



高3 化学総合 S・SA

春期講習会

～反応速度と化学平衡～

氏名

❶ 学習方法について

難関大学を目指す生徒にとっての、理科の学習は、できる限り実践に近い形で、できる限り多くの問題に触れることです。物理においては、数学と同様復習が鍵を握ります。“なぜその解き方なのか。”ということを意識しながら、日々復習に励んでください。

コラボのテキストは、基礎レベルからハイレベルな内容まで盛り込んでいます。「学力は復習（回数）に宿る」を肝に銘じて、学習した全てが血肉となるまで、徹底した復習をしてください。

❷ 授業欠席のフォローに関して

平常授業を欠席する場合は、担当講師または事務局まで、事前に連絡をしてください。

欠席した場合は、後日 VTR にて受講可能です。

重要 テキストの使用方法”予習”と”復習”

本テキストは、難解な入試問題への対応力を養成するため、やや難～難問レベルの入試問題で構成されています。以下に、予習と復習のポイントを挙げておきます。テキストを効果的に使用するために、熟読しておいてください。

予習用問題：授業前に予習が必要です。1 題 10～20 分を目安にノートに解答しましょう。

問題に取り組むにあたっては、以下の点に注意してください。

- ①予習の前にテキストや問題集で基本事項の復習をしておくこと
- ②解答の際ノートに図を書き直すこと
- ③該当単元の公式は答えられるようにしておくこと

演習問題：予習用問題の解説後、授業時間内で演習します。

復習：間違った問題だけでなく、解答根拠が曖昧だった問題をすべて再確認してください。確認の回数を増やすことで論理的思考の強化をしましょう。

第 1 段階 * 授業後 3 日以内

基本事項の復習と、間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の解き直し

第 2 段階 * 授業後 1 週間以内

間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の解き直し

第 3 段階 * 授業後 1 カ月以内

間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の解き直し

第 4 段階 * 直前期

◆第1回 反応速度◆

■ 化学反応の速さ ■

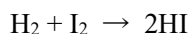
○ 反応速度の表し方

$$\text{反応速度 } v = \frac{\text{反応物の濃度の減少量}}{\text{反応時間}} \quad \text{または } v = \frac{\text{生成物の濃度の増加量}}{\text{反応時間}}$$

反応物質 A のモル濃度が、反応時間 Δt の間に、反応物質 A のモル濃度が $\Delta[A]$ だけ変化したとすると、

$$\text{平均の反応速度 } v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{瞬間の反応速度 } v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{d[A]}{dt}$$

[例] 水素 H_2 とヨウ素 I_2 を同じ物質質量ずつ同一の容器に入れ、数百 $^{\circ}C$ に加熱すると、ヨウ化水素が生成する。



このとき、各物質のモル濃度を $[H_2]$ 、 $[I_2]$ 、 $[HI]$ とし、ある短い時間 Δt の間におこった濃度変化を $\Delta[H_2]$ 、 $\Delta[I_2]$ 、 $\Delta[HI]$ とすると、それぞれの反応速度は

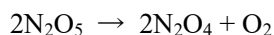
$$v_{H_2} = -\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t}, \quad v_{I_2} = -\frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}, \quad v_{HI} = \frac{\Delta[HI]}{\Delta t}$$

この反応では、 H_2 、 I_2 が 1mol 反応（減少）すれば、必ず HI が 2mol 生成（増加）する。よ

$$\text{って } v_{H_2} : v_{I_2} : v_{HI} = 1 : 1 : 2 \text{ である。} \therefore v = -\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[HI]}{\Delta t}$$

○ 反応速度の測定

例えば、五酸化二窒素の四塩化炭素溶液を、約 $45^{\circ}C$ に温めると、分解して酸素を発生する。



| 時間[s] | 濃度[mol/l] | 反応速度 [mol/(l·s)] | 平均濃度 [mol/l] |
|-------|-----------|-----------------------|-----------------|
| 0 | 1.40 | | |
| 400 | 1.10 | 7.50×10^{-4} | 1.25 |
| 800 | 0.87 | 5.75×10^{-4} | 0.985 |
| 1200 | 0.68 | 4.75×10^{-4} | 0.775 |
| 1600 | 0.53 | 3.75×10^{-4} | 0.605 |
| 2000 | 0.42 | 2.75×10^{-4} | 0.475 |

反応速度式 $v = k [N_2O_5]$

(k : 反応速度定数…反応の種類と温度により、濃度の変化には無関係)

一次反応 $v = k[A]$ …反応速度が反応物質の濃度の 1 乗に比例するような反応

二次反応 $v = k[A]^2$, $v = k[A][B]$

擬一次反応 $v = k'[A]$ … $v = k[A][B]$ において A に対して B が大過剰であれば $[B]$ は一定とみなせる。

○化学反応のしくみ

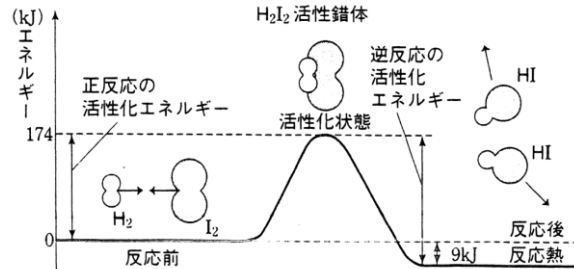
ある一定以上の運動エネルギーをもった分子が反応に都合のよい方向から衝突する際にはじめて反応がおこる。

活性化状態 : 原子の組み換えのおこるエネルギーの高い状態。

(活性錯体) : 活性化状態に生じた分子の複合体。

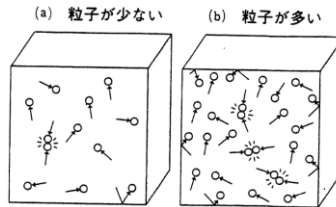
活性化エネルギー : 反応物質を活性化状態にするのに必要な最小のエネルギー。

一般に、反応物の濃度や温度などの条件が同じであれば、活性化エネルギーが小さい反応ほど、エネルギーの障壁を超えられる分子の割合が多くなるので、反応速度は大きくなる。



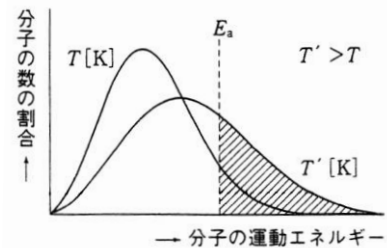
・反応速度と濃度の関係

濃度が大きい⇒反応する粒子の数が多い
⇒粒子間の衝突回数が多い⇒反応速度が速い



・反応速度と温度の関係

温度が高くなる⇒マクスウェル・ボルツマン分布に従って熱運動が激しくなる⇒活性化エネルギー以上の運動エネルギーをもつ分子の割合が急激に増加する
⇒反応速度が速くなる



○反応速度と触媒

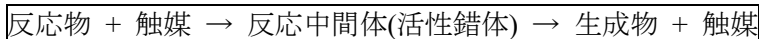
触媒 : 反応の前後でそれ自体は変化しないが、少量でも反応速度に大きな影響を与える物質

正触媒 : 反応速度を大きくする触媒

負触媒 : 反応速度を小さくする触媒

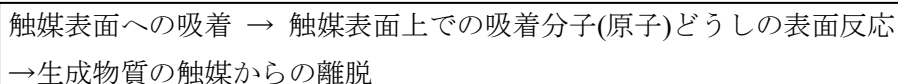
均一触媒 : 反応物と均一に混じり合った同一の相で

働く触媒



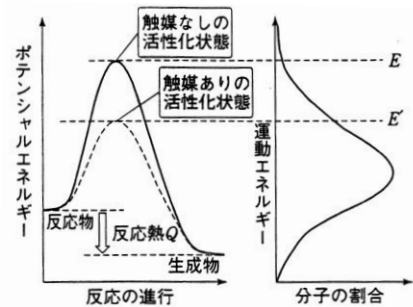
(例)H₂O₂の分解反応における FeCl₃ 水溶液など

不均一触媒 : 反応物と均一に混じり合わない異なる相で働く触媒



(例)H₂O₂の分解反応における MnO₂ 粉末など

※触媒を加えると、活性化エネルギーの小さい反応経路ができる。(活性化エネルギーが小さくなる。) よって、活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ粒子の数が多くなるので、正反応も逆反応も反応速度は速くなる。ただし、触媒を加えても反応熱は変わらない。



■ 1 次反応の半減期（発展） ■

○半減期：反応物の濃度[A]が初濃度[A]₀の半分になる時間

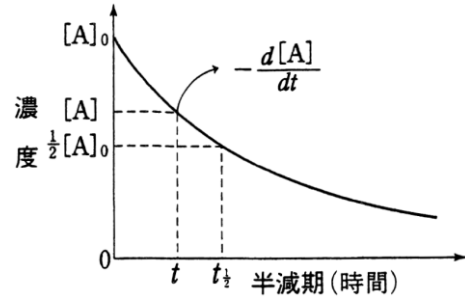
<参考>

ある時刻 t における A の反応速度（瞬間の速度）

は，A の濃度を時間で微分した値で，

それがその時刻における A の濃度[A]の 1 乗に比例するから，

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (k: \text{定数})$$



上式を変数分離し，積分すると， $\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$ より， $\int \frac{1}{[A]} d[A] = -\int kdt$

$$\therefore \log_e[A] = -kt + c \quad (c: \text{積分定数}) \quad \cdots \textcircled{1}$$

初期条件として $t=0$ のときの A の初濃度を $[A]_0$ とすると， $\log_e[A]_0 = c$

これを①式に代入すると， $\log_e[A] = -kt + \log_e[A]_0$

$$\therefore \log_e \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad \cdots \textcircled{2} \quad \text{または, } [A] = [A]_0 e^{-kt} \quad \cdots \textcircled{3}$$

③より，1 次反応では反応物の濃度が指数関数的に減少することがわかる。

半減期を $t_{1/2}$ で表し， $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ を②式に代入すると， $\log_e \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$

$$\therefore t_{1/2} = \frac{\log_e 2}{k} = \frac{0.69}{k}$$

ゆえに，1 次反応の半減期は反応物質の初濃度に無関係である。

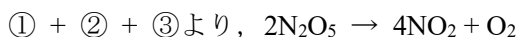
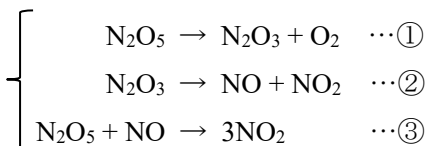
■ 多段階反応の律速段階（発展） ■

律速段階：多段階反応の中で最も遅い素反応の段階。

この素反応の反応物をもとに反応速度が決定されると考えてよい。

<例>

たとえば、 $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ の反応は、3つの素反応が相次いでおこる多段階反応であることがわかっている。



調べてみると、上の3つの素反応のうち、①の反応速度が②、③の反応速度に比べてはるかに遅いことがわかった。つまり、①の素反応さえおこれば、あとの②、③の素反応はすぐに進行するので、全体の反応速度は、①の素反応の反応速度によってのみ決定されることが考えられる。

このように、多段階反応の中で最も遅い素反応の段階は律速段階という。

①式の素反応が律速段階となるので、全体の反応速度は、①の素反応の反応速度 $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$ で表されることになる。

<例題 1>

$A + B \rightarrow 2C$ で表される気体反応がある。この反応について、次の(ア)~(ウ)の実験事実が得られた。下の各問いに答えよ。

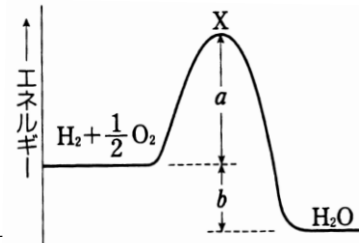
- (ア) A のモル濃度を 2 倍にすると、C の生成速度は 2 倍になる。
 (イ) B のモル濃度を 2 倍にしても、C の生成速度は 2 倍になる。
 (ウ) 温度を 10K 上げるごとに、C の生成速度は 3 倍になる。

- (1) A, B のモル濃度をそれぞれ $[A]$, $[B]$, 反応速度定数を k として、C の生成速度 v を反応速度式で表せ。
 (2) 反応容器を圧縮して全圧を 3 倍にすると、C の生成速度は何倍になるか。
 (3) この反応で、温度を 30K 上昇させると、C の生成速度は何倍になるか。

【解答】(1) $v = k[A][B]$ (2) 9 (3) 27

<例題 2>

右図は、水素と酸素から水が生成する反応について、エネルギーの変化を表したものである。次の各問いに答えよ。



- (1) 図中の X で示される状態を何というか。
 (2) 水が分解して水素と酸素になるときの活性化エネルギーを、図中の a , b を用いて表せ。
 (3) 触媒を用いてこの反応を行うと、反応の速さは著しく大きくなった。このとき、図中の a , b の値は、それぞれどのようになるか。次の(ア)~(ウ)からそれぞれ選べ。
 (ア) 大きくなる (イ) 変わらない (ウ) 小さくなる

【解答】(1) 活性化状態 (2) $a + b$ (3) $a - \text{ウ}$, $b - \text{イ}$

<例題 3>

$A + B \rightarrow C$ で表される反応がある。

A と B の濃度を変えて、それぞれ反応速度を求め、右表のような結果を得た。

$[A] = 0.40 \text{ mol/l}$, $[B] = 0.90 \text{ mol/l}$ のときの反応速度を求めよ。

| 実験 | $[A] \text{ mol/l}$ | $[B] \text{ mol/l}$ | $v \text{ mol/l} \cdot \text{s}$ |
|----|---------------------|---------------------|----------------------------------|
| 1 | 0.30 | 1.20 | 3.6×10^{-2} |
| 2 | 0.30 | 0.60 | 9.0×10^{-3} |
| 3 | 0.60 | 0.60 | 1.8×10^{-2} |

【解答】 $v = k[A][B]^2$ となる。

$$k = \frac{3.6 \times 10^{-2}}{0.30 \times 1.20^2} \text{ なので, } v = \frac{3.6 \times 10^{-2}}{0.30 \times 1.20^2} \times 0.40 \times 0.90^2 = 2.7 \times 10^{-2} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$$

