

高2化学総合S-SA 練習問題（反応速度と化学平衡）【解答】

1

【解答】 (a) 減少 (b) 生成物 (c) 衝突 (d) 大き (e) 大き (f) 大き  
 【解説】 反応速度は、単位時間に減少する反応物のモル濃度(または物質質量)、あるいは単位時間に増加する生成物のモル濃度(または物質質量)で表される。

$$\text{反応速度} = \frac{\text{反応物のモル濃度の減少量(または生成物のモル濃度の増加量)}}{\text{反応時間}}$$

反応速度は、物質の濃度、圧力、温度、触媒により変化する。  
 化学反応は、物質の原子の組合せの変化であるから、新しい組合せの相手と遭遇する、すなわち反応物粒子どうしが衝突することが必要条件となる。  
 単位時間に衝突する回数が多ければ、それだけ反応は多く起こる。  
 したがって、反応物の濃度が大きいと単位時間当たりの衝突回数が増し、反応速度は大きくなる。一般に反応速度は衝突する粒子のモル濃度の何乗かに比例する。気体の反応では圧力が高いと単位体積当たりの分子の数が多く、反応速度は大きくなる。

2

【解答】 (1) Aの減少速度： $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ 、Bの減少速度： $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$   
 (2)  $1.1 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$

【解説】 (1) 化学反応式の係数の比より、Aの減少速度はCの生成速度の $\frac{1}{2}$ であるから、

$$\frac{1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})}{2} = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

Bの減少速度は、Cの生成速度と同じである。  
 (2) Cの生成速度がBのモル濃度の2乗に比例するから、モル濃度を3倍にするとCの生成速度は $3^2=9$ (倍)になる。よって、  
 $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s}) \times 9 \approx 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$

3

【解答】 (a)  $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$  (b)  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$

【解説】 (a)  $\frac{[\text{HI}] \text{の減少量} [\text{mol}/\text{L}]}{\text{反応時間} [\text{s}]} = \frac{0.20 \text{ mol}}{5.0 \text{ s}} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$

(b)  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$  より、 $\text{H}_2$ の生成速度はHIの分解速度の $\frac{1}{2}$ であるから、

$$\frac{4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})}{2} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

4

【解答】 (1)  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$  (2)  $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{s}$

【解説】 (1)  $\frac{[\text{H}_2\text{O}_2] \text{の減少量} [\text{mol}/\text{L}]}{\text{反応時間} [\text{s}]} = \frac{-(0.20 - 0.35) \text{ mol}/\text{L}}{(5.0 \times 60) \text{ s}} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$

(2)  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  より、 $\text{O}_2$ の発生量 [mol]は、

$$(0.35 - 0.20) \text{ mol}/\text{L} \times \frac{100}{1000} \text{ L} \times \frac{1}{2} = 7.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\frac{\text{O}_2 \text{の発生量} [\text{mol}]}{\text{反応時間} [\text{s}]} = \frac{7.5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{(5.0 \times 60) \text{ s}} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{s}$$

5

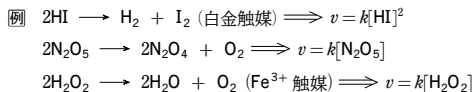
【解答】 (1) 0.5倍 (2) (反応)速度定数 (3)  $1.8 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$  (4) 触媒

【解説】 (1)  $v$ は[A]の2乗と[B]に比例するから、[A]が0.5倍、[B]が2倍になると、 $v$

は $0.5^2 \times 2 = 0.5$ (倍)になる。

(3)  $v = k[\text{A}]^2[\text{B}]$  より、  
 $v [\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})] = 5.0 \times 10^{-2} \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s}) \times (0.30 \text{ mol}/\text{L})^2 \times 0.40 \text{ mol}/\text{L}$   
 $= 1.8 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$

【補足】 本問では $v$ は[A]<sup>2</sup>と[B]に比例し、モル濃度の乗数は反応式の係数と同じになっている。しかし、化学反応式は最終的な結果のみを記したものであり、左辺の粒子が係数で示された数だけ同時に衝突して反応が起こるわけではない。そのため、反応速度と反応物のモル濃度の関係は化学反応式からはわからず、実験の結果によることになる。そして、求められた反応速度式から実際の反応の様子を解明していくのである。



(4) 速度定数 $k$ は、反応の種類や温度により変わるが、反応物の濃度変化の影響を受けない。したがって、設問で加えた物質はAやBではない。よって、速度定数を大きくしたのは、反応が速く起こるような経路をつくる物質、触媒である。

6

【解答】 (1)  $a=2, b=1$  (2)  $60 \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$  (3) 0.75

【解説】 (1) [Y]が一定の実験①、④、⑤で、[X]が2倍、3倍になると、Zの生成速度が4倍、9倍、すなわち2<sup>2</sup>倍、3<sup>2</sup>倍になるから、 $a=2$ 。

[X]が一定の実験①、②、③で、[Y]が2倍、3倍になると、Zの生成速度が2倍、3倍になるから、 $b=1$ 。

(2) (1)より、Zの生成の反応速度式は、 $v = k[\text{X}]^2[\text{Y}]$ 。この式に実験①のデータを代入して、

$$0.060 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s}) = k \times (0.10 \text{ mol}/\text{L})^2 \times 0.10 \text{ mol}/\text{L}$$

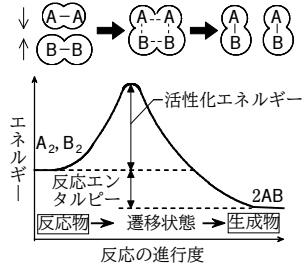
$$k = 60 \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

(3)  $v [\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})] = \frac{60 \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s}) \times (0.25 \text{ mol}/\text{L})^2 \times 0.20 \text{ mol}/\text{L}}{k [\text{X}]^2 [\text{Y}]}$   
 $= 0.75 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$

7

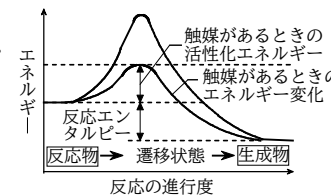
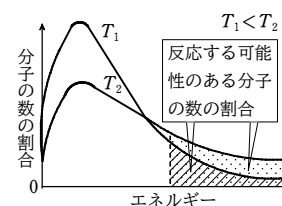
【解答】 (a) 活性化エネルギー (b) 触媒 (c) 小さ (d) 変わらない(同じである)

【解説】 (a) 分子が衝突しても、必ず反応が起こるわけではない。反応が起こるのは、ある大きさ以上のエネルギーをもった分子が適切な方向で衝突したときだけである。その結果、それまでの結合が緩み、新しい結合が生じたエネルギーの高い不安定な中間状態(遷移状態)になり、さらにそれまでの結合が切れて新しい結合が生じた結果、安定な生成物の分子になる。この遷移状態になるために必要なエネルギー



一を活性化エネルギーという。  
 反応は活性化エネルギー以上のエネルギーをもった分子間で起こるが、温度が高くなるとこの分子の数が増えるので、反応が速くなる。

(b)~(d) 触媒は反応しやすい中間体をつくる。すなわち、触媒は活性化エネルギーの小さい反応経路をつくるため、エネルギーの小さい反応物の粒子も反応できるようになり、反応が速くなる。反応エンタルピーの総和は、反応経路に関係なく、反応前と反応後の物質の種類と状態により決まる(ヘスの法則)。よって、触媒が存在するときとしないときとで、反応エンタルピーは変わらない。



8

【解答】 (1) ウ (2) ウ

【解説】 (1) 分解速度が大きいと、一定時間における反応物の濃度の減少が大きくなり、濃度曲線の傾きが急である。

(2) 温度が高いと反応が速く、一定時間後の濃度が最も低い。

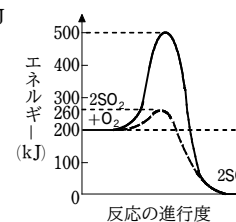
9

【解答】 (1) 遷移状態(活性化状態) (2) 活性化エネルギー (3) 放出する (4) ある

【解説】 物質が反応するには、反応物の粒子が衝突し、反応物の結合が切れかかり、同時に新しい結合が生じた中間状態(遷移状態)を経なければならない。この中間状態は、エネルギーの高い状態である。よって、反応物の粒子が中間体と反応物の差以上のエネルギーをもっていないと、衝突しても反応が起こらない。遷移状態から反応物の結合が切れて新しい結合が生じると、生成物になる。このとき、遷移状態と生成物の差のエネルギーを放出する。また、遷移状態になっても反応が進行するとは限らず、もとの状態にもどることも多い。

10

【解答】 (1)  $-200 \text{ kJ}/\text{mol}$  (2)  $300 \text{ kJ}$  (3)  $500 \text{ kJ}$   
 (4)  $200 \text{ kJ}/\text{mol}$  (5) 右図



【解説】 活性化エネルギー = (遷移状態のエネルギー) - (反応物のエネルギー)  
 反応エンタルピー = (反応物のエンタルピー) - (生成物のエンタルピー)

- (1)  $\Delta H = 0 \text{ kJ} - 200 \text{ kJ} = -200 \text{ kJ}$
- (2)  $500 \text{ kJ} - 200 \text{ kJ} = 300 \text{ kJ}$
- (3)  $500 \text{ kJ} - 0 \text{ kJ} = 500 \text{ kJ}$
- (4)  $\Delta H = 200 \text{ kJ} - 0 \text{ kJ} = 200 \text{ kJ}$

高2化学総合SSA 練習問題（反応速度と化学平衡）【解答】

11

【解答】 (1) オ (2) 120 kJ (3) イ (4) オとク (5) ウ

【解説】 (1) 反応物と生成物のエネルギーの差が反応エンタルピーで、生成物のエネルギーのほうが低いときは発熱反応，高いときは吸熱反応である。  
 (2) 反応物と遷移状態のエネルギーの差が活性化エネルギーである。  
 (3) 発熱反応は，生成物のエンタルピーのほうが反応物のエンタルピーよりも低い反応であるから，(ア)(イ)(ウ)(カ)(キ)が該当する。そのうち，発熱量が最も大きいものは，生成物と反応物のエンタルピーの差が最も大きい(イ)である。  
 (4) 正反応の活性化エネルギー  $Q_1$  と逆反応の活性化エネルギー  $Q_2$  が逆になっているものを選べばよい。よって(オ)と(ク)。  
 (5) 反応前後のエネルギーがそれぞれ同じで，活性化エネルギーが小さくなっているものを選ぶ。

12

【解答】 (1) 活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子の数が増加するため。(31字)  
 (2)  $8.1 \times 10^2$  分

