

## 8. 反応の速さと化学平衡

### 参考サイト

目で見て分かる化学反応と化学平衡：<http://rikanet2.jst.go.jp/contents/cp0220e/start.html>

### 101. 反応速度

化学反応速度は常に正の値で示すというルールになっている。

物理の定義では、速度はベクトルである。つまり、大きさ（速さ）と向きをもつ。

したがって、物理の定義に従えば、

右向きの反応（正反応）速度を正とすれば左向きの反応（逆反応）速度は負になる。

ところが化学ではいずれも正とするというルールになっている。

混乱のないよう「反応速度」を「反応の速さ」「反応速度の大きさ」とすべきであろう。

### 触媒

反応速度の大きさを変えるだけで自身は反応の前後で変化しない物質を触媒という。

反応速度を大きくする触媒を正の触媒，小さくする触媒を負の触媒というが、

ふつう、触媒といえば正触媒のことをいう。

正の触媒は反応の活性化エネルギーを小さくするはたらきがある。

また、触媒は反応物との相（固相・液相・気相）の違いから

均一触媒と不均一触媒に分類される。

### 均一触媒

触媒と反応物の相が同じであるため、触媒が反応物と均一に混じり合う。

例：酵素

反応物が触媒に結合

⇒ 反応物－触媒中間体

⇒ 生成物－触媒複合体

⇒ 生成物と触媒が解離し、触媒は再び反応物と結合する。

### 不均一触媒

触媒と反応物の相が異なるため、触媒と反応物が均一に混じり合わない。

固体の触媒が多い。

固体触媒では、固体表面は原子がむき出しになっているため固体内部より反応性が高い。

例：ハーバー・ボッシュ法（アンモニアの工業的製法）の鉄触媒  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

オストワルト法（硝酸の工業的製法）：白金

接触法（硫酸の工業的製法）：酸化バナジウム  $\text{V}_2\text{O}_5$

\* 無機の知識問題で頻出の触媒だから暗記すること

触媒表面に反応物が吸着

⇒ 触媒表面で反応が起こり生成物ができる。

⇒ 生成物が触媒表面から脱離する。

### 補) 活性化エネルギー：1mol の活性錯体を生成するのに必要とするエネルギー 触媒と反応の向き

反応が可逆反応の場合、正反応に対しても逆反応に対しても触媒作用を示す。  
ただし、平衡の移動は起こらない。

## 1 次反応と 2 次反応

### 1 次反応

1 つの反応物質が自発的にあるいは壁に衝突するなどして化学変化する場合、  
化学反応式は、 $A \rightarrow B$  という形で表される。

このとき、反応速度  $v$  は反応物質のモル濃度に比例し、 $v = k[A]$  となる。

この反応速度式は、反応物質のモル濃度についての 1 次式（反応次数 1）であるので、  
このような反応を 1 次反応という。

例：放射性元素の壊変

### 2 次反応

2 つの物質が衝突することで化学変化が起こる場合、  
衝突頻度は 2 つの物質のモル濃度の積に比例し、  
化学反応が、

同種の物質の衝突によるものであれば、反応速度  $v = k[\text{反応物質}]^2$

たとえば、 $A + A \rightarrow B$  なら、 $v = k[A]^2$

異種の物質の衝突によるものであれば、反応速度  $v = k[\text{反応物質 A}][\text{反応物質 B}]$

たとえば、 $A + B \rightarrow C$  なら、 $v = k[A][B]$

いずれの反応速度式も反応物質のモル濃度についての 2 次式（反応次数 2）であるので、  
このような反応を 2 次反応という。

### 反応次数についての注意

- 3 次以上の反応の場合、3 つ以上の反応物が同時衝突して起こるが、  
その確率は極めて小さい。したがって、扱う反応次数はせいぜい 3 次までである。  
たとえば、 $A + 3B \rightarrow AB_3$  で表される化学反応式は、  
1 つの A と 3 つの B の計 4 つが同時衝突する反応ではなく、  
ほとんどの場合、  
3 つの素反応  $A + B \rightarrow AB$ 、 $AB + B \rightarrow AB_2$ 、 $AB_2 + B \rightarrow AB_3$   
を合わせたものである。
- 反応次数は反応速度測定実験の結果から得られるものであり、実験結果によっては、  
反応次数が負であったり分数であったりすることもある。

**化学反応式の係数と反応次数は無関係であることに注意**

### 速度定数 $k$ について

反応速度式の比例定数  $k$  は速度定数と呼ばれる各化学反応固有の温度の関数である。

$$\text{アレニウスの実験式: } k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

$A$  : 頻度因子 (活性錯体の生成しやすさの指標で各化学反応に固有の定数)

$E$  : 活性化エネルギー (活性錯体 1mol を生成するのに必要とするエネルギー)