<第1回 演習問題>

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{l}/(\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{l}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

【1】次の文章を読み，(1)～(4)の問いに答えよ。

物質Aと物質Bから物質Cが生成する化学反応がある。この反応が進行し，Cの濃度が増加していくと，生成したCがAとBになる逆向きの反応が起こりはじめ，時間がたつと平衡状態になる。

(1) AとBからCが生成する化学反応において，ある温度でAとBの初期濃度を変えて，反応初期のCの生成速度を求める実験1，2，3を行った。結果を以下の表に示す。

表 実験結果

| | Aの初期濃度 [mol/L] | Bの初期濃度 [mol/L] | Cの生成速度 [mol/(L·s)] |
|-----|-------------------|-------------------|-----------------------|
| 実験1 | 0.30 | 1.00 | 1.8×10^{-2} |
| 実験2 | 0.30 | 0.50 | 9.0×10^{-3} |
| 実験3 | 0.60 | 0.50 | 3.6×10^{-2} |

反応初期では，Cの濃度は小さいため逆向きの反応は無視できるものとする。Cの生成速度 v は，Aのモル濃度を[A]，Bのモル濃度を[B]，反応速度定数を k とすると， $v = k[A]^x[B]^y$ と表すことができる。

- (i) 実験1，2，3の結果をもとに， x と y にあてはまる適切な値を求めよ。
(ii) 反応速度定数 k を有効数字2桁で求め，単位とともに記せ。
(iii) Aの初期濃度を 0.20 mol/L ，Bの初期濃度を 0.50 mol/L としたとき，反応初期のCの生成速度を有効数字2桁で答えよ。

(2) (ア)～(オ)の説明について，誤りを含むものをすべて選び記号で答えよ。

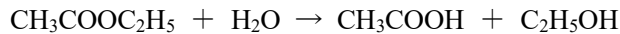
- (ア) 温度が上昇すると活性化エネルギーが大きくなる。
(イ) 触媒を加えると，反応の活性化エネルギーが変化する。
(ウ) 温度が 10°C 上昇すると反応速度が2倍になる反応では，温度が 40°C 上昇すると反応速度は8倍になる。
(エ) 触媒を加えると平衡定数が小さくなる。
(オ) ある反応が平衡状態にあるとき，これを冷却すると発熱反応の向きに平衡が移動する。

- (3) A と B から C が生成する反応は、化学反応式 $x\text{A} + y\text{B} \rightarrow \text{C}$ で表される。この反応の活性化エネルギーを 125 kJ/mol とする。生成した C が A と B になる逆向きの反応の活性化エネルギーを 184 kJ/mol とする。A と B から C が生成する反応は、発熱反応か。吸熱反応かを答えよ。また、C が 1 mol 生成する場合の反応エンタルピーを求めよ。ただし、A と B から C が生成する反応は、その逆向きの反応と同じ活性化状態を経るものとする。
- (4) 気体のみが関係する反応の化学平衡の場合にも、溶液の場合と同様に、気体混合物中の各気体のモル濃度を用いて、平衡定数を表すことができる。水素とヨウ素の混合気体を容器に入れて一定温度に保つと、ヨウ化水素が生成し、時間がたつと平衡状態に達する。この可逆反応の化学反応式と、その化学反応式に対応する平衡定数 K を表す式を記せ。この反応では、水素、ヨウ素、ヨウ化水素はいずれも気体である。

(2013 年 大阪市立大)

【2】次の文章を読み、問いに答えよ。なお、数値はすべて有効数字2桁で記せ。

酢酸エチルは水と混合しただけではほとんど反応が起こらないが、酸性水溶液中では水素イオンの触媒作用によって次のような加水分解反応が進行する。



この反応では (a) 酢酸エチルに対して水を過剰に存在させておくと、加水分解反応の速度は酢酸エチルの濃度のみに比例する。そこで、次のような酢酸エチルの加水分解反応に関する実験を行った。

実験 フラスコ内で密度 0.90 g/mL の酢酸エチル 2.0 mL を 1.0 mol/L の塩酸 98 mL とすばやく混合し、完全に均一な反応溶液 100 mL とした。この反応溶液を 40°C に保ちながら、混合した瞬間（反応時間 0 分）から 20 分ごとにピペットで反応溶液 5.0 mL を取り出した。この溶液を 0.50 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を用いてすみやかに中和滴定し、表の結果を得た。ただし、滴定中に反応は進行しないものとする。また、反応の進行にともなう体積変化、および逆反応は無視できる。

| 反応時間 [分] | 0 | 20 | 40 | 60 |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| 水酸化ナトリウム水溶液の滴下量 [mL] | V_0 | 10.10 | 10.34 | 10.56 |

(1) 下線部 (a) における比例定数は、一般に擬一次反応速度定数とよばれる。次の

①～④のように反応の条件を変化させたとき、この定数の値が大きくなるものを一つ選べ。

- ① 反応溶液の温度を上げる。
- ② 反応溶液の温度を下げる。
- ③ 酢酸エチルの反応開始時の濃度（初濃度）を2倍にする。
- ④ 酢酸エチルの初濃度を $\frac{1}{2}$ 倍にする。

(2) 下線部 (a) のようになる理由を30字以内で述べよ。

(3) 酢酸エチルの加水分解反応は、反応時間 0 分では開始しておらず、反応溶液中の塩酸のみが水酸化ナトリウム水溶液によって中和される。反応時間 0 分の滴定量 V_0 [mL] を求めよ。

(4) 酢酸エチルの初濃度 C_0 [mol/L] を求めよ。

(5) 反応開始から t 分後までに分解した酢酸エチルの濃度を C_t [mol/L] とする。

反応開始 t 分後の水酸化ナトリウム水溶液の滴定量を V_t [mL] としたとき、 C_t を V_0 と V_t を用いて表せ。

(6) 反応開始 0 分から 20 分までの酢酸エチルの平均加水分解速度 [mol/(L・min)] を求めよ。

(7) 酢酸エチルの加水分解反応が完了するまで十分に時間をおいてから反応液の滴定を行ったところ、水酸化ナトリウム水溶液の滴定量は 11.85 mL であった。反応時間 0 分から 60 分までに加水分解した酢酸エチルの割合 [%] を求めよ。

(2010年 静岡大)

【3】下の文章を読んで、以下の問いに答えよ。ただし、解答に際して数値の有効数字は2桁とせよ。

可逆反応の平衡について、その反応エンタルピーを付した反応式が次式で表される場合を考える。



ここで、 a , b , c は係数、 A , B , C は気体分子の化学式、 Q は反応エンタルピーを表す。ただし気体 A , B , C は理想気体の状態方程式に従うものとする。 A , B , C のモル濃度を $[A]$ [mol/L], $[B]$ [mol/L], $[C]$ [mol/L] で表すとき、この可逆反応の平衡定数 K は次式で表される。

$$K = \frac{[C]^c}{[A]^a [B]^b}$$

最初に、体積 1 L の容器に気体分子 A , B をそれぞれ初期濃度 $[A]_0$ [mol/L], $[B]_0$ [mol/L] になるように導入したとする。気体 A , B の減少速度をそれぞれ v_A [mol/(L・s)], v_B [mol/(L・s)] とし、気体 C の生成速度を v_C [mol/(L・s)] とするとき、次の式が成り立つ。

$$v_B = \boxed{\text{ア}} v_A$$

$$v_C = \boxed{\text{イ}} v_A$$

この関係式は反応開始の初期状態から平衡にいたるまでのすべての時間領域で成り立つ。一方、①式における右向き反応の反応速度を v_1 [mol/(L・s)] とし、左向き反応の反応速度を v_2 [mol/(L・s)] とするとき、見かけの反応速度は $\boxed{\text{ウ}}$ で表される。

反応開始のごく初期において $v_2 = \boxed{\text{エ}}$ が成り立ち、平衡状態では $v_1 = \boxed{\text{オ}}$ が成り立つ。

次に、初期状態から①式の反応が進行し平衡に達したとき、体積 1 L の容器内に気体 C が n [mol] 生成した場合を考える。平衡状態では、 A , B の物質量はそれぞれ $\boxed{\text{カ}}$ [mol], $\boxed{\text{キ}}$ [mol] となり、平衡定数に関しては $K = \boxed{\text{ク}}$ が成り立つ。

また、気体 A , B , C の分圧を p_A [kPa], p_B [kPa], p_C [kPa] で表すとき、圧平衡定数 K_p を次式で表すことができる。

$$K_p = \frac{p_C^c}{p_A^a p_B^b}$$

温度 T が一定であれば、 K_p も K と同様に一定の値となる。

問1 $\boxed{\text{ア}}$ から $\boxed{\text{ク}}$ に入る適切な式または数値を書け。

問2 温度を上昇させたときに、①式の平衡が左へ移動した。このとき、 Q の符号について正しいものを次の (a) から (d) の中から1つ選びなさい。

- (a) $Q=0$ (b) $Q>0$ (c) $Q<0$ (d) 符号は決まらない

問3 圧力を上昇させたときに、①式の平衡が右へ移動するための a , b , c の間の条件式を書け。

問4 $K=K_p$ が成立するための a , b , c の間の条件式を書け。

問5 ①式における右向き反応の反応速度 v_1 および左向き反応の反応速度 v_2 を次式で表す。

$$v_1 = k_1[A]^a[B]^b$$

$$v_2 = k_2[C]^c$$

ここに、 k_1 および k_2 はそれぞれ v_1 および v_2 の反応速度定数である。ここでは、反応速度の次数 a, b, c が①式の係数 a, b, c と一致する場合を考える。反応速度の次数 a, b, c は、下記の (1), (2) の実験より求めることができる。ただしこれらの実験は同一の温度で行われるものとする。以下の4つの問いに答えよ。

- (1) 初期濃度 $[A]_0$, $[B]_0$ を変えて実験を行い、①式の右向き反応の初期速度を表1にまとめた。この結果から k_1 を求め、単位もあわせて答えよ。
- (2) ①式の左向き反応を考える。この反応の実験を行うと気体 C の濃度が図1の実線に示すように減少した。図1の点線は時間0秒における接線を表す。また、この反応では、初期濃度 $[C]_0$ を2倍にすると反応初期の v_2 が8倍となった。これらの結果から k_2 を求め、単位もあわせて答えよ。ただし、A, B の初期濃度は 0 mol/L とする。
- (3) 上の (1), (2) で得られた結果と、平衡状態で成り立つ v_1 および v_2 の関係式から平衡定数 K を求めよ。
- (4) 一般に、温度を上げると反応速度は増大する。この理由を50字以内で説明せよ。

表1 初期濃度 $[A]_0$, $[B]_0$ と初期反応速度の関係

| $[A]_0$ [mol/l] | $[B]_0$ [mol/l] | 初期反応速度 [mol/(l·s)] |
|--------------------|--------------------|-----------------------|
| 0.20 | 0.10 | 4.0×10^{-4} |
| 0.20 | 0.20 | 1.6×10^{-3} |
| 0.40 | 0.20 | 3.2×10^{-3} |

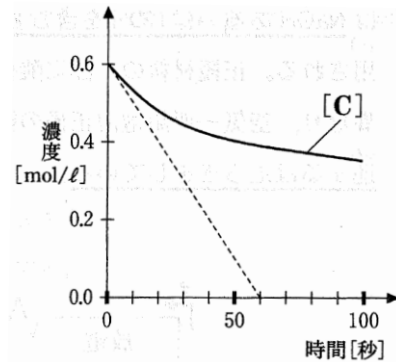


図1 気体 C の濃度変化

問6 ①式において、 $a=1, b=1, c=2$ の場合を考える。最初に、体積 1 L の容器に温度 300 K の気体 C を導入した。反応容器は常に 300 K に保たれるものとする。反応開始後、気体 A, B, C の物質量がそれぞれ 1.0 mol , 1.0 mol , 8.0 mol のときに平衡状態に達した。気体 C をさらに 4.0 mol 加えると①式の反応が起こり、ふたたび平衡状態に達した。

- (1) 最終的に容器内に含まれる気体 A, B, C の物質量はそれぞれ何 mol であるか。その数値を書け。また導出過程も記述せよ。
- (2) 最初に気体 C を容器に入れた直後 (状態1) および2回目の平衡状態に到達した後 (状態2) における、気体 C の分圧は何 kPa か。その数値を書け。

(2011年 東北大)

<補充問題>

【1】次の文章を読み、(1)～(3)に答えよ。

ある化合物の分解を考える。初濃度 C_0 [mol/L] の化合物において、時間 t [min] 後における濃度 C [mol/L] は、 $C=C_0e^{-kt}$ (k は反応速度定数) で表される関係式に従った。ここで、 e は正の定数 (無理数) である。なお、分解反応中、温度は一定とする。

(1) 化合物の初濃度が 1.0 mol/L の時、1 分後に 0.50 mol/L に減少したとする。初濃度が 2.0 mol/L の場合、1 分後の濃度 [mol/L] を数値で求め、有効数字 2 桁で記せ。

(2) 化合物の濃度が、初濃度 C_0 の半分になるのに必要な時間 [min] を数式で記せ。解答の数式には、必要に応じて C_0 , k を含んで良い。ただし、 $\log_e 2=0.69$ とする。

(3) 反応時間を Δt , 化合物の濃度変化量を ΔC とすると、反応速度は $v=-\Delta C/\Delta t$ [mol/(L·min)] で表される。 Δt を限りなく小さくした場合 (すなわち $v=-dC/dt$ と微分式で表される), 反応速度 v [mol/(L·min)] を数式で記せ。解答の数式には、必要に応じて C_0 , C , k , e を含んで良い。ただし、 e^{-kt} の導関数は $-ke^{-kt}$ とする。

(2012 年 岡山大)

◆第2回 反応速度・気相平衡◆

■化学平衡■

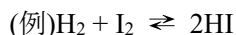
○可逆反応と不可逆反応



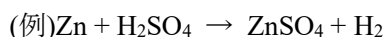
正反応 : 左辺から右辺へ向かう反応

逆反応 : 右辺から左辺へ向かう反応

可逆反応 : 条件により正反応, 逆反応いずれにも進む反応



不可逆反応 : 一方向にしか進まない反応

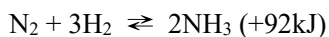
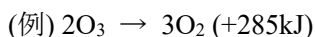


