

7. 反応の速さと化学平衡

101. 反応速度

A. 化学反応の速さの表し方

速さとは単位時間あたりの変化の大きさである。

大きさの値は 0 以上ですから、速さは 0 以上の値をとる。

化学反応の速さは単位時間あたりの物質のモル濃度変化の大きさを表すのが一般的。

たとえば、 $aA + bB \rightarrow cC$ (A, B, C は物質, a, b, c は係数) という反応において、

A, B, C それぞれの反応の速さを v_A, v_B, v_C とし、

微小時間 Δt でそれぞれのモル濃度が $\Delta C_A, \Delta C_B, \Delta C_C$ 変化したとすると、

$$v_A = \frac{|\Delta C_A|}{\Delta t}, \quad v_B = \frac{|\Delta C_B|}{\Delta t}, \quad v_C = \frac{|\Delta C_C|}{\Delta t}$$

絶対値を外す場合は、A と B の濃度が減少し、C の濃度が増加することから、

$$\Delta C_A < 0, \Delta C_B < 0, \Delta C_C > 0 \text{ より, } |\Delta C_A| = -\Delta C_A, |\Delta C_B| = -\Delta C_B, |\Delta C_C| = \Delta C_C$$

$$\text{よって, } v_A = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t}, \quad v_B = -\frac{\Delta C_B}{\Delta t}, \quad v_C = \frac{\Delta C_C}{\Delta t}$$

この表し方の問題点は、注目する物質により反応の速さが異なる点である。

そこで、反応の速さを物質に依らない式にする工夫が以下のようになされた。

化学反応式の係数は化学反応時の物質質量変化の大きさまたは濃度変化の大きさの最も簡単な整数比だから、

化学反応式 $aA + bB \rightarrow cC$ においては、 $|\Delta C_A| : |\Delta C_B| : |\Delta C_C| = a : b : c$ である。

この絶対値を外すと $-\Delta C_A : -\Delta C_B : \Delta C_C = a : b : c$

$$\text{これと } v_A = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t}, \quad v_B = -\frac{\Delta C_B}{\Delta t}, \quad v_C = \frac{\Delta C_C}{\Delta t} \text{ より,}$$

$$v_A : v_B : v_C = a : b : c \quad \text{すなわち} \quad \frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_C}{c}$$

$$\text{よって, } v = \frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_C}{c} \text{ とすると, } v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta C_A}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta C_B}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta C_C}{\Delta t} \text{ となり,}$$

「どの物質で反応の速さを表そうか?」という悩みから解放される。

補足

化学反応速度の定義は、「反応物質が減少する速度または生成物質が増加する速度」である。

したがって、その値が負になることはない。しかし、この定義を知らないと「反応物質は減るから速度は負じゃないの?」と混乱する。

そこで、「化学反応速度」ではなく「化学反応の速さ」とした。

B. モル濃度・速度定数と化学反応の速さ

1. 1 段階反応 (単純反応) : $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ を例に

ヨウ化水素 HI が生成する速さ v は, H_2 と I_2 のモル濃度をそれぞれ $[\text{H}_2]$, $[\text{I}_2]$ で表すと, $[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]$ に比例することが, 実験により, わかっている。

したがって, 比例定数を k とすると $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$ となる。

この比例定数 k を **速度定数** といい, その値は, 同じ化学反応であれば, 温度だけで決まる。

$v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$ となる理由は, 以下のように説明できる。

反応が起こるためには, H_2 分子と I_2 分子が衝突しなければならない。

I_2 が, 単位時間あたりに, ある特定の H_2 分子に衝突する回数は $[\text{I}_2]$ に比例する。

H_2 分子が, 単位時間あたりに, ある特定の I_2 分子に衝突する回数も $[\text{H}_2]$ に比例する。

したがって, 単位時間あたりの衝突回数は $[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]$ に比例することになる。

要するに, それぞれが密集状態であればあるほど衝突しやすいということだ。

補足 : 反応次数

$a\text{A} + b\text{B} + c\text{C} + \dots \rightarrow \text{P}$ (P は生成物) という反応があつて,

P が生成する速さを v とすると, それが $v = k[\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta [\text{C}]^\gamma \dots$ という形で表される場合,

この反応は物質 A について α 次, 物質 B について β 次, 物質 C について γ 次, \dots ,

全体で $(\alpha + \beta + \gamma + \dots)$ 次であるという。また, $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ や $(\alpha + \beta + \gamma + \dots)$ を **反応次数**,

全体で $(\alpha + \beta + \gamma + \dots)$ 次だから, この反応を $(\alpha + \beta + \gamma + \dots)$ 次反応という。

