

IX. 【化学反応の速さと平衡】

■化学反応の速さ■

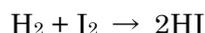
○反応速度の表し方

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

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 $^{\circ}\text{C}$ 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 $[\text{H}_2]$ 、 $[\text{I}_2]$ 、 $[\text{HI}]$ とし、ある短い時間 Δt の間におこった濃度変化を $\Delta[\text{H}_2]$ 、 $\Delta[\text{I}_2]$ 、 $\Delta[\text{HI}]$ とすると、それぞれの反応速度は

$$v_{\text{H}_2} = -\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}, \quad v_{\text{I}_2} = -\frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}, \quad v_{\text{HI}} = \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t}$$

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

$$\text{よって } v_{\text{H}_2} : v_{\text{I}_2} : v_{\text{HI}} = 1 : 1 : 2 \text{ である。} \therefore v = -\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t}$$

○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°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 $v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$

(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

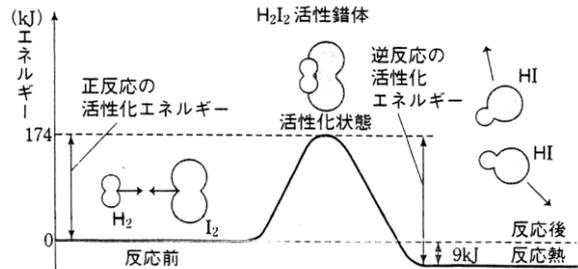
ある一定以上の運動エネルギーをもった分子が反応に都合のよい方向から衝突する際にはじめて反応がおこる。

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。

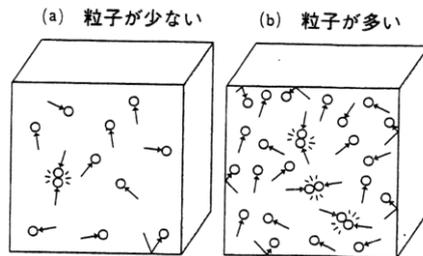
活性化エネルギー: 反応物質を活性化状態にするのに必要な最小のエネルギー。

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。



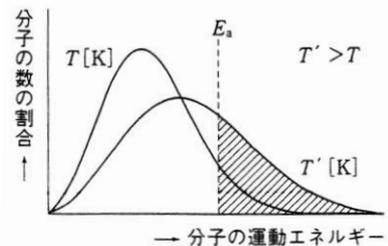
・反応速度と濃度の関係

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



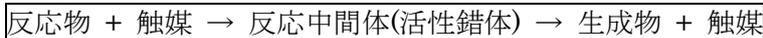
○反応速度と触媒

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

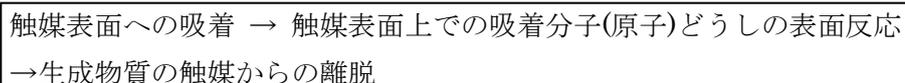
負触媒: 反応速度を小さくする触媒

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



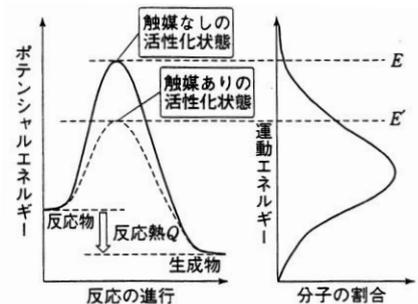
(例) H_2O_2 の分解反応における FeCl_3 水溶液など

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) H_2O_2 の分解反応における MnO_2 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。



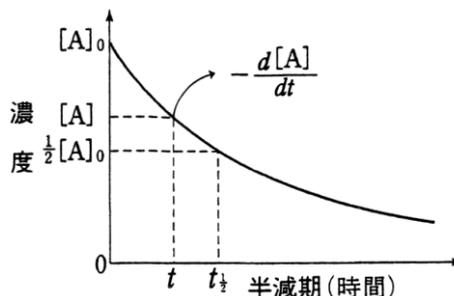
■ 1 次反応の半減期（発展） ■

○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。

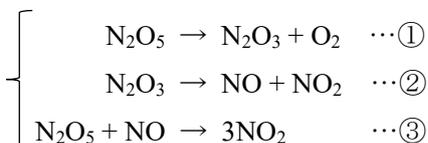
■ 多段階反応の律速段階（発展） ■

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。



① + ② + ③より、 $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

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。

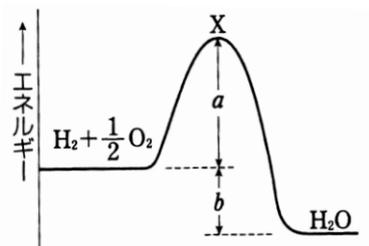
<例題 1>

$A + B \rightarrow 2C$ 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。

<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、それぞれどのようなようになるか。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

<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 mol/L, [B] = 0.90 mol/L のときの反応速度を求めよ。

実験	[A] mol/L	[B] mol/L	v mol/L · 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}