※燃焼のような反応熱の大きな反応, 気体が発生したり, 水溶液中で沈殿を生成するような反応には, 不可逆反応の例が多い。

cf. 可逆的な分解を**解離**, その割合を**解離度**という。(例) $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$

○化学反応の起こる方向

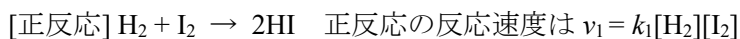
化学変化の方向を決める要因 : エネルギー減少傾向 + エントロピー増大傾向 の2点



○平衡定数

正反応と逆反応の速度が等しいときは, 反応はどちらへも進まず, みかけ上反応は止まったようになる。この状態を化学平衡の状態または平衡状態という。

例えば, 可逆反応 $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ について,



化学平衡では $v_1 = v_2$ なので, $k_1[H_2][I_2] = k_2[HI]^2$ よって $\frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$ となるため,

$\frac{k_1}{k_2}$ を K_c とすると, $\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = K_c$ (濃度平衡定数または単に平衡定数)

※一般に反応式の左辺を分母に書く。

○質量作用の法則（化学平衡の法則）

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \text{ が平衡状態のとき, } K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

※平衡定数は温度で決まる（ k_1 , k_2 は温度によるため）。濃度、圧力、物質量などが変化しても一定。

ある時刻におけるそれぞれのモル濃度の測定値 K' とする。

| | |
|----------------|---------------------|
| $K' > K_c$ のとき | 逆反応（←）が進み、やがて平衡になる。 |
| $K' = K_c$ のとき | 平衡状態で、どちらへも変化しない。 |
| $K' < K_c$ のとき | 正反応（→）が進み、やがて平衡になる。 |

○固体を含む平衡

例えば、可逆反応 $C(\text{固}) + H_2O(\text{気}) \rightleftharpoons CO + H_2$ について

固体と気体関係する不均一系の平衡では、固体の濃度は常に一定とみなせる。

$$K = \frac{[CO][H_2]}{[C(\text{固})][H_2O]} \quad \text{より, } \frac{K[C(\text{固})]}{[H_2O]} = \frac{[CO][H_2]}{[H_2O]} \text{ であるから, } K = \frac{[CO][H_2]}{[H_2O]}$$

↓
新しく K と定義

○圧平衡定数

例えば、可逆反応 $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ について

平衡時の N_2 , H_2 , NH_3 の分圧をそれぞれ P_{N_2} , P_{H_2} , P_{NH_3} とすると、

$$\frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} = K_p \text{ (圧平衡定数)}$$

※濃度平衡定数と圧平衡定数の変換は理想気体の状態方程式を用いる。

○ルシャトリエの原理

可逆反応が平衡状態にあるとき、外部から平衡を支配する条件（温度、圧力、濃度）を変えると、その影響を緩和する方向へ平衡が移動し、新しい平衡状態となる。

(i) 濃度変化について



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]} \Leftrightarrow K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

上式中で $[\text{H}_2\text{O}]$ は、他の化学種に比べると、溶液中に圧倒的に多量に存在し、電離や平衡移動によって消費、生成される水の量は、全体量に比べると無視できる。

よって $K[\text{H}_2\text{O}]$ を改めて K_a とおくと、 $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_a$ (電離定数)

[共通イオン効果]…ある種のイオンを含む水溶液が平衡状態にあるとき、平衡に関するイオンを含む電解質を加えると、平衡移動により前者の溶解度や電離度が減少する。

①平衡に関するイオン（共通イオン）を加えた場合

CH_3COONa を加えると、 $\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$ のように電離して、溶液中の $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ が増加し、この影響を緩和するために平衡は左へ移動する。

②共通イオンではないが平衡移動が生じる場合

NaOH を加えると、この電離で生じた Na^+ と OH^- は共通イオンではないが、平衡に関するイオン H^+ と中和反応し、 $[\text{H}^+]$ が減少するから、平衡は右へ移動する。

③純水で薄める場合



希釈前 $a[\text{mol}/\ell]$ $b[\text{mol}/\ell]$ $b[\text{mol}/\ell]$ 溶液は 1ℓ とする。

希釈後 $\frac{a}{V} [\text{mol}/\ell]$ $\frac{b}{V} [\text{mol}/\ell]$ $\frac{b}{V} [\text{mol}/\ell]$ 溶液は $V\ell$ とする。

$$\text{希釈直後の計算値 } K' = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\left(\frac{b}{V}\right)\left(\frac{b}{V}\right)}{\left(\frac{a}{V}\right)} = \frac{b^2}{aV} [\text{mol}/\ell]$$

この値が真の平衡定数 $K = \frac{b^2}{a} [\text{mol}/\ell]$ より小さいため、平衡は右へ移動する。

(ii) 圧力変化について



①全体の圧力を高くする（体積を小さくする）場合

圧力増加を緩和するために、気体の分子数(物質質量)が減少する方向(←)へ平衡が移動する。

②体積を一定にしてヘリウム He を加える場合

ヘリウム He は C(固), CO₂, CO とは反応せず, 上の反応には無関係である。全圧は大きくなるが, 分圧は変わらないため, 平衡は移動しない。

③全圧を一定にしてヘリウム He を加える場合

全圧が一定なので, 加えた He の分だけ CO₂ と CO の合計の圧力は小さくなる。CO₂ と CO の合計の圧力が小さくなるので, 圧力を大きくする方向(→)へ平衡が移動する。

(iii) 温度変化について

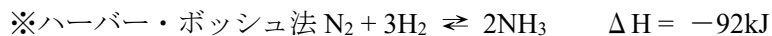


圧力一定のもと温度を下げる場合

冷却の影響を緩和する方向, つまり発熱方向(→)へ移動して, NO₂ の物質質量が減少

(iv) 触媒について

触媒を加えると活性化エネルギーが小さくなり, 正反応も逆反応も速くなる。つまり平衡状態でないときはより速く平衡状態に達するが, すでに平衡状態に達している場合, 平衡状態のまま変化しない。



低温高圧ほど, 平衡定数が大きくなり, NH₃ の収率がよくなる。しかし, 平衡定数が大きいということは反応がおこる可能性を示すだけで, 実際に反応が進みやすいかどうかは反応速度の大ききで判断する。

低温(400℃以下)では, 反応速度が小さくなり, NH₃ ができるまでに時間がかかりすぎる。500℃前後では, NH₃ の収率は少し減るが, 短時間で反応がおこるので, この操作を何回も繰り返す方が, ずっと経済的に有利となる。触媒として四酸化三鉄 Fe₃O₄ を主成分としたものを用いる。

<例題 1 >

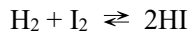
次の反応が平衡状態にあるとき、() 内に示された条件変化によって、平衡はどちらに移動するか。左, 右, 移動しない, のいずれかで答えよ。

- (1) $2\text{HI}(\text{気}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{気}) + \text{I}_2(\text{気}) - 9.6\text{kJ}$ (圧力を大きくする)
(2) $\text{I}_2(\text{固}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{気}) - 62\text{kJ}$ (体積を大きくする)
(3) $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ (水溶液を加熱する)
(4) $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (水酸化ナトリウム水溶液を加える)
(5) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ (体積一定のままヘリウムを加える)
(6) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ (全圧一定のままヘリウムを加える)

【解答】(1) 移動しない (2) 右 (3) 左 (4) 左
(5) 移動しない (6) 左

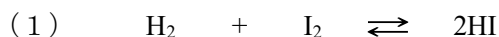
<例題 2 >

水素 5.5mol とヨウ素 4.0mol を 100ℓの容器に入れ、ある温度に保つと、次式のように平衡状態に達した。このとき、ヨウ化水素が 7.0mol 生じていた。



- (1) この反応の平衡定数を求めよ。
(2) 同じ容器に水素 5.0mol とヨウ素 5.0mol を入れ、同じ温度に保つと、ヨウ化水素は何 mol 生じるか。

【解答】



平衡時 (5.5-3.5) (4.0-3.5) 7.0 mol

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{7.0}{100}\right)^2}{\frac{2.0}{100} \times \frac{0.50}{100}} = 49$$

(2) HI が x [mol] 生じたとすると、 H_2 および I_2 はいずれも $(5.0 - \frac{x}{2})$ mol なので、

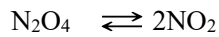
$$K = \frac{\left(\frac{x}{100}\right)^2}{\frac{5.0 - \frac{x}{2}}{100} \times \frac{5.0 - \frac{x}{2}}{100}} = 49 \quad \therefore \left(\frac{x}{5.0 - \frac{x}{2}}\right)^2 = 7^2 \quad \text{よって } x = 7.8\text{mol}$$

<例題 3>

ある物質量の四酸化二窒素 N_2O_4 を密閉容器に入れて 70°C に保ったところ、可逆反応 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ がおこり、平衡状態に達した。このとき、 N_2O_4 の解離度はいくらか。ただし、平衡状態における圧力を $1.5 \times 10^5 \text{Pa}$ 、 70°C における圧平衡定数を $2.0 \times 10^5 \text{Pa}$ とする。

【解答】

反応前の N_2O_4 を n [mol]、解離度を α とすると、



平衡時 $n(1-\alpha)$ $2n\alpha$ 合計 $n(1+\alpha)$

$$p_{\text{NO}_2} = P \times \frac{2\alpha}{1+\alpha} \text{ [Pa]}, \quad p_{\text{N}_2\text{O}_4} = P \times \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \text{ [Pa]}$$

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left(P \times \frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{P \times \frac{1-\alpha}{1+\alpha}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \times P$$

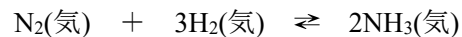
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4P + K_p}} = \sqrt{\frac{2.0}{4 \times 1.5 + 2.0}} = 0.50$$

<第2回 予習問題>

原子量：H=1.0， He=4.0， Li=7.0， C=12， N=14， O=16， F=19， Ne=20， Na=23， Mg=24，
Al=27， S=32， Cl=35.5， K=39， Ca=40， Mn=55， Fe=56， Cu=63.5， Zn=65.4， Br=80，
Ag=108， I=127， Ba=137， Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ， 水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ， フェラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

【1】 次の文章を読み， (1) ~ (4) に答えよ。

アンモニアの生成反応は次式で表され， 可逆反応である。



窒素と水素のモル比 1 : 3 の混合気体を， 200 atm， 500 atm， および 1000 atm に保ち，
いろいろな温度で平衡状態にしたときのアンモニアの体積百分率[%]を図 1 に示す。

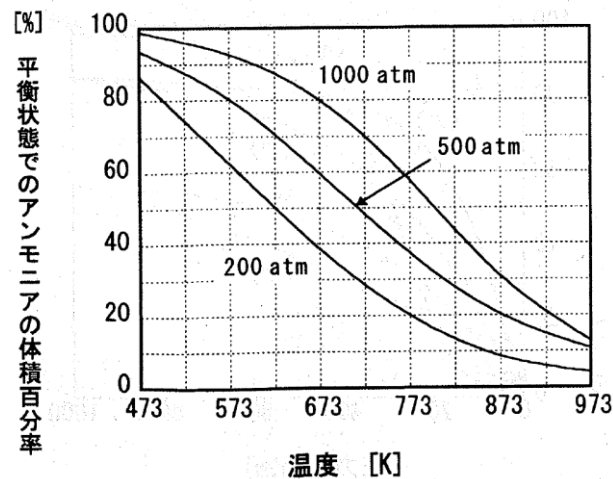


図 1

- (1) アンモニアの生成反応は発熱反応か， 吸熱反応か答えよ。
- (2) 窒素 9 mol と水素 27 mol を混合した気体を， 圧力と温度をそれぞれ 1000 atm， 673 K に保ち反応させた。平衡状態におけるアンモニアの物質質量[mol]を求めよ。また， このときの窒素および水素の分圧[atm]を求めよ。答はすべて整数で記せ。ただし， 気体は理想気体として取り扱えるものとする。
- (3) 窒素と水素のモル比 1 : 3 の混合気体を 773 K に保ち， いろいろな圧力で平衡状態にした。このとき， 平衡状態でのアンモニアの体積百分率はどのような圧力依存性を示すか。図 2 の曲線 (ア) ~ (オ) の中から選び， 記号で答えよ。

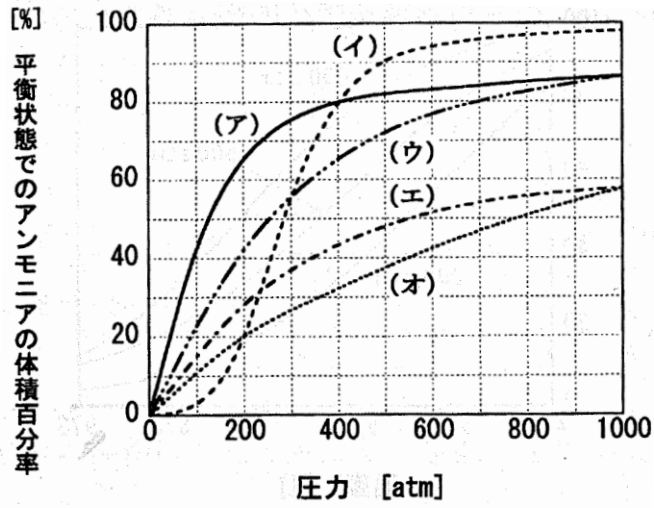


図 2

(4) 窒素と水素のモル比 1 : 3 の混合気体を、 P_{atm} , 773 K で触媒を用いずに反応させたところ、アンモニアの体積百分率は時間に対し曲線 (X) のように変化した。次の (a) および (b) の反応条件下で同様の実験を行った場合に予想されるアンモニアの体積百分率の時間に対する変化の様子を、図 3 の破線 (あ) ~ (え) の中からそれぞれ選び、記号で答えよ。