したがって, $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ は, $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$ だから, この反応は 2 次反応である。

注意

$\alpha, \beta, \gamma, \dots$ は反応速度実験から求めるものであり, 化学反応式から求めるものではない。

また, その値が自然数であるとは限らない。0 とか負の数とか分数とかの場合もある。

「 $a\text{A} + b\text{B} + c\text{C} + \dots \rightarrow \text{P}$ だから, $\alpha = a, \beta = b, \gamma = c, \dots$ 」と短絡しないように。

2. 多段階反応 (逐次反応ともいう) と律速段階 : $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ を例に

$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ という反応は, 一見すると, 2 分子の N_2O_5 の衝突反応のように見え,

その速さは, $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ と同様, $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]^2$ と思えるが, 実は $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$ である。

これは, N_2O_5 が N_2O_4 へ変化する反応は, 2 分子の N_2O_5 の衝突という単一反應ではなく,

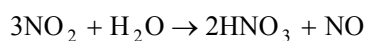
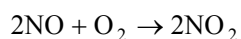
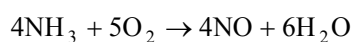
複数の反応段階を経る反応であり, 反応式 $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ は, 各段階の反応式から中間生成物を消去し, 1 つの反応式にまとめたものだからである。

このような反応を **多段階反応** または **逐次反応** (ちくじはんのう) という。

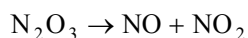
また, 多段階反応を構成する各反応を **素反応** という。

たとえば, オストワルト法の反応式 $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ がそうである。

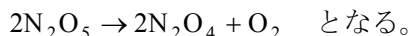
この反応式は以下の 3 つの素反応から中間生成物 NO と NO_2 を除いてまとめものである。



$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ は以下の素反応から成り、



これらから中間生成物 N_2O_3 , NO , NO_2 を消去し、1つの反応式で表すと



各素反応の反応の反応速度測定実験結果をまとめると、次のようになる。

素反応	反応の速さ (相対的)	反応速度式
$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	非常に遅い	$v_1 = k_1[\text{N}_2\text{O}_5]$
$\text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2$	速い	$v_2 = k_2[\text{N}_2\text{O}_3]$
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO} \rightarrow 3\text{NO}_2$	速い	$v_3 = k_3[\text{N}_2\text{O}_5][\text{NO}]$
$2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$	速い	$v_4 = k_4[\text{NO}_2]^2$

ただし、 $v_1 \ll v_2, v_3, v_4$

全体の反応の速さは、当然、極端に遅い反応に支配される。

渋滞につかまると目的地に着く速さが遅くなるように。

$v_1 \ll v_2, v_3, v_4$ だから、全体の反応の速さ $v = v_1$ としても、誤差から考えて、問題ない。

よって、反応の速さは $v = v_1 = k_1[\text{N}_2\text{O}_5]$ となる。

また、反応の速さが v_1 である反応、すなわち素反応 $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ は、

$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ の反応の速さを支配する (律する) 反応段階だから、

この反応段階を **律速段階** という。

補足：素反応から全体の反応式 $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ を求める方法

中間生成物 (中間体) の N_2O_3 , NO , NO_2 をそれぞれ a , b , c とおき、

→の代わりに=を使い、反応式を方程式として扱うと、

$$\text{N}_2\text{O}_5 = a + \text{O}_2 \quad \dots \textcircled{1}$$

$$a = b + c \quad \dots \textcircled{2}$$

$$\text{N}_2\text{O}_5 + b = 3c \quad \dots \textcircled{3}$$

$$2c = \text{N}_2\text{O}_4 \quad \therefore c = \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_4 \quad \dots \textcircled{4}$$

$$\textcircled{1}, \textcircled{2} \text{より}, \text{N}_2\text{O}_5 = b + c + \text{O}_2 \quad \dots \textcircled{5}$$

$$\textcircled{3}, \textcircled{4} \text{より}, b = \frac{3}{2}\text{N}_2\text{O}_4 - \text{N}_2\text{O}_5 \quad \dots \textcircled{6}$$

$$\textcircled{4} \sim \textcircled{6} \text{より}, \text{N}_2\text{O}_5 = \frac{3}{2}\text{N}_2\text{O}_4 - \text{N}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \quad \therefore 2\text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$$

ゆえに、 $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$

C. 化学反応の速さと温度・触媒

温度要因

一般に温度が上昇すると反応が速くなる。これは温度上昇に伴い、
反応分子の

- (1) 熱運動が激しくなり、衝突頻度が増す。
- (2) 活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子の割合が増す。
ことによる。

