

1 次本文を読んで、問1～問3に答えよ。ただし、濃度の単位は mol/l、体積の単位は l とする。
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。

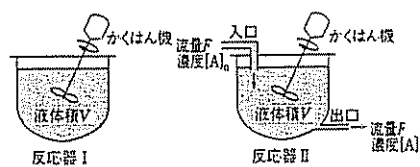


図1

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 $\log_e [A] = \square \text{ア}$ 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 $\square \text{イ}$ 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 $\square \text{ウ}$ である。

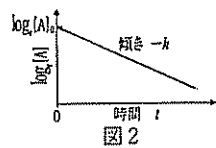


図2

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 $\square \text{エ}$ となる。また、単位時間に流出する A の物質量は $\square \text{オ}$ 、単位時間に流入する A の物質量は $\square \text{カ}$ で与えられ、これらの間には、 $\square \text{エ} + \square \text{オ} = \square \text{カ}$ 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 $\square \text{キ}$ 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 $\square \text{イ}$ と同じ時間だけ実験を続けるとき、この間に流出液から得られる生成物 B の物質量は $\square \text{ウ}$ の $\square \text{ク}$ 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 $K = \square \text{ケ}$ と表される。

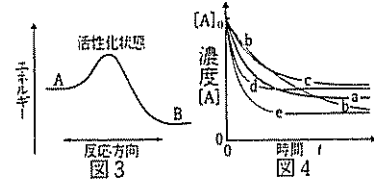


図3

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 の物質量に関するつりあいの関係式は $\square \text{コ}$ となる。この関係式と $K = \square \text{ケ}$ 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。

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

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 $\square \text{ア}$ ~ $\square \text{サ}$ 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[シ]となり、 T より低い温度では曲線[ス]となった。図4の中から[シ]と[ス]に入る適切なものを選び、 \sim の記号で答えよ。