$R$  : 気体定数,  $T$  : 絶対温度

### 温度と反応速度

一般に, 速度定数の大きさは温度上昇 10K につき 2~3 倍になる。

したがって, 反応速度の大きさも温度上昇 10K につき 2~3 倍になる。

たとえば, 温度が 10K 上昇するごとに反応速度が 2 倍になるとすると, 温度変化が  $\Delta T$  のとき,

反応速度は  $2^{\frac{\Delta T}{10}}$  倍になる。

**「温度が 10K 上昇するごとに反応速度は 2~3 倍になる」**

は知識・計算問題でよく出題される。

アレニウスの式は大学で学習するが,

それを題材にした入試問題 (東北大・慶応大) もある。

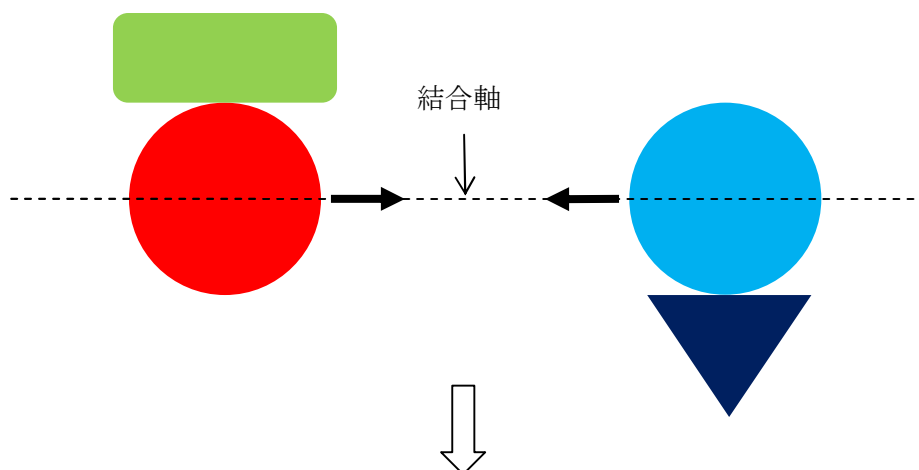
**反応速度は衝突回数と活性化エネルギーをもつ分子の割合で決まる。**

**衝突回数を決めるのはモル濃度**

**活性化エネルギーをもつ分子の割合を決めるのは温度である。**

### 2 次反応における「反応物 $\Rightarrow$ 活性錯体 $\Rightarrow$ 生成物」の流れ

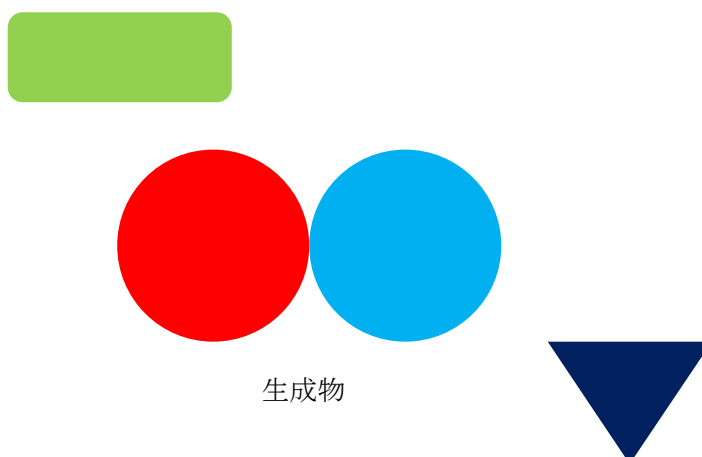
運動エネルギーの和が活性化エネルギーより大きい 2 分子が生成物の結合軸の向きに接近する。



分子の表面は電子の雲だから、接近に伴い、2分子間の静電的反発力が大きくなる。  
その結果、運動エネルギーが減少し、静電エネルギーが増加する。



静電エネルギーは、分子内の原子間の結合を切断し、  
分子間の原子間に新たな結合を生成する仕事に使われ、  
余ったエネルギーは、生成物の運動エネルギーとなる。



## 103. 過酸化水素の分解速度

(1)

グラフより,

$$v = -\frac{0.35\text{mol/L} - 0.55\text{mol/L}}{5\text{分} - 2\text{分}} \approx 0.0667\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{分})$$

よって,  $6.7 \times 10^{-2}\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{分})$  ……(答)**注意**

化学反応速度は常に正の値で示すというルールになっている。

(2)

過酸化水素の物質量の減少量は,

$$0.55\text{mol/L} \times 0.300\text{L} - 0.35\text{mol/L} \times 0.300\text{L} = (0.55 - 0.35) \times 0.300\text{mol} = 6.0 \times 10^{-2}\text{mol}$$

化学反応式  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  より,

過酸化水素の物質量の減少量 : 酸素の物質量の増加量 = 2 : 1

だから, 発生した酸素の物質量は,

$$6.0 \times 10^{-2}\text{mol} \times \frac{1}{2} = 3.0 \times 10^{-2}\text{mol}$$

よって,  $3.0 \times 10^{-2}\text{mol}$  ……(答)

(3)

 $\text{H}_2\text{O}_2$  分解の平均速度 =  $k \times \text{H}_2\text{O}_2$  の平均濃度

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ の平均濃度} = \frac{\text{はじめの濃度} + \text{おわりの濃度}}{2} = \frac{0.55 + 0.35}{2} = 0.45\text{mol/l}$$

 $\text{H}_2\text{O}_2$  分解の平均速度 =  $6.7 \times 10^{-2}\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{分})$ 

より,

$$6.7 \times 10^{-2}\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{分}) = k \times 0.45\text{mol/L}$$

$$\therefore k \approx 0.148\text{分}^{-1}$$

よって,

$$k = 0.15\text{分}^{-1} \quad \dots\dots(\text{答})$$

## 104. 反応の速さ

(1)

曲線の時間 0min の点と時間 1min の点を結ぶ直線の傾きの大きさが反応の速さであり、傾きが最も大きいのは明らかに(c)である。

よって、その平均分解速度を  $\bar{v}_c$  とすると、

$$\bar{v}_c = -\frac{0.5 - 1.0(\text{mol/L})}{1 - 0(\text{min})} = 0.5 \text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$$

接線の傾きの大きさ（傾きの絶対値）は瞬間の反応速度を表す。

(2)

分解速度 =  $\frac{\text{分解量}}{\text{時間}}$  より、

「分解速度の比 = 時間の逆数の比」または「分解速度の比 = 時間の逆比」

よって、

$$\frac{v_a}{v_b} = \frac{\frac{1}{4 \text{ min}}}{\frac{1}{2.5 \text{ min}}} = \frac{5}{8} \quad \text{より、選択肢は (ウ)}$$

(3)

同じ反応ならば反応速度式は同じで、反応速度定数  $k$  だけが異なる。

反応速度定数  $k$  は温度だけで決まる。

⇒ 温度が同じならば同じ濃度変化を示す。

⇒ (d)を右に平行移動すると重なるグラフが答である。

よって、(c)

(5)

活性化エネルギーを超える分子の割合が顕著に増加するため

温度が上昇する

⇒ 分子の熱運動が激しくなる。

⇒ 活性化エネルギーを超える運動エネルギーをもつ分子の割合が著しく増加する。

## 105. 分解速度と速度定数

(1)

(a)

0~4min の平均の反応速度である。

化学反応速度は正にしなければならないという約束に注意して、

$$-\frac{4.20\text{mol/L} - 5.02\text{mol/L}}{4\text{min} - 0\text{min}} = 0.205 \frac{\text{mol/L}}{\text{min}}$$

よって、0.205 ……(答)

補足

単位が  $\frac{\text{mol/L}}{\text{min}}$  となるような計算をすればいい。

単位は問題を解くヒントである。

(b)

4min~8min の平均濃度だから、

$$\frac{4.20\text{mol/L} + 3.52\text{mol/L}}{2} = 3.86\text{mol/L}$$

よって、3.86 ……(答)

(c)

$$\frac{v}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = \frac{0.140 \frac{\text{mol/L}}{\text{min}}}{3.17\text{mol/L}} = 4.416 \times 10^{-2} \frac{1}{\text{min}}$$

よって、4.42 ……(答)

(3)

 $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  より、 $\text{O}_2$  の濃度増加は  $\text{N}_2\text{O}_5$  の濃度減少の  $\frac{1}{2}$  である。はじめ  $\text{O}_2$  の濃度が 0 だから、反応開始から 4 分後の濃度は

$$\frac{\text{N}_2\text{O}_5 \text{ の減少濃度}}{2} = \frac{5.02 - 4.20}{2} = 0.41\text{mol/L}$$

(4)

温度を上げると反応速度定数  $k = \frac{v}{[\text{N}_2\text{O}_5]}$  が  $4.4 \times 10^{-2}$  から  $6.6 \times 10^{-2}$  に増加する。

