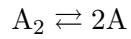


気体反応の平衡

理想気体とみなせる成分からなる化学反応



を考える．各成分のモル濃度 (単位体積当たりのモル数) を $[A_2], [A]$ とする． $T_1 = 18$ における質量作用の法則の平衡定数は

$$\frac{[A]^2}{[A_2]} = K = 1.70 \times 10^2 \text{ mol/m}^3 \quad (1)$$

とする．

- (i) K は圧力に依るか？
- (ii) 18 での混合気体の全圧は $P = 1 \text{ atm}$ であった．モル濃度 $[A_2], [A]$ を求めよ．
- (iii) A_2 分子の解離度 α を求めよ．
- (iv) 反応熱を $\Delta H^\ominus = 50000 \text{ cal/mol}$ として $T_2 = 19$ における平衡定数を求めよ．
- (v) $1 \text{ atm}, 19$ における解離度 α' を求めよ．

解答例

(i) 成分 i の分圧を P_i とすると P_i の比に関する平衡定数は全圧 P に依らない。一方モル数を N_i , モル濃度を $[i] = N_i/V$, モル分率を $x_i = N_i/N$ とすると

$$P_i = x_i P = \frac{N_i}{N} \frac{NRT}{V} = [i]RT \quad (2)$$

なので、モル濃度に関する平衡定数 K も P に依らない。

(ii) (1) と

$$[A_2] + [A] = \frac{P}{RT} = \frac{1.013 \times 10^5 \text{N/m}^2}{8.31(\text{J}/(\text{mol K})) \times (273 + 18)\text{K}}$$

を連立させて解くと

$$[A] = 34.8 \text{mol/m}^3, \quad [A_2] = 7.11 \text{mol/m}^3. \quad (3)$$

(iii) はじめ A_2 だけが n モルあったとすると、平衡状態では A_2 は $n(1-\alpha)$ モル、 A は $2n\alpha$ モルあるので、 A のモル分率は $2\alpha/(1+\alpha)$ である。よって (2) から

$$\frac{2\alpha}{1+\alpha}P = [A]RT$$

これを解いて

$$\alpha = 0.71.$$

(iv) ファント・ホッフ関係式

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2}$$

を用いると

$$\begin{aligned} \log K(T_2) &\simeq \log K(T_1) + \frac{\Delta H^\ominus}{RT_1^2}(T_2 - T_1), \\ &= \log K(T_1) + \frac{50000 \times 4.2 \text{J/mol}}{8.31(\text{J}/(\text{mol K})) \times (273 + 18)^2 \text{K}^2} \times 1\text{K}, \\ &\simeq \log K(T_1) + 0.30. \end{aligned}$$

$$\therefore K(T_2) \simeq K(T_1) \times 1.35 = 2.3 \times 10^2 \text{mol/m}^3.$$

(v) (ii)–(iii) と同様に計算すればよい。モル濃度は

$$[A] = 36.1 \text{mol/m}^3, \quad [A_2] = 5.67 \text{mol/m}^3$$

となり、解離度は

$$\alpha' = 0.76.$$

$\Delta H^\ominus > 0$ なので吸熱反応であり、温度を上げると解離が進み、 $\alpha' > \alpha$ となる (平衡移動の法則)。