



43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

問題 13 二塩化スルフリルの分解反応速度

二塩化スルフリル(SO_2Cl_2) は工業的、環境的および科学的視点から興味のある化合物であり、塩素化やスルホン化のための反応試薬、あるいは電池における陰極液の成分として広く用いられている。室温では、 SO_2Cl_2 は刺激臭のある無色の液体で、沸点は 70°C である。 100°C 以上に加熱すると、 SO_2 と Cl_2 に分解する。



ここに、 SO_2Cl_2 で満たされている空の容器がある。 SO_2 と Cl_2 への分解反応は、 375 K における全圧変化を監視することによって追跡できる。以下の表のようなデータが得られた。

Time (s)	0	2500	5000	7500	10000
P_{total} (atm)	1.000	1.053	1.105	1.152	1.197

- a) グラフを用いて、この分解反応が一次反応であることを示した上で、 375 K における速度定数を求めよ。
- b) 同じ分解反応を 385 K において行ったとき、1 時間後の総圧力は 1.55 atm であった。この分解反応の活性化エネルギーを求めよ。
- c) 十分に長い時間の経過後には、反応容器中には無視できるほどの量の $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ しか残っていない。したがって、そのときの容器中の内容物は SO_2 と Cl_2 との混合物と見なすことができるであろう。 $\text{SO}_2(\text{g})$ は H_2SO_4 として $\text{Cl}_2(\text{g})$ から分離され、 $\text{Cl}_2(\text{g})$ は Cl_2/Cl^- 電極を作るために利用される。この電極を Cu^{2+}/Cu 電極と組み合わせるとガルバニ電池ができる。どちらの電極が陰極として働くか？ただし、 $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.36\text{ V}$ 、 $E^\circ(\text{Pt}/\text{Cl}_2, \text{Cl}^-) = +1.36\text{ V}$ とする。
- d) (c) で与えられたセル反応の ΔG° を求めよ。
- e) SO_2 と Cl_2 をそれぞれ分離するための方法の一つとして、全ての SO_2 を強電解質の CaSO_3 に変換するために、 SO_2 と Cl_2 の混合気体を固体の CaO 上に通すことが考えられる。 0.020 M CaSO_3 水溶液の pH を求めよ。ただし、 H_2SO_3 の $K_{a1} = 1.7 \times 10^{-2}$ 、 $K_{a2} = 6.4 \times 10^{-8}$ とする。