したがって、どっちでもない値をとる 13~18min で温度を上げたことになる。

## 107. 平衡定数

	$\text{H}_2$	+	$\text{I}_2$	$\rightleftharpoons$	$2\text{HI}$
はじめの物質	0.40		0.30		0
変化	$-x$		$-x$		$+2x$
平衡時	$0.40 - x$		$0.30 - x$		$2x$

$$2x = 0.50 \text{ より, } x = 0.25$$

よって、容器の体積を  $V$  L とすると、

$$[\text{H}_2] = \frac{0.15}{V} \text{ mol/L, } [\text{I}_2] = \frac{0.05}{V} \text{ mol/L, } [\text{HI}] = \frac{0.50}{V} \text{ mol/L}$$

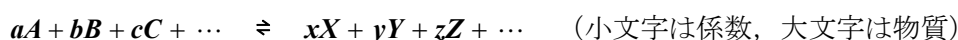
$$\therefore K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{0.50^2}{0.15 \times 0.050} \approx 33.3$$

よって、33 …… (答)

## 補足

## 質量作用の法則

次式に示す可逆反応が平衡状態にあるとき



平衡定数  $K$  は次のように定められる。

$$K = \frac{[\text{X}]^x \times [\text{Y}]^y \times [\text{Z}]^z \times \dots}{[\text{A}]^a \times [\text{B}]^b \times [\text{C}]^c \times \dots}$$

この関係式を質量作用の法則という。

質量作用の法則は、1864年に「化学平衡状態においては正反応と逆反応の速度が等しい」ことと当時の「反応速度と濃度の関係」についての考え（現在では誤りとなっている）からグルベルとウォーゲにより提出され、後にファントホフによって熱力学の理論から正しいことが証明された。

## 平衡定数の単位

$[ ]$  はモル濃度 mol/l だから、平衡定数  $K$  の単位は上の式の  $[ ]$  を mol/L に置き換えると、

$$\frac{(\text{mol/L})^x \times (\text{mol/L})^y \times (\text{mol/L})^z \times \dots}{(\text{mol/L})^a \times (\text{mol/L})^b \times (\text{mol/L})^c \times \dots} = (\text{mol/L})^{(x+y+z+\dots)-(a+b+c+\dots)}$$

よって、

$$\text{平衡定数 } K \text{ の単位は } (\text{mol/L})^{(x+y+z+\dots)-(a+b+c+\dots)}$$

平衡定数と温度の関係については次のことが重要である。

**平衡定数  $K$  は温度で決まる。**

**したがって、温度が一定ならば他の条件変えても  $K$  の値は変化しない。**



## 108. 化学平衡

	$2AB(\text{気体}) \rightleftharpoons A_2(\text{気体}) + B_2(\text{気体})$		
はじめの物質質量	1.00	0	0
変化	$-x$	$+\frac{x}{2}$	$+\frac{x}{2}$
平衡時	$1.00 - x$	$\frac{x}{2}$	$\frac{x}{2}$

(1)

上の表より, (a)  $1.00 - x$  (b)  $\frac{x}{2}$  (c)  $\frac{x}{2}$  (d)  $\frac{1.00 - x}{V}$  (e)  $\frac{x}{2V}$  (f)  $\frac{x}{2V}$

$$(g) \frac{x^2}{4(1.00 - x)^2} \quad \therefore K = \frac{[A_2] \cdot [B_2]}{[AB]^2} = \frac{x^2}{4(1.00 - x)^2}$$

(2)

$$K = \frac{[A_2] \cdot [B_2]}{[AB]^2} = \frac{x^2}{4(1.00 - x)^2} \text{ より } 0.25 = \frac{x^2}{4(1.00 - x)^2} \quad \therefore 0.50 = \frac{x}{2(1.00 - x)} \quad \therefore x = 0.50$$

よって, 上の表より, AB : 0.50mol,  $A_2$  : 0.25mol,  $B_2$  : 0.25mol

(3)

	$2AB(\text{気体}) \rightleftharpoons A_2(\text{気体}) + B_2(\text{気体})$		
はじめの物質質量	0.50	$0.25 + 0.25$	0.25
変化	$+2y$	$-y$	$-y$
平衡時	$0.50 + 2y$	$0.50 - y$	$0.25 - y$

$$\therefore K = \frac{[A_2] \cdot [B_2]}{[AB]^2} = \frac{(0.50 - y)(0.25 - y)}{(0.50 + 2y)^2}$$

$$\text{これと } K = 0.25 \text{ より, } \frac{(0.50 - y)(0.25 - y)}{(0.50 + 2y)^2} = 0.25$$

$$\therefore \left(\frac{1}{2} - y\right)\left(\frac{1}{4} - y\right) = \frac{1}{4}\left(\frac{1}{2} + 2y\right)^2 \Leftrightarrow 4\left(\frac{1}{2} - y\right)\left(\frac{1}{4} - y\right) = \left(\frac{1}{2} + 2y\right)^2$$

$$\Leftrightarrow 4y^2 - 3y + \frac{1}{2} = 4y^2 + 2y + \frac{1}{4}$$

$$\therefore y = 0.050$$

よって, 表より, AB : 0.60mol,  $A_2$  : 0.45mol,  $B_2$  : 0.20mol

## 109. 平衡の移動

(1)

(A)

温度を変えないから、濃度平衡定数  $K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}$  は変化しない。

アンモニアを一部取り除くと、 $\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}$  の値が瞬間的に  $K$  より小さくなるので、

$K$  に戻すべく、平衡が右に移動する。

(B)

吸熱方向（左）へ移動する。

(C)

加圧すると全体濃度が瞬間的に増加する。

したがって、全体の濃度を下げる方向（右）へ移動する。

この平衡の移動を平衡定数  $K = \frac{[\text{C}_2\text{H}_6]}{[\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{H}_2]}$  から説明すると、

全体の濃度を  $a$  倍にした瞬間、それぞれの濃度も  $a$  倍になるから、

$\frac{[\text{C}_2\text{H}_6]}{[\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{H}_2]}$  の値が瞬間的に平衡定数  $K$  の  $\frac{a}{a \cdot a} = \frac{1}{a}$  倍になる。

よって、

$a > 1$  のとき

$\frac{[\text{C}_2\text{H}_6]}{[\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{H}_2]}$  の値が、瞬間的に平衡定数  $K$  より小さくなるから、

平衡は、分子のモル濃度  $[\text{C}_2\text{H}_6]$  が増加する方向へ、すなわち右へ移動する。

$a < 1$  のとき

$\frac{[\text{C}_2\text{H}_6]}{[\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{H}_2]}$  の値が、瞬間的に平衡定数  $K$  より大きくなるから、

