0 - 2x} = 0.20 \quad \therefore x = 0.50 \text{ [mol]}$$

したがって、反応した窒素の割合は  $\frac{0.50}{1.0} \times 100 = 50\%$

問(E) 分圧 = 全圧  $\times$  モル分率なので

$$P_{N_2} = P_1 \times \frac{1.0 - x}{6.0 - 2x} = 0.10P_1$$

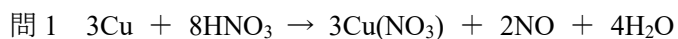
$$P_{H_2} = P_1 \times \frac{5.0 - 3x}{6.0 - 2x} = 0.70P_1$$

$$P_{NH_3} = P_1 \times \frac{2x}{6.0 - 2x} = 0.20P_1$$

$$\text{したがって} \quad K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \times P_{H_2}^3} = \frac{0.20P_1^2}{0.10P_1 \times 0.70P_1^3} = \frac{400}{343P_1^2}$$

【2】

<解答>



問3 水上置換, 二酸化窒素は, 水に溶けやすく, 空気より重い気体だから。

問4  $6.0 \times 10^{20}$  個      問5  $3.3 \times 10^{-4}$  mol

問6 (c)      問7 ア: 圧力      イ: ルシャトリエ      ウ: 減少      エ: 発熱

問8 気体の色: 変化しない

理由: 体積一定下アルゴンを注入しても, B, C の分圧に変化がなく, 平衡が移動しないため。

<解説>

問4 分子数  $= \frac{PV}{RT} \times N_A = 6.02 \times 10^{20}$  個

問5  $P_{\text{NO}_2} = x \times 10^5$  Pa,  $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = (1.0 - x) \times 10^5$  Pa とすると

$$K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(P_{\text{NO}_2})^2} = \frac{(1.0 - x) \times 10^5}{(x \times 10^5)^2} = 6.0 \times 10^{-5}$$

を解いて  $x = \frac{1}{3}$ ,  $n = \frac{PV}{RT} = 3.34 \times 10^{-4}$  mol