- (a) P_{atm} , 873 K で触媒がない場合
- (b) P_{atm} , 773 K で触媒がある場合

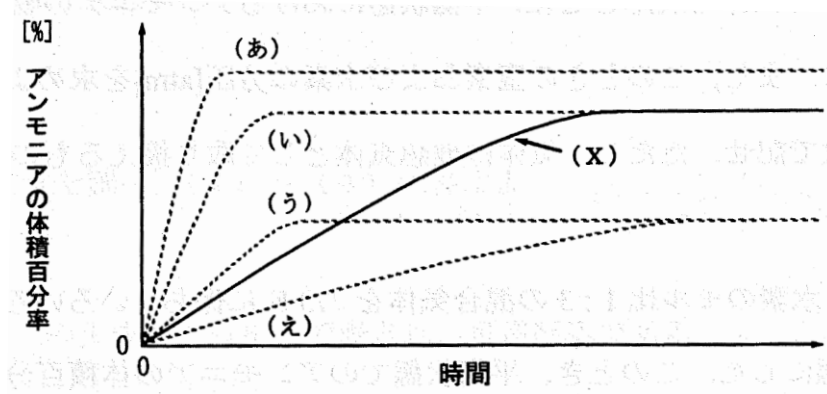


図 3

(2005 年 大阪府立大)

【2】次の文章を読んで、設問（1）～（3）に答えよ。

気体のヨウ素 I_2 と水素 H_2 を一定温度、一定体積の容器に封入したところ、次のような反応が進みヨウ化水素 HI が生成した。なお、この反応は可逆反応である。



右向きの反応の進行による単位時間あたりの I_2 濃度の変化、すなわち I_2 の消費速度 v_1 は、反応速度定数を k_1 、 I_2 と H_2 の濃度をそれぞれ $[I_2]$ 、 $[H_2]$ とすると、以下の式で表せる。

$$v_1 = -\frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = k_1[I_2][H_2] \quad (\text{式 1})$$

(Δt は十分小さい反応時間間隔、 $\Delta[I_2]$ は $[I_2]$ の変化量を表す。 $[I_2]$ が減少する場合、 v_1 は正の値をとる。)

HI の濃度が増加すると、左向きの反応が無視できなくなる。左向きの反応による単位時間あたりの HI 濃度の変化、すなわち HI の分解速度 v_2 は、反応速度定数を k_2 、HI の濃度を $[HI]$ とすると、以下の式で表せる。

$$v_2 = -\frac{\Delta[HI]}{\Delta t} = k_2[HI]^2 \quad (\text{式 2})$$

($\Delta[HI]$ は $[HI]$ の変化量を表す。 $[HI]$ が減少する場合、 v_2 は正の値をとる。)

しばらくすると反応は化学平衡に達した。

化学平衡の状態では、一つの成分に注目すると、その生成速度と分解速度は等しい。したがって、 I_2 の消費速度 v_1 と HI の分解速度 v_2 の間に、

$$v_1 = \boxed{\text{ア}} \quad (\text{式 3})$$

の関係が成り立つ。式 1～3 より反応速度定数と成分濃度の関係式

$$\frac{k_2}{k_1} = \boxed{\text{イ}} \quad (\text{式 4})$$

が得られる。ところで、反応 a の平衡定数 K は成分濃度を用いて以下の式のように表せる。

$$K = \boxed{\text{ウ}} \quad (\text{式 5})$$

式 4 と式 5 より、平衡定数と二つの反応速度定数の間には、

$$K = \boxed{\text{エ}} \quad (\text{式 6})$$

の関係式が成立することがわかる。

設問（1）文中の空欄 $\boxed{\text{ア}}$ ～ $\boxed{\text{エ}}$ に入る最も適切な式を記せ。

設問（2）ある温度における反応 a の平衡定数 K は 64 である。それぞれ $1.50 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の I_2 と H_2 を容器に封入して反応を開始したとする。反応が化学平衡の状態に達したときの I_2 濃度はいくらか。また、そのときの I_2 の消費速度 v_1 は、反応開始直後の速度の何%になるか。有効数字 2 桁で求めよ。

設問（3）反応 a にある触媒を加えたところ、式 1 と式 2 のかたちに変化はなかったが、 k_1 の値が触媒なしの場合に比べて 4 倍になった。このとき、 k_2 は何倍になるか記せ。また、その理由を句読点を含め 25 字以内で説明せよ。

(2013 年 名古屋大)

【3】次の文章（1）～（3）を読み、問1～問5に答えよ。

（1）一般に触媒が存在すると化学反応は速くなる。この理由は、触媒が作用すると反応の仕組みが変わって〔（ア）〕のより小さい経路で反応が進むためである。触媒を用いた場合、反応熱は〔（イ）〕。触媒はその作用の仕方で〔（ウ）〕と〔（エ）〕に大別できる。例えば、過酸化水素の水溶液中における分解反応の触媒として、 FeCl_3 水溶液や MnO_2 粉末を利用できるが、 FeCl_3 は〔（ウ）〕、 MnO_2 は〔（エ）〕として働いている。

細胞内の化学反応の多くは触媒として酵素（Eと表記する）が関わっている。酵素が触媒として作用する物質を〔（オ）〕（Sと表記する）という。Sは酵素と結合して「酵素－〔（オ）〕複合体」（E・Sと表記する）をつくる。

問1 〔（ア）〕～〔（オ）〕に最も適切な語句を記せ。

（2）Sの加水分解により生成物Pを生じる反応を、酵素Eが触媒として進める場合を考えてみよう。

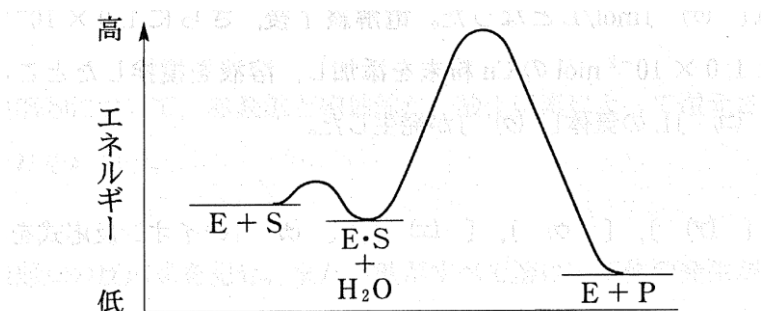


図1 酵素EによるSの加水分解反応に伴うエネルギー変化

図1のように、酵素Eの作用する反応ではE・Sがつくられるため、反応は式①、式②で表される2つの段階にわけることができる。



E・Sに対して水が作用しPが生じるので、Pの生成する速度 v は速度定数を k として式③で与えられる。

$$v = k [\text{H}_2\text{O}] [\text{E} \cdot \text{S}] \quad \dots \text{③}$$

最初に加えた酵素Eの濃度（初期濃度）を c [mmol/L]とすると、反応の進行中、酵素Eの濃度 [E] [mmol/L]、E・Sの濃度 [E・S] [mmol/L]の間には、式④の関係が常に成立する。ただし、 $\text{mmol/L} = 10^{-3} \text{ mol/L}$ とする。

$$[\text{E}] + [\text{E} \cdot \text{S}] = c \quad \dots \text{④}$$

多くの酵素反応では、式①の正反応およびその逆反応はいずれも式②の反応と比べるとはるかに速い。したがって、式②の反応が進行中でも式①の平衡関係が成立しているとみなすことができる。

問2 式①の平衡定数を K [(mmol/L)⁻¹] とする。 K を $[E \cdot S]$, c , S の濃度 $[S]$ [mmol/L] を用いて表せ。

問3 $[E \cdot S]$ を K , c , $[S]$ を用いて表せ。

(3) 酵素による反応を水溶液中で行う場合、大過剰に存在する水の濃度 $[H_2O]$ [mmol/L] は定数とみなしてよい。文章(2)で説明した酵素反応において、式③の速度定数 k [(mmol/L)⁻¹(秒)⁻¹] と $[H_2O]$ の積は 5.0 (秒)⁻¹ であり、式①の平衡定数 K は 0.10 [(mmol/L)⁻¹] であった。

問4 反応容器内の S の濃度を高めると式①の平衡が移動するため、式②の反応速度 v は増大する。しかし S の濃度をいくら高めても、最大速度 v_{max} とよばれる値を超えることはない。酵素 E の初期濃度 c が 0.30 mmol/L である水溶液中で、酵素 E による S の加水分解反応を行う場合の v_{max} を有効数字2桁で答えよ。

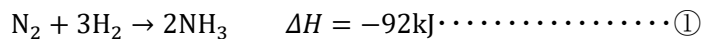
問5 酵素の触媒能力の目安として、 v が v_{max} の半分となる S の濃度が用いられる。酵素 E の初期濃度 c が 0.10 mmol/L である水溶液では、酵素 E による S の加水分解反応の v_{max} は 0.50 [(mmol/L)(秒)⁻¹] である。 v が v_{max} の半分となる S の濃度を有効数字2桁で答えよ。

(2010年 九州大)

<第2回 補充問題>

【1】

工業的なアンモニア合成法として、ハーバー・ボッシュ法がある。この方法では、触媒を用いて適当な温度、圧力のもとで、以下のように窒素と水素を直接反応させることにより、アンモニアを合成している。

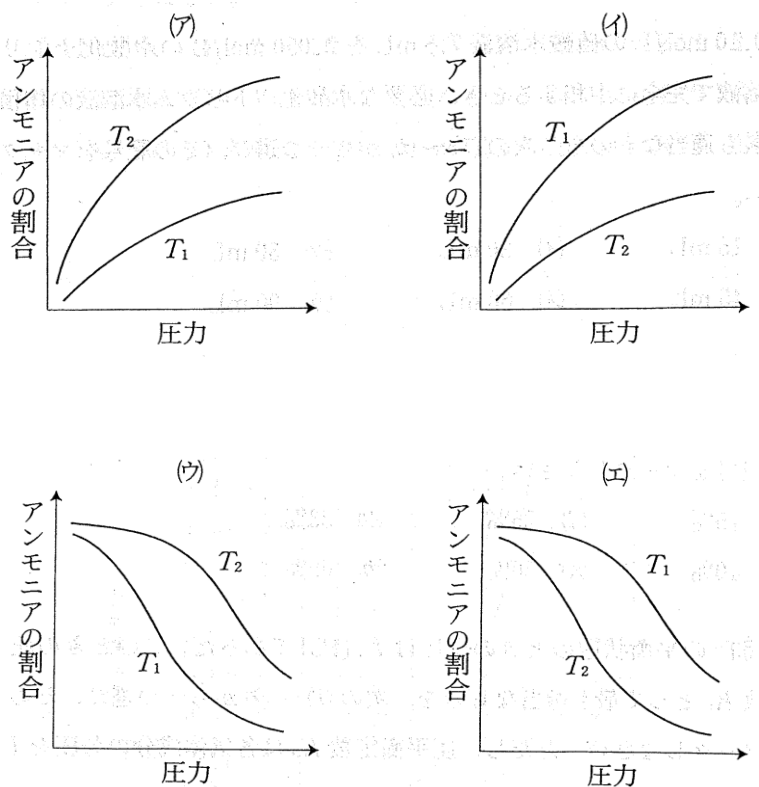


アンモニア合成に関する次の問 (A) ~ (E) に答えなさい。

問 (A) ハーバー・ボッシュ法で用いられている触媒の主成分として最も適当な金属を、次の (ア) ~ (オ) から一つ選び、その記号をマークしなさい。

(ア) 白金 (イ) クロム (ウ) 鉄 (エ) ナトリウム (オ) バナジウム

問 (B) T_1 と $T_2 (T_1 < T_2)$ の各温度で窒素と水素からアンモニアを合成する際、圧力を変化させたときに生成するアンモニアの割合を表した曲線として最も適当なものを、次の (ア) ~ (エ) から一つ選び、その記号をマークしなさい。



問 (C) 内容積を変えられる反応容器に窒素と水素を入れたところ、熱化学方程式①で表される反応が平衡に達した。さらに、次のような操作a, bを行った。

a 反応容器の温度と体積を変えないで、アルゴンを加えた。

b 反応容器の温度と圧力を変えないで、アルゴンを加えた。

操作a, bを行った時の①の平行移動について最も適当な組み合わせを次の (ア) ~ (キ) から一つ選び、その記号を答えなさい。

| | a | b |
|-----|-------|-------|
| (ア) | 移動しない | 右へ移動 |
| (イ) | 移動しない | 左へ移動 |
| (ウ) | 右へ移動 | 移動しない |
| (エ) | 右へ移動 | 左へ移動 |
| (オ) | 左へ移動 | 移動しない |
| (カ) | 左へ移動 | 右へ移動 |
| (キ) | 左へ移動 | 左へ移動 |

問 (D) ある温度のもとで、反応容器に窒素1.0molと水素5.0molを入れて密閉し反応を開始させた。しばらくすると平衡状態に達して圧力は一定になり、混合気体中のアンモニアのモル分率 (混合気体の全物質量に対するアンモニアの物質量の割合) は0.20であった。このとき、反応した窒素は反応前の窒素の何%か。最も適当なものを、次の (ア) ~ (カ) から一つ選び、その記号を答えなさい。

(ア) 15% (イ) 25% (ウ) 33% (エ) 40% (オ) 50% (カ) 65%

問 (E) 問 (D) の平衡状態の時の全圧 P_1 [Pa]であった。このときの圧平衡定数 K_p として最も適当なものを、次の (ア) ~ (ク) から一つ選び、その記号を答えなさい。ただし圧平衡定数 K_p は各気体成分の分圧を P_{H_2} , P_{N_2} , P_{NH_3} とすると、次のように表される。

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \times P_{H_2}^3}$$

(ア) $\frac{5P_1}{107}$ (イ) $\frac{5P_1^2}{107}$ (ウ) $\frac{107}{5P_1}$ (エ) $\frac{107}{5P_1^2}$

(オ) $\frac{343P_1}{400}$ (カ) $\frac{343P_1^2}{400}$ (キ) $\frac{400}{343P_1}$ (ク) $\frac{400}{343P_1^2}$

【2】次の文を読み、以下の問1から問8に答えよ。

銅の削りくずに硝酸を注ぐと窒素酸化物の気体が発生するが、注ぐ硝酸の濃度により発生する気体が異なる。希硝酸を用いた場合には、無色の気体Aが発生する。一方、濃硝酸を注いだ場合には、赤褐色の気体Bが発生する。