平衡は、分子のモル濃度  $[\text{C}_2\text{H}_6]$  が減少する方向へ、すなわち左へ移動する。

問題の場合、加圧により瞬間的に全体の濃度が増加するから  $a > 1$  の場合にあたる。

よって、平衡は右へ移動する。

(D)

減圧すると全体濃度が瞬間的に減少する。

したがって、全体濃度を増加させる方向へ移動しようとするが、

左右どちらの方向へ移動してもそれが起こらない。

よって、平衡の移動は起こらない。

これを(C)と同様に平衡定数で説明すると、  
全体の濃度を  $a$  倍にした瞬間、それぞれの濃度も  $a$  倍になるが、

$$K = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} \text{ より、 } K \text{ の値は } \frac{a \cdot a}{a^2} = 1 \text{ 倍、つまり変化しない。}$$

よって、平衡の移動は起こらない。

**(E)**

全体濃度が瞬間的に減少するから、全体濃度を増加させる方向（左）へ移動する。

練習：(D) (E) と同じように平衡定数で説明してみよう。

**(F)**

触媒は平衡定数を変えないので、平衡は移動しない。

**(G)**

酢酸イオンが瞬間的に増加するので、

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

の値が、

$$\text{電離平衡定数 } K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

の値より瞬間的に大きくなる。

しかし、温度は変化させていない。

よって、 $K_a$  の値に戻すべく平衡が左へ移動する。

補足

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

で考えてもよい。

**(H)**

水のモル濃度が瞬間的に増加するので、

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

の値が、

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

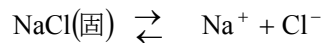
の値より瞬間的に小さくなる。

しかし、温度は変化させていない。

よって、 $K$  の値に戻すべく平衡が右へ移動する。

(2)

飽和溶液中で次の溶解平衡が成立している。



平衡定数は、 $K = \frac{[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{NaCl (固)}]}$ と表されるが、

$[\text{NaCl(固)}]$ は、固体の NaCl の体積 1L あたりの物質量だから、一定と見なしてよい。

よって、 $K_s (= K \cdot [\text{NaCl (固)}]) = [\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ とし、

温度一定の条件つきの問題のはずだから、 $K_s = [\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \text{一定}$ で考えればよい。

HCl を加えると、HCl は強電解質だから溶液の  $[\text{Cl}^-]$  が瞬間的に増加し、

$[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$  の値が瞬間的に  $K_s$  より大きくなる。

よって、その値を  $K_s$  の値に戻すべく平衡が左へ移動する。

## ルシャトリエの原理と平衡の移動

### ルシャトリエの原理と化学平衡定数の関係

温度・圧力・モル濃度は平衡定数に関与する変数であり、  
化学平衡状態にある系のこれらの変数のいずれか1つを変化させると、  
ルシャトリエの原理により、  
その変化を小さくする方向に平衡の移動が起こり、再び平衡状態になる。  
ただし、平衡定数は温度だけで決まるので、  
温度変化による平衡の移動では、平衡定数は変化するが、  
圧力変化またはモル濃度変化による平衡の移動では、平衡定数は変化しない。

### まとめ

温度を変えると新しい平衡定数へ向けて平衡が移動し、  
圧力または濃度を変化させるともとの平衡定数を保つべく平衡が移動する。

### 補足

ルシャトリエの原理は化学平衡ばかりでなく  
物理平衡（たとえば気液平衡など状態平衡など）にも適用できる。

平衡移動の問題では、平衡定数を決める変数（反応系の温度・圧力・モル濃度）のうち、  
どの変数が変化するか注目し、変化した変数に対してルシャトリエの原理を適用する。

たとえば、体積変化が起こっても、それをルシャトリエの原理に結びつけるのではなく、  
それによる圧力変化（または濃度変化）をルシャトリエの原理に結びつけるのである。

### 温度・圧力・モル濃度のうち2つが変化する場合の平衡移動

外から加えた変化により温度・圧力・濃度の3変数のうち2つが変化する場合もある。

この様な場合、

外から加えた変化により直接変化する変数に対してルシャトリエの原理を適用すればよい。

別の言い方をすると、

変数の変化が最も大きいのは、外から加えた変化の影響を直接受ける変数であるから、  
その変数についてルシャトリエの原理を適用せよ

ということである。

たとえば、加熱によって系の温度と圧力が上がる場合、

加熱による系の温度と圧力の変化は、

「加熱」→「温度上昇」→「圧力上昇など種々の変化」である。

加熱は温度上昇という結果をもたらす、

温度の上昇は圧力上昇など種々の変化をもたらす。

つまり、圧力上昇は温度上昇の結果の一部である。

したがって、「加熱の温度変化に対する影響 > 加熱の圧力変化に対する影響」であり、温度上昇の影響が圧力上昇の影響を上回るの、ルシャトリエの原理には温度の上昇を適用すればよい。

**わかりにくいときは平衡定数で考えよ。**

温度を変えると新しい平衡定数へ向けて平衡が移動し、圧力または温度を変化させると平衡定数を保つべく平衡が移動する。平衡定数はルシャトリエの原理を理論的に支えるものであるから、わかりにくいときは、平衡定数から考えるとよい。

たとえば、 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  では、

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{\left(\frac{n_C}{V}\right)^c \left(\frac{n_D}{V}\right)^d}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^a \left(\frac{n_B}{V}\right)^b} = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \times V^{a+b-(c+d)}$$

$$\text{または、} K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \times \left(\frac{V}{RT}\right)^{a+b-(c+d)} \text{ から考えればよい。}$$

## 112. アンモニア合成の平衡

(5)

	$N_2$	+	$3H_2$	$\rightleftharpoons$	$2NH_3$
はじめの物質質量	$x$		$3x$		$0$
変化	$-y$		$-3y$		$+2y$
平衡時	$x-y$		$3x-3y$		$2y$

アンモニアの物質質量 =  $1.0 \times 10^5 \text{ mol} = 2y$  より,  $y = 0.50 \times 10^5 \text{ mol}$  . . . ①

平衡時の総物質質量 =  $(x-y) + (3x-3y) + 2y = 4x-2y$

アンモニアの物質質量百分率 = 20%

より,

$$\frac{2y}{4x-2y} = 0.2 \quad \therefore x = 3y \quad \dots \text{②}$$

①, ②より,  $x = 1.5 \times 10^5 \text{ mol}$

よって, 反応前の水素と窒素の混合気体の物質質量 =  $x + 3x = 4x = 6.0 \times 10^5 \text{ mol}$

理想気体と見なすから, その状態方程式より,

$$3.0 \times 10^7 \text{ Pa} \times V \text{ m}^3 = 6.0 \times 10^5 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 27) \text{ K} \quad \therefore V = 49.8$$

よって,  $50 \text{ m}^3$  . . . (答)