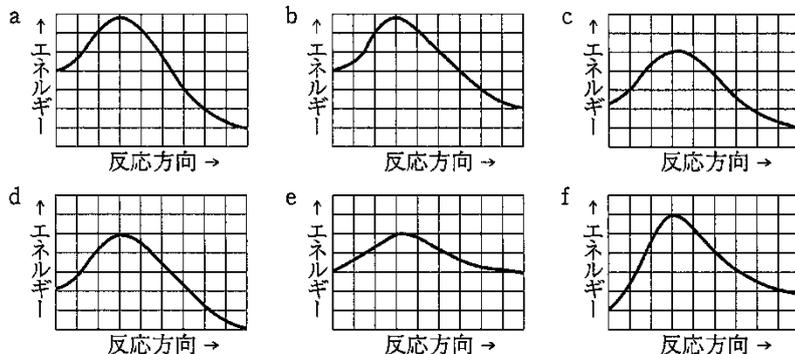
【1】 次の反応経路図は a~f の物質 1mol が化学反応をしたときの反応する方向とその時のエネルギーを表している。

問1 もっとも多く発熱するものはどれか。

- ① a ② b ③ c ④ d ⑤ e ⑥ f

問2 反応がもっとも遅く進むものはどれか。

- ① a ② b ③ c ④ d ⑤ e ⑥ f



(2012年 麻布大)

【2】 右の表は、体積一定のもとで、
 温度を 320K に保ち、五酸化二窒素
 の分解反応 $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ を
 行った実験データである。

時間 t (min)	濃度 $[\text{N}_2\text{O}_5]$ (mol/L)	平均の反応速度 $\frac{v}{[\text{N}_2\text{O}_5]}$ ($\frac{\text{mol/L}}{\text{min}}$)	平均の濃度 $[\text{N}_2\text{O}_5]$ (mol/L)	$\frac{v}{[\text{N}_2\text{O}_5]}$
0	5.02			
4	4.20	(a) <input type="text"/>	4.61	4.45×10^{-2}
8	3.52	0.170	(b) <input type="text"/>	4.40×10^{-2}
13	2.82	0.140	3.17	(c) <input type="text"/> $\times 10^{-2}$

(1) 表の空欄に適当な数値を記せ。

(2) この実験データから、五酸化二窒素の分解における反応速度式は $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$ で表される。反応速度定数 k の値を求め、単位とともに記せ。

【3】 つぎの文を読み、以下の各問いに答えよ。

一定温度のもとで、つぎの化学反応式(1)にしたがって物質 A と物質 B から物質 C が生成するものとする。



物質 A と物質 B の濃度を変えた実験 [1] ～ [5] を行い、物質 C を生成する反応の初速度（反応が始まったときの反応速度）を測定したところ、下表の結果が得られた。

各物質のモル濃度を[A], [B]とすると、この反応の反応速度 v は以下の式(2)で表される。ただし、 k は反応速度定数である。

$$v = k[A]^x[B]^y \dots\dots\dots(2)$$

実験	初濃度[mol/L]		C を生成する反応の初速度 [mol/(L·s)]
	[A]	[B]	
[1]	0.100	0.100	12.0
[2]	0.100	0.200	24.0
[3]	0.100	0.300	36.0
[4]	0.200	0.100	48.0
[5]	0.300	0.100	108

問1 式(2)中の x と y の数値として正しい組み合わせを a～i の中から一つ選べ。

- a. $x=1, y=1$ b. $x=1, y=2$ c. $x=1, y=3$ d. $x=2, y=1$
 e. $x=2, y=2$ f. $x=2, y=3$ g. $x=3, y=1$ h. $x=3, y=2$
 i. $x=3, y=3$

問2 [A]=0.500mol/L, [B]=0.400mol/L の場合の物質 C が生成する反応の初速度[mol/(L·s)]として適切な値を a～h の中から一つ選べ。

- a. 1.20×10^2 b. 2.40×10^2 c. 4.80×10^2 d. 9.60×10^2
 e. 1.20×10^3 f. 2.40×10^3 g. 4.80×10^3 h. 9.60×10^3

問3 この反応の温度が 10°C 上昇したとき、式(2)の k が約 3 倍になった。ここで、温度を 30°C 上昇させると k は約何倍になるか。適切な値を a～f の中から一つ選べ。

- a. 1.5 倍 b. 3 倍 c. 6 倍 d. 9 倍 e. 18 倍 f. 27 倍

(2013 年 東海大一医)

<発展問題>

【4】次の記述を読み、下記の問いに答えよ。ただし、 $\log_{10}2=0.30$ 、 $\log_{10}3=0.48$ とし、答えの数値は有効数字2桁で答えよ。

化学反応の速さは、一般に、単位時間当たりの生成物の濃度の増加量や反応物の濃度の減少量で表される。次の反応



において、ある短い時間 Δt での物質Aの濃度変化が $\Delta[A]$ であるとする、この時間における平均の反応速度 \bar{v} は

$$\bar{v} = \frac{-\Delta[A]}{\Delta t} \cdots \cdots (2)$$

で表される。したがって、時間が t_1 から t_2 まで経過するとき、Aの濃度が C_1 から C_2 まで減少するならば、このときの平均速度 \bar{v} は t_1 、 t_2 、 C_1 、 C_2 を用いて $\bar{v} = \boxed{\text{ア}}$ となる。いま、式(1)の反応速度が