常温では、二分子の気体Bが反応して一分子の無色の気体Cが生成し、平衡状態となる。



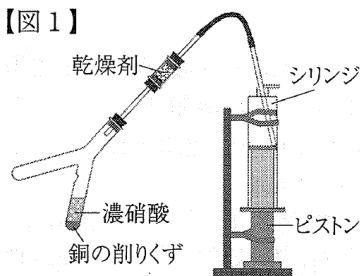
温度一定の場合、気体のモル濃度は気体の分圧を用いて表すことができるので、気体反応の平衡定数は、各気体成分の分圧を用いて表すことができる。気体の分圧で書き表した平衡定数を圧平衡定数という。

気体B、Cの平衡反応を観察するために以下のような実験を行った。

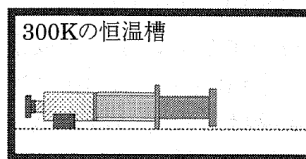
なめらかにピストンが動くシリンジを用意し【図1】のような実験装置を組んだ。

ここで銅の削りくずに濃硝酸を加え、発生した気体Bをピストンが固定されたシリンジ内に下方置換で捕集し、シリンジ内が気体Bで満たされたところでシリンジの口を素早くゴム栓でふさいだ。次に【図2】のようにピストンの固定を解き、300 Kの恒温槽内にしばらく静置したところ、シリンジ内の体積は25 mLとなった。

【図1】



【図2】



問1 気体Aが発生する反応の化学反応式を示せ。

問2 気体Bが発生する反応の化学反応式を示せ。

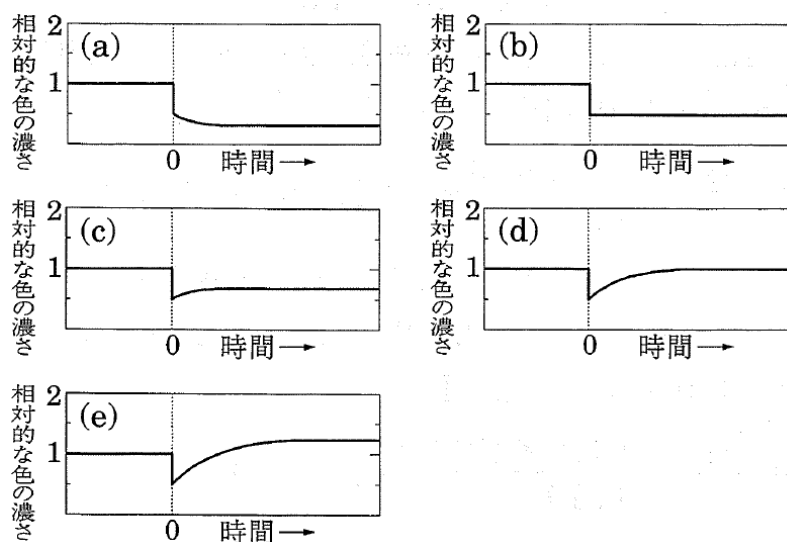
問3 気体Aに適した捕集方法は何か記せ。また、

気体Bを下方置換で捕集するのは、気体Bのどのような性質によるものか。30字以内で説明せよ。

問4 シリンジ内に存在する気体の総分子数を求めよ。ただし、シリンジ内には気体B、Cのみが存在し、シリンジ内の圧力は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ とする。

問5 反応式①の300 Kの時の圧平衡定数は $6.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ である。シリンジ内に存在する気体Bの物質量を、計算過程も示して求めよ。

問6 300 Kの恒温槽内で、50 mLの体積までピストンを素早く引き、再度ピストンを固定した。時間経過とともに気体の色の濃さがどのように変化したかを表したグラフとして最も適切なものを右図の中から選び、記号で答えよ。ただし、シリンジ内の気体の色の濃さは気体Bのモル濃度に比例すると考えよ。また、ピストンの引きはグラフの時間0の時に瞬時に行われ、気体の体積変化による温度変化の影響はないものとせよ。



問7 問6の観察の後、恒温槽の温度を350 Kに上げたところ、気体の色が濃くなった。この理由を説明する以下の文章中の ア と イ に適切な語句を入れよ。また ウ には増加または減少から、エ には発熱また吸熱から正しい語句を選んで答えよ。

体積が一定である気体の温度を上げると、気体の ア は上昇するので、イ の原理から、気体の総分子数が ウ するようになると考えられるが、実際には逆に変化している。なぜなら、イ の原理に基づく変化においては、温度の変化の方がより大きな影響を与えるためである。したがって、反応式①の右向きの反応は エ 反応であると考えられる。

問8 問7の観察の後、ピストンを固定したシリンジにアルゴンガスを注入することにした。注入して、しばらく時間が経過した後、シリンジ内の気体の色はどのようになると考えられるか。元の色と比べて、濃くなる、薄くなる、変化しない、から選べ。また、そうなる理由を40字以内で記せ。ただし、アルゴンガスの注入により気体の温度は変化しないものとせよ。

(2012年 岐阜大)

<NOTE>

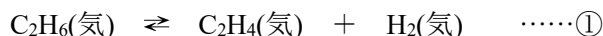
◆第3回 気相平衡◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

<第3回 予習問題>

【1】 次の文の□に入れるのに最も適当なものを解答群から選びなさい。ただし、同じ記号を繰り返し用いてもよい。また、(1)には式の右辺を、(5)および(6)には小数第1位までの数値を答えなさい。

エタンは高温でエチレンと水素に熱分解される。この熱分解反応は①式で表される。ただし、①式以外の反応は起こらないものとする。



ここで、エタン、エチレンおよび水素のモル濃度 [mol/L] をそれぞれ $[\text{C}_2\text{H}_6]$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_4]$ および $[\text{H}_2]$ とすると、①式の反応の平衡定数 K_c [mol/L] は②式で表される。

$$K_c = (1) \quad \cdots \cdots \text{②}$$

エタンをピストンのついた容器に入れ、高温で温度と体積を一定に保つと①式に示す反応が起こり、平衡状態に達した(平衡状態1)。さらに、平衡状態1から温度一定のもとで、(i)，(ii)，(iii)の操作を行った。

- (i) 平衡状態1からピストンを動かし、圧縮した。
 - (ii) 平衡状態1でピストンを固定して体積一定とし、容器内にエタンを加えた。
 - (iii) 平衡状態1でピストンを固定して体積一定とし、容器内に窒素を加えた。
- (i)，(ii)，(iii)のそれぞれの平衡移動を考えると、(i)では平衡が□(2)。(ii)では平衡が□(3)。(iii)では平衡が□(4)。

次に、体積500 Lの容器にエタン、エチレンおよび水素を入れ、温度と体積を一定に保つと平衡状態に達した。この平衡時のエタンの物質量は1.0 mol、エチレンの物質量は3.0 mol、水素の物質量は2.0 molであった(平衡状態2)。したがって、このとき

$$K_c = (5) \times 10^{-2} \text{mol/L} \quad \cdots \cdots \text{③}$$

と求まる。

さらに、平衡状態2の混合気体にエタンを6.0 mol、水素を6.0 mol加え、平衡状態2と同じ温度と体積に保つと、新たな平衡状態に達した。平衡到達後のエタンの物質量は③式の値を用いて(6) molと求まる。したがって、平衡は□(7)ことがわかる。

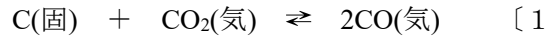
解答群

- (ア) 右向きに移動した
- (イ) 左向きに移動した
- (ウ) 移動しなかった

(2005年 関西大)

【2】次の文章を読んで、設問（1）～（5）に答えよ。ただし反応過程において容器の温度は一定であり、加えた固体の体積およびその昇華は無視できる。また、気体は理想気体である。

n モルの CO_2 をピストンで密閉された高温の容器に封じ込めたところ、ピストンはなめらかに移動し、容器内の圧力が外の圧力 P_0 とつりあった。ピストンの位置を固定し、容器内に十分な量の固体炭素 C を加えたところ、次の反応によって CO が生成し、十分時間が経過した後に平衡状態となった。



平衡状態における CO_2 、 CO の分圧をそれぞれ $P(\text{CO}_2)$ 、 $P(\text{CO})$ 、また圧平衡定数を K_p とすると、

$$K_p = \frac{P(\text{CO})^2}{P(\text{CO}_2)}$$

が成り立つ。圧平衡定数 K_p は温度が一定であれば一定値を示す。

設問（1） CO_2 が反応した割合を α ($0 < \alpha < 1$) としたとき、容器内の CO_2 と CO の物質量を記せ。

設問（2）下線における容器内の気体の全圧を α と P_0 を用いて記せ。

設問（3）下線における α を P_0 と K_p を用いて記せ。

設問（4）下線の状態で、ピストンを自由に動けるようにすると、式 [1] に示す平衡はどのように変化するか。もっとも適切な記述を次のア～ウのなかから一つ選び、その記号を理由とともに記せ。

ア 平衡は左に移動する。

イ 平衡は移動しない。

ウ 平衡は右に移動する。

設問（5）下線の状態で、ピストンの位置を固定したまま容器に気体のアルゴンを加えることによって全圧を増加させると、式 [1] に示す平衡はどのように変化するか。もっとも適切な記述を次のア～ウのなかから一つ選び、その記号を理由とともに記せ。

ア 平衡は左に移動する。

イ 平衡は移動しない。

ウ 平衡は右に移動する。

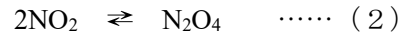
(2012年 名古屋大)

【3】以下の文章を読み、問1～7に答えなさい。

アの気体である二酸化窒素 NO_2 が、イの気体である四酸化二窒素 N_2O_4 に変化する反応の反応エンタルピーを $Q\text{kJ}$ とすると、反応エンタルピーを付した反応式は次式で表される。



また、この反応は次の化学反応式で表されるとおり、右左どちらの方向にも進む。このような反応をウといい、温度、圧力、濃度などの変化にともない平衡移動が起こる。



この反応において、圧力変化と平衡移動の関係を確認するため、以下の実験を行った。

操作1：図1に示すとおり、シリンダー内に温度 T 、圧力 P_1 の状態（状態1）で 4.00L の試料気体を封入した。

操作2：図2に示すとおり、温度 T を一定に保ったまま圧力が P_2 の状態（状態2）になるまで徐々に圧縮を行い、そのときの体積 V_x を測定した。

実験は2回行い、1回目は気体の窒素 N_2 を、2回目は状態1で平衡状態にある NO_2 と N_2O_4 の混合気体を試料として封入した。実験の結果、窒素および混合気体を用いて実験を行ったときに得られた V_x の値は、それぞれ V_A 、 V_B であった。なお、2回目の実験で封入した混合気体の状態1における平衡定数は $K=25.0\text{ (mol/L)}^{-1}$ 、 NO_2 のモル濃度は $5.00 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$ であった。

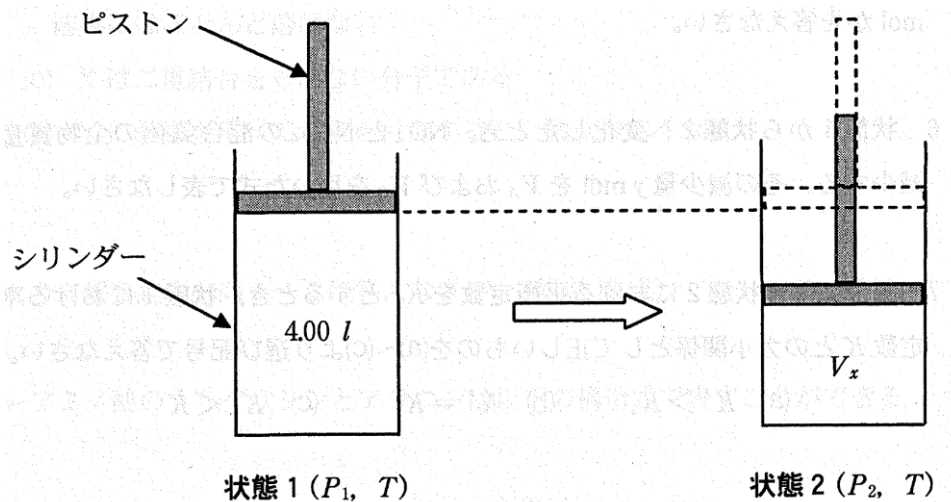


図1

図2

<第3回 補充問題>

【1】水素は、常温で酸素やエチレンと混合してもまったく反応しないが、白金などの触媒が存在すると、速やかにかつ完全に反応して水やエタンを生じる。次の問いに答えなさい。

ある触媒を用いたときの水素とエチレンとの反応について、密閉容器中、常温付近の一定の温度で、反応の経過をくわしく調べた。その結果、反応速度 v はエチレンの濃度に依存しないで、次式で表されることがわかった。

$$v = k[\text{H}_2] \quad (k \text{は反応速度定数, } [\text{H}_2] \text{は水素の濃度})$$

触媒の量を一定にして、容器に導入する反応物の物質量や温度を次の(1)～(3)のように変化させたとき、 v の値と k の値はどのように変化するか。それぞれの場合について、①大きくなる、②変わらない、③小さくなる、の中から選んで、その番号を記入しなさい。

- (1) 温度とエチレンの物質量を変えないで、水素の物質量を2倍にしたとき
- (2) 温度と反応物全体の物質量を変えないで、水素とエチレンの物質量の比 ($\text{H}_2:\text{C}_2\text{H}_4$) を1:1から1:2にしたとき
- (3) 水素とエチレンの物質量を変えないで、温度を下げたとき

(1999年 神戸大)

