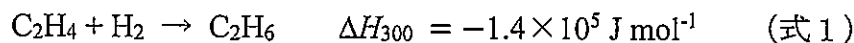


[物理化学基礎]

エチレンの気相水素化反応



について、以下の問 (1) ~ (9) に答えよ。ここで、 ΔH_{300} は 300 K における反応のエンタルピーである。300 K における各物質のエントロピーおよび定圧熱容量を表 1 に示す。

表 1. 300 K における各成分のエントロピー及び定圧熱容量

	$S / \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$C_p / \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
H_2	130	29.0
C_2H_4	220	43.6
C_2H_6	230	52.6

気体成分が理想気体であるとし、ここでは標準状態は 300 K, $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ であるとして、以下の問に答えよ。数値計算においては、有効数字 2 桁で解答せよ。

- (1) この反応は発熱反応か、吸熱反応かを答えよ。
- (2) 温度 T と圧力 P の関数として、各成分の化学ポテンシャル $\mu(P, T)$ は次のように記述される。

$$\mu(P, T) = \mu_0(T) + RT \ln(P/P_0) \quad (\text{式 2})$$

(式 2) において、標準状態での μ および P を μ_0, P_0 と表す。 R は気体定数である。このとき、標準反応 Gibbs 自由エネルギー ΔG° と圧平衡定数 K の間には、次の関係 (式 3) が成り立つことを示せ。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (\text{式 3})$$

- (3) 300 K における反応エントロピー ΔS_{300} を求めよ。
- (4) 300 K における反応 Gibbs 自由エネルギー ΔG_{300} を求めよ。
- (5) 図 1 を用いて、300 K における圧平衡定数 K_{300} の値を求めよ。
- (6) この反応における定圧熱容量 ΔC_p を求めよ。
- (7) 400 K において、同様の実験を行った。400 K における反応エンタルピー ΔH_{400} , 反応エントロピー ΔS_{400} , および反応 Gibbs 自由エネルギー ΔG_{400} を求めよ。ただし、 ΔC_p は温度に依らず一定であるものとする。必要があれば、 $\ln 2 = 0.69, \ln 3 = 1.10$ を用いよ。
- (8) 図 1 を用いて、400 K における圧平衡定数 K_{400} の値を求めよ。

- (9) エチレンと水素を混合させただけでは (式 1) の反応速度は極めて小さい。しかし, Ni 触媒を用いれば, 反応が速やかに進行する. Ni 触媒の下での (式 1) の反応において, 300 K および 400 K における反応速度がそれぞれ $4.0 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$, $9.0 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$ であった. この反応の活性化エネルギー E_a [kJ mol^{-1}] を求めよ. 必要があれば, 気体定数 $R = 8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を用いよ.