【解説】 (1) 分子の運動が速いと分子のもつエネルギーは大きく，遅いと分子のもつエネルギーは小さくなる。そのため，温度が上昇すると，分子どうしの衝突回数の増加とともに，活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子の増加をもたらす，反応速度は大きくなる。  
 ある温度での気体分子の運動エネルギーは同じではなく，0から非常に大きい値まで広い範囲に山型に分布している。温度が高くなるとエネルギーの小さい分子が減り，エネルギーの大きい分子が増えるので，エネルギー分布の山は全体的にエネルギーの大きい方向にずれ，山の高さは低くなる。このとき温度が10 K上がると活性化エネルギー以上のエネルギーをもった分子の数が2~3倍になることが多く，反応の速度は2~3倍になる。  
 (2) 温度が10 K下がると反応速度が1/3になるから，40 K下がると  $(1/3)^4$  になる。よって，反応に必要な時間は， $3^4=81$  (倍)になる。

$$10 \text{ 分} \times 81 = 810 \text{ 分} = 8.1 \times 10^2 \text{ 分}$$

13

【解答】 (1) 0.30 mol (2) (a)  $3.0 \times 10^{-4}$  mol/(L·s) (b) 0.085 mol/L

【解説】 (1) 生成量 [mol] = 生成速度 [mol/(L·s)] × 体積 [L] × 時間 [s]  
 $= 6.0 \times 10^{-4}$  mol/(L·s) × 10.0 L × 50 s = 0.30 mol

【別解】 50秒後のCの生成量を  $x$  [mol] とすると，

$$\frac{\text{生成物の増加量 [mol/L]}}{\text{反応時間 [s]}} = \frac{x \text{ [mol]}}{10.0 \text{ L}} = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/(L·s)}$$

$$x = 0.30 \text{ mol}$$

(2) (a) AとCの係数の比より，Aの反応速度はCの生成速度の  $\frac{1}{2}$

$$\frac{6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/(L·s)}}{2} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol/(L·s)}$$

(b) 最初のAのモル濃度は， $\frac{1.00 \text{ mol}}{10.0 \text{ L}} = 0.100 \text{ mol/L}$

Aのモル濃度の減少量は，

$$\frac{3.0 \times 10^{-4} \text{ mol/(L·s)} \times 50 \text{ s}}{\text{Aの反応速度}} = 0.015 \text{ mol/L}$$

反応後のモル濃度は， $0.100 \text{ mol/L} - 0.015 \text{ mol/L} = 0.085 \text{ mol/L}$

【別解】 (1) より，反応したAの物質量は  $\frac{0.30 \text{ mol}}{\text{Cの生成量}} \times \frac{1}{2} = 0.15 \text{ mol}$

したがって，反応後のAの物質量とモル濃度は，

$$1.00 \text{ mol} - 0.15 \text{ mol} = 0.85 \text{ mol}$$

$$\frac{0.85 \text{ mol}}{10.0 \text{ L}} = 0.085 \text{ mol/L}$$

14

【解答】 (1) 0.24 /min (2) モル濃度によらず一定である。

【解説】 (1) 平均の反応速度  $v = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ の減少量 [mol/L]}}{\text{反応時間 [min]}} = \frac{-(0.38 - 0.62) \text{ mol/L}}{2.0 \text{ min}} = 0.12 \text{ mol/(L·min)}$

$$\text{平均のモル濃度 } [\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{(0.62 + 0.38) \text{ mol/L}}{2} = 0.50 \text{ mol/L}$$

$v$  は  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  に比例するから， $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$  より，

$$k = \frac{v}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{0.12 \text{ mol/(L·min)}}{0.50 \text{ mol/L}} = 0.24 / \text{min}$$

【補足】 反応時間を秒 (s) で表すと，

$$\text{平均の反応速度 } v = \frac{-(0.38 - 0.62) \text{ mol/L}}{(2.0 \times 60) \text{ s}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L·s)}$$

$$k = \frac{v}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L·s)}}{0.50 \text{ mol/L}} = 4.0 \times 10^{-3} / \text{s} \text{ となる。}$$

解答する単位に特に指定がない場合は，反応時間は問題文中の単位 (秒 (s)，分 (min)，時間 (h)) に合わせて計算してよい。

(2)  $c$  [mol/L] の  $\text{H}_2\text{O}_2$  水の濃度が  $\frac{1}{2}c$  [mol/L] になるまでの時間を  $t$  [s] とすると，

$$\text{反応速度 } v = \frac{\frac{1}{2}c \text{ [mol/L]}}{t \text{ [s]}} = \frac{c}{2t} \text{ [mol/(L·s)]}$$

$$\text{平均のモル濃度 } [\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{(c + \frac{1}{2}c) \text{ [mol/L]}}{2} = \frac{3}{4}c \text{ [mol/L]}$$

$v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$  より， $\frac{c}{2t} \text{ [mol/(L·s)]} = k \times \frac{3}{4}c \text{ [mol/L]}$

$$t \text{ [s]} = \frac{2}{3k} \text{ [s]}$$

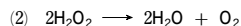
時間  $t$  [s] には濃度の項  $c$  [mol/L] は含まれていないので，濃度によらず一定である。

15

【解答】 (1) 0.187 mol/L (2)  $7.65 \times 10^{-4}$  mol (3) 0.599 mol/L

(4)  $3.40 \times 10^{-3}$  mol/(L·s) (5)  $6.91 \times 10^{-3}$  /s

【解説】 (1)  $-(0.813 - 1.000) \text{ mol/L} = 0.187 \text{ mol/L}$



発生した  $\text{O}_2$  の物質量 = 減少した  $\text{H}_2\text{O}_2$  の物質量の  $\frac{1}{2}$  であるから，

$$0.153 \text{ mol/L} \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} \times \frac{1}{2} = 7.65 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

(3)  $\frac{(0.660 + 0.538) \text{ mol/L}}{2} = 0.599 \text{ mol/L}$

$$(4) \frac{[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ の減少量 [mol/L]}}{\text{反応時間 [s]}} = \frac{0.102 \text{ mol/L}}{30 \text{ s}} = 3.40 \times 10^{-3} \text{ mol/(L·s)}$$

(5) 平均の分解速度  $v$  が平均の濃度  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  に比例するとき， $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$  が成りたち，

$k$  は  $\frac{v}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$  より求められる。

$$[0 \sim 30 \text{ 秒}] \frac{6.23 \times 10^{-3} \text{ mol/(L·s)}}{0.907 \text{ mol/L}} \approx 6.87 \times 10^{-3} / \text{s}$$

$$[30 \sim 60 \text{ 秒}] \frac{5.10 \times 10^{-3} \text{ mol/(L·s)}}{0.737 \text{ mol/L}} \approx 6.92 \times 10^{-3} / \text{s}$$

$$[60 \sim 90 \text{ 秒}] \frac{4.07 \times 10^{-3} \text{ mol/(L·s)}}{0.599 \text{ mol/L}} \approx 6.79 \times 10^{-3} / \text{s}$$

$$[90 \sim 120 \text{ 秒}] \frac{3.40 \times 10^{-3} \text{ mol/(L·s)}}{0.487 \text{ mol/L}} \approx 6.98 \times 10^{-3} / \text{s}$$

$$[120 \sim 150 \text{ 秒}] \frac{2.73 \times 10^{-3} \text{ mol/(L·s)}}{0.395 \text{ mol/L}} \approx 6.91 \times 10^{-3} / \text{s}$$

各計算値は一定とみなされるので， $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$  の式は成りたつと判断でき，120~150秒での  $k$  の値は  $6.91 \times 10^{-3} / \text{s}$  となる。

16

【解答】  $T_2$

【解説】 反応速度式が  $v = k[\text{A}]$  で表される反応は，同じ温度のとき，Aの濃度が半分になる時間 (半減期) が一定である。したがって，反応開始時の濃度 (初濃度) に対する半減期に注目する。図2より，初濃度 0.6 mol/L が半分の 0.3 mol/L になっている時間，すなわち半減期は 80 分である。図1において半減期が 80 分であるのは，温度が  $T_2$  のグラフである。

【別解】 温度が同じとき，同じ濃度の範囲 (例えば 0.6 mol/L ~ 0.3 mol/L) の平均の反応速度は等しくなるので，反応時間も同じはずである。図2で 0.6 mol/L ~ 0.3 mol/L の反応時間は 80 分であるので，図1において 0.6 mol/L ~ 0.3 mol/L の反応時間が 80 分であるグラフを選ぶと，温度は  $T_2$  となる。

17

【解答】 (1) 活性化エネルギーのより小さな反応経路ができて，活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子の数が増加するため。(54字)  
 (2) 化学反応は複数の段階を経て進行する場合が多く，化学反応式通りの段階を経るとは限らないため。(45字)

【解説】 (2) 単一の段階のみを経る反応を素反応，複数の段階を経る反応を多段階反応という。多段階反応は複数の素反応からなり，その反応速度は，最も遅い反応速度の素反応に依存する。そのため，反応速度と反応物の濃度との関係を全体の化学反応式のみから決めることはできない。

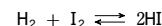
18

【解答】 (a) 大き(速) (b) 小さ(遅) (c) 小さ(遅) (d) 大き(速)

(e) 同じ(等しく) (f)  $v'$  (g) 化学平衡 (h)  $\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$  (i) 平衡定数

(j) 化学平衡 (質量作用)

【解説】 水素とヨウ素からヨウ化水素が生じる反応は可逆反応で，次式で表される。



この正反応の反応速度  $v$  は  $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$  と表されることが知られているので，反応の初期の  $[\text{H}_2]$ ， $[\text{I}_2]$  の大きいときは反応は速い。しかし，反応が進むに従い， $[\text{H}_2]$ ， $[\text{I}_2]$

高2化学総合SSA 練習問題（反応速度と化学平衡）【解答】

とも小さくなり、 $v$ も小さくなる。

一方、逆反応の反応速度  $v'$  は、 $v' = k[\text{HI}]^2$  と表されることが知られている。 $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  の混合直後は  $\text{HI}$  が存在しないので、逆反応の反応速度は0であるが、 $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  の反応が進んで  $\text{HI}$  が増加するに従い、 $v'$  は大きくなる。

可逆反応  $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons p\text{P} + q\text{Q}$  が平衡状態にあるとき、各物質のモル濃度  $[\text{A}]$ ,  $[\text{B}]$ ,  $[\text{P}]$ ,  $[\text{Q}]$  の間には、次の関係がある。

$$K_c = \frac{[\text{P}]^p [\text{Q}]^q}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} = \text{一定} \quad (K_c: \text{平衡定数})$$

これを  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  に適用すると、 $K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$  となる。

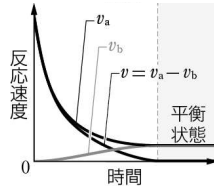
19

【解答】 (1) 正反応と逆反応の反応速度が等しくなり、反応が止まったように見える状態。(35字)

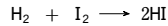
(2) ヨウ素: 0.25 mol ヨウ化水素: 2.50 mol

(3)  $K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$ ,  $K = 50$ , 単位はなし (4) 変わらない。

【解説】 (1) 容積一定の密閉容器に水素とヨウ素を入れ、圧力・温度を一定に保つと、正反応の反応速度  $v_a$  と逆反応の反応速度  $v_b$  は右図のように変化する。ある時刻以降、 $v_a$  と  $v_b$  が等しくなると、見かけ上の反応速度  $v (= v_a - v_b)$  は0になり、反応が止まったように見える。この状態を化学平衡の状態、もしくは平衡状態という。



(2) 反応した  $\text{H}_2$  は、 $1.75 \text{ mol} - 0.50 \text{ mol} = 1.25 \text{ mol}$



(反応前)	1.75	1.50	0	(mol)
(変化量)	-1.25	-1.25	+2.50	(mol)
(平衡時)	0.50	0.25	2.50	(mol)