一般に、温度が 10K 上昇すると、反応の速さは約 2~3 倍になるといわれている。
したがって、温度が 10K 上昇すると反応の速さが 2 倍になるとすると、

温度が 30K 上昇したとの反応の速さはもとの速さの $2^{\frac{30}{10}} = 2^3 = 8$ 倍になる。

触媒要因

反応に触媒を用いると反応の速さが変化する。

これは、触媒が反応の活性化エネルギーを変化させるからである。

(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)

正触媒を加えると、活性化エネルギーが小さくなり、反応速度が大きくなる。

負触媒を加えると、活性化エネルギーが大きくなり、反応速度が小さくなる。

単に「触媒」といえば正触媒を指す。

活性化エネルギーが変化することは、反応経路が変わることを意味するが、
物質の反応前後の状態は、触媒の影響を受けないので、反応熱は変化しない。

補足：均一触媒と不均一触媒

明確な境界により他の部分と区別される均一部分を相という。

それが固体である相を固相、液体である相を液相、気体である相を気相という。

考えたり扱ったりする対称となる部分を系いうが、系が 1 つの相から成る系を均一系、

2 つ以上の相からなる系を不均一系という。したがって、反応物と同じ相で反応する触媒を
均一触媒、異なる相で反応する触媒を不均一触媒という。

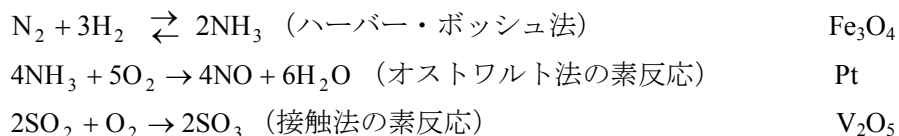
均一触媒（反応溶液に溶けた触媒（酵素）など）の反応のしくみの例

反応物が触媒に結合 → 反応物-触媒中間体(活性錯体) → 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

不均一触媒（反応溶液と固体の触媒など）の反応のしくみの例

触媒表面の原子に反応物が結合 → 中間体(活性錯体) →
生成物が触媒表面から脱離

以下に入試に出題される主な不均一触媒を列挙しておく。



詳細

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 (衝突頻度と活性錯体の形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)

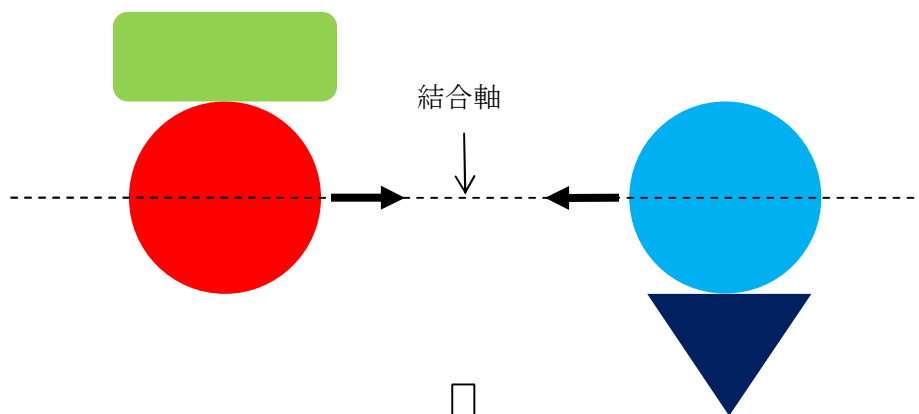
R : 気体定数, T : 絶対温度

$e^{-\frac{E}{RT}}$: 活性化エネルギー E 以上のエネルギーをもっている分子の割合

反応速度は衝突頻度, 活性錯体の形成しやすさ, 活性化エネルギーをもつ分子の割合で決まり, これらのうち, 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。

