

**【キーワード】**

可逆反応、平衡状態、正反応、逆反応、可逆反応の微分速度式、速度式から平衡濃度を求める方法、平衡定数、自由エネルギー、熱力学による平衡状態の取り扱い、平衡定数の一般式、平衡移動の法則（ル・シャトリエの原理）、反応エンタルピー、前駆平衡反応

**【演習問題】**

1. (1) 平衡定数を表す一般式を書きなさい。 (2) 平衡定数と自由エネルギー変化の関係について述べなさい。
2. ル・シャトリエの原理によれば、平衡状態にある反応系に右辺の物質を加えると、平衡は左に移動する。この現象を、反応速度の変化を使って定性的に説明しなさい。
3. 平衡反応  $A + B \rightleftharpoons C$  がある。298 K で  $[A]_0 = [B]_0 = [C]_0 = 0.100 \text{ mol/L}$  の条件で反応させたところ、平衡状態では  $[C] = 0.0630 \text{ mol/L}$  となった。また、この反応は  $\Delta H = -35 \text{ kJ/mol}$  の発熱反応である。
  - (1) 298 K での平衡定数  $K$  を求めなさい。
  - (2) van't Hoff の式を、ある温度範囲で  $\Delta H$  が一定であると仮定して積分すると、  

$$\ln K = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \ln K_0$$
 となる。ここで、 $K_0$  はある基準温度  $T_0$  の時の平衡定数である。  
 $T_0 = 298 \text{ K}$  に対する  $K_0$  が(1)の値であるとして、 $T = 333 \text{ K}$  の時の  $K$  を求めなさい。
  - (3) (1) で平衡状態になった系に  $[C]$  を  $0.100 \text{ mol/L}$  追加し、温度を  $333 \text{ K}$  にして、平衡状態になるまで放置した。この時の  $[C]$  を求めなさい。
4. 可逆反応  $A \rightleftharpoons B$  が平衡に達するのに要する時間について考察する。
  - (1) 講義で導いた積分速度式を用いて、 $[A]$  は理論上「決して」平衡濃度  $[A]_\infty$  に達しないことを示しなさい。
  - (2) (1) の結果は現実的には役に立たないので、より現実的に「A の反応速度が  $t=0$  での反応速度の 1% まで減少した時に（ほぼ）平衡に達する」と考えてみる。この意味での「平衡に達する」までに要する時間を  $k_1, k_{-1}$  を使って表しなさい。
5. ある反応が、(i)  $A + B \rightleftharpoons D$  (前駆平衡)、(ii)  $D + B \rightarrow C + B$ 、の二段階反応であるとする。なお、(ii)の反応は速度定数  $k_2$  の二次反応であり、前駆平衡に比べて遅い。
  - (1) (i)の平衡定数を  $K$  とする。 $[D]$  を  $K, [A], [B]$  の式で表しなさい。
  - (2) (ii)の反応について、C に関する微分速度式を立てなさい。
  - (3) (1), (2) の式から、この反応が見かけ上三次反応であることを示しなさい。