(3) 容器の容積を  $V$  [L] とすると、平衡時の各物質のモル濃度は、

$$[\text{H}_2] = \frac{0.50}{V} \text{ [mol/L]}, [\text{I}_2] = \frac{0.25}{V} \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{HI}] = \frac{2.50}{V} \text{ [mol/L]}$$

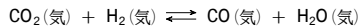
$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{2.50}{V} \text{ [mol/L]}\right)^2}{\frac{0.50}{V} \text{ [mol/L]} \times \frac{0.25}{V} \text{ [mol/L]}} = 50$$

(4) 平衡定数  $K$  は、温度が同じであれば、濃度や圧力が変わっても一定である。

20

【解答】 一酸化炭素: 0.50 mol 水: 0.50 mol

【解説】 生じる  $\text{CO}$  を  $x$  [mol] とすると、生じる  $\text{H}_2\text{O}$  も  $x$  [mol] である。



(反応前)	3.00	1.50	0	0	[mol]
(変化量)	-x	-x	+x	+x	[mol]
(平衡時)	3.00-x	1.50-x	x	x	[mol]

容器の容積を  $V$  [L] とすると、平衡時の各物質の濃度は、

$$[\text{CO}_2] = \frac{3.00-x}{V} \text{ [mol/L]} \quad [\text{H}_2] = \frac{1.50-x}{V} \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{x}{V} \text{ [mol/L]}$$

したがって、平衡定数は、

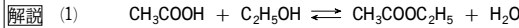
$$K = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{\frac{x}{V} \text{ [mol/L]} \times \frac{x}{V} \text{ [mol/L]}}{\frac{3.00-x}{V} \text{ [mol/L]} \times \frac{1.50-x}{V} \text{ [mol/L]}} = 0.100$$

$$2x^2 + x - 1 = (2x-1)(x+1) = 0 \quad x = -1.0 \text{ mol}, 0.50 \text{ mol}$$

平衡時の各物質の物質量は正なので、 $3.00-x > 0$ ,  $1.50-x > 0$ ,  $x > 0$  これより、 $0 \text{ mol} < x < 1.50 \text{ mol}$  よって、 $x = 0.50 \text{ mol}$

21

【解答】 (1) 4.0 (2) 酢酸エチル生成の方向



(反応前)	3.0	3.0	0	0	(mol)
(変化量)	-2.0	-2.0	+2.0	+2.0	(mol)
(平衡時)	1.0	1.0	2.0	2.0	(mol)

溶液の体積を  $V$  [L] とすると、各物質のモル濃度は、

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = \frac{1.0}{V} \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{2.0}{V} \text{ [mol/L]}$$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{\frac{2.0}{V} \text{ [mol/L]} \times \frac{2.0}{V} \text{ [mol/L]}}{\frac{1.0}{V} \text{ [mol/L]} \times \frac{1.0}{V} \text{ [mol/L]}} = 4.0$$

(2) 酢酸の物質量は、 $1.0 \text{ mol} + 1.0 \text{ mol} = 2.0 \text{ mol}$

酢酸エチルの物質量は、 $2.0 \text{ mol} + 1.0 \text{ mol} = 3.0 \text{ mol}$

溶液の体積を  $V'$  [L] とし、これらの値を平衡定数の式に代入してみると、

$$K' = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{\frac{3.0}{V'} \text{ [mol/L]} \times \frac{2.0}{V'} \text{ [mol/L]}}{\frac{2.0}{V'} \text{ [mol/L]} \times \frac{1.0}{V'} \text{ [mol/L]}} = 3.0 < 4.0$$

(1)で求めた  $K$  の値

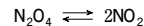
$K'$  は  $K$  より小さいから、4.0になるまで分子の物質が増え、分母の物質が減る。すなわち、平衡は右に移動し、酢酸エチルの量が増す。

22

【解答】 (1)  $\text{N}_2\text{O}_4$  の分圧:  $4.3 \times 10^4 \text{ Pa}$ ,  $\text{NO}_2$  の分圧:  $5.7 \times 10^4 \text{ Pa}$

(2)  $7.6 \times 10^4 \text{ Pa}$

【解説】 (1) 最初の  $\text{N}_2\text{O}_4$  の物質量を  $n$  [mol] とすると、反応した  $\text{N}_2\text{O}_4$  は  $0.40n$  [mol] である。



(反応前)	n	0	[mol]
(変化量)	-0.40n	+0.80n	[mol]
(平衡時)	0.60n	0.80n	[mol]

平衡時の物質量の合計は、

$$0.60n \text{ [mol]} + 0.80n \text{ [mol]} = 1.40n \text{ [mol]}$$

分圧 = 全圧 × モル分率 より、

$$\text{N}_2\text{O}_4 \text{ の分圧 } p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{0.60n \text{ [mol]}}{1.40n \text{ [mol]}} = \frac{3}{7} \times 10^5 \text{ Pa} \approx 4.3 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$\text{NO}_2 \text{ の分圧 } p_{\text{NO}_2} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{0.80n \text{ [mol]}}{1.40n \text{ [mol]}} = \frac{4}{7} \times 10^5 \text{ Pa} \approx 5.7 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$(2) \text{ 圧平衡定数 } K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left(\frac{4}{7} \times 10^5 \text{ Pa}\right)^2}{\frac{3}{7} \times 10^5 \text{ Pa}} \approx 7.6 \times 10^4 \text{ Pa}$$

23

【解答】 (1) 右 (2) 移動しない (3) 左 (4) 左 (5) 移動しない (6) 左  
【解説】 ルシャトリエの原理(平衡移動の原理) 化学反応が平衡状態にあるときの条件(濃度・圧力・温度など)を変化させると、その影響を緩和する(打ち消す)方向に平衡が移動する。

(1) 加熱する  $\implies$  加熱を打ち消すよう吸熱の方向 = 右に移動

(2) 圧力を高くする  $\implies$  圧力が低くなる方向  $\implies$  気体分子の総数減少の方向に平衡が移動。両辺の気体の物質量が同じ場合は、どちらへ移動しても気体分子の総数は変わらない = 平衡は移動しない。

(3) 塩化水素を通じる  $\implies$  水溶液中の  $\text{Cl}^-$  が増えるので、 $\text{Cl}^-$  の増加を打ち消すよう  $\text{Cl}^-$  消費の方向 = 左に移動

(4) 全圧一定でアルゴンを加える  $\implies$  アルゴンの分圧の分だけ  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  の圧力が下がるので、圧力低下を打ち消す方向、すなわち気体分子の総数増加の方向 = 左に移動

(5) 体積一定でアルゴンを加える  $\implies$  アルゴンの分圧の分だけ全圧が増すが、 $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  の圧力は変化しない = 平衡は移動しない。

(6) 固体が含まれている場合、固体の量は他の物質の平衡には影響しないので  $\text{H}_2\text{O}$  (気),  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  の間の関係だけ考えればよい。圧力を高くする  $\implies$  圧力の上昇を打ち消す方向、すなわち気体分子の総数減少の方向 = 左に移動

24

【解答】 エ

【解説】 気体 C の平衡時の濃度が大きくなるということは、平衡が右に移動するということである。高温で平衡が右に移動するから、右向きの反応は吸熱反応で、 $Q > 0$  となる。また、高压で平衡が右に移動するから、右向きの反応は気体分子の総数が減少する反応で、係数の総和は右辺のほうが小さく、 $a + b > c$  となる。

25

【解答】 (1) エ (2) ア (3)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (または Fe)

【解説】 (1) 温度が低いと、反応速度は小さくなる。また、反応式より、正反応は発熱反応であるため、ルシャトリエの原理より、平衡が右へ移動し、生成率は大きくなる。

(2) 触媒を加えると、平衡に達するまでの反応時間は短くなるが、平衡時の生成率は変化しない。

(3) 触媒の主成分の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が  $\text{H}_2$  によって Fe へ還元され、この Fe が触媒としてはたらく。

26

【解答】 (1) 2.3 (2) 2.8 (3) 12.7 (4) 1.3

【解説】  $x = 10^n$  のとき、 $n$  を  $x$  の対数(常用対数)といい、 $n = \log_{10} x$  と表す。対数を用いて、 $[\text{H}^+] = a$  [mol/L] の水溶液の pH は次式で定義されている。

高2化学総合S-SA 練習問題（反応速度と化学平衡）【解答】

$pH = -\log_{10} a$

(1)  $[H^+] =$  酸の価数  $\times$  濃度  $\times$  電離度 より、

$[H^+] = 1 \times 0.0050 \text{ mol/L} \times 1.0 = 0.0050 \text{ mol/L} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$pH = -\log_{10}(5.0 \times 10^{-3}) = -\log_{10}\left(\frac{1.0}{2.0} \times 10^{-2}\right) = -(\log_{10} 2.0^{-1} + \log_{10} 10^{-2})$   
 $= -(-\log_{10} 2.0 - 2) = 2 + \log_{10} 2.0 = 2.30$

(2)  $[H^+] = 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times 0.016 = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$pH = -\log_{10}(1.6 \times 10^{-3}) = -\log_{10}(16 \times 10^{-4}) = -(\log_{10} 2.0^4 + \log_{10} 10^{-4})$   
 $= -(4\log_{10} 2.0 - 4) = 4 - 4\log_{10} 2.0 = 2.80$

(3)  $[OH^-] =$  塩基の価数  $\times$  濃度  $\times$  電離度 より、

$[OH^-] = 1 \times 0.050 \text{ mol/L} \times 1.0 = 0.050 \text{ mol/L} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = 2.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$

$pH = -\log_{10}(2.0 \times 10^{-13}) = -(\log_{10} 2.0 + \log_{10} 10^{-13}) = 13 - \log_{10} 2.0 = 12.70$

(4) 塩酸の出す  $H^+$  は  $0.30 \text{ mol}$ 、水酸化ナトリウム水溶液の出す  $OH^-$  は  $0.20 \text{ mol}$ 。よって、混合溶液 ( $2.0 \text{ L}$ ) は酸が過剰。残る  $H^+$  の濃度は、

$[H^+] = \frac{0.30 \text{ mol} - 0.20 \text{ mol}}{2.0 \text{ L}} = 0.050 \text{ mol/L} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

$pH = -\log_{10}(5.0 \times 10^{-2}) = -\log_{10}\left(\frac{1.0}{2.0} \times 10^{-1}\right)$   
 $= -(\log_{10} 2.0^{-1} + \log_{10} 10^{-1}) = 1 + \log_{10} 2.0 = 1.30$

27

【解答】 (1)  $[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$  (2)  $1.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$

(3)  $5.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$  (4)  $1.8 \times 10^{-9}$

(5) 純水に酸を加えると水溶液中の  $[H^+]$  が大きくなるが、水のイオン積

$K_w = [H^+][OH^-]$  を一定に保つため、水の電離平衡  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$  が左に移動する。そのため、水の電離度は小さくなる。

【解説】 (1) この関係は、酸や塩基の水溶液中でも成りたつ。

$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$  (25 °C)

(2)  $K_w = [H^+][OH^-]$  より、 $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{0.010 \text{ mol/L}} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$

(3) 水酸化カルシウムは  $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$  と電離する2価の強塩基(電離度1.0)であるから、 $K_w = [H^+][OH^-]$  より、

$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{2 \times 0.010 \text{ mol/L} \times 1.0} = 5.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$