【2】次の文を読んで、問1～問6に答えよ。

必要ならば $\sqrt{2}=1.41$ 、 $\sqrt{3}=1.73$ の値を用いよ。

図1に示す温度を一定に保つことのできる体積一定の容器中で、(1)式で示される反応を行った。ただし、すべての成分は気体状態にあり、理想気体とみなせる。



ヨウ化水素が生成する右方向の反応(正反応)は発熱反応である。水素 H_2 、ヨウ素 I_2 、ヨウ化水素 HI のモル濃度をそれぞれ $[\text{H}_2]$ 、 $[\text{I}_2]$ 、 $[\text{HI}]$ と表すと、(1)式の正反応の反応速度 v_1 は(2)式で、逆反応の反応速度 v_2 は(3)式で表される。

$$v_1 = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] \quad \cdots (2)$$

$$v_2 = k_2[\text{HI}]^2 \quad \cdots (3)$$

ただし、 k_1 、 k_2 は温度だけに依存する定数(反応速度定数)である。

容器中の各成分の濃度を測定し、各測定時刻における $\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$ の値を求めた。温度の変更ならびに気体を容器に入れるのに要する時間は無視できるものとする。

実験1: 1.0 molの H_2 と3.0 molの I_2 を容器に入れて温度 T_1 で反応させたところ、40秒後には容器内の各成分の濃度が変化しなくなり、化学平衡に到達した。そこに温度 T_1 で2.0 molの H_2 を補給して再び化学平衡に到達するまで反応させた。図2はこの実験における $\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$ の値の変化を示したものである。

この実験結果から温度 T_1 における(1)式で示される反応の平衡定数の値がわかる。これ以降の問題の解答に必要な場合は、図2のグラフから求めた温度 T_1 における平衡定数の値を用いよ。

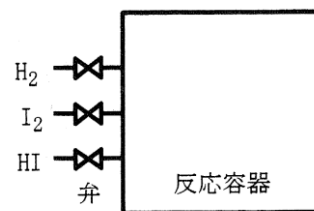


図1

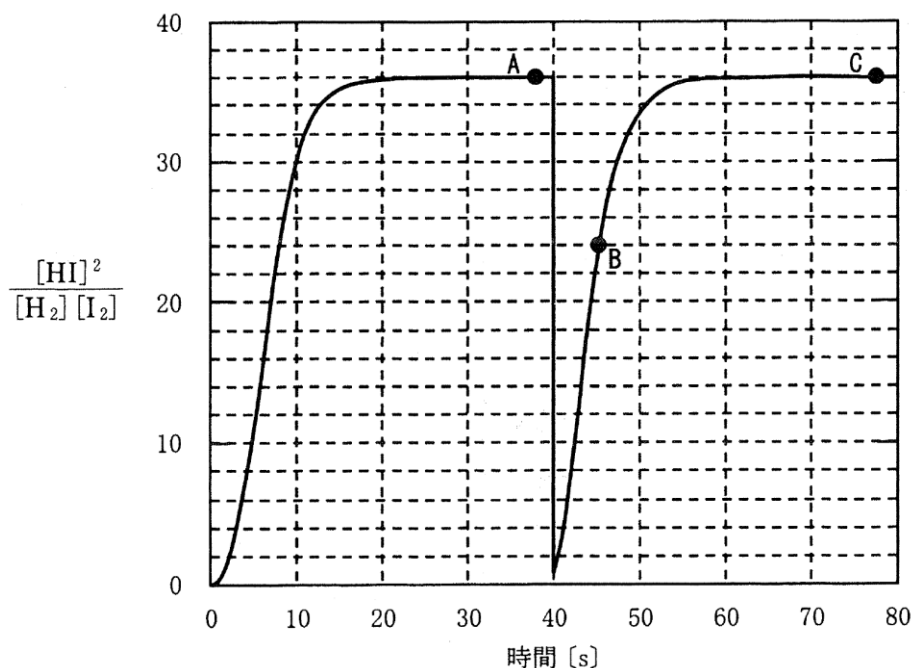


図2

- 問1 反応開始後 40 秒から 60 秒の間のある時点において、容器内の H_2 の物質量が 0.8 mol であった。このときの容器内の HI の物質量を求めよ。
- 問2 図2の点 A における容器内の圧力を P としたとき、点 B, 点 C のそれぞれにおける容器内の圧力を P を用いた式で表せ。
- 問3 化学平衡状態に達するまでの間、反応の進行に伴って、(2) 式に示される正反応速度は減少し、(3) 式に示される逆反応速度は増加する。化学平衡状態に達すると、正反応速度と逆反応速度は等しくなり、みかけの反応速度はゼロになる。温度 T_1 における (1) 式の正反応の反応速度定数は $k_1 = 48 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ である。温度 T_1 における逆反応の反応速度定数 k_2 を有効数字 2 桁で求めよ。

実験 2 : 7.0 mol の HI と 1.0 mol の H_2 を容器に入れ、温度 T_1 で 40 秒反応させたところ ①化学平衡に到達した。そこに 1.0 mol の H_2 (温度 T_1) を補給してさらに 30 秒間反応させたところ再び化学平衡に到達した。そこで、温度を $T_2 (> T_1)$ に上げたところ 10 秒後には新しい化学平衡に達した。

- 問4 下線部①の化学平衡状態における I_2 の物質量を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も含めて記せ。

- 問5 図3は、実験2における反応開始後 3 秒以降の $\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$ の変化を表そうとしたグラフである。しかし、このグラフには明らかな誤りが 2 つある。2 つの誤りを指摘し、それぞれについてその判断の根拠を記せ。

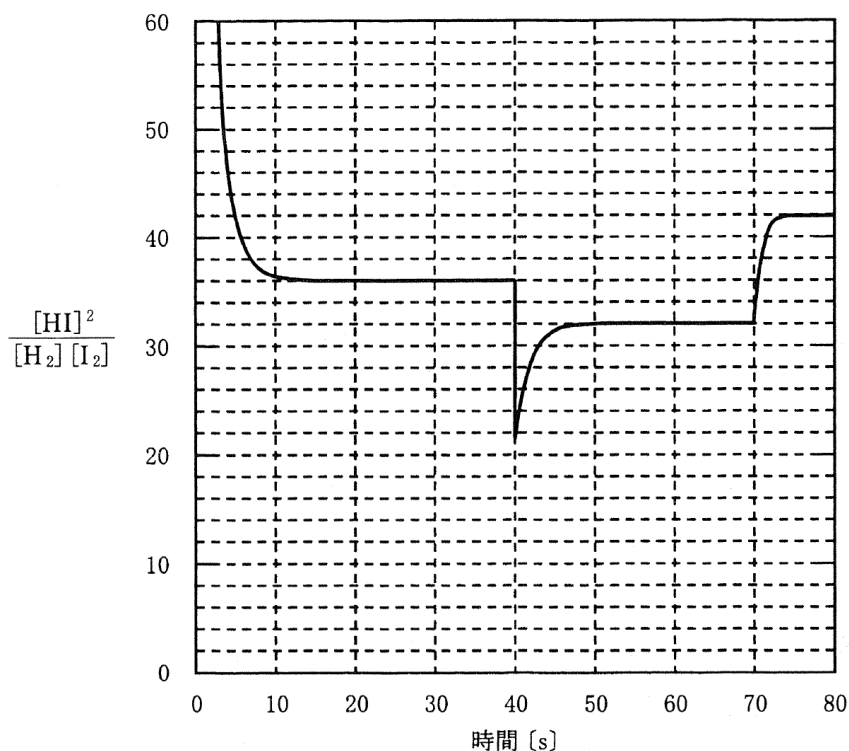


図3

実験 3 : 3.0 mol の H_2 と 3.0 mol の I_2 ならびに 2.0 mol の HI を容器に入れて温度 T_1 で化学平衡に達するまで反応させた。

問 6 下に示す気体混合物のうち、温度 T_1 で化学平衡に達するまで反応させたときに、各成分の物質量が実験 3 の場合と同じになるものを (あ) ~ (え) の中からすべて選び、記号で答えよ。

(あ) H_2 4.0 mol, I_2 4.0 mol の混合物

(い) H_2 1.5 mol, I_2 1.5 mol, HI 1.0 mol の混合物

(う) H_2 2.0 mol, I_2 2.0 mol, HI 4.0 mol の混合物

(え) H_2 1.0 mol, I_2 3.0 mol, HI 4.0 mol の混合物

(2009 年 京都大)

<NOTE>

◆第4回 気液平衡◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
 Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
 Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
 アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
 気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

<第4回 予習問題>

【1】

図1のように，最大の内容積が13 Lのピストン付き容器を2つ準備し，一方の容器①には，0.010 molのエタノールのみを入れ，他方の容器②には0.010 molのエタノールと0.050 molの窒素を入れた。次の問(A)～(E)に答えなさい。ただし，気体はすべて理想気体とし，液体の体積と液体への溶解，およびピストンの重さは無視できるものとする。また，エタノールの蒸気圧曲線は図2のとおりである。

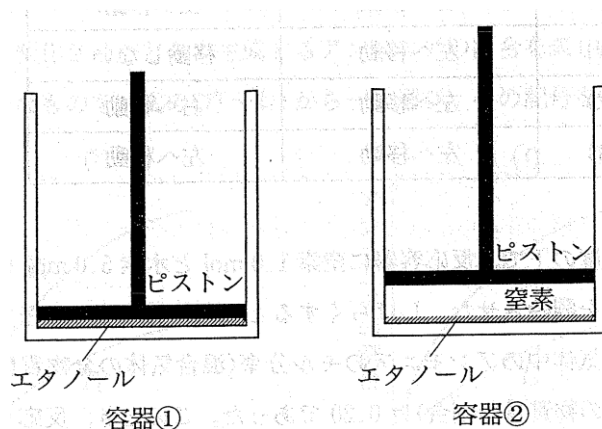


図 1

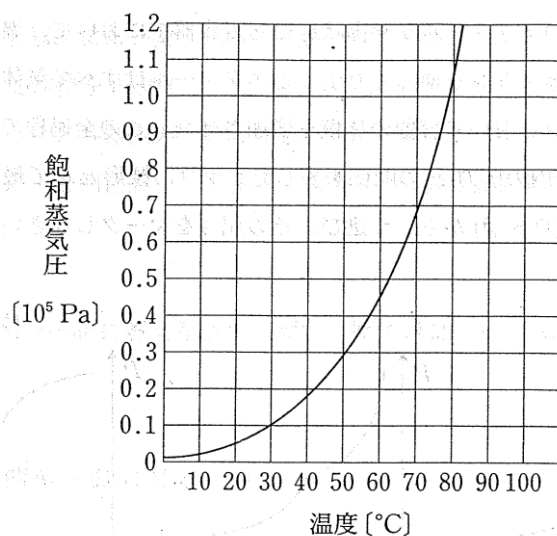


図 2

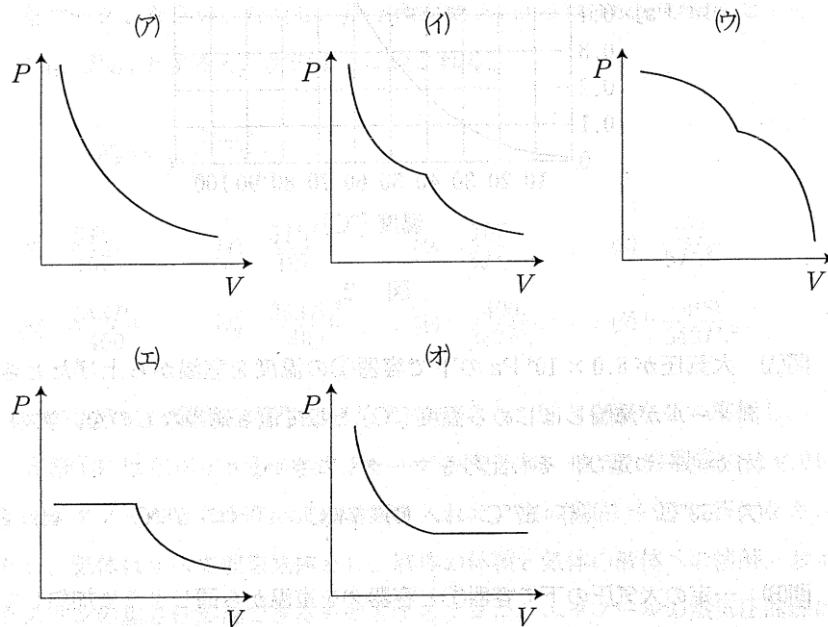
問 (A) 大気圧が $8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ の下で容器①の温度を室温から上げたとき、エタノールが沸騰しはじめる温度 $[\text{°C}]$ として最も適当なものを、次の (ア) ~ (オ) から一つ選びなさい。

- (ア) 52°C (イ) 67°C (ウ) 74°C (エ) 78°C (オ) 83°C

問 (B) 一定の大気圧の下で容器①と容器②を室温から同じように加熱していったとき、それぞれの体積の変化の組み合わせとして最も適当なものを、次の (ア) ~ (カ) から一つ選びなさい。ただし、温度変化により液体の体積は変わらないものとする。

| | 容器①の変化 | 容器②の変化 |
|-----|---------------|---------------|
| (ア) | すぐに体積が増える | すぐに体積が増える |
| (イ) | すぐに体積が増える | ある温度以上で体積が増える |
| (ウ) | ある温度以上で体積が増える | 全く変化しない |
| (エ) | ある温度以上で体積が増える | すぐに体積が増える |
| (オ) | 全く変化しない | ある温度以上で体積が増える |
| (カ) | 全く変化しない | 全く変化しない |

問 (C) 液体と気体のエタノールが平衡状態にある容器①において、温度を一定に保ちながらピストンをゆっくり引くとエタノールはすべて気体になり、さらにピストンを引いて容器の体積を増加させた。この全過程での容器の体積 V と容器内の圧力 P の関係を表したグラフの概形として最も適当なものを、次の (ア) ~ (オ) から一つ選びなさい。



問 (D) 容器①において、ピストンを動かして体積を 1.0 L に固定し、容器全体を 15°C から加熱していったとき、容器内の液体のエタノールがすべて気体になる温度として最も適当なものを、次の (ア) ~ (オ) であら一つ選びなさい。ただし、この温度は、エタノールの気体の状態方程式から圧力を温度の関数として求め、図 2 の蒸気圧曲線との交点から求めることができる。

(ア) 約 20°C (イ) 約 33°C (ウ) 約 48°C

(エ) 約 62°C (オ) 約 75°C

問 (E) 容器②において、温度を 57°C 一定に保ちながらピストンの位置を調整して体積を 0.50 L にしたところ、エタノールの一部は液体であった。このときの容器内の窒素の分圧は、エタノールの分圧のおよそ何倍か。小数点以下を四捨五入して整数で求めなさい。