$$v = k[A] \cdots \cdots (3)$$

で表されることが実験で明らかになった。この k は $\boxed{\text{イ}}$ とよばれる定数である。また、その単位は、時間の単位を秒[s]、速度の単位を $[\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})]$ とすると $\boxed{\text{ウ}}$ で表される。式(3)から、反応速度はAの濃度と k の値によって変化することがわかる。Aの濃度が一定ならば、 k の値は反応温度上昇に伴い大きくなることが知られている。これは、温度上昇に伴い反応分子がもつエネルギーが $\boxed{\text{エ}}$ くなり、その結果、 $\boxed{\text{オ}}$ 状態になる反応分子の割合が増大するためと考えられる。また、 $t=0$ のときのAの濃度(初濃度)を $[A]_0$ とすると、ある時間 t におけるAの濃度 $[A]$ は次式を使って求められることが理論的に導かれている。

$$\log_{10}[A] = \log_{10}[A]_0 - \frac{kt}{2.30} \cdots \cdots (4)$$

問1 ア～オに適切な語句、数式、または単位を記せ。

問2 式(2)の平均反応速度 \bar{v} を生成物Bの濃度変化 $\Delta[B]$ および Δt 、 a 、 b を用いて表せ。

問3 Aの濃度 $[A]$ が初濃度 $[A]_0$ の半分になるまでの時間(半減期) $t_{\frac{1}{2}}$ 、および $[A]$ が $[A]_0$ の

$\frac{1}{60}$ になる時間 $t_{\frac{1}{60}}$ を、それぞれ k を用いて表せ。

問4 式(1)の反応を 50°C で行うと半減期 $t_{\frac{1}{2}}$ は10分であった。 20°C で行うと $t_{\frac{1}{2}}$ は

何分になるか。ただし、温度が 10°C 上昇すると k の値は3.0倍になるものとする。

(2012年 明治薬科大)

【5】問1，問2に答えよ。

問1 次の文章を読み，(1)～(4)に答えよ。

①過酸化水素は，少量の Fe^{3+} が存在すると，水と酸素に分解する。この分解反応が進行するためには，ある一定以上のエネルギーが必要である。これを (ア) という。 Fe^{3+} を加えると，このエネルギーが (A) ため，分解反応が進みやすくなる。このような働きをもつ物質を (イ) という。

一方，過酸化水素が水と酸素に分解すると，熱が放出される。これは反応熱と呼ばれ，その熱量は結合エネルギーを用いて求めることができる。 $\text{O}-\text{H}$ ， $\text{O}=\text{O}$ ， $\text{O}-\text{O}$ の結合エネルギーを，それぞれ 463kJ/mol ， 498kJ/mol ， 151kJ/mol とすると，過酸化水素 1mol から放出される熱量は (ウ) kJ となる。なお，本反応において Fe^{3+} の濃度を上げた場合，反応熱は (B) 。

(1) 下線部①の反応を，化学反応式で記せ。ただし，過酸化水素の係数を1とする。

(2) (ア) および (イ) に適切な語句を記せ。

(3) (A) および (B) に適切な語句を次の a～c の中から一つ選び，その記号を記せ。ただし，同じ記号を二度用いてもよい。

a 大きくなる b 小さくなる c 変化しない

(4) (ウ) に入る数値を有効数字2桁で記せ。ただし，過酸化水素，水，酸素は全て気体として扱うこととする。

問2 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 $C_0[\text{mol/L}]$ の化合物において，時間 $t[\text{min}]$ 後における濃度 $C[\text{mol/L}]$ 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 1.0mol/L の時，1分後に 0.50mol/L に減少したとする。

初濃度が 2.0mol/L の場合，1分後の濃度 $[\text{mol/L}]$ 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 $[\text{min}]$ 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

$v = -\frac{\Delta C}{\Delta t} [\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})]$ で表わされる。 Δt を限りなく小さくした場合 (すなわち

$v = -\frac{dC}{dt}$ と微分式で表わされる)，反応速度 $v[\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})]$ 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)

■化学平衡■

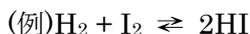
○可逆反応と不可逆反応



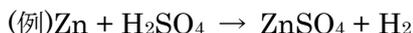
正反応 : 左辺から右辺へ向かう反応

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

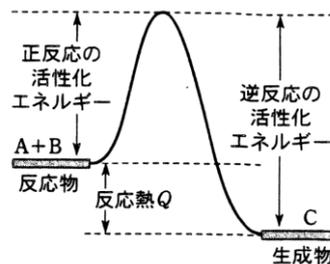


不可逆反応 : 一方向にしか進まない反応



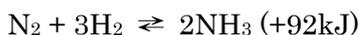
※燃焼のような反応熱の大きな反応, 気体が発生したり, 水溶液中で沈殿を生成するような反応には, 不可逆反応の例が多い。

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

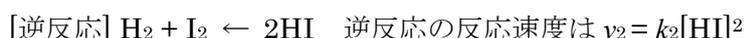
化学変化の方向を決める要因 : エネルギー減少傾向 + エントロピー増大傾向 の2点



○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,

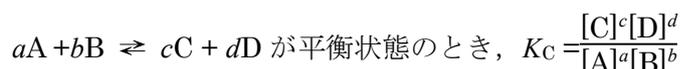


化学平衡では $v_1 = v_2$ なので, $k_1[H_2][I_2] = k_2[HI]^2$ よって $\frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$ となるため,

$\frac{k_1}{k_2}$ 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)



※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

固体と気体と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。

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

↓
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、

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

※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



$$K = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]} \quad \Leftrightarrow \quad K[H_2O] = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

