

1-2 反応速度(Ⅱ)

次の文を読んで、問1～問3に答えよ。

ある物質 **A** が次の不可逆反応(1)、あるいは可逆反応(2)によって物質 **B** に変化する2種の反応について考える。



それぞれの反応について、図1に示した2種類の反応器ⅠとⅡを用いた実験を行った。まず物質 **A** を濃度 $[A]_0$ で含む原料液(物質 **B** を含まない)を、体積が V となるまで両容器に満たす。その後、反応器Ⅰでは、反応開始時刻を $t=0$ として、一定温度 T で反応を進行させる。一方、反応器Ⅱでは、同じ温度 T で反応を開始させると同時に、以後は反応温度を T に保ちながら、原料液を一定の流量 F (単位時間あたりに流れる液の体積) で連続的に反応器に供給し、出口から同じ流量 F で反応液を流出させる。両反応器は十分かくはんされており、反応器内の物質濃度は均一とする。また、反応による体積変化はないとする。

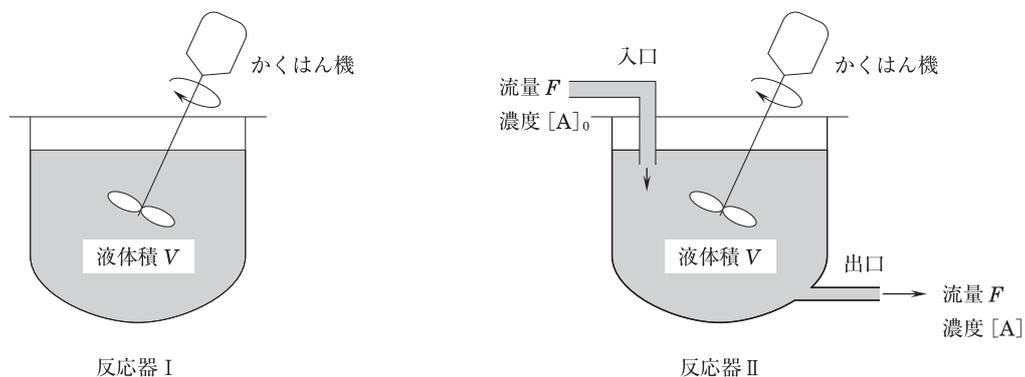


図1

実験 1：反応式(1)に従う不可逆反応の場合

反応器 I において、**A** の濃度 ($[A]$) の時間変化を測定し、 $\log_e [A]$ (ただし、 e は自然対数の底であり、値は 2.718... である) と反応時間 (t) の関係を調べたところ、図 2 に示すような直線関係が得られ、その直線の傾きは、 $-k$ であった。この関係を式で表せば $\log_e [A] = \text{ア}$ となる。これより、反応開始時から **A** の半分が反応するまでの時間は イ で与えられ、 $[A]_0$ に依存しないことがわかる。また、この時刻における生成物 **B** の物質量は ウ である。

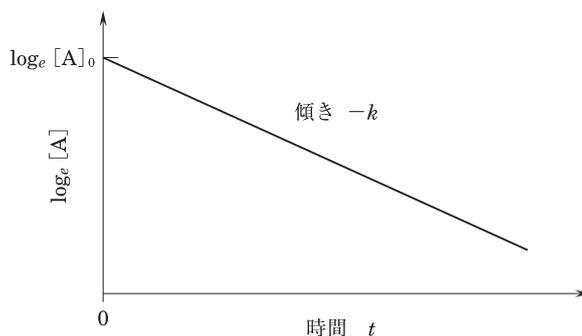


図 2

一方、反応器 II を用いた実験では、反応開始後十分な時間が経過した後は、反応器内のすべての物質濃度は一定になり、 $[A] = \frac{[A]_0}{2}$ となった。このとき、反応(1)における物質 **A** の反応速度は図 2 の結果より $k[A]$ で与えられるから、単位時間あたりに反応により消失する **A** の物質量は エ となる。また、単位時間に流出する **A** の物質量は オ 、単位時間に流入する **A** の物質量は カ で与えられ、これらの間には

$$\text{エ} + \text{オ} = \text{カ}$$

という物質量のつりあいの関係式が成り立つ。この関係から、流量 F は キ となる。

また物質 **A** の濃度が $\frac{[A]_0}{2}$ で一定になった状態で イ と同じ時間だけ実験を続けたとき、この間に流出液から得られる生成物 **B** の物質量は ウ の ク 倍である。

実験2：反応式(2)に従う可逆反応の場合

反応(2)の正反応における **A** の反応速度は $k_1 [A]$ ，逆反応における **A** の生成速度は $k_2 [B]$ でそれぞれ与えられる。また，反応の進行方向に沿ったエネルギーの変化は図3に示したとおりとする。反応器 I において，**A** の濃度は，反応時間とともに図4の太い実線 **a** のように変化し，① 十分な反応時間が経過したのち一定になった。この平衡状態で正逆両反応の速度は等しくなることから，可逆反応(2)の平衡定数 K は，反応速度定数 k_1, k_2 を用いて $K = \boxed{\text{ケ}}$ と表される。

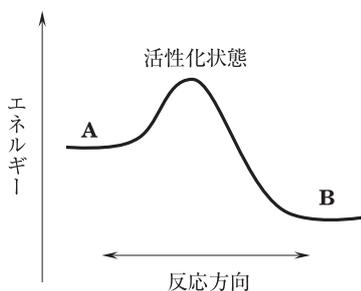


図3

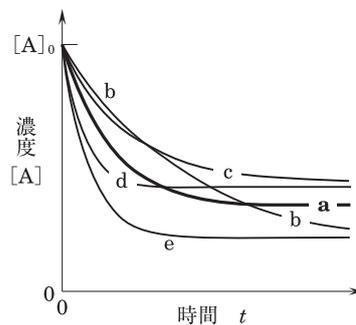


図4

一方，反応器 II を用いた実験でも，十分な時間が経過した後は，物質 **A**，**B** の濃度は一定になった。この時の濃度をそれぞれ $[A]_s$ ， $[B]_s$ とすると，生成物 **B** の物質質量に関するつりあいの関係式は $\boxed{\text{コ}}$ となる。この関係式と $K = \boxed{\text{ケ}}$ の関係を用いると， $S = \frac{[B]_s}{[A]_s}$ という比と平衡定数 K の間には次の関係式が成り立つ。

$$S = \frac{K}{1 + \boxed{\text{サ}}}$$

この式より， S の値は常に K の値より小さく，流量 F が小さくなるにつれ K に近づくことがわかる。

問1 文中の ~ に適切な数式を記入せよ。

問2 実験2の下線部①で記した物質 **A** の一定濃度は $\frac{[A]_0}{3}$ であった。可逆反応(2)の温度 T における平衡定数 K の値を求めよ。

問3 実験2において、反応器Iを用いた実験を T より高い温度と、 T より低い温度で行った。このとき、物質 **A** の濃度の時間変化は、 T より高い温度では図4に示す曲線 となり、 T より低い温度では曲線 となった。図4の中から と に入る適切なものを選び、b~eの記号で答えよ。