## 補足

同志社大学の化学計算問題はきれいに割り切れる場合がほとんどである。

## 113. 速度定数と平衡定数

(1)

$$v_1 = k_1[A][B] \text{ より, } k_1 = \frac{v_1}{[A][B]} = \frac{9.0 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}}}{3.0 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 3.0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 1.0 \times 10^{-2} \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{min}} \quad \dots \text{(答)}$$

$$v_2 = k_2[C]^2 \text{ より, } k_2 = \frac{v_2}{[C]^2} = \frac{4.0 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}}}{\left(2.0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2} = 1.0 \times 10^{-3} \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{min}} \quad \dots \text{(答)}$$

(2)

平衡状態では見かけ上反応が起こっていないから、  
右向き反応速度と左向き反応速度の大きさが等しい。

$$\text{よって, } k_1[A][B] = k_2[C]^2$$

ゆえに、

$$K = \frac{[C]^2}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{1.0 \times 10^{-2} \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{min}}}{1.0 \times 10^{-3} \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{min}}} = 10 \quad \dots \text{(答)}$$

(3)

	A	+	B	$\rightleftharpoons$	2C
はじめの濃度	5.0		5.0		0
濃度変化	-x		-x		+2x
平衡時濃度	5.0 - x		5.0 - x		2x

$$K = \frac{[C]^2}{[A][B]} = \frac{(2x)^2}{(5.0 - x)(5.0 - x)} = \left(\frac{2x}{5.0 - x}\right)^2$$

$$K = 10 \text{ より, } \frac{2x}{5.0 - x} = \sqrt{10}$$

$$x = \frac{5.0\sqrt{10}}{\sqrt{10} + 2} = \frac{5.0\sqrt{10}(\sqrt{10} - 2)}{6} = \frac{50 - 10\sqrt{10}}{6} = \frac{50 - 10 \times 1.41 \times 2.24}{6} \approx 3.06$$

$$\therefore [C] = 2x = 6.1 \text{ mol/L} \quad \dots \text{(答)}$$



## 114. 化学平衡と反応速度

(1)

平衡定数の式の約束

分数は化学反応式や熱化学方程式の左辺を分母，右辺を分子にする。

容器の体積を  $V$  L とすると，

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} \text{ より, } K = \frac{\left(\frac{7.40 \times 10^{-2}}{V}\right)^2}{\frac{1.00 \times 10^{-2}}{V} \times \frac{1.0 \times 10^{-2}}{V}} = 54.76$$

よって， $K = 55$ 

(2)

ヨウ素および水素をそれぞれ 1mol 入れて 430°C で平衡状態に達した後，さらに水素を 1mol 追加し，500°C で平衡状態に達したときの各物質質量とヨウ素を 1mol，水素を 2mol 入れ 500°C で平衡状態に達したときの各物質質量は同じである。何故なら，いずれもヨウ素を 1mol，水素を 2mol 使ったの反応であり，平衡定数は温度だけで決まるからである。

よって，ヨウ素を 1mol，水素を 2mol 入れ 500°C で平衡状態に達したときの場合で考える。

こういう見極め問題は頻出

	$\text{H}_2$	+	$\text{I}_2$	$\rightleftharpoons$	$2\text{HI}$
はじめの物質質量	2		1		0
変化	$-x$		$-x$		$+2x$
平衡時	$2-x$		$1-x$		$2x$

ヨウ化水素の分子数が全体の 61.9% ということは，ヨウ化水素のモル分率が 0.619 ということである。

よって，

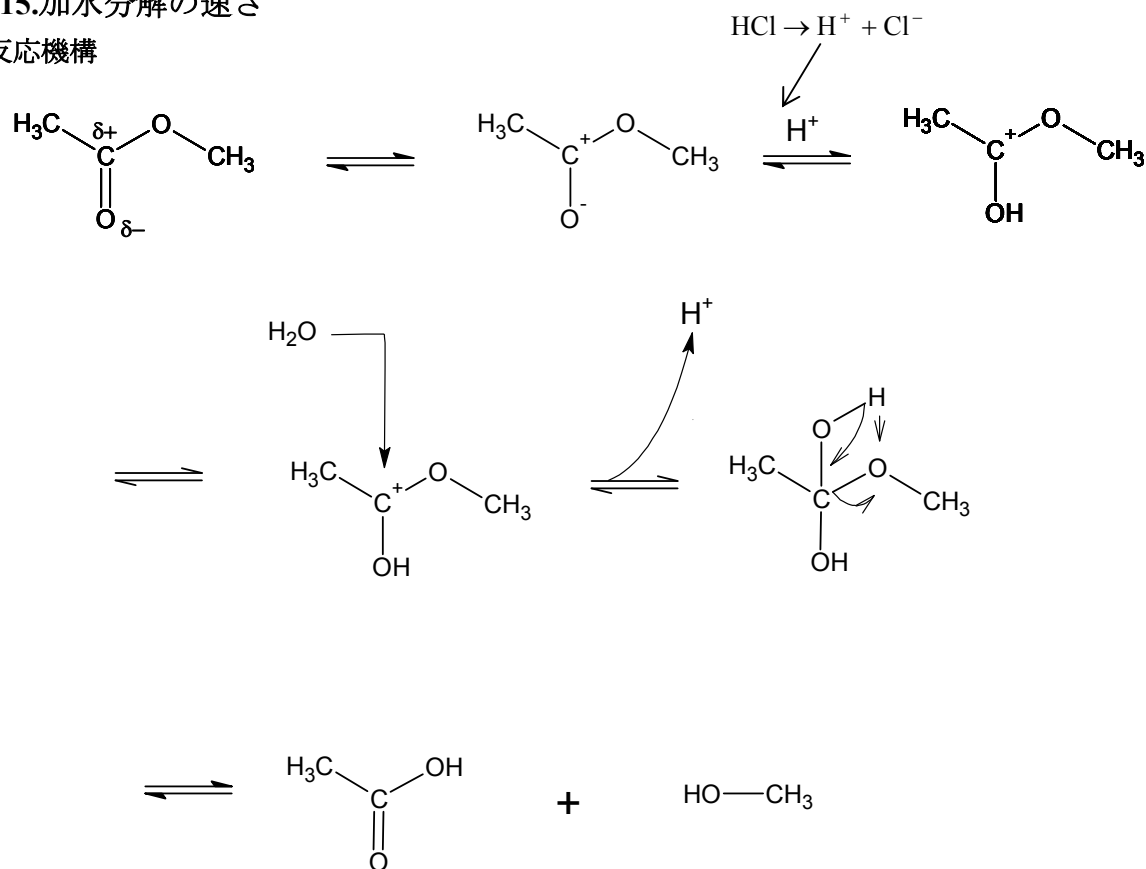
$$\frac{2x}{(2-x) + (1-x) + 2x} = \frac{2x}{3} = 0.619 \quad \therefore x \approx 0.929 \quad (\text{答の有効数字より 1 桁多くする})$$

$$\text{水素のモル分率} = \frac{2-x}{3} = \frac{2-0.929}{3} \approx 0.357$$

よって，36%

## 115.加水分解の速さ

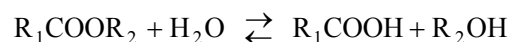
反応機構



図より、塩酸由来の  $\text{H}^+$  の物質量は反応前後で変化せず反応を促進していることがわかる。つまり、**塩酸は触媒**である。よって、塩酸の物質量は変化しない。