上式中で $[H_2O]$ 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 $K[H_2O]$ を改めて K_a とおくと、 $\frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = K_a$ (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、 $CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$ のように電離して、溶液中の $[CH_3COO^-]$ 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、 $[H^+]$ 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 [mol/L] b [mol/L] b [mol/L] 溶液は 1L とする。

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

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

この値が真の平衡定数 $K = \frac{b^2}{a}$ [mol/L] 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。

※ハーバー・ボッシュ法 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 (+92\text{kJ})$

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さで判断する。

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。

○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。

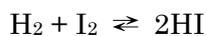
<例題 1 >

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)

<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。

<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 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ が起こり、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。

<例題 4>

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。

【1】 次の問いに答えよ。

[A] 次の反応が平衡状態にあるとき、()内のように条件を変化させると、平衡はどちらに移動するか。

- (1) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{気}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (圧力を高くする)
- (2) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ (全圧を一定に保ち、アルゴンを加える)
- (3) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ (体積を一定に保ち、アルゴンを加える)
- (4) $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- - 56\text{kJ}$ (冷却する)
- (5) $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ (pH を大きくする)
- (6) $\text{C}(\text{固}) + \text{H}_2\text{O}(\text{気}) \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$ (圧力を高くする)
- (7) $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ (水を加えてうすめる)
- (8) $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ (触媒を増す)
- (9) $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ (加熱する)

[B] 塩化ナトリウムの飽和水溶液に塩化水素を通じると、どのような変化が起こるか。その理由も述べよ。

【2】無色の気体の四酸化二窒素 N_2O_4 は、常温・常圧で熱を吸収して一部が解離し、赤褐色の気体の二酸化窒素 NO_2 を生じて平衡状態になる。この平衡混合気体の圧力や温度を変えたときの気体の色の変化について、正しい記述は次のうちのどれか。

- (ア) 体積一定のもとで温度を高くすると、赤褐色がうすくなる。
- (イ) 体積一定のもとでは、温度を変えても色の変化はない。
- (ウ) 常温で圧力を急に減らすと、初め赤褐色がうすくなるが、すぐに赤褐色が濃くなる。
- (エ) 常温で圧力を急に減らすと、初め赤褐色が濃くなり、すぐに赤褐色がさらに濃くなる。
- (オ) 常温で圧力を変えても、色の変化はない。

【3】一酸化炭素と酸素を混合し、ある温度に保つと二酸化炭素を生じる。この反応は可逆反応であり、その熱化学方程式は次式で示される。



次のように外部条件を変えたとき、(1)、(2)の各問いに答えよ。

- ① 圧力を一定に保って、反応温度を下げる
 - ② 温度を一定に保って、圧力（全圧）を高くする
 - ③ 温度・体積を一定に保って、希ガスを加える
 - ④ 温度・圧力（全圧）を一定に保って、希ガスを加える
- (1) ①～④のそれぞれの場合、 CO_2 生成方向の反応速度はどう変化するか。
- (a) 反応速度は大きくなる
 - (b) 反応速度は小さくなる
 - (c) 反応速度は変化しない
- (2) ①～④のそれぞれの場合、平衡はどのように移動するか。
- (a) 左に移動する
 - (b) 右に移動する
 - (c) 移動しない

(2002年 東海大)

【4】 元素 X と Y からなる気体 X_2 と Y_2 の可逆反応は式(1)で表される。図 1 は、ある一定の温度と圧力の下で、気体 X_2 と Y_2 を等モルずつ混合したとき、気体 XY の生成量と時間との関係を表したものである。時間 t_1 は、反応が (ア) 時間を表している。

この反応において触媒を用いると XY の生成量と時間との関係は、図 (イ) の破線のように変化し、また反応温度を上げると、図 (ウ) の破線のように変化する。

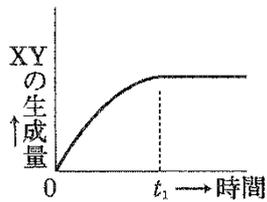
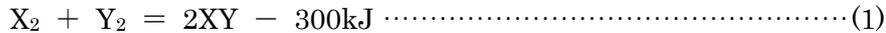
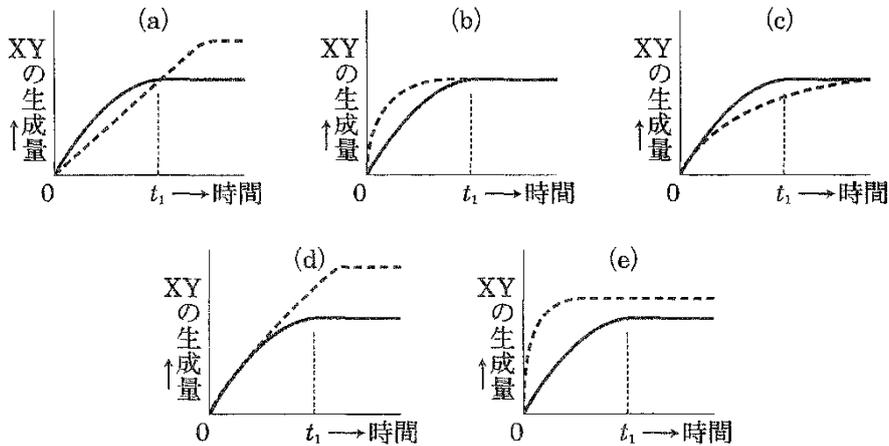


