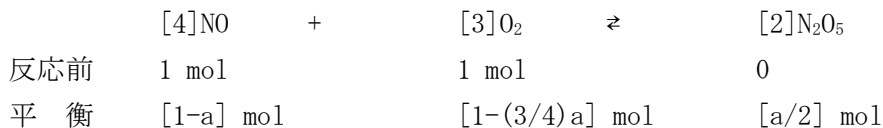


9章 問題解答

予習

1.



2.

$$\textcircled{1} \Delta G^\circ = (2)(115) - [(4)(86.55) + (3)(0)] = -116 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \textcircled{2} \Delta G^\circ &= \{(2)(11.3) - [(4)(90.25) + (3)(0)]\} - (298.15) \{(2)(355.6) \\ &- [(4)(210.7) + (3)(205.0)]\} (10^{-3}) \\ &= -116 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

演習問題 A

9-A1

$$(1) K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2) K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}} \quad (3) K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^4 p_{\text{O}_2}^7}{p_{\text{NO}_2}^4 p_{\text{H}_2\text{O}}^6}$$

$$(4) K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2}$$

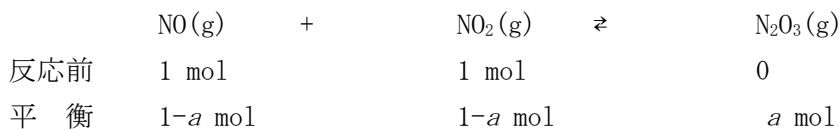
9-A2

$$\Delta G^\circ = (139.41) - [(86.55) + (51.29)] = 1.57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} K_p &= \exp\{-(1.57 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}) / [(8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298.2 \text{ K})]\} \\ &= 0.531 \quad [\text{答}] \end{aligned}$$

9-A3

NO, NO₂からN₂O₃に変化した量をa[mol]とすると, 反応前後の物質について次の関係が成り立つ。



aを使ってK_pを表すと次式のようなになる。

$$K_p = \frac{\frac{a}{2-a}}{\left(\frac{1-a}{2-a}\right)^2} = \frac{a(2-a)}{(1-a)^2}$$

$K_p = 0.531$ を代入して変形すると $1.531a^2 - 3.062a + 0.531 = 0$ という2次方程式となるので、これを解くと $a = 0.192, 1.81$ が得られる。このうち、題意に合う解は $a = 0.192$ である ($a = 1.81$ は、はじめに存在するNO, NO₂の物質質量よりも大きい値である)。この値を用いて各成分のモル分率 x を求めると、それぞれ次のようになる。

$$x_{\text{NO}} = x_{\text{NO}_2} = \frac{1-a}{2-a} = 0.447$$

[答]

$$x_{\text{N}_2\text{O}_3} = \frac{a}{2-a} = 0.106$$

9-A4

NO, NO₂からN₂O₃に変化した量を a [mol]とすると、反応前後の物質質量について次の関係が成り立つ。

	NO(g)	+	NO ₂ (g)	⇌	N ₂ O ₃ (g)
反応前	1 mol		2 mol		0
平衡	$1-a$ mol		$2-a$ mol		a mol

a を使って K_p を表すと、次式になる。

$$K_p = \frac{\frac{a}{3-a}}{\left(\frac{1-a}{3-a}\right)\left(\frac{2-a}{3-a}\right)} = \frac{a(3-a)}{(1-a)(2-a)}$$

$K_p = 0.531$ を代入して変形すると $1.531a^2 - 4.593a + 1.062 = 0$ という2次方程式となるので、これを解くと $a = 0.252, 2.75$ が得られる。このうち題意に合う解は $a = 0.252$ なので、この値を用いて各成分のモル分率 x を求めるとそれぞれ次のようになる。

$$x_{\text{NO}} = \frac{1-a}{3-a} = 0.272$$

$$x_{\text{NO}_2} = \frac{2-a}{3-a} = 0.636 \quad \text{[答]}$$

$$x_{\text{N}_2\text{O}_3} = \frac{a}{3-a} = 0.0917$$

演習問題 B

9-B1

全圧200.0 kPaとしたときの K_p の表現は、次式の通りとなる（問題9-A3で示した K_p の式を参照すること）。

$$K_p = \frac{a(2-a)}{(1-a)^2} \left(\frac{200.0}{101.3} \right)^{1-2}$$

101.3 kPaは標準圧力 p° である。理想気体の反応では K_p は全圧に依存しないので、問題9-A2で求めた $K_p = 0.531$ を代入して整理すると次式が得られる。