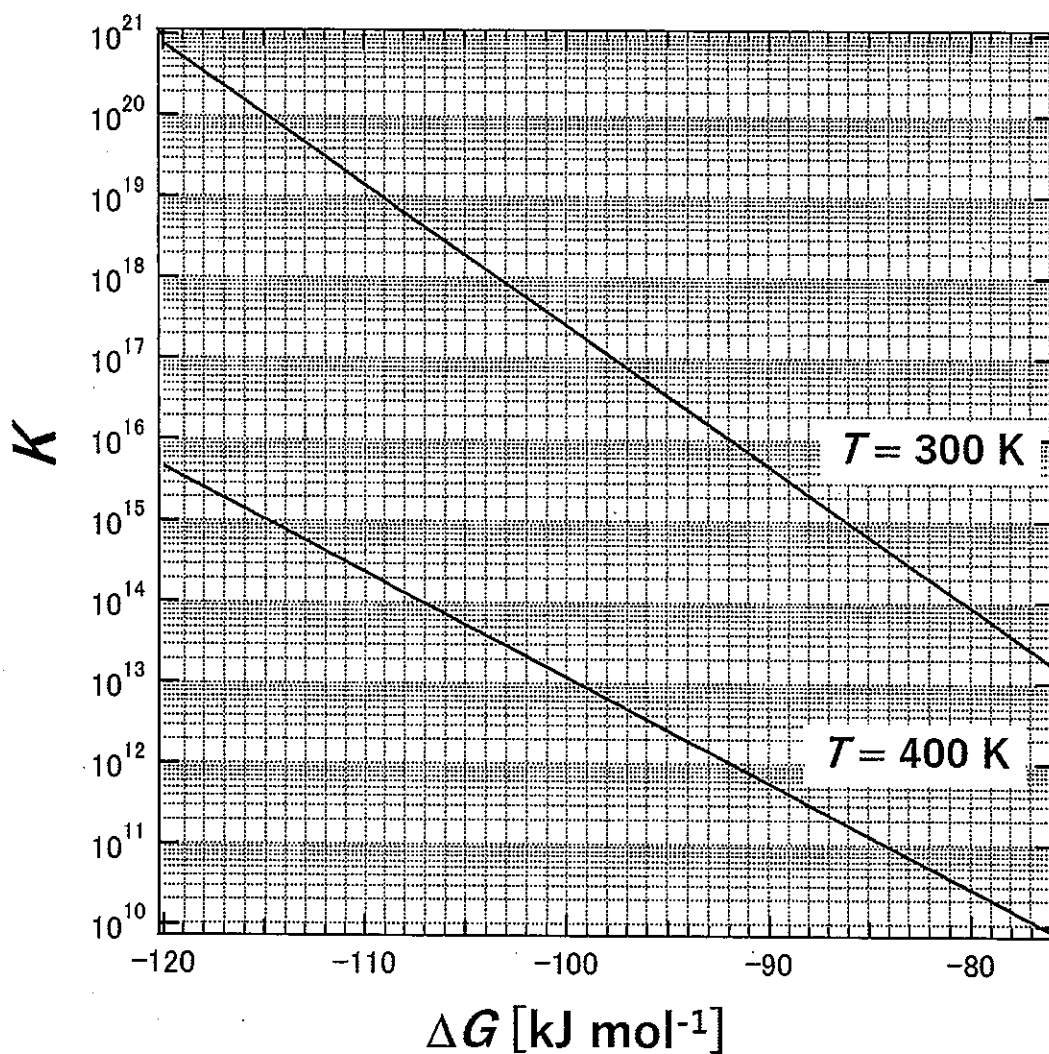
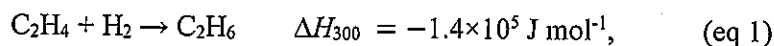


図 1. 300 K および 400 K における反応 Gibbs 自由エネルギー ΔG と圧平衡定数 K の関係

[Physical Chemistry: Basic]

Answer the following problems (1) through (9) on the following hydrogenation reaction of ethylene in gas phase,



where ΔH_{300} represents the reaction enthalpy at 300 K. Table 1 represents the entropy and thermal capacity under constant pressure for the respective gas components.

Table 1. Entropy and thermal capacity under constant pressure at 300 K.

	S / J mol ⁻¹ K ⁻¹	C_p / J mol ⁻¹ K ⁻¹
H ₂	130	29.0
C ₂ H ₄	220	43.6
C ₂ H ₆	230	52.6

The gas components are considered to be ideal gases. The standard condition is defined as 300 K and 1×10^5 Pa in the following problems. Calculate numerical values to two significant figures.

- (1) Is this reaction exothermic or endothermic?
- (2) As a function of temperature T and pressure P , the chemical potential of each component $\mu(P, T)$ is written as

$$\mu(P, T) = \mu_0(T) + RT \ln(P/P_0), \quad (\text{eq 2})$$

where μ_0 and P_0 represent μ and P under standard conditions, respectively, and R represents the gas constant. Show that the following relation (eq 3) holds between the Gibbs free energy ΔG° and pressure equilibrium constant K ,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K. \quad (\text{eq 3})$$

- (3) Calculate the reaction entropy ΔS_{300} at 300 K.
- (4) Calculate the reaction Gibbs free energy ΔG_{300} at 300 K.
- (5) Using Figure 1, estimate the pressure equilibrium constant K_{300} at 300 K.
- (6) Calculate the thermal capacity ΔC_p under the constant pressure.
- (7) Similar experiments were performed at 400 K. Calculate the enthalpy ΔH_{400} , the reaction entropy ΔS_{400} , and the reaction Gibbs free energy ΔG_{400} by assuming that ΔC_p does not depend on temperature. If necessary, use $\ln 2 = 0.69$ and $\ln 3 = 1.10$.
- (8) Using Figure 1, estimate the pressure equilibrium constant K_{400} at 400 K.