(4) (1) より、水  $1 \text{ L}$  から生じる  $H^+$ 、 $OH^-$  は  $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}$  である。また、

水  $1 \text{ L} = 1 \text{ kg} = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}}$  であるから、 $\text{電離度} = \frac{1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}}{\frac{1000}{18} \text{ mol}} = 1.8 \times 10^{-9}$

28

【解答】 (1) 12 (2) 13 (3) 11

【解説】 塩基の水溶液の  $[OH^-] =$  塩基の価数  $\times$  濃度  $\times$  電離度 である。

塩基の水溶液の  $pH$  は、 $[OH^-]$  から水のイオン積を利用して求める。

(1) 水酸化ナトリウムは、 $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$  と電離する1価の強塩基(電離度

1.0) であるから、 $K_w = [H^+][OH^-]$  より、

$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{1 \times 0.010 \text{ mol/L} \times 1.0} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$

よって、 $pH = 12$

(2) 水酸化バリウムは、 $Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$  と電離する2価の強塩基(電離度1.0)であるから、 $K_w = [H^+][OH^-]$  より、

$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{2 \times 0.050 \text{ mol/L} \times 1.0} = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$

よって、 $pH = 13$

(3) アンモニアは、 $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$  と電離する1価の弱塩基で、 $0.050 \text{ mol/L}$  のときの電離度は  $0.020$  であるから、 $K_w = [H^+][OH^-]$  より、

$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{1 \times 0.050 \text{ mol/L} \times 0.020} = 1.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$

よって、 $pH = 11$

29

【解答】  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

【解説】  $pH = 3.7$  より、

$[H^+] = 10^{-3.7} \text{ mol/L} = 10^{-4} \times 10^{0.3} \text{ mol/L} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

硝酸は1価の強酸であるから、濃度は  $[H^+]$  と同じ  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  となる。

30

【解答】 (1) 1.3 (2) 9.0 (3) 約7

【解説】 (1)  $pH = 1.0 \implies [H^+] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$

$pH = 3.0 \implies [H^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

混合液の  $[H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L} \times 1.0 \text{ L} + 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 1.0 \text{ L}}{1.0 \text{ L} + 1.0 \text{ L}}$   
 $= 5.05 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

$pH = -\log_{10}(5.05 \times 10^{-2}) = -(0.70 - 2) = 1.30$

(2)  $pH = 11.0 \implies [H^+] = 1.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$

$\implies [OH^-] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$NaOH$  水溶液は  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  で、これを100倍に薄めると、

$[OH^-] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \implies [H^+] = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$

$pH = -\log_{10}(1.0 \times 10^{-9}) = 9.0$

(3)  $pH = 5.0 \implies [H^+] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \implies$  塩酸は  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

1000倍に薄めた塩酸は、 $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$  となるので、塩化水素の電離により、

$[H^+] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

ここで、 $pH = 8$  としてはいけない。このような薄い酸では酸の電離による  $H^+$  は無視できるほど少なく、水の電離による  $H^+$ 、 $OH^-$  を考える必要がでてくる。水の電離により  $H^+$  と  $OH^-$  が同量生じているから、酸の水溶液はどんなに薄めても必ず  $[H^+] > [OH^-]$  になり、塩基性 ( $pH > 7$ ) になることはなく、 $pH$  は7に近づいていく。よって、水溶液の  $pH$  は約7となる。

31

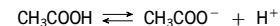
【解答】 (1) 酢酸分子： $0.99 \text{ mol/L}$ 、酢酸イオン： $5.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、水素イオン： $5.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

(2) 2.3 (3)  $K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$

(4)  $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$ 、 $[H^+] = \sqrt{cK_a}$ 、 $K_a = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

(5)  $\alpha = 1.2 \times 10^{-2}$ 、 $[H^+] = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 $pH = 2.6$

【解説】 (1)  $c$  [mol/L] のときの  $CH_3COOH$  の電離度を  $\alpha$  とすると、



(電離前)  $c$   $0$   $0$  [mol/L]

(変化量)  $-c\alpha$   $+c\alpha$   $+c\alpha$  [mol/L]

(電離後)  $c(1-\alpha)$   $c\alpha$   $c\alpha$  [mol/L]

$[CH_3COOH] = c(1-\alpha)$  [mol/L]  $= 1.0 \text{ mol/L} \times (1 - 0.0053)$

$= 0.9947 \approx 0.99 \text{ mol/L}$

$[CH_3COO^-] = [H^+] = c\alpha$  [mol/L]  $= 1.0 \text{ mol/L} \times 5.3 \times 10^{-3} = 5.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

(2)  $pH = -\log_{10}(5.3 \times 10^{-3}) = -(\log_{10} 5.3 + \log_{10} 10^{-3}) = -(0.72 - 3) = 2.28 \approx 2.3$

(4)  $K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{c\alpha \times c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$

$\alpha \ll 1$  であるから、 $1-\alpha \approx 1$  と近似できる。

よって、 $K_a \approx c\alpha^2$   $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$

$[H^+] = c\alpha = c \times \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{cK_a}$

$K_a = c\alpha^2 = 1.0 \text{ mol/L} \times (5.3 \times 10^{-3})^2 = 2.809 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \approx 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

(5)  $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{0.20 \text{ mol/L}}} = \sqrt{1.4 \times 10^{-4}} = 1.2 \times 10^{-2}$

$[H^+] = \sqrt{cK_a} = \sqrt{0.20 \text{ mol/L} \times 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} = \sqrt{5.6 \times 10^{-6}} \text{ mol/L}$   
 $= 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$pH - \log_{10}(2.4 \times 10^{-3}) = -(\log_{10} 2.4 + \log_{10} 10^{-3})$

$= -(0.38 - 3) = 2.62 \approx 2.6$

32

【解答】 (1)  $K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$  (2)  $\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}}$ 、 $[OH^-] = \sqrt{cK_b}$

(3)  $\alpha = 1.5 \times 10^{-2}$ 、 $[OH^-] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  (4) 11.2

【解説】 (1)  $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$  の電離において、次式が成りたつ。

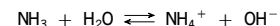
$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]} = K$  (一定)

$[H_2O]$  はアンモニア水中の水のモル濃度であるが、 $NH_3$  の電離のために消費される分は非常に少ないので、 $[H_2O] =$ 一定と考えるとよく、この値を上式の  $K$  に含めると、次式のようになる。

$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = K_b$  (一定)

この  $K_b$  をアンモニアの電離定数という。

(2)  $c$  [mol/L] のときの  $NH_3$  の電離度を  $\alpha$  ( $\alpha \ll 1$ ) とすると、



高2化学総合S・SA 練習問題（反応速度と化学平衡）【解答】

(電離前)	$c$	0	0	[mol/L]
(変化量)	$-c\alpha$	$+c\alpha$	$+c\alpha$	[mol/L]
(電離後)	$c(1-\alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$	[mol/L]

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \approx c\alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}}$$

$$[\text{OH}^-] = c\alpha = \sqrt{cK_b}$$

$$(3) \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}} = \sqrt{\frac{2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{0.10 \text{ mol/L}}} = \sqrt{2.3 \times 10^{-4}} = 1.5 \times 10^{-2}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{cK_b} = \sqrt{0.10 \text{ mol/L} \times 2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} = \sqrt{2.3 \times 10^{-6}} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$(4) [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} = \frac{1.0}{1.5} \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}\left(\frac{1.0}{1.5} \times 10^{-11}\right) = -(\log_{10} 1.0 - \log_{10} 1.5 + \log_{10} 10^{-11}) = -(0 - 0.18 - 11) = 11.18 \approx 11.2$$

33

【解答】 (1)  $4.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  (2) 0.22 (3)  $2.9 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

【解説】 (1) ギ酸のモル濃度を  $x$  [mol/L] とすると、中和の関係式

酸の価数  $\times$  濃度  $\times$  体積 = 塩基の価数  $\times$  濃度  $\times$  体積 より、

$$1 \times x \text{ [mol/L]} \times \frac{20.0}{1000} \text{ L} = 1 \times 0.010 \text{ mol/L} \times \frac{9.0}{1000} \text{ L}$$

$$x = 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

(2) pH = 3.0 であるから、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$[\text{H}^+] = \text{酸の価数} \times \text{濃度} \times \text{電離度}$  より、

$$1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 1 \times 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times \alpha \quad \alpha = \frac{1.0}{4.5} = 0.222 \dots \approx 0.22$$

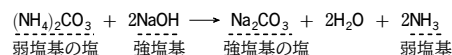
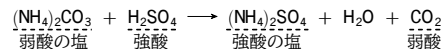
$$(3) K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{4.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times \left(\frac{1.0}{4.5}\right)^2}{1 - \frac{1.0}{4.5}} = \frac{1.0 \times 10^{-3}}{4.5 - 1.0} \text{ mol/L} \approx 2.9 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

34

【解答】 (1) A : イ C : エ (2) B : 二酸化炭素,  $\text{CO}_2$  D : アンモニア,  $\text{NH}_3$



【解説】 (1), (2) 炭酸アンモニウム  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  は、弱酸である炭酸  $\text{H}_2\text{CO}_3$  と弱塩基であるアンモニア  $\text{NH}_3$  からなる塩である。したがって、強酸と反応すると弱酸である炭酸が遊離し、強塩基と反応すると弱塩基であるアンモニアが遊離する。



(3) 石灰水は、強塩基である水酸化カルシウムの水溶液である。したがって、炭酸アンモニウム水溶液に注ぐと、弱塩基であるアンモニアが遊離する。

35

【解答】 (a) 塩基 (b) 大きい (c) 酢酸イオン (d) 水酸化物イオン (e) 加水分解

【解説】 電離度の小さな弱酸に由来する陰イオンや弱塩基に由来する陽イオンは、一部が水と反応してもの酸や塩基にもどり、 $\text{OH}^-$  や  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) を生じる。この反応を塩の加水分解という。したがって、塩を構成する酸や塩基に弱酸や弱塩基が含まれている場合には、正塩であっても水溶液が中性とはならない。

36

【解答】 (1) 中性 (2) 酸性 (3) 塩基性 (4) 中性 (5) 塩基性 (6) 酸性

[理由] (1) 強酸と強塩基からなる正塩で、加水分解を起こさないから。

(2) 強酸と弱塩基からなる塩で、 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$  の反応が起こるから。

(3) 弱酸と強塩基からなる塩で、 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$  の反応が起こるから。

(4) 強酸と強塩基からなる正塩で、加水分解を起こさないから。

(5) 弱酸と強塩基からなる塩で、 $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$  の反応が起こるから。

(6) 強酸と強塩基からなる酸性塩で、加水分解は起こさず、電離して  $\text{H}^+$  を出すから。

【解説】 〈塩の水溶液の性質〉 一般に、塩の水溶液の性質は次のようになる。

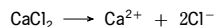
強酸と強塩基からなる正塩…… 中性(加水分解しない)

強酸と強塩基からなる酸性塩… 酸性(加水分解しない。電離する。)

強酸と弱塩基からなる塩……… 酸性

弱酸と強塩基からなる塩……… 塩基性

(1) 水溶液中の  $\text{CaCl}_2$  はすべて電離している。また、水溶液中には、水の電離による  $\text{H}^+$  と  $\text{OH}^-$  がわずかに存在している。