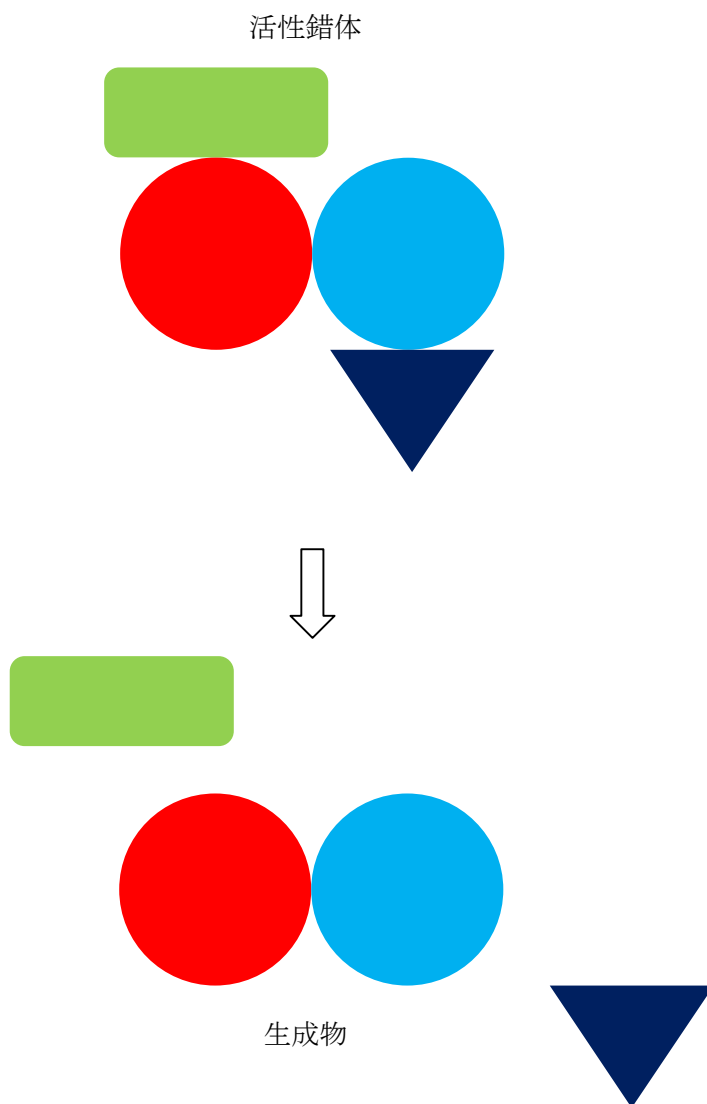
2 次反応における「反応物 \Rightarrow 活性錯体 \Rightarrow 生成物」の流れ

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**

化学反応速度の定義は「反応物質が減少する速度または生成物質が増加する速度」である。

したがって, その値が負になることはない。

(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

よって, 発生した酸素の物質量は, $6.0 \times 10^{-2}\text{mol} \times \frac{1}{2} = 3.0 \times 10^{-2}\text{mol}$. . . (答)

(3)

 H_2O_2 分解の平均速度 = $k \times \text{H}_2\text{O}_2$ の平均濃度

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

 H_2O_2 分解の平均速度 = $6.7 \times 10^{-2}\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{分})$

より,

$$6.7 \times 10^{-2}\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{分}) = k \times 0.45\text{mol/L} \quad \therefore k \approx 0.148\text{分}^{-1}$$

ゆえに, $k = 0.15\text{分}^{-1}$. . . (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、

$$\frac{\bar{v}_a}{\bar{v}_b} = \frac{1}{\frac{4 \text{ min}}{1}} = \frac{5}{8} \quad \text{より、選択肢は (ウ)}$$

(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。

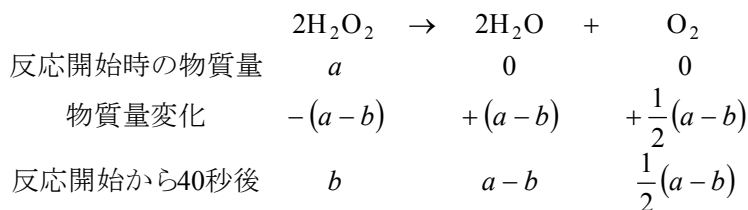
⇒ 活性化エネルギーを超える運動エネルギーをもつ分子の割合が著しく増加する。

活性化エネルギーを E 、絶対温度を T 、気体定数を R とすると、

活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子の割合は $e^{-\frac{E}{RT}}$ 与えられる。

105. 分解速度と速度定数

(2)



$$a = 0.250 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$b = 0.090 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L} = 0.90 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{反応した過酸化水素の物質質量} &= \text{過酸化水素の減少物質質量} \\ &= a - b \\ &= 1.60 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

よって、 $1.6 \times 10^{-3} \text{ mol}$

発生した酸素の物質質量 = 反応開始 40 秒後の酸素の物質質量

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2}(a - b) \\ &= 8.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

よって、 $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

(3)

平均の分解速度

化学反応速度の定義は「反応物質が減少する速度または生成物質が増加する速度」である。

したがって、その値が負になることはない。

たとえば、(ア) の場合

$(t, [\text{H}_2\text{O}_2])$ が $(0\text{s}, 0.250 \text{ mol/L})$ から $(20\text{s}, 0.150 \text{ mol/L})$ に変化するから、

平均の分解速度は、

$$\begin{aligned} \left| \frac{0.150 - 0.250}{20 - 0} \right| \text{ mol/(L} \cdot \text{s)} &= \frac{0.100}{20} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)} \\ &= \frac{100 \times 10^{-3}}{20} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)} \\ &= 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)} \end{aligned}$$