エステルを酸触媒でほぼ 100%加水分解するためには

酸加水分解では、反応物と生成物のエネルギー差も乱雑さの差も小さいため、反応物と生成物が平衡状態になり、完全に加水分解することができない。



しかし、平衡定数  $K = \frac{[\text{R}_1\text{COOH}] \cdot [\text{R}_2\text{OH}]}{[\text{R}_1\text{COOR}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$  より、

大量の水を加えると、 $K$  の分母を大きくするので、平衡が右へ大きく移動し、加水分解反応がほぼ 100%進行する。

とはいえ、

生成物のカルボン酸  $\text{R}_1\text{COOH}$  の濃度が極めて小さくなるので、回収が面倒である。

**塩基によるエステルの加水分解（アルカリ加水分解）の利点**

塩基によるエステルの加水分解反応では、  
 加水分解によるカルボン酸の生成に続き、カルボン酸と塩基の中和反応が起こる。  
 中和反応は発熱反応であるから、  
 「反応物の化学エネルギー > 生成物の化学エネルギー」であり、一方向の反応である。  
 よって、中和反応は完全に進行する。



中和反応により、  
 $R_1COOH$  が減少し続けるため、  
 $R_1COOR_2 + H_2O \rightleftharpoons R_1COOH + R_2OH$ （加水分解反応）の平衡が  
 右に移動したままになる。

よって、塩基によるエステルの加水分解は 100% 進行する。

**(1)**

反応時間 0 分のとき

酢酸が生成していないから、中和されるのは触媒の塩酸である。

事実、触媒の塩酸を中和するのに必要とする水酸化ナトリウムの体積を  $x$  mL とすると、  
 中和の公式

「酸の価数 × 酸の濃度 × 酸の体積 = 塩基の価数 × 塩基の濃度 × 塩基の体積」

$$\text{より, } 1 \times 0.5 \times \left( 5 \times \frac{95}{100} \right) = 1 \times 0.2 \times x \quad \therefore x \approx 11.9$$

となり、

時間 0 分のときの水酸化ナトリウム水溶液の滴下量 11.9 mL と一致する。

よって、(イ) …… (答)

一定時間後

生成物の酢酸と触媒の塩酸が存在する。

よって、(エ) …… (答)

**(2)**

・ 化学反応式： $CH_3COOCH_3 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + CH_3OH$  より、

酢酸メチルの減少量 = 酢酸の生成量

・ 3 日後に酢酸メチルがほぼ完全に消失したということは、  
 酢酸メチルがほぼすべて酢酸になったということ

↓

3 日後の反応液の中和滴定の結果から得られた酢酸濃度と  
 反応開始時の酢酸メチルの濃度が一致する。 …… ①

3 日後の反応液の中和滴定について

水酸化ナトリウム水溶液の滴下量 27.6mL のうち、

11.9mL は触媒の塩酸と中和反応したものである。

したがって、酢酸と中和反応した水酸化ナトリウム水溶液は  $27.6 - 11.9 = 15.7$  mL

ここで、酢酸と水酸化ナトリウム水溶液について中和の公式を適用する。

中和の公式

「酸の価数×酸の濃度×酸の体積＝塩基の価数×塩基の濃度×塩基の体積」

求める酢酸の濃度を  $C$  mol/L とすると、 $1 \times C \times 5 = 1 \times 0.2 \times (27.6 - 11.9) \quad \therefore C = 0.628$

よって、酢酸の濃度は 0.63mol/L ……②

①, ②より、

反応時間 0 分における反応液中の酢酸メチルのモル濃度は、0.63mol/L ……(答)

(3)

3 日後に酢酸メチルは 100%加水分解される。

このときの生成物、酢酸を中和するのに要した水酸化ナトリウム水溶液は、

塩酸の中和に要した水酸化ナトリウム水溶液の体積が 11.9mL だから、 $27.6 - 11.9 = 15.7$  mL

よって、酢酸メチルが  $x\%$  加水分解されたとき、

生成物の酢酸を中和するのに要する水酸化ナトリウム水溶液は、 $15.7 \times \frac{x\%}{100\%}$  mL である。

40 分の場合、生成物の酢酸を中和するのに要した水酸化ナトリウム水溶液の体積は、

$17.1 - 11.9 = 5.2$  mL

よって、 $15.7 \times \frac{x\%}{100\%} = 5.2 \quad \therefore x \approx 33.1$

ゆえに、33% ……(答)

80 分の場合も同様にして、 $15.7 \times \frac{x\%}{100\%} = 20.5 - 11.9 \quad \therefore x \approx 54.7$

ゆえに、55% ……(答)

(4)

求める時間を  $t$ 、横軸を時間、縦軸を加水分解率とすると、

(40分,33%)、(80分,55%)、( $t$ ,50%)は同一直線上にあるから、

傾き  $= \frac{50 - 33}{t - 40} = \frac{55 - 33}{80 - 40} \quad \therefore t \approx 70.9$  よって、71 分 ……(答)

## 116. 一次反応の半減期

(1)

半減期を  $T$  とすると,  $t=T$  のとき,  $[A]=\frac{[A]_0}{2}$  となるから,  $\log_e \frac{[A]_0}{2} = -kT + \log_e [A]_0$

$$\therefore kT = \log_e [A]_0 - \log_e \frac{[A]_0}{2} \Leftrightarrow kT = \log_e 2 \Leftrightarrow T = \frac{\log_e 2}{k}$$

$\log_e 2 = 0.693$ ,  $k = 1.00 \times 10^{-2} (\text{/min})$  より,  $T = 69.3 \text{ min}$  ……(答)

(2)

(1)より半減期  $T$  は, 初濃度  $[A]_0$  によらない定数である。よって, 1倍 ……(答)

具体的には,

$[A]_0$  から  $n$  回の半減期を経たときの濃度を  $[A]_n$  とすると,  $[A]_{n+1} = \frac{[A]_n}{2}$

また, この場合の半減期を  $T_n$  とすると,  $\log_e [A]_{n+1} = -kT_n + \log_e [A]_n$  より,

$$\log_e \frac{[A]_n}{2} = -kT_n + \log_e [A]_n \quad \therefore T_n = \frac{\log_e 2}{k} = T$$

(3)

半減期を繰り返した回数を  $a$  ( $a$  は実数) とすると,  $\frac{[A]}{[A]_0} = \left(\frac{1}{2}\right)^a$

