

[物理化学 I] (全 2 題)

[問題 1]

気相平衡反応、 $A \rightleftharpoons B$ 、を考えるものとし、[1] から [11] の空欄を適切な式で埋めよ。

反応系と生成系のエンタルピーをそれぞれ H_A 、 H_B 、また生成系と反応系の定圧モル熱容量の差を ΔC_P とする。このとき反応熱は

$$\Delta H = H_B - H_A \quad ,$$

これを、圧力一定で温度について微分すれば、反応熱の温度変化を与える Kirchhoff の式

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H_B}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial H_A}{\partial T}\right)_P = [1] \quad ,$$

が、得られる。この式を積分して

$$\Delta H = \Delta H_0 + [2] \quad , \quad (1)$$

積分定数 ΔH_0 は絶対零度における反応熱にあたる。ここで、各物質の C_P は物質に固有の定数 a, b, c を用いて、

$$C_P = a + bT + cT^2 \quad ,$$

で与えられる。従って、定圧モル熱容量の差 ΔC_P は

$$\Delta C_P = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 \quad ,$$

と書ける。ここで、 Δa などは物質固有の定数 a の差である。従って、式 (1) は

$$\Delta H = [3] \quad , \quad (2)$$

となる。

さて、ギブスの自由エネルギー G は、内部エネルギー U 、圧力 P 、体積 V 、温度 T 、エントロピー S より

$$G = [4] \quad ,$$

と与えられる。これを微分し、仕事系が系の体積変化だけによるとした場合の関係

$$dU = TdS - PdV \quad ,$$

を代入すると

$$dG = [5] \quad ,$$

を得る。従って、定圧の下で行われる反応においては、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = [6] \quad ,$$

が成立する。G などを変化 ΔG など書き換え、

$$\Delta G = [7] \quad ,$$

と [6] を用いると、いわゆる Gibbs-Helmholtz の関係式

$$\Delta G = [8] \quad ,$$

が導かれる。この式は次のように書き直せる：

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right]_P = [9] \quad .$$

ここで、 ΔG や ΔH を標準状態 (1 気圧) での値 ΔG^0 、 ΔH^0 で置き換えて、標準状態 (1 気圧) にある反応系の気体が標準状態にある生成系の気体になるときの自由エネルギー変化 ΔG^0 の式：

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P \quad ;$$

(R は気体定数、 K_P は圧平衡定数) を代入すると、van't Hoff の定圧平衡式が導かれる：

$$\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} = [10] \quad ,$$

この式に、式 (2) の ΔH を ΔH^0 として代入し、積分すると、

$$\ln K_P = I + [11] \quad (I \text{ は積分定数}),$$

となり、圧平衡定数の温度依存性の式が導かれる。

[問題 2]

図は、 NHCO の光分解によって生成した電子励起 NH ラジカルの濃度の経時変化を示したものである。25°Cに保たれた反応系中には、10 mTorr (=1.33 Pa) のプロパンが入っており、その濃度は NH ラジカルに比べて大過剰であると考えてよい。以下の問に答えよ。ただし、電子励起 NH ラジカルの減衰はすべてプロパンとの反応によるものとする。また、理想気体のモル体積は、10⁵ Pa、0°Cにおいて22.7 l mol⁻¹である。

問1 2分子反応の速度定数を k_2 、 NH ラジカルとプロパンの濃度をそれぞれ $[\text{NH}]$ 、 $[\text{C}_3\text{H}_8]$ とすると、 NH ラジカルの経時変化を表す速度式(微分方程式)を示せ。

問2 $[\text{NH}]$ ≪ $[\text{C}_3\text{H}_8]$ の条件の下で、上式を積分し、半減期と速度定数との関係を導け。

問3 図を読み取って、 NH ラジカルとプロパンの2分子反応の速度定数を $\text{l mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ の単位で求めよ。

