

[物理化学標準]

以下の問 (1), (2) に答えよ.

- (1) 図1の曲線は, 273 Kにおけるメタンと水素の圧縮因子 $Z = pV_m/RT$ と圧力 p (Pa)の関係を示したものである. ここで, V_m (dm^3)はモル体積, R ($\text{dm}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) は気体定数, T (K)は温度を表す. 理想気体(または完全気体)の Z 値は圧力によらず $Z = \text{(ア)}$ となるが, 実在気体であるメタンや水素では分子間相互作用が無視できないので, Z 値が圧力 p に応じて変化する. 以下の問(a)~(f)に答えよ.

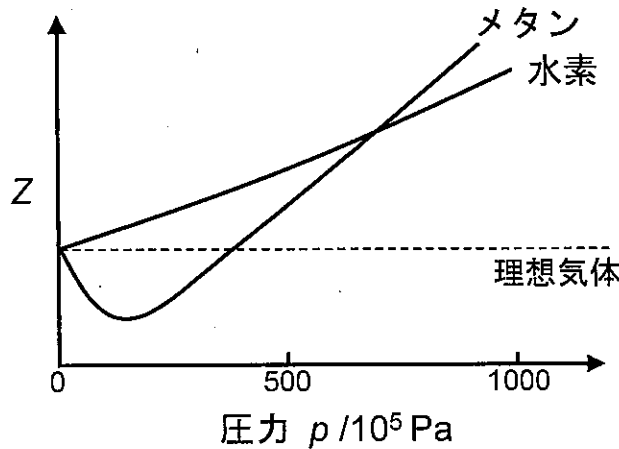


図1. 273 Kにおける Z 値と圧力 p の関係

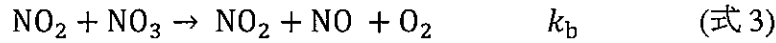
- (a) 空欄(ア)に当てはまる数字を答えよ.
 (b) 理想気体を仮定したときのモル体積を V_m° (dm^3)とする. このとき Z を V_m と V_m° で表せ.
 (c) 一般に, 分子間の相互作用はその距離に依存して変化する. 分子間の距離が分子のサイズと比べて短い領域と長い領域でそれぞれ支配的な相互作用が, 引力的か斥力(反発力)的かを答えよ.
 (d) 273 Kにおけるメタンの Z 値が, 低圧領域では理想気体の値より小さい理由, および高圧領域では理想気体の値より大きい理由を, 分子間相互作用に基づいて150字程度で説明せよ.
 (e) 実在気体の挙動は下記のビリアル状態方程式で表される.

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots)$$

図1の $p \rightarrow 0$ の極限における Z 値の挙動から, メタンと水素それぞれの273 Kにおける第2ビリアル係数 B' の符号を答えよ. 解答に至る過程も示すこと.

- (f) 温度を273 Kから下げた時, 水素の第2ビリアル係数は増大するか減少するか, 理由とともに100字程度で答えよ.

(2) N_2O_5 の分解反応 $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ が下記の機構で進行するとき、以下の問(g)~(i)に答えよ。ただし、 $k_a, k_{a'}, k_b, k_c$ は各反応素過程の反応速度定数であり、 $[\text{M}]$ は分子Mの濃度を表す。



(g) 反応中間体NOと NO_3 の濃度の変化速度 $d[\text{NO}]/dt, d[\text{NO}_3]/dt$ を、各反応素過程の速度定数や分子の濃度を用いて表せ。

(h) $[\text{NO}]$ と $[\text{NO}_3]$ に対して定常状態の近似を適用し、 N_2O_5 の分解反応が $[\text{N}_2\text{O}_5]$ に対して1次となることを示せ。

(i) ある条件で N_2O_5 の分解過程を調べたところ、下記の結果を得た。

反応時間 t/s	0	200	400	600
$[\text{N}_2\text{O}_5] / \text{mol dm}^{-3}$	0.11	0.077	0.054	0.037

このとき反応が $[\text{N}_2\text{O}_5]$ に対して1次で進行することをグラフを使って示し、反応速度定数を有効数字2桁で求めよ。単位も書くこと。ただし、 $\ln 0.70 = -0.35$ として計算せよ。

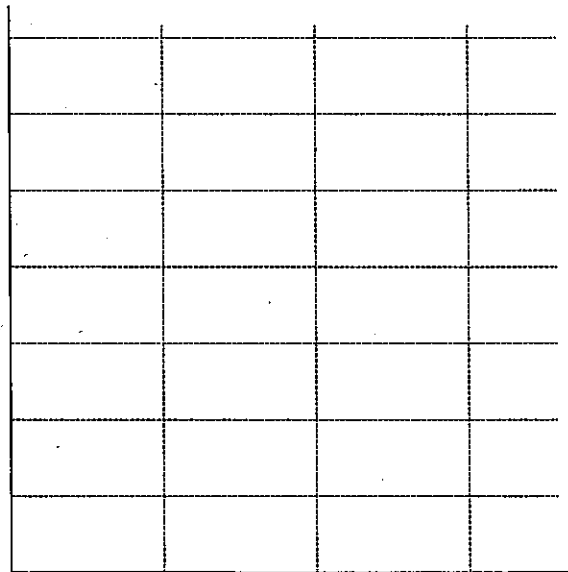


図2. 答案下書き用グラフ