$\text{Ca}^{2+}$  は強塩基の陽イオン、 $\text{Cl}^-$  は強酸の陰イオンであるから、 $\text{H}^+$  と  $\text{OH}^-$  とも反応しない。よって、 $\text{H}^+$  も  $\text{OH}^-$  も量の変化はなく、水溶液は中性を示す。

(2) 水溶液中の  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  はすべて電離している。また、水溶液中には、水の電離による  $\text{H}^+$  と  $\text{OH}^-$  がわずかに存在している。



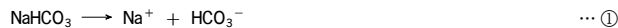
$\text{NH}_4^+$  は弱塩基の陽イオンであるから、一部が  $\text{OH}^-$  と反応して  $\text{NH}_3$  分子と  $\text{H}_2\text{O}$  分子になる。そのため、 $\text{H}^+$  の量が  $\text{OH}^-$  よりも多くなり、水溶液は酸性を示す。



②式と③式から、



(3) 水溶液中の  $\text{NaHCO}_3$  はすべて電離している。また、水溶液中には、水の電離による  $\text{H}^+$  と  $\text{OH}^-$  がわずかに存在している。



$\text{HCO}_3^-$  は弱酸の陰イオンであるから、一部が  $\text{H}^+$  と反応して  $\text{H}_2\text{CO}_3$  分子になる。そのため、 $\text{OH}^-$  の量が  $\text{H}^+$  よりも多くなり、水溶液は塩基性を示す。



②式と③式から、



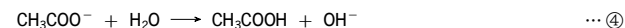
(5) 水溶液中の  $\text{CH}_3\text{COONa}$  はすべて電離している。また、水溶液中には、水の電離による  $\text{H}^+$  と  $\text{OH}^-$  がわずかに存在している。



$\text{CH}_3\text{COO}^-$  は弱酸の陰イオンであるから、一部が  $\text{H}^+$  と反応して  $\text{CH}_3\text{COOH}$  分子になる。そのため、 $\text{OH}^-$  の量が  $\text{H}^+$  よりも多くなり、水溶液は塩基性を示す。



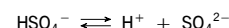
②式と③式から、



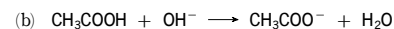
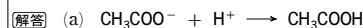
(6) 水溶液中の  $\text{NaHSO}_4$  はすべて電離している。



$\text{HSO}_4^-$  はさらに電離して、 $\text{H}^+$  が生成する。



37



(c) 緩衝液

【解説】  $\text{CH}_3\text{COOH}$  と  $\text{CH}_3\text{COONa}$  の混合溶液中では、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  も  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  もともに多く、少量の酸や塩基を加えて (a) や (b) の反応が起こっても、その濃度はほとんど変わらないので、 $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$  の関係から、 $[\text{H}^+]$  もほとんど変わらない。

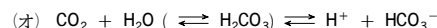
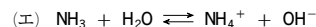
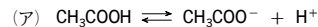
また、水を加えても  $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$  の値は変わらないので、 $[\text{H}^+]$  も一定を保つ。

38

【解答】 ア, エ, オ

弱酸とその酸の塩の混合溶液 } は、緩衝作用を示す。  
弱塩基とその塩の塩の混合溶液 }

(ア) と (カ) は弱酸とその酸の塩、(エ) は弱塩基とその塩の塩で、 $\text{H}^+$  授受の平衡が成りたっている。

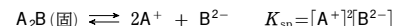
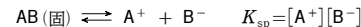


39

【解答】 (1) (a)  $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  (b)  $1.7 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$  (c)  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mg}$

(2)  $4.00 \times 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$

【解説】 水に難溶性の塩の固体と水溶液中のイオンの間には溶解平衡が成りたつ。固体の量は平衡に関与しないので、溶解平衡の平衡定数は次のように表される。



この  $K_{\text{sp}}$  を溶解度積という。

(1) (a) AgCl (式量 143.5) 1.9 mg は、

$$\frac{1.9 \times 10^{-3} \text{ g}}{143.5 \text{ g/mol}} = 1.324 \dots \times 10^{-5} \approx 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

これが 1 L 中に含まれるから、AgCl は、 $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

溶解した AgCl は、 $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$  のように電離しているから、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  のモル濃度は AgCl のモル濃度と同じで、

$$1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

(b)  $K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.32 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 1.32 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$   
 $= 1.7424 \times 10^{-10} \approx 1.7 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

(c)  $[\text{Ag}^+]$  と  $[\text{Cl}^-]$  の積が AgCl の溶解度積よりも大きいと、沈殿が生じる。  
 $[\text{Ag}^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 $K_{sp} = 1.74 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$  より、沈殿が生じるとき  
 の  $[\text{Cl}^-]$  は、

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > 1.74 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$[\text{Cl}^-] > \frac{1.74 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} = 1.74 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

よって、この濃度になるときの加えた NaCl の物質と質量は、

$$1.74 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \times \frac{100}{1000} \text{ L} = 1.74 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

$$58.5 \text{ g/mol} \times 1.74 \times 10^{-8} \text{ mol} = 1.0179 \times 10^{-6} \text{ g} \approx 1.0 \times 10^{-3} \text{ mg}$$

各イオンのモル濃度の積  $> K_{sp} \Rightarrow$  沈殿が生じる

各イオンのモル濃度の積  $\leq K_{sp} \Rightarrow$  沈殿は生じない

(2)  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$

$$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ (式量 332)} \quad 3.32 \times 10^{-2} \text{ g は、} \quad \frac{3.32 \times 10^{-2} \text{ g}}{332 \text{ g/mol}} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

これが 1 L 中に含まれるから、 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  は、 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

$$[\text{Ag}^+] = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \times 2 = 2.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L})^2 \times 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$
  
 $= 4.00 \times 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$

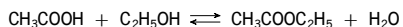
40

解答 35 g

解説 反応前の物質量は、酢酸： $\frac{300 \text{ g} \times \frac{40\%}{60 \text{ g/mol}}}{60 \text{ g/mol}} = 2.0 \text{ mol}$

$$\text{エタノール：} \frac{46 \text{ g}}{46 \text{ g/mol}} = 1.0 \text{ mol} \quad \text{水：} \frac{300 \text{ g} \times (1 - 0.40)}{18 \text{ g/mol}} = 10 \text{ mol}$$

酢酸エチルが  $x \text{ [mol]}$  生じたとする。



(反応前)	2.0	1.0	0	10	[mol]
(変化量)	-x	-x	+x	+x	[mol]
(平衡時)	2.0-x	1.0-x	x	10+x	[mol]

溶液の体積を  $V \text{ [L]}$  とすると、

$$K = \frac{\frac{x}{V} \text{ [mol/L]} \times \frac{10+x}{V} \text{ [mol/L]}}{\frac{2.0-x}{V} \text{ [mol/L]} \times \frac{1.0-x}{V} \text{ [mol/L]}} = 4.0$$

$$3x^2 - 22x + 8 = 0 \quad x = \frac{11 \pm \sqrt{97}}{3} \text{ mol} = 0.40 \text{ mol}, 6.9 \text{ mol}$$

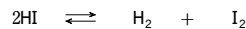
0 mol < x < 1.0 mol より、 $x = 0.40 \text{ mol}$

よって、酢酸エチルの質量は、 $88 \text{ g/mol} \times 0.40 \text{ mol} \approx 35 \text{ g}$

41

解答 (1) 0.020 (2) 1.9 mol

解説 (1) 最初の HI を  $n \text{ [mol]}$  とする。

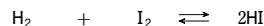


(反応前)	n	0	0	[mol]
(変化量)	-0.22n	+0.11n	+0.11n	[mol]
(平衡時)	0.78n	0.11n	0.11n	[mol]

容器の容積を  $V \text{ [L]}$  とすると、

$$K = \frac{\frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{0.11n}{V} \text{ [mol/L]} \times \frac{0.11n}{V} \text{ [mol/L]}}{\left(\frac{0.78n}{V} \text{ [mol/L]}\right)^2} \approx 0.020$$

(2) HI が  $x \text{ [mol]}$  生じるとする。



(反応前)	1.0	2.0	0	[mol]
(変化量)	$-\frac{1}{2}x$	$-\frac{1}{2}x$	+x	[mol]
(平衡時)	$1.0 - \frac{1}{2}x$	$2.0 - \frac{1}{2}x$	x	[mol]

容器の容積を  $V' \text{ [L]}$ 、この反応の平衡定数を  $K'$  とすると、

$$K' = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{x}{V'} \text{ [mol/L]}\right)^2}{\frac{1.0 - \frac{1}{2}x}{V'} \text{ [mol/L]} \times \frac{2.0 - \frac{1}{2}x}{V'} \text{ [mol/L]}} = \frac{1}{0.020}$$

$$0.46x^2 - 3x + 4 = 0$$

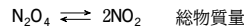
$$x = \frac{3 \pm \sqrt{1.64}}{0.92} \text{ mol} = \frac{3 \pm 1.28}{0.92} \text{ mol} \approx 4.7 \text{ mol}, 1.9 \text{ mol}$$

0 mol < x < 2.0 mol より、 $x = 1.9 \text{ mol}$

42

解答 (1)  $6.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  (2)  $1.6 \times 10^4 \text{ Pa}$

解説 (1)  $\text{N}_2\text{O}_4$  が  $x \text{ [mol]}$  反応したとする。



(反応前)	0.90	0	0.90	[mol]
(変化量)	-x	+2x	+x	[mol]
(平衡時)	0.90-x	2x	0.90+x	[mol]

総物質より、 $0.90 \text{ mol} + x \text{ [mol]} = 1.00 \text{ mol}$  であるから、 $x = 0.10 \text{ mol}$

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{(0.90 - 0.10) \text{ mol}}{8.0 \text{ L}} = 0.10 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NO}_2] = \frac{0.20 \text{ mol}}{8.0 \text{ L}} = 0.025 \text{ mol/L}$$

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0.025 \text{ mol/L})^2}{0.10 \text{ mol/L}} = 6.25 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \approx 6.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

(2) 平衡時の分圧を  $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ 、 $p_{\text{NO}_2}$ 、物質量を  $n_{\text{N}_2\text{O}_4}$ 、 $n_{\text{NO}_2}$  とすると、気体の状態方程式  $pV = nRT$  より、

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} \times V = n_{\text{N}_2\text{O}_4} \times R \times T \quad p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{V} RT = [\text{N}_2\text{O}_4] RT$$

$$p_{\text{NO}_2} \times V = n_{\text{NO}_2} \times R \times T \quad p_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{V} RT = [\text{NO}_2] RT$$

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{([\text{NO}_2] RT)^2}{[\text{N}_2\text{O}_4] RT} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} RT = K_c RT$$
  
 $= \frac{6.25 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times (273 + 27) \text{ K}}{1.6 \times 10^4 \text{ Pa}}$   
 $\approx 1.6 \times 10^4 \text{ Pa}$

43

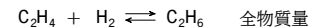
解答 (1)  $3.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  (2)  $1.8 \times 10^5 \text{ Pa}$

解説 (1) 分圧 = 全圧  $\times$  モル分率 であるから、各気体の分圧は、

$$1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{1}{3} = \frac{1.0 \times 10^5}{3} \text{ Pa}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{p_{\text{C}_2\text{H}_4} \times p_{\text{H}_2}} = \frac{\frac{1.0 \times 10^5}{3} \text{ Pa}}{\frac{1.0 \times 10^5}{3} \text{ Pa} \times \frac{1.0 \times 10^5}{3} \text{ Pa}} = 3.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$$

