

Preparatory Problems IChO 2012

Theoretical Problems



問題 8. 窒素酸化物：化学的性質、反応平衡、熱力学

窒素酸化物は大気化学において、非常に重要な役割を果たしている。この物質は内燃機関での燃焼の際、空気中の O_2 と N_2 が高温で結合することで作られ、多くの大都市における光化学スモッグの原因物質となっている。成層圏においては、窒素酸化物はオゾンの光化学的分解に関与しており、この光化学的分解が紫外線を吸収するオゾンに定常状態を維持している。窒素酸化物の化学的性質の一部を以下に解説する。

(訳者注：放っておくとオゾンが増え続けてしまうのを、窒素酸化物が分解することによって定常状態に維持しているということ。)

A. 窒素酸化物の相互変換

無色ガス状で、常磁性の窒素酸化物 **A** を過剰の O_2 と反応させ、その反応混合物を $-120\text{ }^\circ\text{C}$ の捕集容器(トラップ)に通すと、無色の固体 **B** が凝固する。この **B** 2.00 g を 1.00 L の真空容器に入れて、種々の温度で平衡状態にしたとき、その平衡状態にある赤褐色の蒸気は、以下の圧力を示した。

T, $^\circ\text{C}$	p , atm
25.0	0.653
50.0	0.838

- a) 化合物 **A** と **B** を特定せよ。
- b) 化合物 **B** が真空容器に入れられた際、どのような化学反応が起こったか？この反応の ΔH° と ΔS° の値を答えよ。なお、気体定数 $R=8.3145\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}=0.08205\text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ を用いてよい。

B. 窒素酸化物の反応性

上記 A 項で得た化合物 **B** は F_2 と反応して、無色の気体 **C** を生成する。更に化合物 **C** は、気体の三フッ化ホウ素と反応して、無色の固体 **D** を生成する。この化合物 **D** 1.000 g を水に溶かし、0.5000 M の NaOH で滴定したところ、30.12 mL を要した。なお、滴定の終点はフェノールフタレインで判定している。

- c) 化合物 **C**、**D** の構造式を書け。また、**D** の滴定の結果を説明せよ。

d) 化合物 **D** は過剰のニトロベンゼンと反応し、有機化合物 **E** を主生成物として与える。
この **E** の構造式を書け。