- (9) The hydrogenation reaction of ethylene (eq 1) may not proceed at 300 K only by mixing C_2H_4 and H_2 . By using a Ni catalyst, this reaction proceeds promptly. Using such a Ni catalyst, the rates of the reaction (eq 1) at 300 K and 400 K were found to be $4.0 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$ and $9.0 \times 10^{-6} \text{ mol min}^{-1}$, respectively. Calculate the activation energy E_a [kJ mol^{-1}] of this reaction. If necessary, use the gas constant $R = 8.3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

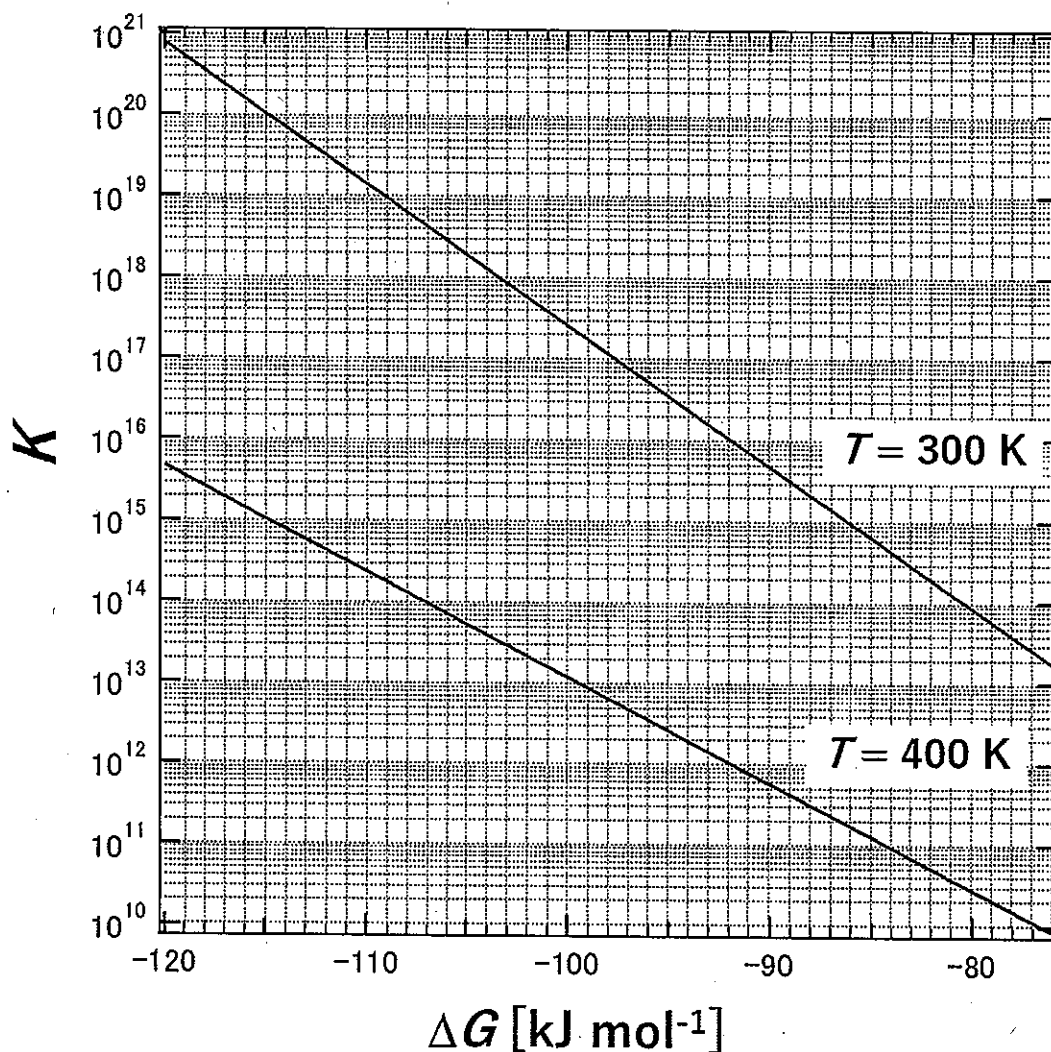


Figure 1. The pressure equilibrium constant K as a function of reaction Gibbs free energy ΔG at 300 K and 400 K