

反応論

【問1】レドックス $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の標準電極電位に関する以下の設問に答えよ。必要であれば次の物理定数値を用いてよい。気体定数: $R = 8.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, ファラデー定数: $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。有効数字は3桁とせよ。また, $[\]$ はモル濃度を表し, すべての溶存種について活量係数は1としてよい。

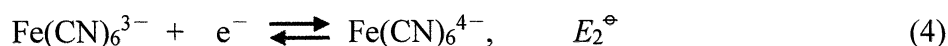
鉄(III) および鉄(II) の CN^- 錯形成反応は次のとおりである。



ここで, K_1 および K_2 はそれぞれ式 (1) および式 (2) の錯形成定数を表す。また, レドックス $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の半反応式および 298 K の標準電極電位 E_1° は次式で表せる。



レドックス $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の半反応式および 298 K の標準電極電位 E_2° は,



である。

- 1) $[\text{Fe}^{3+}]$ および $[\text{Fe}^{2+}]$ を, $K_1, K_2, [\text{CN}^-], [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}], [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ を用いて表せ。
- 2) 式 (3) について, 電極電位を E_1°, K_1, K_2 を用いて表せ。必要であれば温度 $T, R, F, [\text{CN}^-], [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}], [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ を用いてよい。
- 3) 式 (4) の E_2° を計算せよ。導出過程も記せ。
- 4) E_1° と E_2° の違いについて, 配位子の役割に着目して 50 字以内で説明せよ。

【問2】ハーバーとボッシュらの開発により、アンモニアは式(1)に示す水素と窒素の気相反応によって直接合成されるようになった。これについて以下の設問に答えよ。



- 1) 式(1)の反応の 400°C におけるギブズエネルギー変化は $\Delta G^\circ = -47.86 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。 400°C における平衡定数 K を求めよ。
必要であれば気体定数 $R=8.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ を用いよ。
- 2) 式(1)の反応を加圧下で行う理由を平衡の圧力依存性の観点から説明せよ。
- 3) 式(1)の反応は $400\sim 500^\circ\text{C}$ 程度で行われる理由を説明せよ。
- 4) アンモニア合成の原料ガスとなる水素は工業的にどのように製造されるか、原料とその製造プロセスについて2つ説明せよ。
- 5) 高温・高圧の水素にさらされるアンモニア合成塔の開発課題とその対策について知るところを説明せよ。