$$\frac{a(2-a)}{(1-a)^2} = 1.048$$

これを变形すると $2.048a^2 - 4.096a + 1.048 = 0$ という2次方程式となるので、これを解くと $a = 0.301, 1.70$ が得られる。このうち、題意に合う解は $a = 0.301$ である（理由は問題9-A3で述べた通り）。この値を用いて各成分のモル分率 x を求めると、それぞれ次のようになる。

$$x_{\text{NO}} = x_{\text{NO}_2} = \frac{1-a}{2-a} = 0.411$$

$$x_{\text{N}_2\text{O}_3} = \frac{a}{2-a} = 0.177$$

[答]

9-B2

反応のエンタルピー変化は、 $\Delta H^\circ = (83.72) - [(90.25) + (33.18)] = -39.71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。500.0 Kおよび298.2 Kでの K_p をそれぞれ $K_{p,500}$ および $K_{p,298}$ とし、例題9-5で示したファンツ・ホッフの式の積分形を用いると次式を得る。

$$\ln \frac{K_{p,500}}{K_{p,298}} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{500.0} - \frac{1}{298.2} \right) = -\frac{-39.71 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{500.0} - \frac{1}{298.2} \right)$$

$K_{p,298} = 0.531$ を代入して $K_{p,500}$ を求めると、 $K_{p,500} = 8.27 \times 10^{-4}$ が得られる。[答]

9-B3

(1) 全圧を一定とした場合

この条件では、全圧を保ったままArが加えられることになるので、元々あった各成分の分圧はArの添加に伴い低下する。この場合、混合物全体の物質量をArを含む形で表すことによって、Ar添加の影響を計算に含めることができる。

問題9-A3での設定の通り，Arがない場合の平衡状態における混合物の物質量は $2-a$ [mol]であった。ここにArが1 mol加わるとすると，混合物全体での物質量は $3-a$ [mol]となる。この物質量を用いて K_p の式をたてると次式を得る。

$$K_p = \frac{\frac{a}{3-a}}{\left(\frac{1-a}{3-a}\right)^2} = \frac{a(3-a)}{(1-a)^2}$$

$K_p = 0.531$ としてこの式を変形すると $1.531a^2 - 4.062a + 0.531 = 0$ が得られ，これを解くと $a = 0.138, 2.52$ となる。これらのうち，題意に合う解は $a = 0.138$ である。すなわち， N_2O_3 の生成量は 0.138 molである。[答]

問題9-A3では N_2O_3 の生成量は 0.192 molと求められており，この問題での生成量よりも多い。このことは，一定圧力下でのArの添加が，混合物の体積の増加と同じ効果をもたらすと考えれば理解できる（ルシャトリエの原理より，体積が増加すると $NO+NO_2$ が増える方向に平衡移動する）。

(2) 体積を一定とした場合

この条件では，Arの添加によって混合物全体の圧力は上昇するが，Ar添加前に平衡となっていた NO ， NO_2 および N_2O_3 の分圧は変化しない。従って，この場合はArの添加が平衡状態に影響を与えることはない。 N_2O_3 の生成量は問題9-A3で求められた量と同じく 0.192 molとなる。[答]

9-B4

各温度での解離圧を平衡定数とみなして，ファンツ・ホッフの式の積分形（例題9-5を参照）に適用する。

$$\ln \frac{1165}{392.1} = -\frac{\Delta H^\circ}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{1373} - \frac{1}{1273} \right)$$

上記の式より， $\Delta H^\circ = 1.58 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 158 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となる。[答]

1300 Kでの解離圧も，ファンツ・ホッフの式より求められる。 p_{1300} は，1300 Kでの解離圧である。

$$\ln \frac{p_{1300}}{392.1} = -\frac{1.58 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{1300} - \frac{1}{1273} \right)$$

したがって， $p_{1300} = 535 \text{ kPa}$ となる。[答]