(2)  $\text{C}_2\text{H}_6$   $x \text{ [mol]}$  が生じて平衡に達したとする。



(反応前)	2.0	1.0	0	3.0	[mol]
(変化量)	-x	-x	+x	-x	[mol]
(平衡時)	2.0-x	1.0-x	x	3.0-x	[mol]

それぞれの気体の物質量は、

$$\text{C}_2\text{H}_6 : \text{モル分率が} \frac{1}{3} \text{ となるので、}$$

$$\frac{\text{C}_2\text{H}_6 \text{ の物質量}}{\text{全物質}} = \frac{x \text{ [mol]}}{3.0 \text{ mol} - x \text{ [mol]}} = \frac{1}{3} \quad x = \frac{3}{4} \text{ mol}$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 : 2.0 \text{ mol} - x \text{ [mol]} = 2.0 \text{ mol} - \frac{3}{4} \text{ mol} = \frac{5}{4} \text{ mol}$$

$$\text{H}_2 : 1.0 \text{ mol} - x \text{ [mol]} = 1.0 \text{ mol} - \frac{3}{4} \text{ mol} = \frac{1}{4} \text{ mol}$$

$$\text{全物質量} : 3.0 \text{ mol} - x \text{ [mol]} = 3.0 \text{ mol} - \frac{3}{4} \text{ mol} = \frac{9}{4} \text{ mol}$$

全圧を  $P \text{ [Pa]}$  とすると、それぞれの気体のモル分率と分圧は、

$$\text{C}_2\text{H}_6 : \text{モル分率} = \frac{1}{3} \quad \text{分圧} = \frac{1}{3} P \text{ [Pa]}$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 : \text{モル分率} = \frac{\frac{5}{4} \text{ mol}}{\frac{9}{4} \text{ mol}} = \frac{5}{9} \quad \text{分圧} = \frac{5}{9} P \text{ [Pa]}$$

$$\text{H}_2 : \text{モル分率} = \frac{\frac{1}{4} \text{ mol}}{\frac{9}{4} \text{ mol}} = \frac{1}{9} \quad \text{分圧} = \frac{1}{9} P \text{ [Pa]}$$

$$K_p = \frac{p_{C_2H_6}}{p_{C_2H_4} \times p_{H_2}} = \frac{\frac{1}{3}P \text{ [Pa]}}{\frac{5}{9}P \text{ [Pa]} \times \frac{1}{9}P \text{ [Pa]}} = \frac{27}{5P \text{ [Pa]}} = \frac{3.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}}{(1) \text{ より}}$$

$$P = 1.8 \times 10^5 \text{ Pa}$$

44

【解答】 (1)  $3.6 \times 10^4 \text{ Pa}$  (2)  $4.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

【解説】 (1) 固体と気体の反応では、固体の量は平衡に関与しないので、 $K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$  となる。同様に、圧平衡定数  $K_p = \frac{(p_{CO})^2}{p_{CO_2}}$  となる。よって、

$$K_p = \frac{(2.0 \times 10^5 \text{ Pa})^2}{1.1 \times 10^6 \text{ Pa}} = 3.63 \dots \times 10^4 \text{ Pa} \approx 3.6 \times 10^4 \text{ Pa}$$

(2)  $CO_2$ ,  $CO$  の物質量を  $n_{CO_2}$  [mol],  $n_{CO}$  [mol], 容器の容積を  $V$  [L] とすると、気体の状態方程式  $pV = nRT$  より、

$$p_{CO_2} \times V = n_{CO_2} \times R \times T \quad \frac{n_{CO_2}}{V} = \frac{p_{CO_2}}{RT} = [CO_2]$$

$$p_{CO} \times V = n_{CO} \times R \times T \quad \frac{n_{CO}}{V} = \frac{p_{CO}}{RT} = [CO]$$

$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} = \frac{\left(\frac{p_{CO}}{RT}\right)^2}{\frac{p_{CO_2}}{RT}} = \frac{(p_{CO})^2}{p_{CO_2} RT}$$

$$= \frac{(2.0 \times 10^5 \text{ Pa})^2}{1.1 \times 10^6 \text{ Pa} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times (273 + 727) \text{ K}}$$

$$\approx 4.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

45

【解答】 (1) ア (2) カ (3) オ (4) エ

【解説】 (1) 気体分子数減少の発熱反応であるから、高圧・低温ほど生成物が多くなる。

(2) 気体分子数不変の吸熱反応であるから、圧力は平衡に関係なく、高温ほど生成物が多くなる。

(3) 気体分子数不変の発熱反応であるから、圧力は平衡に関係なく、低温ほど生成物が多くなる。

(4) 気体分子数増加の吸熱反応であるから、低圧・高温ほど生成物が多くなる。

46

【解答】 6

【解説】 (i) 滴下量が 9.9 mL のとき、過剰の  $OH^-$  は、

$$1 \times 0.010 \text{ mol/L} \times \frac{100.0}{1000} \text{ L} - 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{9.9}{1000} \text{ L} = \frac{0.01}{1000} \text{ mol}$$

NaOH から生じる  $OH^-$                       HCl から生じる  $H^+$

$$[OH^-] = \frac{\frac{0.01}{1000} \text{ mol}}{\frac{100.0 + 9.9}{1000} \text{ L}} = \frac{0.01}{109.9} \text{ mol/L} = \frac{1}{1.099} \times 10^{-4} \text{ mol/L} \approx \frac{1}{1.1} \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{\frac{1}{1.1} \times 10^{-4} \text{ mol/L}} = 1.1 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log_{10}(1.1 \times 10^{-10}) = 10 - \log_{10} 1.1 = 9.96$$

(ii) 滴下量が 10.1 mL のとき、過剰の  $H^+$  は、

$$1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{10.1}{1000} \text{ L} - 1 \times 0.010 \text{ mol/L} \times \frac{100.0}{1000} \text{ L} = \frac{0.01}{1000} \text{ mol}$$

HCl から生じる  $H^+$                       NaOH から生じる  $OH^-$

$$[H^+] = \frac{\frac{0.01}{1000} \text{ mol}}{\frac{100.0 + 10.1}{1000} \text{ L}} = \frac{0.01}{110.1} \text{ mol/L} = \frac{1}{1.101} \times 10^{-4} \text{ mol/L} \approx \frac{1}{1.1} \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log_{10}\left(\frac{1}{1.1} \times 10^{-4}\right) = -(-\log_{10} 1.1 + \log_{10} 10^{-4}) = -(-0.04 - 4) = 4.04$$

よって、pH 変化量 =  $9.96 - 4.04 \approx 6$

47

【解答】 (1) 温度が高いと大きくなる。 (2) 6.5 (3) 5.7 (4) 6.98

【解説】 (1) 温度が高いほど水の電離 ( $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ ) が進み、 $[H^+]$  と  $[OH^-]$  が大きくなる。

よって、水のイオン積  $K_w = [H^+][OH^-]$  の値も大きくなる。

(2)  $[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ ,  $[H^+] = [OH^-]$  であるから、

$$[H^+]^2 = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \quad [H^+] = 1.0 \times 10^{-6.5} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log_{10}(1.0 \times 10^{-6.5}) = 6.5$$

(3)  $[H^+] = x$  [mol/L] とすると  $[OH^-] = \frac{x}{400}$  [mol/L]

$$K_w = x \text{ [mol/L]} \times \frac{x}{400} \text{ [mol/L]} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$x^2 = 4.0 \times 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \quad x = 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log_{10}(2.0 \times 10^{-6}) = 6 - \log_{10} 2.0 = 5.7$$

(4)  $pH = 4.0 \implies [H^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \implies$  塩酸は  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

10000 倍に薄めると、塩化水素の電離による  $[H^+] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

水の電離 ( $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ ) による  $[H^+]$  を  $x$  mol/L とすると、 $[OH^-]$  も  $x$  mol/L。

塩酸中の  $[H^+]$  は、塩化水素の電離によるものと水の電離によるものの和であるから、 $[H^+] = (1.0 \times 10^{-8} + x)$  [mol/L]

$$K_w = [H^+][OH^-] = (1.0 \times 10^{-8} + x) \text{ mol/L} \times x \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$x^2 + 1.0 \times 10^{-8}x - 1.0 \times 10^{-14} = 0$$

$$x = \frac{-1.0 \times 10^{-8} \pm \sqrt{1.0 \times 10^{-16} + 4.0 \times 10^{-14}}}{2} \approx \frac{-1.0 \times 10^{-8} \pm 2.0 \times 10^{-7}}{2}$$

$$x > 0 \text{ より, } x = \frac{-1.0 \times 10^{-8} + 2.0 \times 10^{-7}}{2} = 9.5 \times 10^{-8}$$

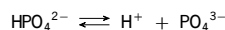
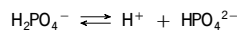
よって、 $[H^+] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L} + 9.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L} = 1.05 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

塩化水素の電離                      水の電離

$$pH = -\log_{10}(1.05 \times 10^{-7}) = 7 - \log_{10} 1.05 = 7 - 0.02 = 6.98$$

48

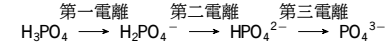
【解答】 (1) (a)  $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$



$$(b) K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \quad (c) 6.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$(2) (a) K_2 = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \quad (b) 0.94$$

【解説】 (1) (a) 1 個ずつ  $H^+$  が取れるから、次のように変化する。



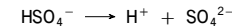
(c)  $K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$  において、 $[H_2PO_4^-] = [HPO_4^{2-}]$  であるから、 $K_2 = [H^+]$  となる。

$pH = 7.2$  より、

$$[H^+] = 10^{-7.2} \text{ mol/L} = 10^{-8} \times 10^{0.8} \text{ mol/L} = 6.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

よって、 $K_2 = 6.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

(2) (a)  $H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$  (完全電離)



第二電離の電離定数  $K_2 = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$

(b) 第一電離より、 $[H^+] = [HSO_4^-] = 0.10 \text{ mol/L}$

第二電離について、 $HSO_4^-$  の電離度を  $\alpha$  とすると、



(電離前)    0.10                      0.10                      0                      (mol/L)

(変化量)     $-0.10\alpha$                        $+0.10\alpha$                        $+0.10\alpha$                       (mol/L)

(電離後)     $0.10(1-\alpha)$                        $0.10(1+\alpha)$                        $0.10\alpha$                       (mol/L)

$$K_2 = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{0.10(1+\alpha) \times 0.10\alpha}{0.10(1-\alpha)} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$$

$$5\alpha^2 + 6\alpha - 1 = 0 \quad \alpha = \frac{-3 \pm \sqrt{14}}{5} = \frac{-3 \pm 3.74}{5}$$

$$\alpha > 0 \text{ より, } \alpha = \frac{-3 + 3.74}{5} = 0.148$$

$$[H^+] = 0.10 \times (1 + 0.148) = 0.1148 \text{ (mol/L)}$$

$$pH = -\log_{10}(1.148 \times 10^{-1}) = 1 - \log_{10} 1.148 = 0.94$$

49

【解答】 (a)  $2.0 \times 10^{-5}$  (b)  $2.6 \times 10^{-6}$  (c) 5.6

【解説】 (a)  $CO_2$  の溶解量は分圧に比例するから、

$$0.054 \text{ mol} \times \frac{1.01 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{0.037}{100}}{1.01 \times 10^5 \text{ Pa}} = 1.998 \times 10^{-5} \text{ mol} \approx 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