以下同様

107. 平衡定数

	H_2	+	I_2	\rightleftharpoons	2HI
はじめの物質	0.40		0.30		0
変化	$-x$		$-x$		$+2x$
平衡時	$0.40 - x$		$0.30 - x$		$2x$

$2x = 0.50$ より, $x = 0.25$

よって, 容器の体積を V L とすると,

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

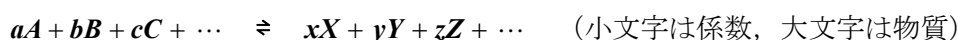
$$\therefore K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{0.50^2}{0.15 \times 0.050} \approx 33.3$$

ゆえに, 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,

平衡定数 K 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. 化学平衡と平衡定数

	$2AB(\text{気体}) \rightleftharpoons A_2(\text{気体}) + B_2(\text{気体})$		
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

補足

$y = -0.050$ より, AB の物質量が減少するから, 平衡が左に移動することがわかるが,

$$\text{これは, はじめの } \frac{[A_2] \cdot [B_2]}{[AB]^2} = \frac{0.50 \cdot 0.25}{0.50^2} = 0.50 > K \text{ から明らかである。}$$

別解

はじめに AB を 1.00mol, A_2 を 0.25mol 加えて反応させても同じ平衡に達する。

	$2AB(\text{気体})$	\rightleftharpoons	$A_2(\text{気体})$	$+$	$B_2(\text{気体})$
はじめの物質	1.00		0.25		0
変化	$-2z$		$+z$		$+z$
平衡時	$1.00 - 2z$		$0.25 + z$		z

$$\therefore K = \frac{[A_2] \cdot [B_2]}{[AB]^2} = \frac{(0.25 + z)z}{(1.00 - 2z)^2}$$

$$\text{これと } K = 0.25 \text{ より, } \frac{(0.25 + z)z}{(1.00 - 2z)^2} = 0.25$$

$$\text{よって, } 4z(0.25 + z) = (1.00 - 2z)^2 \text{ より, } z = 0.20$$

ゆえに, 表より, AB : 0.60mol, A_2 : 0.45mol, B_2 : 0.20mol

補足

$z = 0.20$ より AB の物質量が増加するから, 平衡が右に移動することがわかるが,

$$\text{これは, はじめの } \frac{[A_2] \cdot [B_2]}{[AB]^2} = 0 < K \text{ から明らかである。}$$

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へ移動する。

(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

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

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

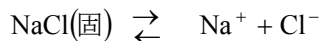
平衡定数 $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$ の値より瞬間的に小さくなる。

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、 $K_s = [\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \text{一定}$ と考えればよい。

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し、

NaCl (固) が、すなわち塩化ナトリウムの結晶が析出する。

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状態量であり、化学平衡状態にある系のこれらのいずれか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・濃度の状態量のうちの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状態量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、

状態量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状態量であるから、その状態量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で、

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、

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

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 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多い。

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

	H_2	+	I_2	\rightleftharpoons	2HI
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 62% ということは，ヨウ化水素のモル分率が 0.62 ということである。

よって，

$$\frac{2x}{(2-x) + (1-x) + 2x} = \frac{2x}{3} = 0.62 \quad \therefore x = 0.93$$