図 1

問 1 (ア) ~ (ウ) に入る語句および図の正しい組合せはどれか。ただし、各図の実線は図 1 と同一のものである。



- | | (ア) | (イ) | (ウ) |
|---|--------|-----|-----|
| ① | 終了した | a | b |
| ② | 終了した | b | c |
| ③ | 終了した | b | e |
| ④ | 終了した | e | d |
| ⑤ | 平衡に達した | a | d |
| ⑥ | 平衡に達した | b | d |
| ⑦ | 平衡に達した | b | e |
| ⑧ | 平衡に達した | e | c |
| ⑨ | 平衡に達した | e | d |

(2011年 麻布大)

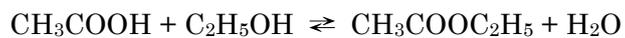
【5】水素 0.500mol とヨウ素 1.00mol を混ぜ、ある一定温度に保つと全部気体となり、ヨウ化水素が 0.94mol 生じて平衡状態に達した。次の (1), (2) の問いに有効数字 2 桁で答えよ。 $\sqrt{55.6} = 7.46$

(1) この温度における $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ の平衡定数はいくらか。

(2) 水素 1.0mol とヨウ素 1.0mol を混ぜて同じ温度に保つと、ヨウ化水素は何 mol 生じるか。

【6】次の問いに答えよ。

(1) 酢酸とエタノールを 3.0mol ずつ混ぜ、少量の濃硫酸の存在下で一定温度に保ったところ、酢酸エチルが 2.0mol 生じたところで平衡に達した。この反応の平衡定数を有効数字 2 桁で求めよ。



(2) (1) の平衡状態にある溶液にさらに酢酸 1.0mol を加えて同じ温度に保って新しい平衡状態になったとき、生じている酢酸エチルは何 mol か。 $\sqrt{13} = 3.6$

(3) (1) の平衡状態にある溶液にさらに酢酸 1.0mol と酢酸エチル 1.0mol を加えると、平衡はどちらに移動するか。

【7】 $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ の平衡が成り立っている容器がある。

(1) 20°C での NO_2 の分圧が $4.0 \times 10^4 \text{Pa}$ 、 N_2O_4 の分圧が $5.0 \times 10^3 \text{Pa}$ のとき、圧平衡定数を求めよ。

(2) 20°C で全圧を $9.0 \times 10^5 \text{Pa}$ としたとき、 NO_2 と N_2O_4 の物質量の比はいくらか。簡単な整数比で答えよ。

<発展問題>

【8】真空にした容積 10L の反応容器に二酸化炭素を入れて 2000K に加熱保持したところ、二酸化炭素が解離して次の平衡状態に達した。



このとき、二酸化炭素、酸素の濃度は、それぞれ、 $[\text{CO}_2] = 1.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 、 $[\text{O}_2] = 5.0 \times 10^{-7} \text{mol/L}$ であった。次の問いに答えよ。

- (1) 反応容器に入れた二酸化炭素は何 mol か。
- (2) 上の解離反応の 2000K における平衡定数を求めよ。
- (3) 上述の平衡状態にある反応容器の温度と容積は変えずに反応容器に酸素を加えたところ、 $[\text{O}_2] = 2.0 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ で再び平衡状態になった。加えた酸素は何 mol か。

【9】次の文章を読み、問いに答えよ。ただし、気体定数 $R = 8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

とし、計算結果は有効数字2桁で答えよ。 $\sqrt{2} \doteq 1.41$, $\sqrt{3} \doteq 1.73$, $\sqrt{5} \doteq 2.24$, $\sqrt{7} \doteq 2.65$
10Lの反応容器を真空に排気したのち、二酸化炭素と水素を混合し1127°Cで加熱したとき、次の式①の平衡状態が観察された。

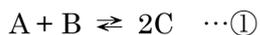


また、1127°Cでは水蒸気および二酸化炭素は一部が解離して、それぞれ酸素と水素、および酸素と一酸化炭素を生成し、平衡となる。それらの平衡反応の圧平衡定数は、それぞれ $3.5 \times 10^{-8} \text{Pa}$ および $1.4 \times 10^{-7} \text{Pa}$ であった。ただし、(1)を除く以下の問いでは、平衡反応により生成する酸素の量は無視できるものとする。

- (1) 式①の反応の圧平衡定数 K_p を求めよ。
- (2) 1127°Cで2.00molの二酸化炭素と2.00molの水素を混ぜて平衡に到達させたときに一酸化炭素は何mol生じたか。
- (3) (2)で平衡状態に到達した反応系に、体積および温度を変えずに、新たに二酸化炭素を加えたところ、一酸化炭素の分圧が $1.74 \times 10^6 \text{Pa}$ となって再び平衡に達した。新たに加えた二酸化炭素は何molか。

(2004年 大阪大)

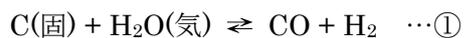
【10】溶液中で化合物 A, B および C の間に次の化学平衡が成立するものとする。



①式の正反応（右向きの反応，速度定数 k_1 ）の速度 v_1 は A と B のそれぞれのモル濃度に比例する。A と B の初濃度がいずれも 3.0mol/L のとき，正反応開始直後における C の生成速度 v_1 は $9.0 \times 10^{-2}\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$ であった。一方，①式の逆反応（左向きの反応，速度定数 k_2 ）の速度 v_2 は C のモル濃度の 2 乗に比例する。C の初濃度が 2.0mol/L のとき，逆反応開始直後における C の分解速度 v_2 は $4.0 \times 10^{-3}\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$ であった。