(b) 炭酸の電離は、 $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$

$[H^+] = [HCO_3^-]$ , 電離度  $\alpha \ll 1$  より、

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{[H^+]^2}{2.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} = 3.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[H^+]^2 = 6.8 \times 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \quad [H^+] = 2.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

(c)  $pH = -\log_{10}(2.6 \times 10^{-6}) = 6 - \log_{10} 2.6 = 5.59 \approx 5.6$

50

【解答】(1)  $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$ ,  $[H^+] = \sqrt{cK_a}$  (2) 3.2倍 (3) 0.5大きくなる

【解説】(1)  $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$

(電離前)	$c$	0	0	[mol/L]
(変化量)	$-c\alpha$	$+c\alpha$	$+c\alpha$	[mol/L]
(電離後)	$c(1-\alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$	[mol/L]

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{c\alpha \times c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

$\alpha \ll 1$ であるから、 $1-\alpha \approx 1$ と近似できる。

$$\text{よって、} K_a \approx c\alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \quad [H^+] = c\alpha = c \times \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{cK_a}$$

$$(2) \quad c \text{ [mol/L] のとき、} \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

$$\frac{1}{10}c \text{ [mol/L] のとき、} \alpha' = \sqrt{\frac{10K_a}{c}}$$

$$\frac{\alpha'}{\alpha} = \sqrt{10} = 3.2 \text{ (倍)}$$

$$(3) \quad c \text{ [mol/L] のとき、} [H^+] = \sqrt{cK_a}$$

$$pH = -\log_{10} \sqrt{cK_a} = -\log_{10}(cK_a)^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2}(\log_{10}c + \log_{10}K_a) = A \quad \text{とする。}$$

$$\frac{1}{10}c \text{ [mol/L] のとき、} [H^+] = \sqrt{\frac{cK_a}{10}}$$

$$pH = -\log_{10} \sqrt{\frac{cK_a}{10}} = -\log_{10} \left( \frac{cK_a}{10} \right)^{\frac{1}{2}} \\ = -\frac{1}{2}(\log_{10}c + \log_{10}K_a) + \frac{1}{2}\log_{10}10 = A + 0.5$$

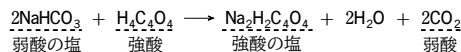
51

【解答】(1)  $2NaHCO_3 + H_4C_4O_4 \rightarrow Na_2H_2C_4O_4 + 2H_2O + 2CO_2$

(2) 炭酸塩から二酸化炭素が遊離したことから、フマル酸のほうが炭酸よりも強い酸であると考えられる。

(3) 加熱する。

【解説】(1), (2) 炭酸水素ナトリウムとフマル酸の反応式は、次の通り。



フマル酸は弱酸であるが、炭酸よりも強い酸であるので、炭酸塩に対しては強酸のように反応する。

(3) 一般に、固体どうしの反応は、常温では非常に遅く、ほとんど進まない。加熱すると、粒子の熱運動が激しくなり、反応速度を上げることができる。

52

【解答】(1)  $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$  (2)  $K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$

(3) 8.7

【解説】(2) (1)の式より、 $K = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-][H_2O]}$  が得られ、 $[H_2O]$  の変化量は小さく一定

であるとしなして  $[H_2O]$  を  $K$  に含めると、 $K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$  となる。この

$K_h$  を加水分解定数という。

$$(3) \quad K_h = \frac{K_w}{K_a}, \quad K_h = \frac{[OH^-]^2}{c} \text{ より、} \quad \frac{[OH^-]^2}{c} = \frac{K_w}{K_a}, \quad [OH^-] = \sqrt{\frac{cK_w}{K_a}}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = K_w \times \frac{1}{\sqrt{\frac{cK_w}{K_a}}} = \sqrt{\frac{K_a K_w}{c}}$$

[OH<sup>-</sup>]の逆数

$$= \sqrt{\frac{2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{0.070 \text{ mol/L}}} = 2.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log_{10}(2.0 \times 10^{-9}) = 9 - \log_{10}2.0 = 8.7$$

【補足】 $K_h = \frac{[OH^-]^2}{c}$  の式は、次のようにして導かれる。

(2)の式の分子、分母に  $[H^+]$  を掛けて変形すると、

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-][H^+]}{[CH_3COO^-][H^+]} = \frac{[H^+][OH^-]}{[CH_3COO^-][H^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

一方、(1)の式より  $[CH_3COOH] = [OH^-]$  となるので、(2)の式は、

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[CH_3COO^-]}$$

加水分解の割合は小さいから、加水分解後の  $[CH_3COO^-]$  は、加水分解前の

$[CH_3COONa]$  と同じとみなせる(近似できる)。よって、 $K_h = \frac{[OH^-]^2}{c}$

53

【解答】5.3

【解説】 $K_h = \frac{K_w}{K_b}$ ,  $K_h = \frac{[H^+]^2}{c}$  より、 $\frac{[H^+]^2}{c} = \frac{K_w}{K_b}$ ,  $[H^+] = \sqrt{\frac{cK_w}{K_b}}$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{0.050 \text{ mol/L} \times 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log_{10}(5.0 \times 10^{-6}) = -\log_{10} \left( \frac{1.0}{2.0} \times 10^{-5} \right) \\ = -(-\log_{10}2.0 + \log_{10}10^{-5}) = -(-0.30 - 5) = 5.30$$

【補足】 $K_h = \frac{[H^+]^2}{c}$ ,  $K_h = \frac{K_w}{K_b}$  の式は、次のようにして導かれる。

$NH_4Cl$  の加水分解は  $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$  と表されるので、

$$K = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+][H_2O]}$$

と表され、 $[H_2O]$  の変化量は小さく一定であるとしなして  $[H_2O]$  を

$K$  に含めると、 $K_h = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$  となる。加水分解で生じる  $NH_3$  と  $H^+$  は同量である

から、 $[NH_3] = [H^+]$ 。また、加水分解の割合は小さいから、加水分解後の  $[NH_4^+]$

は、加水分解前の  $[NH_4Cl]$  と同じとみなせる(近似できる)。よって、 $K_h = \frac{[H^+]^2}{c}$

一方、 $K_h$  を表す式の分子、分母に  $[OH^-]$  を掛けて変形すると、

$$K_h = \frac{[NH_3][H^+][OH^-]}{[NH_4^+][OH^-]} = \frac{[H^+][OH^-]}{[NH_4^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_b}$$

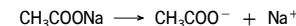
54

【解答】(a)  $c_s$  (b)  $c_A$  (c)  $\frac{c_A}{c_s} K_a$

【解説】酢酸水溶液中では次式の電離平衡が成りたつ。



この水溶液中に酢酸ナトリウムを溶かすと、酢酸ナトリウムは塩なので、すべて電離する。



水溶液中の  $CH_3COO^-$  が増すので、 $\textcircled{1}$  式の平衡は左にかたより、 $CH_3COOH$  の電離はおさえられる。そのため、水溶液中の  $[CH_3COOH]$  は最初の酢酸の濃度とほぼ等しく、 $[CH_3COO^-]$  は最初の酢酸ナトリウムの濃度とほぼ等しい、と考えることができる。

これより、酢酸の電離定数  $K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$  に関して、次の近似式が成りたつ。

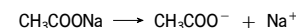
$$K_a = \frac{\text{酢酸ナトリウムの濃度} \times [H^+]}{\text{酢酸の濃度}} = \frac{c_s [H^+]}{c_A}$$

よって、 $[H^+] = \frac{c_A}{c_s} K_a$  となる。

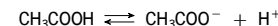
55

【解答】(1)  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L (2)  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L (3)  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L

【解説】(1)  $CH_3COONa$  は塩なので、すべて電離する。



$CH_3COONa$  の電離で生じた  $CH_3COO^-$  のため、 $CH_3COOH$  の電離がおさえられる(平衡が左にかたよる)。



そのため、 $CH_3COOH$  の電離で生じる  $CH_3COO^-$  は無視でき、溶液中の  $[CH_3COOH]$  は、最初の酢酸の濃度、 $[CH_3COO^-]$  は最初の酢酸ナトリウムの濃度とみなしてよい。

$$\text{最初の酢酸の濃度} = \frac{0.050 \text{ mol}}{100 \text{ L}} = 0.50 \text{ mol/L}$$

$$\text{最初の酢酸ナトリウムの濃度} = \frac{0.014 \text{ mol}}{100 \text{ L}} = 0.14 \text{ mol/L}$$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{0.14 \text{ mol/L} \times [H^+]}{0.50 \text{ mol/L}} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[H^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

(2) 加えた  $HCl$  は、 $0.50 \text{ mol/L} \times \frac{1.0}{1000} \text{ L} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$HCl$  を加えると、次の反応が起こる(弱酸の遊離)。





高2化学総合SSA 練習問題（反応速度と化学平衡）【解答】

(反応前)	0.014	$5.0 \times 10^{-4}$	0.050	0	(mol)
(変化量)	$-5.0 \times 10^{-4}$	$-5.0 \times 10^{-4}$	$+5.0 \times 10^{-4}$	$+5.0 \times 10^{-4}$	(mol)
(反応後)	0.0135	0	0.0505	$5.0 \times 10^{-4}$	(mol)

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0.0135 \text{ mol}}{101 \times 10^{-3} \text{ L}} = \frac{13.5}{101} \text{ mol/L}$$

反応後の体積 = 100 mL + 1.0 mL

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0.0505 \text{ mol}}{101 \times 10^{-3} \text{ L}} = \frac{50.5}{101} \text{ mol/L}$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\frac{13.5}{101} \text{ mol/L} \times [\text{H}^+]}{\frac{50.5}{101} \text{ mol/L}} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = 1.047 \dots \times 10^{-4} \text{ mol/L} \approx 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

(3)  $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  の塩酸は  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、この塩酸 100 mL 中の HCl は  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 。これに 0.50 mol/L の塩酸 1.0 mL を加えると、HCl は  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} + 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} = 5.1 \times 10^{-4} \text{ mol}$  となる。よって、HCl のモル濃度、すなわち  $[\text{H}^+]$  は、

$$\frac{5.1 \times 10^{-4} \text{ mol}}{101 \times 10^{-3} \text{ L}} = \frac{510}{101} \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = 5.049 \dots \times 10^{-3} \text{ mol/L} \approx 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

補足 (1)~(3) より、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  と  $\text{CH}_3\text{COONa}$  の混合溶液の  $[\text{H}^+]$  の変化、すなわち pH の変化は非常に小さいことがわかる。

また、(2)、(3) でそれぞれ塩酸の代わりに 0.50 mol/L の NaOH 水溶液を 1.0 mL 加えた場合は次のようになる。

(2') 加えた NaOH は、 $0.50 \text{ mol/L} \times \frac{1.0}{1000} \text{ L} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$$

(反応前)	0.050	$5.0 \times 10^{-4}$	0.014	(mol)
(変化量)	$-5.0 \times 10^{-4}$	$-5.0 \times 10^{-4}$	$+5.0 \times 10^{-4}$	(mol)
(反応後)	0.0495	0	0.0145	(mol)