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{12.5}{100} = \frac{1}{8} = \left(\frac{1}{2}\right)^3 \text{ より, } a = 3$$

よって, 枯れてから半減期をちょうど 3 回繰り返したことになるから,

枯れたのは  $3 \times 5.73 \times 10^3 = 17.19 \times 10^3 \approx 1.72 \times 10^4$  年前 ……(答)

別解

$$\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt} \quad \dots\dots \textcircled{1}$$

$$\text{半減期を } T \text{ とすると } [A] = \frac{[A]_0}{2} \text{ より } \frac{1}{2} = e^{-kT} \quad \dots\dots \textcircled{2}$$

$$\textcircled{1}, \textcircled{2} \text{ より, } \frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt} = (e^{-kT})^{\frac{t}{T}} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T}}$$

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{12.5}{100} = \frac{1}{8} = \left(\frac{1}{2}\right)^3 \text{ より, } \frac{t}{T} = 3 \quad \therefore t = 3T = 3 \times 5.73 \times 10^3 = 17.19 \times 10^3$$

よって, 枯れたのは  $1.72 \times 10^4$  年前 ……(答)

補足

## 1 次反応の微分方程式

### 1 次反応とは

1 つの反応物質が自然にあるいは壁に衝突するなどして化学変化する場合、反応速度  $v$  は反応物質のモル濃度に比例し、 $v = k[\text{反応物質}]$  と表せる。反応速度式が反応物質のモル濃度についての 1 次式（反応次数 1）だから、このような反応を 1 次反応という。

### 1 次反応の微分方程式とその解

放射性元素 A の壊変

$$1 \text{ 次反応の速度式 } v = k[\text{A}] \quad \dots \textcircled{1}$$

濃度  $[\text{A}]$  における瞬間の反応の速さは、

$$d[\text{A}] < 0 \text{ より、}$$

$$v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} \quad \dots \textcircled{2} \quad (\text{速さは速度の大きさのことで、0 以上の値をとる})$$

①、②より 1 次反応の微分方程式は、

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]$$

次に、この微分方程式を解く。

$$\frac{1}{[\text{A}]} d[\text{A}] = -k dt \text{ と変形し、}$$

$$\int \frac{1}{[\text{A}]} d[\text{A}] = -\int k dt \text{ の不定積分を行うと、}$$

$$\log[\text{A}] = -kt + C \quad (C \text{ は積分定数})$$

$$\therefore [\text{A}] = e^C \cdot e^{-kt}$$

$e^C$  の値を求める。

反応開始時の濃度を  $[\text{A}]_0$  とすると、

$t = 0$  のとき  $[\text{A}] = [\text{A}]_0$  だから、

$$[\text{A}]_0 = e^C \cdot e^0 = e^C \quad \therefore e^C = [\text{A}]_0$$

よって、

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 e^{-kt} \quad \dots \textcircled{3}$$

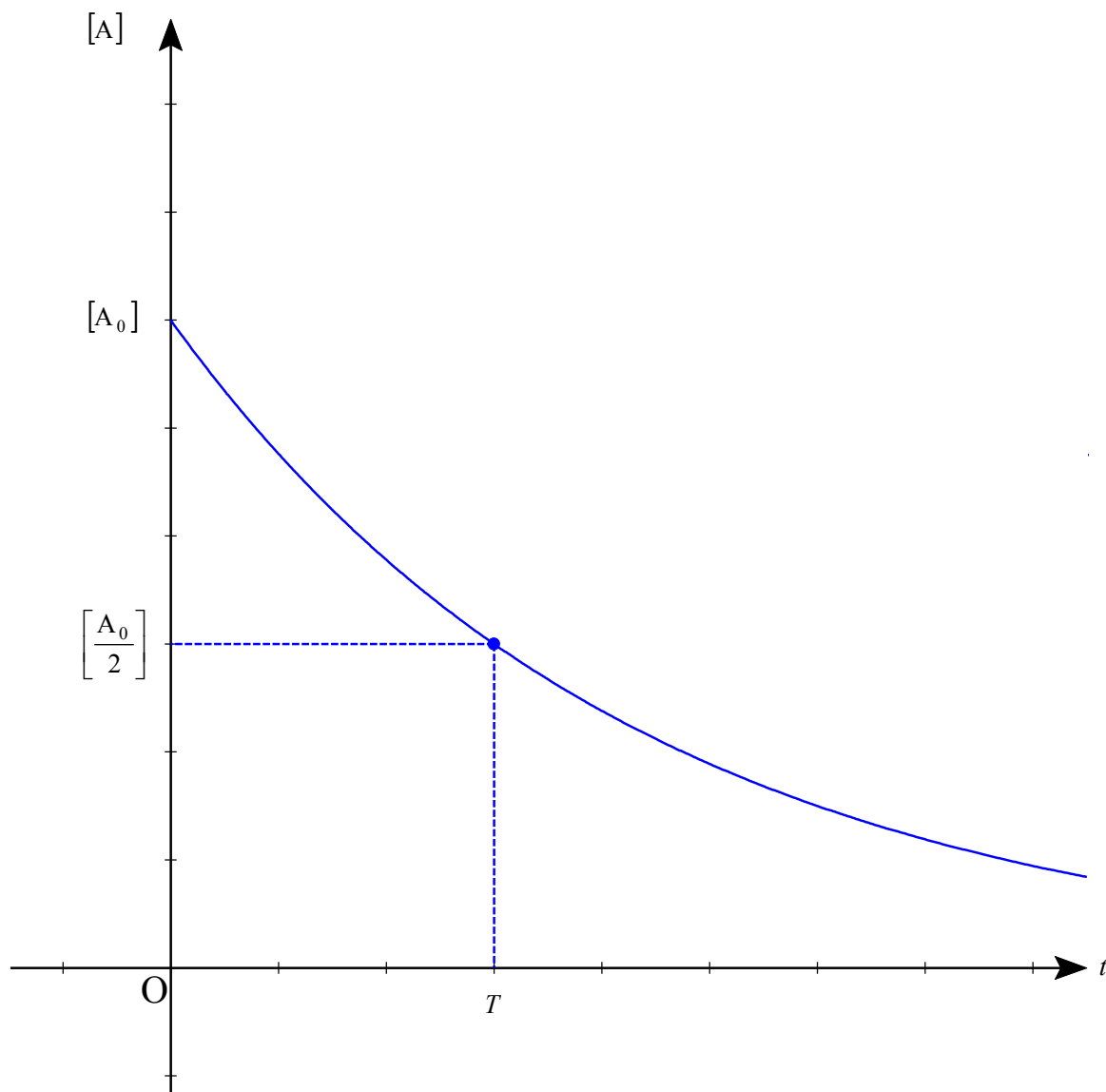
半減期を  $T$  とすると、 $t = T$  のとき、 $[\text{A}] = \frac{1}{2}[\text{A}]_0$  だから、

$$\frac{1}{2}[\text{A}]_0 = [\text{A}]_0 e^{-kT}$$

$$\therefore e^{-kT} = \frac{1}{2}$$

$$\text{よって, } e^{-kt} = \left(e^{-kT}\right)^{\frac{t}{T}} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T}}$$

$$\text{これを③に代入すると, } [A] = [A]_0 \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T}}$$