- (1) ①式の正反応および逆反応の速度定数 k_1 および k_2 を求めよ。
- (2) 正反応と逆反応の速度が等しいとき平衡になることを利用して①式の平衡定数 K を求めよ。
- (3) A と B の初濃度をいずれも 5.0mol/L とし，平衡に達したときの C の濃度(mol/L)を求めよ。答えは小数第 1 位まで求めよ。ただし， $\sqrt{10} \doteq 3.16$ とする。

【11】炭素（固体）0.50mol および、水蒸気 0.40mol を容積可変の反応容器に入れ、642°C、 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ で反応させたところ、①式で示すような平衡状態に到達し、気体の全体積は 48L となった。次の問いに答えよ。



ただし、642°C、 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ における気体 1mol の体積は 75L とする。

- (1) 平衡混合気体中の一酸化炭素と水素の物質量をそれぞれ求めよ。
- (2) ①式の反応の平衡定数を求めよ。
- (3) 同温・同圧で、炭素 1.0mol、水蒸気 0.80mol、一酸化炭素 0.40mol、水素 0.40mol を 10L の反応容器に封入した。反応は左右どちらの向きに進行するか。平衡定数を用いて説明せよ。

【12】 難溶性の塩である硫化銅(II)CuS と硫化亜鉛 ZnS の溶解度積は、それぞれ $6.3 \times 10^{-30}(\text{mol/L})^2$ および $2.1 \times 10^{-18}(\text{mol/L})^2$ である。Cu²⁺ および Zn²⁺ の濃度がいずれも 0.10mol/L である混合水溶液について、次の問いに答えよ。

(1) 硫化水素を通じて、S²⁻の濃度を $1.0 \times 10^{-19}\text{mol/L}$ に保つ場合、水溶液中に存在する Cu²⁺ および Zn²⁺ のモル濃度は、それぞれ何 mol/L か。記号で示せ。

(ア) 6.3×10^{-49} (イ) 6.3×10^{-11} (ウ) 2.1×10^{-2} (エ) 0.10 (オ) 0.21

(2) 硫化水素を通じて CuS だけを沈殿させるための S²⁻のモル濃度の範囲は、次式のように与えられる。式中の①と②に入る値を、有効数字 2 桁で示せ。

(①) mol/L < [S²⁻] < (②) mol/L

(2008 年 東海大)

X. 【電離平衡】

■電離平衡と電離定数■

○酸の電離定数

例えば, $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ 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, $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_a$ (酸の電離定数)

ここで,

C mol/L の酢酸があり, その電離度を α とする。



平衡時 $C(1-\alpha)$ mol/L $C\alpha$ mol/L $C\alpha$ mol/L

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \quad (\text{オストワルトの希釈律}) \quad \text{※強電解質では不適}$$

$$\alpha \text{ について解くと, } \alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4CK_a}}{2C}$$

また, $C \gg K_a$ のとき $\alpha \ll 1$ となり $1-\alpha \doteq 1$ と近似できるため, $K_a = C\alpha^2$ つまり $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$

よって, $[\text{H}^+] = C\alpha = \sqrt{C \cdot K_a}$

cf. 酸・塩基の強弱は, 同一の濃度での電離度の大小で決めることができる。

しかし, 電離定数の大小で比較するのが, 最も合理的である。

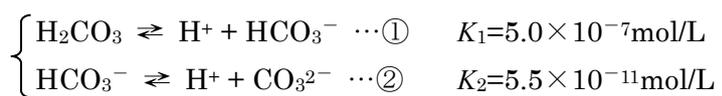
○塩基の電離定数

例えば, $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ について

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_b \quad (\text{塩基の電離定数})$$

- <例題 1> 酢酸の電離平衡について、次の問いに答えよ。ただし、 25°C における酢酸の電離定数は $2.7 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 、 $\log_{10}3 = 0.48$ 、 $\sqrt{115.29} \doteq 10.7$ とする。
- (1) 0.10mol/L の酢酸水溶液の pH を求めよ。
 - (2) $1.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ の酢酸水溶液の水素イオン濃度を求めよ。

<例題 2>炭酸水溶液の pH を計算せよ。ただし、溶解した二酸化炭素は、
1.0×10⁻⁶mol/L とする。なお、炭酸の電離定数は次の通りとし、log₁₀2 =0.30 とする。



<例題 3>次の問いに答えよ。

(1) 0.10mol/L の希硫酸の水素イオン濃度を求めよ。

(2) pH2.0 の希硫酸を作るには硫酸の濃度を何 mol/L に調整すればよいか。

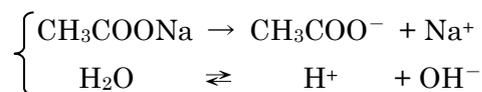
ただし、硫酸の第 1 段の電離は完全に行われるものとし、第 2 段の電離定数は
 $K_2=1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ とする。

■正塩の加水分解■

塩を水に溶かした際、塩を構成するイオンの一部が水と反応して、もとの酸や塩基に戻ってしまうという現象。

正塩の液性を考える際には重要となる。

<例1>酢酸ナトリウム CH_3COONa (弱酸+強塩基)



$\Rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$ よって $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ となる。つまり弱塩基性

