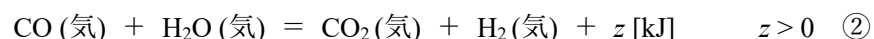
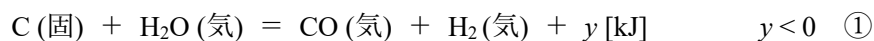


九州大学 2019 年 大問 2

コークス C (固体)と水蒸気 H_2O (気体)を原料として、これらを高温で接触させることによって CO と H_2 の混合気体が生成する反応(水性ガス反応)は、式①に示す熱化学方程式で表される。一方、この反応の副反応として、式②に示す熱化学方程式で表される反応が同時に進行し、CO および H_2 の生成率に影響を与える。ここでは以下の 2 つの反応について考える。なお、式①、式②中の y , z は反応熱を表す。



式①の反応は〔ア〕、式②の反応は〔イ〕を伴う反応である。主反応である式①の反応が一定温度で平衡状態にあるとき、右向きの反応によって気体分子の総数が〔ウ〕ので、系全体の圧力を〔エ〕すれば H_2 の生成率を大きくすることができる。

問 1 文章中の〔ア〕～〔エ〕に入る適切な語句を答えよ。

問 2 体積 $V [\text{L}]$ の容器中で、圧力が $p [\text{Pa}]$ 、温度が $T [\text{K}]$ に保持された状態で、式①および式②で表される 2 つの反応が平衡状態にあるとき、以下の(1)～(4)に答えよ。ただし、各気体の分圧は $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{CO} , p_{CO_2} および p_{H_2} で表すものとし、いずれの気体も理想気体として扱えるものとする。また、コークス C の体積は無視できるものとする。

- (1) 式①および式②の反応の平衡定数 K_1 および K_2 を容器内に存在する各気体の分圧 $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{CO} , p_{CO_2} , p_{H_2} 、温度 T および気体定数 R を用いてそれぞれ表せ。
- (2) 気体がかかわる可逆反応の場合、問 2 (1)で求めた平衡定数の代わりに、成分気体の分圧を用いた圧平衡定数 K_p が使われる。式①および式②の反応の圧平衡定数 K_{p1} および K_{p2} を容器内に存在する各気体の分圧 $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{CO} , p_{CO_2} および p_{H_2} を用いて表せ。
- (3) 得られる H_2 の分圧 p_{H_2} については、以下の手順で p_{CO} および圧平衡定数 K_{p1} および K_{p2} を用いて表すことができる。また、圧平衡定数 K_{p1} および K_{p2} は与えられた温度で一定となり、その比 K_{p1}/K_{p2} も一定の値 α となる。したがって、ある温度での CO の分圧 p_{CO} を測定することができれば、 p_{H_2} を計算することがで

きる. [オ] ~ [ク] に p_{CO} , p_{CO_2} , V , R , T および α を用いて適切な式を記入し, 次の文章を完成させよ.

《 p_{H_2} の算出方法》

式①および式②の反応における CO , CO_2 の酸素原子と, H_2 の水素原子は, 全て H_2O に由来することから, 酸素と水素の原子数の比は 1:2 である. これを p_{H_2} , p_{CO} および p_{CO_2} を用いて表すと,

$$[\text{オ}] : \frac{2 p_{\text{H}_2} \cdot V}{RT} = 1 : 2$$

と書ける. よって,

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{CO}} + [\text{カ}] \quad \text{③}$$

を得る. 一方, 問 2 (2) で表した圧平衡定数の比をとることによって,

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{キ}]}{\alpha} \quad \text{④}$$

を得る. 式④を式③に代入することにより, 以下のように p_{H_2} を p_{CO} および α を用いて書き表せる.

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{CO}} + [\text{ク}] \quad \text{⑤}$$

- (4) 実際に容器内の圧力が $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, 温度が 1273 K に保持されたとき, 圧平衡定数の比 α が $7.70 \times 10^6 \text{ Pa}$ となり, CO ガスセンサーによって測定された p_{CO} の測定値は $5.00 \times 10^4 \text{ Pa}$ であった. このとき p_{H_2} は何 Pa となるか, 有効数字 3 桁で答えよ.