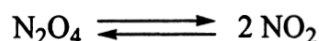
(2009 年 関西大)

【2】次の文章を読んで、問1および問2に答えなさい。数値は有効数字2けたで答えなさい。

温度調節が可能で、ピストン付きの内部が見える円筒容器を用いて、2種類の実験AおよびBを行った。これらの実験ではピストンにかかる外気圧は1.0 atmとする。また、気体はすべて理想気体としてふるまうものとする。必要に応じて図に示したエタノールの蒸気圧曲線を使用しなさい。

<実験A>

温度27°Cにおいてピストンが自由に動ける状態で、円筒容器内に N_2O_4 を封入して体積を測定したところ49.2 Lであった。温度を一定に保つと、次第に体積が増大し、次の式で示される平衡状態となった。このときの混合ガスの体積を測定すると、 N_2O_4 を封入したときの1.2倍であった。



<実験B>

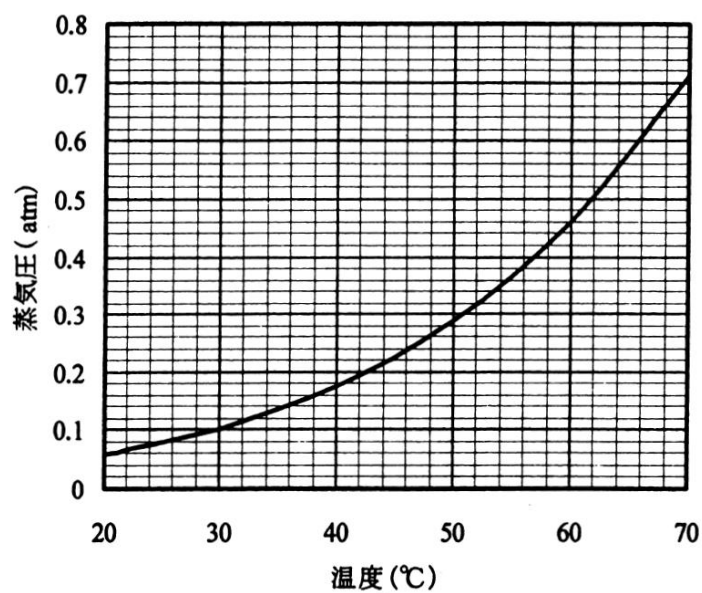
エタノール4.6 gと窒素を円筒容器内に封入した。ピストンが自由に動ける状態で温度を67°Cとしたとき、エタノールの分圧は0.2 atmであった。(a)次にピストンを固定して容積を一定に保ったまま、ゆっくりと30°Cまで冷却した。つづいて、(b)ピストンを自由に動けるようにして、温度を30°Cに保った。

問1 実験Aに関する(1)～(3)の問いに答えなさい。

- (1) はじめに封入した N_2O_4 の物質質量 (mol) を求めなさい。
- (2) 平衡状態における混合ガスの総物質質量 (mol) を求めなさい。
- (3) 平衡状態における N_2O_4 の分圧 (atm) を求めなさい。

問2 実験Bに関する(1)～(5)の問いに答えなさい。ただし、窒素のエタノールへの溶解は無視できる。

- (1) 容器内に封入した窒素の質量 (g) を求めなさい。
- (2) 下線部 (a) の過程において、エタノールがすべて気体として存在するときのエタノールの蒸気圧 P (atm) と温度 T (K) の関係を式で表しなさい。
- (3) 下線部 (a) の操作後、平衡状態に達したときのエタノールの分圧 (atm) を求めなさい。
- (4) 下線部 (b) の操作後、平衡状態に達した時の容器の体積 (L) を求めなさい。
- (5) 下線部 (b) の操作後、平衡状態に達したときに気体として存在しているエタノールの質量 (g) を求めなさい。



図：エタノールの蒸気圧曲線

(2005年 神戸大)

【3】次の文章を読んで、問1~6に答えなさい。ただし、気体定数は

$R = 0.0820 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ とし、有効数字3けたで答えなさい。

排気した密閉容器に適量の液体を入れて一定温度に保つと、⁽¹⁾ 単位時間あたりに蒸発する分子の数と凝縮する分子の数が等しい状態になる。この状態で蒸気が示す圧力を飽和蒸気圧と呼ぶ。

ピストンで内容積を変えることのできるシリンダーを用い、実験Ⅰと実験Ⅱを行った。

実験Ⅰ：シリンダーの内容積が4.10 Lになるようにピストンを固定した後、完全に排気したシリンダー内に少量の水を入れ、ゆっくりと加熱しながらシリンダー内の温度と圧力の測定を行った。表1はこの時の実験結果の一部を示したものである。

表 1

| | | |
|-----------|-------|-------|
| 温 度 (°C) | 90 | 110 |
| 圧 力 (atm) | 0.694 | 0.766 |

実験Ⅱ：実験Ⅰと同量の水をこのシリンダーに入れ、シリンダー内の温度を100°Cに保つたまま、シリンダーの内容積が4.10 Lから2.00 Lになるまでピストンをゆっくりと移動させた。

なお、図1に示した破線は水の飽和蒸気圧曲線の一部である。また、水蒸気は理想気体の状態方程式に従うものとする。

問1 下線部(1)の状態を何と呼ぶか、答えなさい。

問2 実験Ⅰにおいて、シリンダー内に入れた水の物質質量 (mol) を求めなさい。

問3 実験Ⅰにおいて、100°Cで測定される圧力 (atm) を求めなさい。

問4 実験Ⅰにおいて、シリンダー内の温度が90°Cから110°Cまで上昇する過程における圧力と温度の関係を図1に実線で書きなさい。

問5 実験Ⅱにおいて、シリンダーの内容積が4.10 Lから2.00 Lになる過程における圧力と内容積の関係を解答用紙の図に実線で書きなさい。

問6 水蒸気、窒素、二酸化炭素などの実在気体においては、厳密には理想気体の状態方程式が成立せず、多少のずれが生じる。このずれが生じる理由を40字以内で説明しなさい。

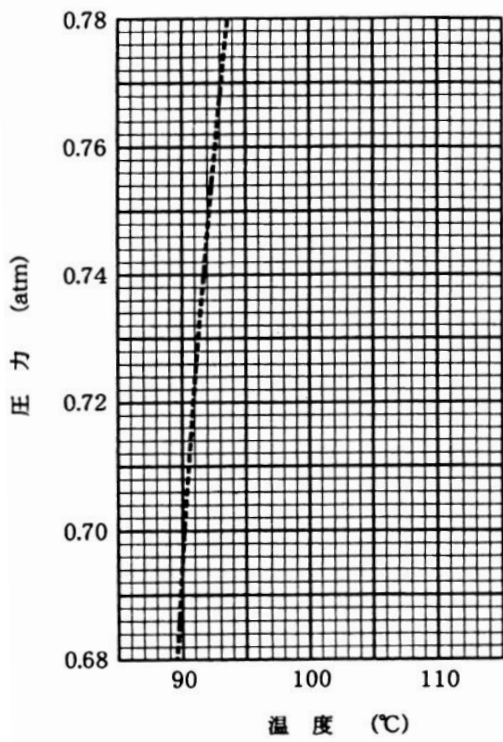
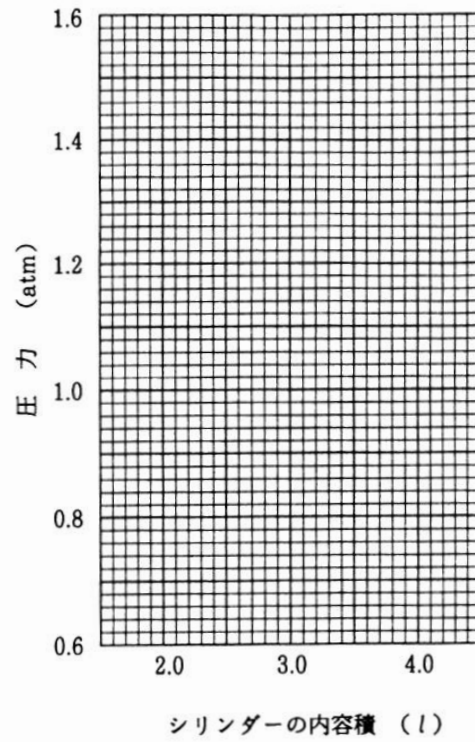


図1 水の飽和蒸気圧曲線

[問5の解答用紙の図]



(2001年 神戸大)

◆第5回 溶解平衡◆

○難溶性の溶解度積

$AB(\text{固}) \rightleftharpoons A^+ + B^-$ が成立するとき、

$$\frac{[A^+][B^-]}{[AB(\text{固})]} = K \text{ が成立}$$

$[AB(\text{固})]$ は、固体のモル濃度を表し、一定とみなせるから、これを K にまとめると、

$$[A^+][B^-] = [AB(\text{固})]K = K_{sp} \text{ (溶解度積 solubility product)}$$

例えば、純水に $AgCl$ の飽和溶液では、 $AgCl(\text{固}) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ より、

$[Ag^+] = [Cl^-]$ かつ $[Ag^+][Cl^-] = K_{sp}$ が成立している。

この $AgCl$ の飽和水溶液に塩化水素ガスを通じると、新たに $AgCl$ の沈殿が生成してくる。これは、共通イオン効果により、平衡が左へ移動したためである。

このため、 $AgCl$ の溶解度は減少し、 $[Ag^+] = [Cl^-]$ ではなくなり、 $[Ag^+] < [Cl^-]$ となる。しかし、 $AgCl$ の沈殿が存在する限り、その上澄み液は $AgCl$ に関する飽和溶液であって、常に $[Ag^+][Cl^-] = K_{sp}$ の関係は成立している。

(i) $[A^+][B^-] > K_{sp}$ のとき…沈殿を生成する。

(ii) $[A^+][B^-] \leq K_{sp}$ のとき…沈殿を生じない。

<例題>

塩化銀 $AgCl$ の溶解度積を $8.1 \times 10^{-11}(\text{mol/L})^2$ として、次の各問いに答えよ。

(1) 塩化銀は、水 1L に何 g 溶けるか。

(2) 0.10mol/L の硝酸銀水溶液 100mL に 0.10mol/L の塩化ナトリウム水溶液を 0.20mL 加えたとき、塩化銀 $AgCl$ の沈殿が生じるか、判断せよ。

【解答】

(1) x g の塩化銀 $AgCl$ (式量 143.5) が溶けると、電離して生じるイオンの濃度は、

$$[Ag^+] = [Cl^-] = x/143.5(\text{mol/L}) \quad \text{よって}(x/143.5)^2 = 8.1 \times 10^{-11} \quad \therefore x = 1.3 \times 10^{-3} \text{g}$$

$$(2) [Ag^+] = 0.10 \times \frac{100}{1000} \times \frac{1000}{100.2} = 0.10 \text{mol/L},$$

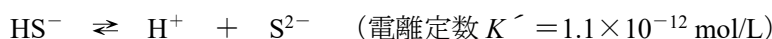
$$[Cl^-] = 0.10 \times \frac{0.20}{1000} \times \frac{1000}{100.2} = 2.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$$

イオン濃度の積を溶解度積と比較すると、 $[Ag^+][Cl^-] = 2.0 \times 10^{-5} > K_{sp} = 8.1 \times 10^{-11}$ よって、 $AgCl$ の沈殿を生じる。

<予習問題>

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

【1】 H_2S は水に溶解し，次の2段階の電離によって， S^{2-} を生じる。



硫化水素の飽和溶液では， $[\text{H}_2\text{S}] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ である。

(1) 硫化水素の飽和溶液で $[\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-18} \text{ mol/L}$ とするためには，溶液中の $[\text{H}^+]$ を何 mol/L に保てばよいか。

金属イオンを含む水溶液に H_2S を通ると，金属硫化物が沈殿する。難溶性の金属硫化物では電離平衡 $\text{MS}(\text{固}) \rightleftharpoons \text{M}^{2+} + \text{S}^{2-}$ が成立する。このときの $[\text{M}^{2+}]$ と $[\text{S}^{2-}]$ の積を溶解度積 K_{sp} [mol^2/L^2] といい，固体の MS の量には無関係で一定値をとる。 $[\text{M}^{2+}]$ と $[\text{S}^{2-}]$ の積が K_{sp} をこえると，MS の沈殿が生じる。主要な金属硫化物の K_{sp} の値は，次のようになる。

$$\text{ZnS} : [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1.6 \times 10^{-24}$$

$$\text{FeS} : [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 6.3 \times 10^{-18}$$

$$\text{PbS} : [\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 3.4 \times 10^{-28}$$

(単位はいずれも mol^2/L^2)

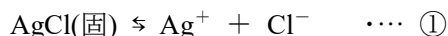
(2) $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の混合溶液に H_2S を通じて， $[\text{S}^{2-}]$ を $1.0 \times 10^{-19} \text{ mol/L}$ に保った。このとき，溶液中の $[\text{Zn}^{2+}]$ ， $[\text{Fe}^{2+}]$ はそれぞれ何 mol/L になるか。

(3) $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の混合溶液から Pb^{2+} だけを沈殿させる $[\text{S}^{2-}]$ の範囲を求めよ。

(4) $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Pb}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の混合溶液に H_2S を飽和させ， $[\text{H}^+]$ を $5.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ に保った。このとき生じる沈殿の化学式をすべて書け。

【2】次の文を読み、以下の問1～問7に答えよ。

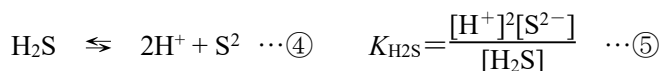
0.20 mol/L の AgNO_3 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ の3種類の水溶液を用意した。これらの水溶液をそれぞれ 1.0 mL ずつ別々の試験管にとり、それらに 0.20 mol/L の塩酸 1.0 mL をよく加え、よく振り混ぜたところ、 AgNO_3 の入った試験管にのみ沈殿が見られた。このとき、沈殿した固体の AgCl と水に溶けて電離した Ag^+ と Cl^- との間に、①式のような溶解平衡が成り立っている。