$\Rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ ここで、加水分解度 h とする。

平衡時 $C(1-h)$ 一定 Ch Ch

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

…もとの酸が弱い ($K_a \rightarrow$ 小) ほど、塩の加水分解はおこりやすい ($K_h \rightarrow$ 大)

$$K_h = \frac{Ch \cdot Ch}{C(1-h)} = \frac{Ch^2}{1-h} \quad \text{平衡は、酸が極めて弱い場合を除いて、大きく左に片寄っている。}$$

したがって、 h は小さく、 $1-h \doteq 1$ で近似できる。 $\therefore K_h = Ch^2$ より $h = \sqrt{\frac{K_h}{C}}$

$$[\text{OH}^-] = Ch = \sqrt{CK_h}$$

<例題>

0.1mol/L の酢酸水溶液 10mL に、0.1mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 10mL を加えて、ちょうど中和させた。この中和点における pH を求めよ。

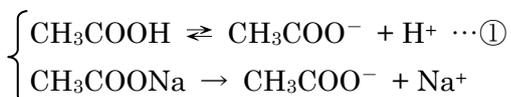
ただし、酢酸の電離定数 $K_a = 2.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$, $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$,
また、 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$ とする。

■緩衝溶液■

緩衝作用：外部から酸や塩基が加わっても、水溶液の pH をほぼ一定に保つ働き。

緩衝溶液：弱酸とその塩または弱塩基とその塩の混合水溶液で、一般に、
弱酸性～弱塩基性の範囲で緩衝作用をもっている溶液。

○酢酸とその塩である酢酸ナトリウムの混合水溶液

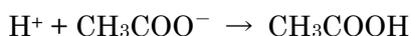


①の平衡は大きく左に片寄っており、酢酸の電離はかなり抑えられた状態である。

よって、混合水溶液の $[\text{H}^+]$ はもとの酢酸に比べて減少し、その分だけ pH は上昇する。

(i) 混合溶液に外部から酸を加える。

増加した H^+ は、溶液中に多量に存在する CH_3COO^- と反応して CH_3COOH に変化



⇒溶液中の H^+ はそれほど増加しない。

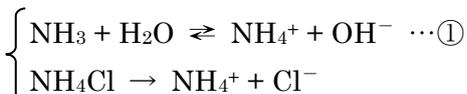
(ii) 混合溶液に外部から塩基を加える。

溶液中の H^+ と加わった OH^- が直ちに中和し、 H^+ が減少すると、①の平衡が右へ移動



⇒溶液中の H^+ はそれほど減少しない。

○アンモニアとその塩である塩化アンモニウムの混合水溶液



①の平衡は大きく左に片寄っており、酢酸の電離はかなり抑えられた状態である。

(i) 混合溶液に外部から酸を加える。

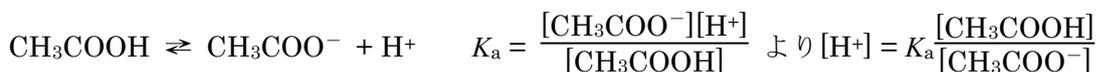


(ii) 混合溶液に外部から塩基を加える。



○緩衝溶液の pH

例えば酢酸と酢酸ナトリウムからなる緩衝溶液の pH を求める。



$[\text{CH}_3\text{COOH}]$ は最初の酢酸の濃度と等しいとみなしてよい。

$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ は溶かした酢酸ナトリウムの濃度と等しいとみなせる。

よって、 $[\text{H}^+] = K_a \frac{(\text{弱酸の濃度})}{(\text{塩の濃度})}$ が成立

<例題>

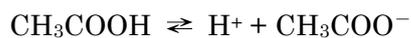
0.30mol/L 酢酸水溶液 50mL と 0.10mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 50mL を混合した溶液について、次の問いに答えよ。ただし、25°Cの酢酸の電離定数を 2.7×10^{-5} mol/L, $\log_{10}2 = 0.30$, $\log_{10}3 = 0.48$ とする。

- (1) この混合水溶液の pH を求めよ。
- (2) (1) の混合水溶液 100mL に、1.0mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 5mL を加えた溶液の pH を求めよ。
- (3) (1) の混合水溶液 100mL に、1.0mol/L の塩酸 2mL を加えた溶液の pH を求めよ。

【1】次の文中の（ ）に式を，〔 〕に数値をそれぞれ入れよ。

ただし， $\sqrt{1.8} = 1.3$ ， $\log 2 = 0.30$ ， $\log 3 = 0.48$ とする。

酢酸は，水溶液中で次式のように電離平衡の状態に達している。



酢酸の濃度を c [mol/L]，電離度を α とすると，水溶液中の酢酸分子の濃度は

(ア) mol/L，水素イオン濃度および酢酸イオン濃度は (イ) mol/L となる。

したがって，酢酸の電離定数 K_a は次のように表される。

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(\text{ウ})}{1-\alpha}$$

ここで，電離度 α は 1 に比べて非常に小さいので， $1-\alpha=1$ とすると，

$K_a = (\text{ウ})$ となり， $\alpha = (\text{エ})$ と表される。また，水素イオン濃度は

$[\text{H}^+] = (\text{オ})$ となり， $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log (\text{オ})$ となる。

したがって，酢酸の電離定数を 1.8×10^{-5} mol/L とすると，0.10 mol/L の酢酸水溶液中の酢酸の電離度は〔カ〕，水溶液の pH は〔キ〕となる。