(2) と同様にと求めると、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{49.5}{101} \text{ mol/L}$ 、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{14.5}{101} \text{ mol/L}$

$$K_a = \frac{\frac{14.5}{101} \text{ mol/L} \times [\text{H}^+]}{\frac{49.5}{101} \text{ mol/L}} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] \approx 9.56 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$



(反応前)	$1.0 \times 10^{-5}$	$5.0 \times 10^{-4}$	0	(mol)
(変化量)	$-1.0 \times 10^{-5}$	$-1.0 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-5}$	(mol)
(反応後)	0	$4.9 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-5}$	(mol)

$$[\text{OH}^-] = \frac{4.9 \times 10^{-4} \text{ mol}}{101 \times 10^{-3} \text{ L}} = \frac{49}{101} \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{\frac{49}{101} \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = \frac{101}{49} \times 10^{-12} \text{ mol/L} \approx 2.06 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

(1)、(2')、(3') より、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  と  $\text{CH}_3\text{COONa}$  の混合溶液  $[\text{H}^+]$  の変化、pH の変化は

非常に小さいことがわかる。

56

解答 4.9

解説 最初の  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の物質量は、 $0.10 \text{ mol/L} \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

加えた NaOH の物質量は、 $0.10 \text{ mol/L} \times \frac{7.0}{1000} \text{ L} = 7.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$$

(反応前)	$1.0 \times 10^{-3}$	$7.0 \times 10^{-4}$	0	(mol)
(変化量)	$-7.0 \times 10^{-4}$	$-7.0 \times 10^{-4}$	$+7.0 \times 10^{-4}$	(mol)
(反応後)	$3.0 \times 10^{-4}$	0	$7.0 \times 10^{-4}$	(mol)

反応後の溶液は、酢酸と酢酸ナトリウムの混合溶液とみなせる。そのため、 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  は酢酸の濃度、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  は酢酸ナトリウムの濃度と表すことができる。混合後の溶液の体積は 10.0 mL + 7.0 mL = 17.0 mL なので、

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\frac{7.0 \times 10^{-4} \text{ mol}}{17.0 \times 10^{-3} \text{ L}} \times [\text{H}^+]}{\frac{3.0 \times 10^{-4} \text{ mol}}{17.0 \times 10^{-3} \text{ L}}} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 12 \times 10^{-6} \text{ mol/L} = 2.0^2 \times 3.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(2.0^2 \times 3.0 \times 10^{-6}) = 6 - 2\log_{10}2.0 - \log_{10}3.0 = 4.92 \approx 4.9$$

57

解答 (1) 2.8 (2) 4.8 (3) 8.9 (4) 12.3

解説 (1) 0.16 mol/L の酪酸の pH を求める。近似式  $[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a}$  より、

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0.16 \text{ mol/L} \times 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} = 16 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(2.0^4 \times 10^{-4}) = 4 - 4\log_{10}2.0 = 2.8$$

(2)  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$  の物質量は、 $0.16 \text{ mol/L} \times \frac{50}{1000} \text{ L} = 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

NaOH の物質量は、 $0.25 \text{ mol/L} \times \frac{16}{1000} \text{ L} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$$

(反応前)	$8.0 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	0	(mol)
(変化量)	$-4.0 \times 10^{-3}$	$-4.0 \times 10^{-3}$	$+4.0 \times 10^{-3}$	(mol)
(反応後)	$4.0 \times 10^{-3}$	0	$4.0 \times 10^{-3}$	(mol)

$\text{C}_3\text{H}_7\text{COONa}$  はすべて電離する。また、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$  の電離度は小さい(弱酸である)から、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$  の物質量は  $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$  の物質量も  $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  としてよい。溶液の体積は 50 mL + 16 mL = 66 mL なので、

$$K_a = \frac{[\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}]} = \frac{\frac{4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{66 \times 10^{-3} \text{ L}} \times [\text{H}^+]}{\frac{4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{66 \times 10^{-3} \text{ L}}} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 16 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(2.0^4 \times 10^{-6}) = 6 - 4\log_{10}2.0 = 4.8$$

(3) NaOH の物質量は、 $0.25 \text{ mol/L} \times \frac{32}{1000} \text{ L} = 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$  と NaOH が過不足なく中和し、 $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  の  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COONa}$  の水溶液

になっている。この溶液の体積は 50 mL + 32 mL = 82 mL なので、濃度は、

$$\frac{8.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{82 \times 10^{-3} \text{ L}} = \frac{4.0}{41} \text{ mol/L}$$

弱酸と強塩基の塩の  $[\text{H}^+]$  を表す式  $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_w}{c}}$  より、

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{\frac{4.0}{41} \text{ mol/L}}}$$

$$= \sqrt{1.64 \times 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{L}^2} = 1.28 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(1.28 \times 10^{-9}) = 9 - \log_{10}1.28 = 8.89 \approx 8.9$$

(4) 過剰の NaOH は、

$$0.25 \text{ mol/L} \times \frac{40}{1000} \text{ L} - 0.16 \text{ mol/L} \times \frac{50}{1000} \text{ L} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

NaOH の物質量       $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$  の物質量

NaOH の濃度、すなわち  $\text{OH}^-$  の濃度は、

$$\frac{2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{(50 + 40) \times 10^{-3} \text{ L}} = \frac{2.0}{90} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{\frac{2.0}{90} \text{ mol/L}} = \frac{9.0}{2.0} \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}\left(\frac{9.0}{2.0} \times 10^{-13}\right) = 13 - 2\log_{10}3.0 + \log_{10}2.0 = 12.34 \approx 12.3$$

58

解答 (1)  $8.9 \times 10^{-5} \text{ g}$  (2) AgCl,  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

解説 (1) 塩酸 100 mL について、 $\text{pH} = 5.0$  より、

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

塩酸に溶解する AgCl の物質量を  $x \text{ mol}$  とすると、

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \frac{x \text{ mol}}{\frac{100}{1000} \text{ L}} = 10x \text{ mol/L}$$

AgCl が溶解後の  $[\text{Cl}^-]$  は、 $\frac{1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} + 10x \text{ mol/L}}{\text{HCl の } [\text{Cl}^-]} \quad \text{AgCl の } [\text{Cl}^-]$

AgCl の溶解度積について、

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10x \text{ mol/L} \times (1.0 \times 10^{-5} + 10x) \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$10^2 x^2 + 10^{-4} x - 10^{-10} = 0$$

$$x^2 + 10^{-6} x - 10^{-12} = 0$$

$$x = \frac{-10^{-6} \pm \sqrt{10^{-12} + 4 \times 10^{-12}}}{2} = \frac{-10^{-6} \pm \sqrt{5} \times 10^{-6}}{2} = \frac{-1 \pm 2.24}{2} \times 10^{-6}$$

$$x > 0 \text{ より、} x = \frac{-1 + 2.24}{2} \times 10^{-6} = 6.2 \times 10^{-7}$$

よって、溶解する AgCl の質量は、 $143.5 \text{ g/mol} \times 6.2 \times 10^{-7} \text{ mol} \approx 8.9 \times 10^{-5} \text{ g}$

(2) AgCl が沈殿し始めるときの  $[\text{Ag}^+]$  は、

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] \times 0.010 \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \text{ より、}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  が沈殿し始めるときの  $[\text{Ag}^+]$  は、

$$K_{sp}=[Ag^+][CrO_4^{2-}]=[Ag^+]^2 \times 0.010 \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3 \text{ より,}$$

$$[Ag^+]^2 = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$[Ag^+] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

沈殿し始めるときの  $[Ag^+]$  は、 $Ag_2CrO_4$  より  $AgCl$  のほうが小さいから、 $AgCl$  が先に沈殿する。このとき、加えた  $AgNO_3$  を  $x$  mL とすると、溶液は  $(100+x)$  mL になるから、 $[Ag^+]$  について、

沈殿し始めるときの  $Ag^+$  の物質質量

$$\frac{0.010 \text{ mol/L} \times \frac{x}{1000} \text{ [L]}}{\frac{100+x}{1000} \text{ [L]}} = \frac{1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}}{\text{沈殿し始めるときの } Ag^+ \text{ の濃度}}$$

沈殿し始めるときの溶液の体積

$$x = 1.0 \times 10^{-4}$$

各イオンのモル濃度の積  $> K_{sp} \implies$  沈殿が生じる

各イオンのモル濃度の積  $\leq K_{sp} \implies$  沈殿は生じない

59

【解答】 (1) 共通イオン効果 (2) 0.10 mol/L (3)  $9.6 \times 10^{-21}$  mol/L

(4)  $Cu^{2+}$  (5)  $1.0 \times 10^{-16}$  mol/L

【解説】 (1)  $H_2S$  水溶液に  $H^+$  を加えると、 $H^+$  減少の方向に平衡が移動する。このように、平衡状態にある系のいずれかと同じイオンを加えると平衡が移動する現象を共通イオン効果という。

(2)  $pH=1.0$  は  $[H^+]=1.0 \times 10^{-1}$  mol/L のことである。

$$(3) K_a = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[H_2S]} = \frac{(1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L})^2 \times [S^{2-}]}{0.10 \text{ mol/L}} = 9.6 \times 10^{-22} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$[S^{2-}] = 9.6 \times 10^{-21} \text{ mol/L}$$

(4)  $CuS$ 、 $FeS$  のそれぞれについて、各イオンの濃度の積と溶解度積の大きさを比較する。

$$\begin{aligned} CuS : [Cu^{2+}][S^{2-}] &= 0.010 \text{ mol/L} \times \frac{9.6 \times 10^{-21} \text{ mol/L}}{(3) \text{ より}} \\ &= 9.6 \times 10^{-23} \text{ mol}^2/\text{L}^2 > \frac{6.0 \times 10^{-36} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{CuS \text{ の } K_{sp}} \end{aligned}$$

よって、 $CuS$  は沈殿する。

$$\begin{aligned} FeS : [Fe^{2+}][S^{2-}] &= 0.060 \text{ mol/L} \times \frac{9.6 \times 10^{-21} \text{ mol/L}}{(3) \text{ より}} \\ &= 5.76 \times 10^{-22} \text{ mol}^2/\text{L}^2 < \frac{6.0 \times 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{FeS \text{ の } K_{sp}} \end{aligned}$$

よって、 $FeS$  は沈殿しない。

(5)  $FeS$  が沈殿し始めるときの  $[S^{2-}]$  は、

$$K_{sp}=[Fe^{2+}][S^{2-}] = 0.060 \text{ mol/L} \times [S^{2-}] = 6.0 \times 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$[S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$$

$[S^{2-}]$  がこれより大きくなると、 $FeS$  は沈殿する。

【補足】 このときの  $[H^+]$  と  $pH$  を、 $H_2S$  の  $K_a$  から求めると、

$$K_a = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[H_2S]} = \frac{[H^+]^2 \times 1.0 \times 10^{-16} \text{ mol/L}}{0.10 \text{ mol/L}} = 9.6 \times 10^{-22} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$[H^+]^2 = 96 \times 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \quad [H^+] = 9.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log_{10}(9.8 \times 10^{-4}) = 4 - \log_{10} 9.8 = 4 - 0.99 \approx 3.0$$