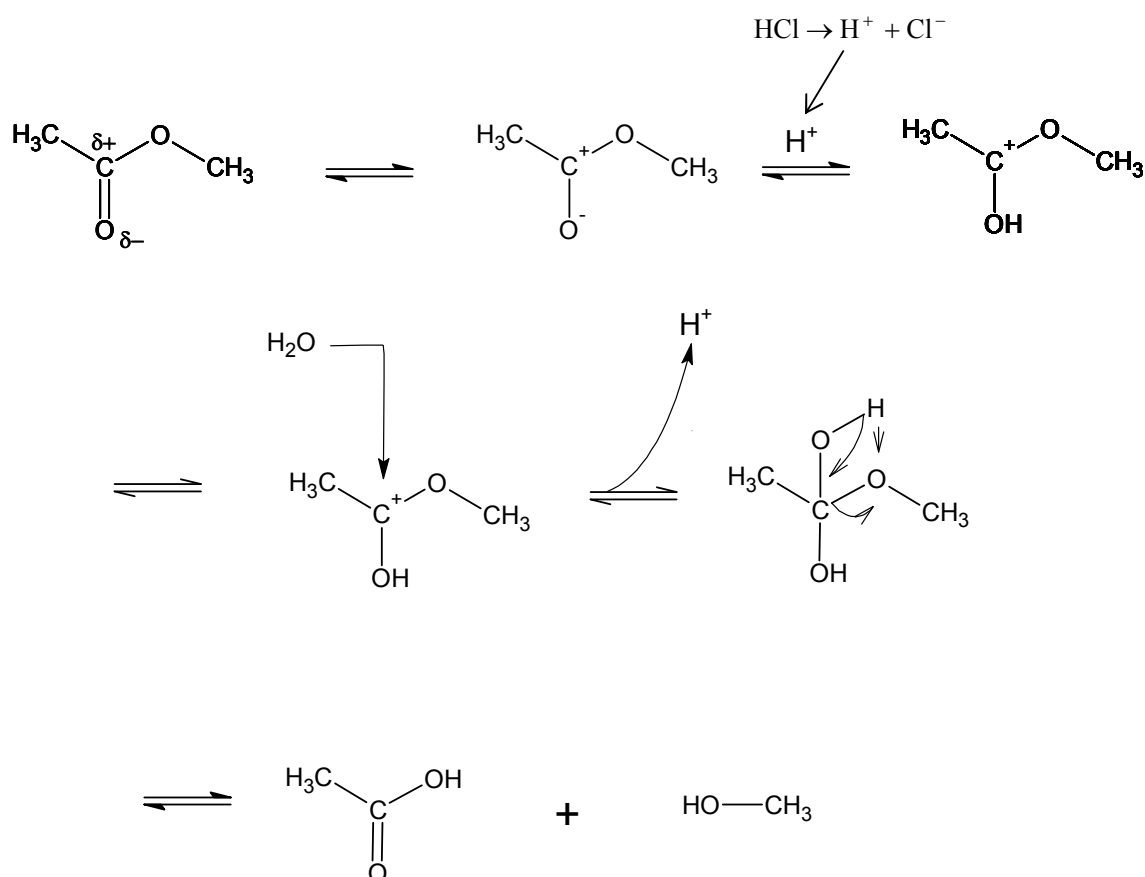
$$\text{これより, 水素のモル分率} = \frac{2-x}{3} = \frac{2-0.93}{3} \approx 0.357$$

ゆえに，水素分子数は全体の 36%

115.加水分解の速さ

(2)

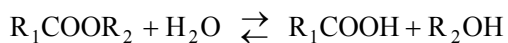
反応機構



図より、塩酸由来の 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 R_1COOH 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。

(3)

反応時間 0min では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。

中和の公式：酸の価数×酸の物質質量＝塩基の価数×塩基の物質質量 より、

反応溶液 5.00mL 中の塩化水素の物質質量を x mol とすると、

$$1 \times x \text{ mol} = 1 \times 0.200 \text{ mol/L} \times 11.9 \times 10^{-3} \text{ L} \text{ より、} x = 0.200 \times 11.9 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

よって、ガラス容器に入れた塩化水素の物質質量は、

$$0.200 \times 11.9 \times 10^{-3} \times \frac{100}{5.00} = 4.76 \times 10^{-2} \text{ mol} \text{ より、} 4.8 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

(4)

水酸化ナトリウム水溶液の滴下量 27.5mL のうち 11.9mL は触媒の塩酸を中和するから、
 酢酸を中和したのは $27.5 - 11.9 = 15.6$ mL である。

よって、酢酸の濃度を C とすると、中和の公式より、

$$1 \times C \text{ mol/L} \times 5.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 1 \times 0.200 \text{ mol/L} \times 15.6 \times 10^{-3} \text{ L} \quad \therefore C = 0.624$$

ゆえに、0.62mol/L

(5)

酢酸メチルが 50%加水分解されたときの水酸化ナトリウム水溶液の滴下量は、(4)より、

$$11.9 + \frac{15.6}{2} = 19.7 \text{ mL}$$

よって、反応時間は、表より、60～80min の範囲にある。

そこで、反応時間を $60 + t$ min とすると、条件より 60～80min において加水分解率と反応時

間が直線関係にあるから、 $\frac{19.7 - 18.9}{(60 + t) - 60} = \frac{20.5 - 18.9}{80 - 60}$ より、 $t = 10$

よって、70min

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

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

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

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

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

よって, 枯れたのは 1.72×10^4 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

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

$$\text{濃度 } [A] \text{ における瞬間の反応の速さは、 } d[A] < 0 \text{ より、 } v = -\frac{d[A]}{dt} \quad \dots \textcircled{2}$$

$$\textcircled{1}, \textcircled{2} \text{ より 1 次反応の微分方程式は } -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