## 117. 圧平衡定数

(1)

	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\rightleftharpoons$	$2\text{NO}_2$
反応前の物質量	1.00		0
物質量変化	$-x$		$+2x$
反応後の物質量	$1.00-x$		$2x$

より,

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1.00-x}{(1.00-x)+2x} \times P = \frac{1.00-x}{1.00+x} P \quad \dots \text{(答)}$$

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{2x}{(1.00-x)+2x} \times P = \frac{2x}{1.00+x} P \quad \dots \text{(答)}$$

(4)

$$\begin{aligned} K_P &= \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \\ &= \frac{\left(\frac{n_{\text{NO}_2} RT}{V}\right)^2}{\frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4} RT}{V}} \\ &= \frac{\frac{n_{\text{NO}_2}}{V} RT}{\frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{V}} \\ &= \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} RT \\ &= K_C RT \end{aligned}$$

$$\therefore K_C = \frac{K_P}{RT} \quad \dots \text{(答)}$$



## 118. 化学平衡

(1)

	$\text{N}_2$	+	$3\text{H}_2$	$\rightleftharpoons$	$2\text{NH}_3$
反応前の物質量	5.00		5.00		0
物質量変化	$-x$		$-3x$		$+2x$
平衡時の物質量	$5.00 - x$		$5.00 - 3x$		$2x$

圧力の比較は同温同体積で行っているから、 $\frac{PV}{nT} = R = \text{一定}$ は、 $\frac{P}{n} = \text{一定}$ となる。

よって、

平衡状態に達した後の容器内の物質量も反応開始時の 0.80 倍、つまり 8.00mol になる。

$$(5.00 - x) + (5.00 - 3x) + 2x = 8.00 \text{ より、 } x = 1.00$$

したがって、

平衡状態に達したときの窒素の物質量は、 $5.00 - 1.00 = 4.00 \text{ mol}$

平衡状態に達したときの水素の物質量は、 $5.00 - 3 \times 1.00 = 2.00 \text{ mol}$

$$\frac{P}{n} = \text{一定} \text{ より、 } \frac{P_{\text{N}_2}}{4.00} = \frac{P_{\text{H}_2}}{2.00} \quad \therefore p_{\text{N}_2} = 2.00 \times p_{\text{H}_2}$$

よって、2.0 倍 …… (答)

(2)

加えた窒素の物質量を  $a \text{ mol}$  とする。

	$\text{N}_2$	+	$3\text{H}_2$	$\rightleftharpoons$	$2\text{NH}_3$
反応前の物質量	$4.00 + a$		2.00		0
物質量変化	$-y$		$-3y$		$+2y$
平衡時の物質量	$4.00 + a - y$		$2.00 - 3y$		$2y$

(1)の解説より、平衡状態に達した後の水素とアンモニアの分圧が等しいということは、平衡状態に達した後の水素とアンモニアの物質量が等しいということだから、

$$2.00 - 3y = 2y \quad \therefore y = 0.400$$

(1)と(2)の温度は同じだから、濃度平衡定数  $K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}$  も同じである。

平衡時の窒素、水素、アンモニアの物質量は、 $x = 1.00$ 、 $y = 0.400$  より、

(1)の場合、 $\text{N}_2 : 4.00 \text{ mol}$ 、 $\text{H}_2 : 2.00 \text{ mol}$ 、 $\text{NH}_3 : 2.00 \text{ mol}$

(2)の場合、 $\text{N}_2 : 3.60 + a \text{ mol}$ 、 $\text{H}_2 : 0.800 \text{ mol}$ 、 $\text{NH}_3 : 0.800 \text{ mol}$

容器の体積を  $V$  L とすると,

$$\frac{\left(\frac{2.00}{V}\right)^2}{\frac{4.00}{V} \cdot \left(\frac{2.00}{V}\right)^3} = \frac{\left(\frac{0.800}{V}\right)^2}{\frac{3.60+a}{V} \cdot \left(\frac{0.800}{V}\right)^3}$$

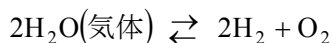
$$\frac{1}{10.0} = \frac{1}{3.60+a} \quad \therefore a = 6.40$$

よって, 加えた窒素は, 6.4mol . . . (答)

## 119. 圧平衡定数

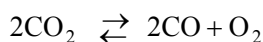
(1)

$\text{H}_2\text{O}$  (気体) の一部が  $\text{O}_2$  と  $\text{H}_2$  に解離し, 圧平衡定数  $K_{p1} = 3.5 \times 10^{-8} \text{ Pa}$  の平衡状態になる。



$$K_{p1} = \frac{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} = 3.5 \times 10^{-8} \text{ Pa}$$

$\text{CO}_2$  の一部が  $\text{O}_2$  と  $\text{CO}$  に解離して, 圧平衡定数  $K_{p2} = 1.45 \times 10^{-7} \text{ Pa}$  の平衡状態になる。



$$K_{p2} = \frac{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2} = 1.4 \times 10^{-7} \text{ Pa}$$

$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  (気体) の圧平衡定数  $K_p$  は,

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}} = \sqrt{K_{p2} \times \frac{1}{K_{p1}}} = \sqrt{\frac{1.4 \times 10^{-7} \text{ Pa}}{3.5 \times 10^{-8} \text{ Pa}}} = \sqrt{\frac{14}{3.5}} = 2.0$$

よって,  $K_p = 2.0$  …… (答)

(2)

$PV = nRT$  より,  $P = \frac{n}{V}RT = CRT$  ( $C$  はモル濃度)

よって,

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}} = \frac{[\text{CO}]RT \cdot [\text{H}_2\text{O}]RT}{[\text{CO}_2]RT \cdot [\text{H}_2]RT} = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = K_c$$

$K_p = 2.0$  より,  $K_c = 2.0$  …… ①

容器の体積を  $V$ , 物質質量変化を  $x$  を用いて表すと,

	$\text{CO}_2$	+	$\text{H}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}$	+	$\text{H}_2\text{O}$ (気体)
はじめの物質質量	2.00		2.00		0		0
物質質量変化	$-x$		$-x$		$+x$		$+x$
平衡時の物質質量	$2.00 - x$		$2.00 - x$		$x$		$x$

$$\therefore K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{2.00 - x}{V} \cdot \frac{2.00 - x}{V}} = \left( \frac{x}{2.00 - x} \right)^2 \quad \dots \dots \textcircled{2}$$