【2】アンモニア水中では，次式のように電離平衡が成立している。



この反応の 25℃での電離定数は，次のように与えられる。

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.8 \times 10^{-5} \text{mol/L}$$

- (1) c [mol/L]のアンモニア水中のアンモニアの電離度を， c と K_b を用いて表せ。
($c \gg K_b$ とする。)
- (2) 2.0mol/L のアンモニア水中のアンモニアの電離度と，水溶液の pH を求めよ。
ただし， $\log 2 = 0.30$ ， $\log 3 = 0.48$ とする。

【3】次の文中の（ ）に，適当な化学式または語句を入れよ。

酢酸の水溶液中では，次式のように電離平衡が成立している。

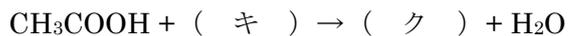


ここへ酢酸ナトリウムを加えると，この平衡が（ウ）へ移動し，水溶液の pH は酢酸だけのときよりも（エ）くなる。

この混合水溶液に塩酸を加えると，次の反応がおこって，加えられた水素イオンが消費される。



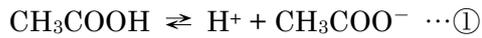
また，この混合水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると，次の反応がおこって，加えられた水酸化物イオンが消費される。



このように，少量の酸や塩基を加えても，その影響が緩和され，水溶液の pH がほぼ一定に保たれる溶液を（ケ）溶液という。

【4】次の文中の（ ）にあてはまるものを，下の(ア)~(ス)から選べ。

酢酸を c [mol/L]，酢酸ナトリウムを c' [mol/L] ずつ含む混合水溶液の pH は，次のようにして求められる。酢酸は水溶液中で次のように電離し，平衡状態に達する。



酢酸ナトリウムはほぼ完全に電離し，酢酸イオンが c' [mol/L] 生じるので，酢酸の電離度を α とすると，①式の電離定数 K は次式で表される。

$$K = (\text{ a }) \cdots \textcircled{2}$$

α は十分に小さいので②式は $K = (\text{ b })$ となり，この混合水溶液の pH は $\text{pH} = -\log (\text{ c })$ となる。この水溶液を 10 倍にうすめると，pH は (d)。

(ア) $\frac{\alpha(c+c'\alpha)}{1-\alpha}$ (イ) $\frac{\alpha(c'+c\alpha)}{1-\alpha}$ (ウ) $\frac{\alpha(c+c'\alpha)}{1+\alpha}$ (エ) $\frac{\alpha(c'+c\alpha)}{1+\alpha}$

(オ) $c\alpha$ (カ) $c'\alpha$ (キ) $c'K/c$ (ク) cK/c' (ケ) c'/cK (コ) $c/c'K$

(サ) 1 増える (シ) 1 減る (ス) 変化しない

【5】塩化アンモニウムを水に溶かすと、次式で示されるアンモニウムイオンの加水分解がおこり、水溶液は酸性を示す。

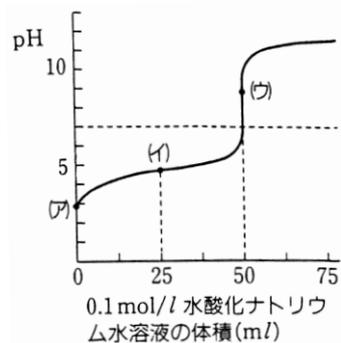


この反応の平衡定数は、 $K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$ で表される。

アンモニアの電離定数を K_b 、水のイオン積を K_w として、次の各問いに答えよ。

- (1) アンモニウムイオンの加水分解の平衡定数 K_h を、 K_b と K_w を用いて表せ。
- (2) c [mol/L] の塩化アンモニウム水溶液中の水素イオン（オキソニウムイオン）濃度 x を、 c 、 K_b と K_w を用いて表せ。ただし、 $c \gg x$ とみなし、 $c - x = c$ とする。

【6】0.10mol/Lの酢酸水溶液 50mLをビーカーにとり、0.10mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、右図に示されるような中和滴定曲線が得られた。酢酸の電離定数を $K_a = 1.8 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 、 $\log 2 = 0.30$ 、 $\log 3 = 0.48$ として、次の問いに答えよ。



- (1) 滴定前の点(ア)の pH はいくらか。
- (2) 点(イ)では、未反応の酢酸と中和で生じた酢酸ナトリウムが等量ずつ混合した緩衝溶液になっている。この点の pH はいくらか。
- (3) 点(ウ)は中和点であり、酢酸ナトリウムの水溶液になっている。この点の pH はいくらか。

【7】 次の文中の () に文字式を, [] に数値を入れよ。

大気中の二酸化炭素が水に溶解すると炭酸となり, その一部は電離して, 次の2段階の平衡が成立する。



溶解した二酸化炭素の濃度を c [mol/L], 1 段目の電離度を α とするとき, $K_1 \gg K_2$ であるので2段目の電離を無視すると, 電離定数 K_1 は次のように表すことができる。

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{(\text{ア})}{1-\alpha} \text{ mol/L}$$

ここで, $1 \gg \alpha$ とみなすと, c と K_1 を用いて, $\alpha = (\text{イ})$, $\text{pH} = (\text{ウ})$ と表される。また, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ を用いると, $K_1 \times K_2 = (\text{エ}) (\text{mol/L})^2$ と表される。したがって, $[\text{CO}_3^{2-}]$ は [オ] mol/L となる。