電離した Ag^+ と Cl^- のモル濃度をそれぞれ $[\text{Ag}^+]$ と $[\text{Cl}^-]$ で表すと、その平衡定数 K_{AgCl} は②式で表され、この K_{AgCl} のような定数を という。 $K_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \cdots \text{②}$

この (a) K_{AgCl} の値は温度が一定であれば常に一定に保たれているので、(b) この AgCl の沈殿が入った試験管に過剰量の塩酸を加えると、①式の平衡は左辺へ移動してさらに AgCl が沈殿し、 $[\text{Ag}^+]$ は著しく小さくなる。このことを といい、過剰量の Cl^- を含む水溶液中では Ag^+ はほぼ完全に AgCl として沈殿している。

次に、上記の (c) 0.20 mol/L の塩酸 1.0 mL を加えた $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ の入った試験管に硫化水素 H_2S を十分に通じると、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ の入った試験管には 色の CuS の沈殿を生じた。この場合も、 $\text{CuS}(\text{固})$ と電離した Cu^{2+} と S^{2-} との間に②式と同様な電離平衡が成り立ち、その平衡定数 K_{CuS} は③式に表される。 $K_{\text{CuS}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] \cdots \text{③}$
また、 H_2S については水溶液中で④式のような電離平衡が成り立ち、その平衡定数は⑤式で表される。



酸性の溶液では $[\text{S}^{2-}]$ は小さいので、硫化物の が小さい Cu^{2+} しか沈殿せず、 の大きい (d) Zn^{2+} はもっと $[\text{S}^{2-}]$ が大きい条件でしか沈殿しない。

次に、新しく 0.20 mol/L の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液 1.0 mL を試験管にとり、ここに少量のアンモニア水を加えると沈殿を生じた。さらに過剰のアンモニア水を加えると、 と呼ばれる錯イオンをつくって沈殿は溶解した。この沈殿が溶解した試験管に H_2S を通じると 色の沈殿を生じた。

問1 ～ にあてはまる適切な語句や錯イオンの名称を記せ。

問2 下線部(a)について、0.20 mol/L の AgNO_3 水溶液 1.0 mL に 0.20 mol/L の塩酸 1.0 mL を加え、よく振り混ぜたとき、沈殿せずに電離している Ag^+ のモル濃度を計算せよ。ただし、 $K_{\text{AgCl}} = 2.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ とし、 AgCl の溶解度は十分小さいものとする。

問3 下線部(b)に関連して、0.20 mol/L の AgNO_3 水溶液 1.0 mL に 0.40 mol/L の塩酸 1.0 mL を加え、よく振り混ぜたとき、沈殿せずに電離している Ag^+ のモル濃度を計算せよ。

問4 下線部(b)の AgCl の沈殿が入った試験管に過剰量のアンモニア水を加えると沈殿は溶解する。この反応を化学反応式で示せ。

問5 下線部(c)について、 0.20 mol/L の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 1.0 mL に 0.20 mol/L の塩酸 1.0 mL を加えた溶液に、 H_2S を十分に通じたとき、沈殿せずに電離している Cu^{2+} と S^{2-} のモル濃度を計算せよ。ただし、 $K_{\text{CuS}} = 6.5 \times 10^{-30} \text{ mol}^2/\text{L}^2$, $K_{\text{H}_2\text{S}} = 1.0 \times 10^{-21} \text{ mol}^2/\text{L}^2$, H_2S の飽和濃度 $[\text{H}_2\text{S}]$ を 0.10 mol/L とする。また、 H_2S を十分に通じても溶液の pH や体積に変化はないものとする。

問6 下線部(d)について、 0.10 mol/L の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液に H_2S を十分通じたとき、溶液中に ZnS の沈殿を生じ始めるのに必要な S^{2-} のモル濃度と、そのときの H^+ のモル濃度を求めよ。ただし、 $K_{\text{ZnS}} = 2.0 \times 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ とし、 H_2S の電離によって生じた H^+ のモル濃度は無視できるものとする。

問7 0.10 mol/L の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液に H_2S を十分に通じたとき、最初に存在していた Zn^{2+} のちょうど 80% が ZnS として沈殿した。そのときの H^+ のモル濃度を求めよ。

(2012年 岐阜大)

<補充問題> ～化学平衡 総まとめ～

【1】 気体分子 A_2 と気体分子 B_2 が反応して気体分子 AB が生成する可逆反応

$A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$ を、一定容積の反応容器の中で行う。次の問1～問5に答えよ。

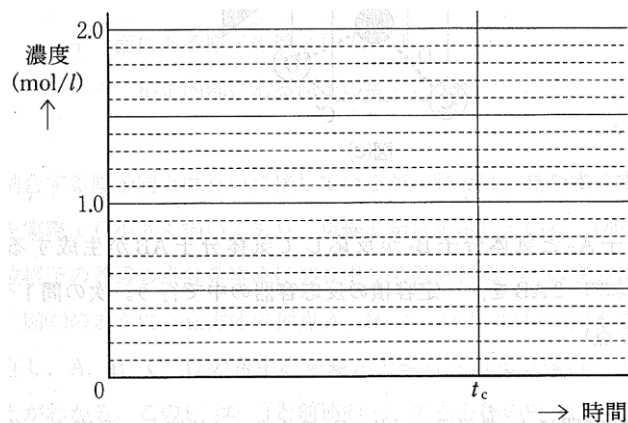
問1 反応容器に A_2 を 2.0 mol/L 、 B_2 を 1.0 mol/L 加え、温度を一定に保って反応させたところ、平衡に達したときの B_2 の濃度は 0.186 mol/L となった。この反応の平衡定数 K の値を有効数字2桁で求めよ。

問2 問1の実験において、平衡に達するまでの A_2 および AB の濃度の時間変化の様子を知るため、(a) AB の濃度が 1.0 mol/L となるとき、(b) A_2 および AB の濃度が等しくなるとき、(c) 平衡に達したとき、の3つの条件における各成分の濃度を求め、下の表を作成した。(1) と (2) に答えよ。

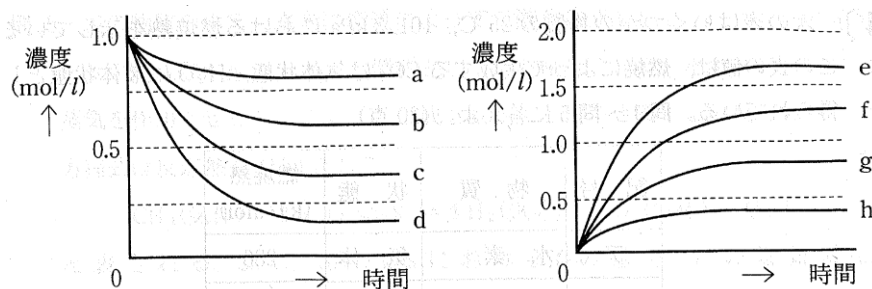
| 条件 | 反応時間 | A_2 の濃度 (mol/l) | B_2 の濃度 (mol/l) | AB の濃度 (mol/l) |
|-----|-------|----------------------|----------------------|---------------------|
| — | 0 | 2.0 | 1.0 | 0 |
| (a) | t_a | (ア) | (イ) | 1.0 |
| (b) | t_b | (ウ) | (エ) | (ウ) |
| (c) | t_c | (オ) | 0.19 | (カ) |

(1) 表中の (ア) ～ (カ) にあてはまる値を有効数字2桁で求めよ。

(2) A_2 および AB の濃度の時間変化の様子を、グラフに図示せよ。ただし、作図にあたり (1) で作成した表の各点を結ぶなめらかな曲線を描くように反応時間 t_a 、 t_b を選び、これらの位置を下図の t_c にならって縦線と記号で示せ。また、 A_2 については実線で、 AB については破線で示し、それぞれ t_c 以降の時間変化の様子についても分かるように作図せよ。



問3 問1と同じ温度の空の反応容器に A_2 と B_2 をそれぞれ 1.0 mol/L 加えたとき、平衡に達するまでの A_2 および AB の濃度の時間変化の概略図として最も適当なものを下の2つの図の曲線群の中からそれぞれ選択し、記号で答えよ。ただし、問1で求めた平衡定数 K の値は整数値として取り扱え。



問4 A_2 の結合エネルギーは 436 kJ/mol 、 B_2 の結合エネルギーは 151 kJ/mol である。右向き反応 (正反応) $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ の活性化エネルギーが 174 kJ 、左向き反応 (逆反応) $2AB \rightarrow A_2 + B_2$ の活性化エネルギーが 185 kJ であるとき、 AB の結合エネルギーの値を有効数字3桁で求めよ。

問5 可逆反応 $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$ について、a~fの記述のうち正しいものをすべて選び、記号で答えよ。

- 反応温度を上げると両方向の反応速度が大きくなる。
- 反応速度は時間の経過とともに常に大きくなる。
- 平衡状態では右向きと左向きの反応速度が等しい。
- 右向き反応の触媒は、左向き反応の触媒としても働く。
- 触媒を添加しても平衡に達するまでの時間は変わらない。
- 一定温度で圧力を低くすると平衡は左へ移動する。

(2006年 九州大)

【2】次の文章を読み、(1)～(6)の問いに答えよ。

一価の陽イオン M^+ と一価の陰イオン X^- からなる塩 MX を水の中に入れると、 MX の一部は式①のように電離し、 M^+ および X^- はそれぞれ周りを (i) 水分子に取り囲まれて 水中に拡散する。この現象を塩の溶解という。



同様に、 M^+ と二価の陰イオン X^{2-} からなる塩 M_2X 、および二価の陽イオン M^{2+} と X^- からなる塩 MX_2 も、それぞれ式②、および式③のように電離して水に溶解する。



塩の溶解度はその塩の構成イオンによってさまざまである。 Na_2SO_4 や $AgNO_3$ などのような溶解度の大きな塩は水の中でほぼ完全に電離するが、水に溶けにくい塩

(難溶性 塩) では、少量のイオンの他に固体状態の塩が水中に存在し、飽和水溶液となっている。このときの平衡定数 K_1 、 K_2 、 K_3 は、それぞれ式①、②、③から、以下のように式④、⑤、⑥で表される。

$$K_1 = \frac{[M^+][X^-]}{[MX]} \quad \text{④}$$

$$K_2 = \frac{\boxed{\text{ア}}}{[M_2X]} \quad \text{⑤}$$

$$K_3 = \frac{\boxed{\text{イ}}}{[MX_2]} \quad \text{⑥}$$

塩の飽和水溶液では固体の濃度は一定とみなしてよいから、式④～⑥中の $[M^+][X^-]$ 、 $\boxed{\text{ア}}$ 、および $\boxed{\text{イ}}$ はそれぞれ一定の値をとる。この値を溶解度積 (K_{sp}) という。したがって、水に塩を加えると、 $[M^+][X^-]$ 、 $\boxed{\text{ア}}$ 、および $\boxed{\text{イ}}$ がそれぞれの塩の K_{sp} となるまで電離して、塩の一部が溶解する。また、この K_{sp} を用いれば、 M^{m+} を含む水溶液に X^{n-} を加えていったとき、これらのイオンからなる塩 M_nX_m が固体 (沈殿) として生成してくるかどうかを推定することもできる。すなわち、 $\boxed{\text{ウ}}$ 。沈殿が生じたのちも、さらに X^{n-} を加えていけば、 K_{sp} を一定に保つように M_nX_m が沈殿し、 M^{m+} の濃度が低下する。

右の表は、4種類の難溶性塩 ($AgCl$ 、 Ag_2CrO_4 、 $PbCl_2$ 、 $PbCrO_4$) の $25^\circ C$ における K_{sp} を示したものである。

いまここで、2種類の水溶液、(A) と (B) について次のような実験を行った。

| 塩 | K_{sp} (mol^2/L^2 または mol^3/L^3) | 沈殿の色 |
|---|--|------|
| a | 2.0×10^{-14} | 黄色 |
| b | 2.0×10^{-12} | 赤褐色 |
| c | 1.8×10^{-10} | 白色 |
| d | 1.7×10^{-5} | 白色 |

(A)内には 1.0×10^{-5} mol/Lの濃度の Ag^+ と、 1.0×10^{-7} mol/Lの濃度の Pb^{2+} が存在し、(B)内には 1.0×10^{-2} mol/L以下で未知濃度の Cl^- と、 2.0×10^{-6} mol/Lの濃度の CrO_4^{2-} が存在していた。100 mLの(A)を攪拌しながら、これに(B)を滴下したところ、1.0 mL滴下したとき、(ii) 白色の沈殿が生じはじめた。(B)を合計 100 mL滴下したのち、この沈殿をろ別して取り除き、ろ液に(B)の滴下を続けた。(B)の滴下量が合計 150 mLを超えたとき、(iii) 新たに別の色の沈殿が生じはじめた。

- (1) 下線 (i) : この状態を化学用語では何というか。漢字 2 文字で答えよ。
- (2) と に適当な文字と記号を入れよ。
- (3) 内にあてはまる記述として最も適当なものを、次の (a) ~ (d) のうちから一つ選び、記号で答えよ。
 - (a) $[\text{M}^{m+}][\text{X}^{n-}]$ が K_{sp} よりも大きくなると沈殿が生じる
 - (b) $[\text{M}^{m+}][\text{X}^{n-}]$ が K_{sp} よりも小さくなると沈殿が生じる
 - (c) $[\text{M}^{m+}]^m[\text{X}^{n-}]^n$ が K_{sp} よりも大きくなると沈殿が生じる
 - (d) $[\text{M}^{m+}]^m[\text{X}^{n-}]^n$ が K_{sp} よりも小さくなると沈殿が生じる
- (4) 下線 (ii) : この沈殿の化学式を記せ。
- (5) 水溶液 (B) 中に存在していた塩化物イオンの濃度 (mol/L) を、有効数字 2 桁で求めよ。
- (6) 下線 (iii) : この沈殿の化学式を記せ。また、この難溶性塩が 25 °C の水 1 L に溶ける最大の物質量を、有効数字 2 桁で求めよ。

(2009 年 大阪府立大)

<NOTE>