次に、この微分方程式を解く。

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

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

e^C の値を求める。

反応開始時の濃度を $[A]_0$ とすると、

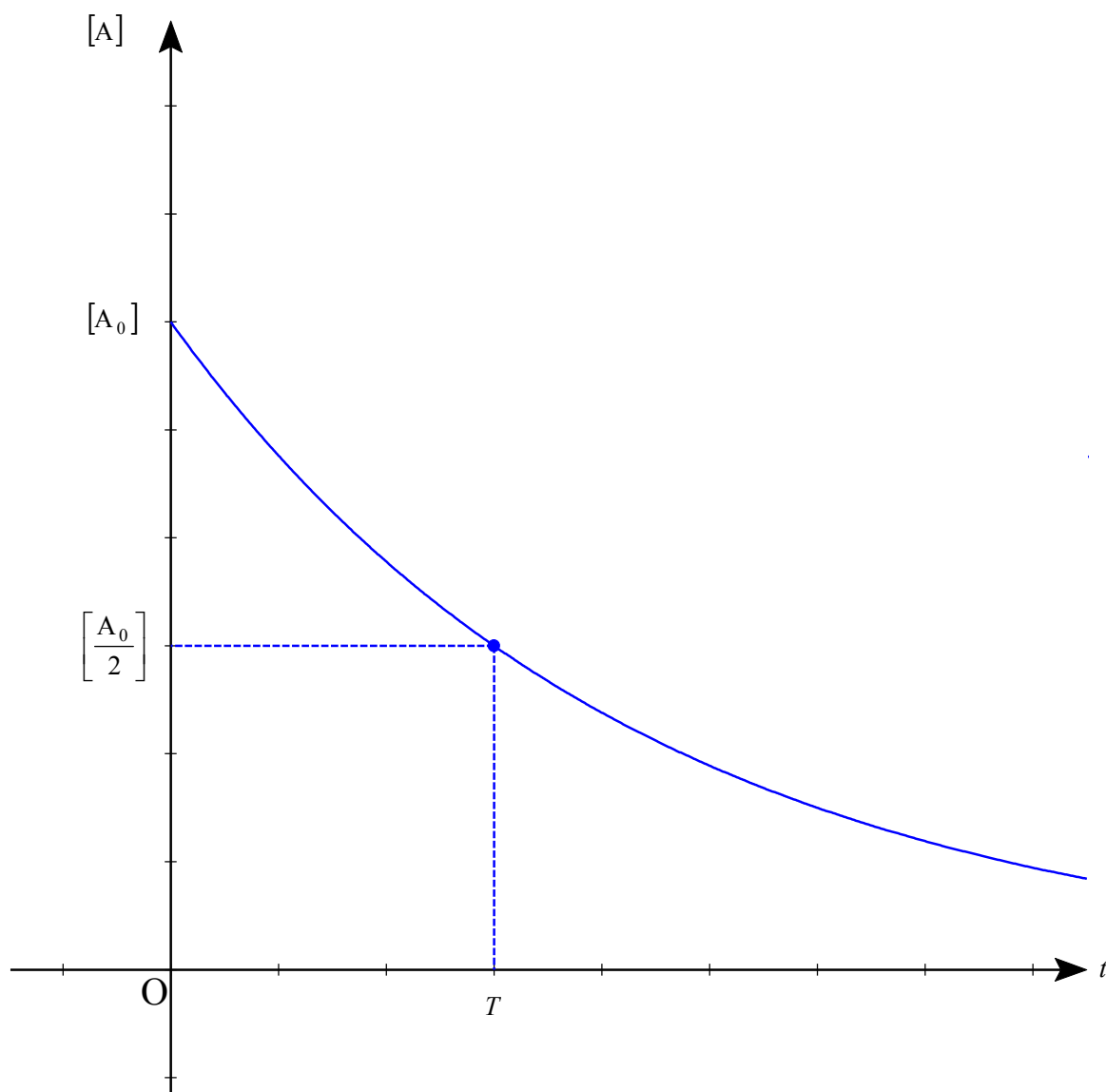
$$t = 0 \text{ のとき } [A] = [A]_0 \text{ だから、 } [A]_0 = e^C \cdot e^0 = e^C \quad \therefore e^C = [A]_0$$

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

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

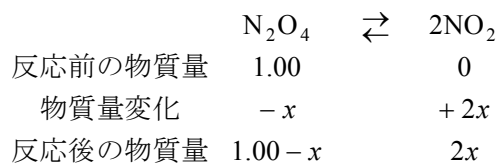
$$\text{ゆえに、 } e^{-kt} = (e^{-kT})^{\frac{t}{T}} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T}}$$

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



117. 圧平衡定数

(1)



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)

	N_2	+	3H_2	\rightleftharpoons	2NH_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	$5.00 - x$		$5.00 - 3x$		$2x$

$PV = nRT$ において、 V, T は一定だから、圧力と物質量は比例関係にある。

よって、物質量も反応開始時の 0.80 倍になる。

$$\text{よって、} \frac{(5.00 - x) + (5.00 - 3x) + 2x}{5.00 + 5.00} = 0.80 \text{ より、} x = 1.00$$

したがって、窒素の物質量は水素の物質量の $\frac{5.00 - 1.00}{5.00 - 3 \times 1.00} = 2.0$ 倍である。

ゆえに、窒素の分圧は水素の分圧の 2.0 倍

(2)

加えた窒素の物質量を a mol とする。

	N_2	+	3H_2	\rightleftharpoons	2NH_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、 $\text{N}_2 : 3.60 + a$ mol、 $\text{H}_2 : 0.800\text{mol}$ 、 $\text{NH}_3 : 0.800\text{mol}$

したがって、容器の体積を V L とすると、
$$\frac{\left(\frac{2.00}{V}\right)^2}{\frac{4.00}{V} \cdot \left(\frac{2.00}{V}\right)^3} = \frac{\left(\frac{0.800}{V}\right)^2}{\frac{3.60 + a}{V} \cdot \left(\frac{0.800}{V}\right)^3} \text{ より、}$$

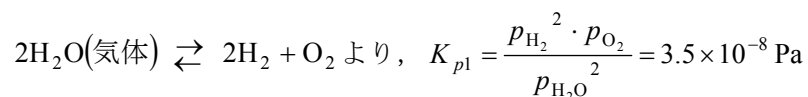
$$\frac{1}{10.0} = \frac{1}{3.60 + a} \quad \therefore a = 6.40$$

ゆえに、加えた窒素は、6.4mol …… (答)

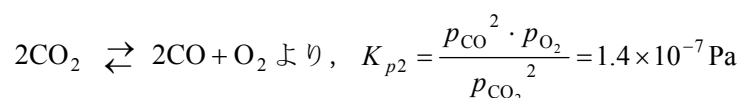
119. 圧平衡定数

(1)

H_2O (気体) の一部が O_2 と 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。



CO_2 の一部が O_2 と 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。



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

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

(2)

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

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

$$\text{これと } K_p = 2.0 \text{ より, } K_c = 2.0 \quad \dots \textcircled{1}$$

容器の体積を V , 物質質量変化を x を用いて表すと,

	CO_2	+	H_2	\rightleftharpoons	CO	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{気体})$
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

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

$$\textcircled{1}, \textcircled{2} \text{ より, } \left(\frac{x}{2.00 - x} \right)^2 = 2 \quad \therefore \frac{x}{2.00 - x} = \sqrt{2}$$

$$\text{ゆえに, } x = \frac{2.00\sqrt{2}}{\sqrt{2} + 1} = 2.00\sqrt{2}(\sqrt{2} - 1) = 4.00 - 2.00\sqrt{2} = 1.18$$

すなわち, 生じた CO の物質質量 = 1.2 mol \dots (答)

(3)

新たに加えた二酸化炭素を y mol とする。

条件を変えずに二酸化炭素を加えただけだから、

はじめから二酸化炭素 $2.00 + y$ mol と水素 2.00 mol を混ぜて平衡状態にするのと同じである。

物質変化を z を用いて表すと、

	CO_2	+	H_2	\rightleftharpoons	CO	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{気体})$
はじめの物質	$2.00 + y$		2.00		0		0
物質変化	$-z$		$-z$		$+z$		$+z$
平衡時の物質	$2.00 + y - z$		$2.00 - z$		z		z

より、

平衡時の CO の物質 = z mol

これと、 CO を理想気体とすると、平衡時の CO の状態方程式より、

$$1.74 \times 10^5 \cdot 10 = z \cdot 8.3 \times 10^3 \cdot (273 + 1127) \quad \therefore z = 1.50$$

よって、平衡時の二酸化炭素、水素、一酸化炭素、水蒸気の物質は、それぞれ $0.50 + y$ mol, 0.50 mol, 1.50 mol, 1.50 mol となる。

$$\therefore K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{\frac{1.50}{V} \cdot \frac{1.50}{V}}{\frac{0.50 + y}{V} \cdot \frac{0.50}{V}} = \frac{2.25}{0.25 + 0.50y}$$

$$\text{これと } K_c = 2.0 \text{ より, } \frac{2.25}{0.25 + 0.50y} = 2.0 \quad \therefore y = 1.75$$

ゆえに、新たに加えた二酸化炭素は 1.8 mol …… (答)

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>