

高2 東大化学理論発展

～気体、溶液、化学平衡～



1 章 気体の法則

問題

■ 演習

【1】

解答

問 1 同温, 同圧, 同体積 (順不同)

$$\text{問 2 } M = \frac{dRT}{P}$$

問 3 46.7

問 4 1.96×10^{21} 分子

解説

問 2 w [g] の気体が V [L] を占めるとき, その密度は $d = \frac{w}{V}$ [g/L] である。また, この気体の分子量を M とすると, その物質量は $n = \frac{w}{M}$ [mol] であるから, 気体の状態方程式より

$$PV = nRT = \frac{w}{M} RT$$

$$\therefore M = \frac{w}{V} \times \frac{RT}{P} = d \times \frac{RT}{P}$$

問 3 大気圧 (1.00×10^5 Pa) 下で, 内容量 100mL の容器 (30.000g) に, 液体試料を入れ, 97.0°C の温水中に浸して, 容器内部を蒸気で満たした後, 容器の重さを測ったところ, 30.152g であったことから, 1.00×10^5 Pa, 97°C で 100mL (=0.100L) を占める気体の質量が $30.152 - 30.000 = 0.152$ [g] であることがわかる。よって, 問 2 の解説で示した式に各値を代入して

$$M = \frac{w}{V} \times \frac{RT}{P} = \frac{0.152 \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + 97)}{0.100 \times 1.00 \times 10^5} = 46.73$$

この方法はデュマ法とよばれ, 揮発性液体の分子量を測定する方法である。

問 4 問 3 より, $M = 46.73$ であるから, その物質量は $\frac{0.152}{46.73}$ [mol] である。よって求める

分子数は

$$6.02 \times 10^{23} \times \frac{0.152}{46.73} = 1.958 \times 10^{21}$$

【2】

解答

問1 (a) 一部液体になっている。

(b) $5.8 \times 10^4 \text{ Pa}$

問2 (a) $4.9 \times 10^{-3} \text{ mol}$

(b) $7.9 \times 10^4 \text{ Pa}$

問3 (a) $4.2 \times 10^4 \text{ Pa}$

(b) $1.9 \times 10^{-3} \text{ mol}$

解説

問1

(a) エタノールがすべて気体として存在すると仮定し、そのときの圧力を P [Pa] とすると、気体の状態方程式を用いて

$$P = \frac{0.010 \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)}{0.50} = 4.98 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

となる。これは、 27°C におけるエタノールの蒸気圧 $8.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ より大きいので、エタノールは一部液体として存在し、その気体の圧力は蒸気圧に等しく、 $8.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ である。

(b) シリンダーは、容積と温度が一定に保たれているので、アルゴンの圧力は $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ で変わらない。ドルトンの分圧の法則より、シリンダー内の圧力は、アルゴンとエタノールの圧力の和であるので

$$5.0 \times 10^4 + 8.0 \times 10^3 = 5.8 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

問2

(a) 問1と同様に考えると、エタノールがすべて気体として存在すると仮定したときのエタノールの圧力は

$$\frac{0.010 \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 47)}{0.50} = 5.31 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

となる。この値も、 47°C におけるエタノールの蒸気圧 $2.6 \times 10^4 \text{ Pa}$ より大きいので、エタノールは一部が液体となっている。したがって、エタノールの圧力は $2.6 \times 10^4 \text{ Pa}$ であるので、気化しているエタノールの物質量は気体の状態方程式を用いて次のように求めることができる。

$$\frac{2.6 \times 10^4 \times 0.50}{8.3 \times 10^3 \times (273 + 47)} = 4.89 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

(b) シリンダー内の温度が 47°C になっているので、アルゴンの圧力は、ボイル・シャルルの法則にしたがって変化している。このときのアルゴンの圧力を P_{Ar} [Pa] とすると

$$\frac{5.0 \times 10^4 \times 0.50}{300} = \frac{P_{\text{Ar}} \times 0.50}{320}$$

$$\therefore P_{\text{Ar}} = 5.33 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

これより、シリンダー内の圧力は

$$5.33 \times 10^4 + 2.6 \times 10^4 = 7.93 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

問3 問2までは体積一定の状態を考えたが、問3では圧力一定で容積が変化した状態を考える。

- (a) エタノールの一部は液体として存在すると問題文にあるので、エタノールの圧力は27℃の蒸気圧である $8.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ とわかる。圧力が一定であるので、ドルトンの分圧の法則より、全圧からエタノールの圧力をひけば、アルゴンの分圧が求められる。

$$5.0 \times 10^4 - 8.0 \times 10^3 = 4.2 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

- (b) 問3におけるシリンダー内の容積を $V \text{ [L]}$ とすると、アルゴンの圧力の変化より、ボイルの法則を用いて V が求められる。

$$5.0 \times 10^4 \times 0.50 = 4.2 \times 10^4 \times V$$

$$\therefore V = 0.595 \text{ [L]}$$

これより、気化しているエタノールの物質量は気体の状態方程式を用いて次のように求めることができる。

$$\frac{8.0 \times 10^3 \times 0.595}{8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)} = 1.91 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

【3】

解答

- あ 10.7
 い 7.00×10^4
 う 14.2
 え 7.00×10^4

解説

ヘリウムは分離膜を透過できることから、ヘリウムを A か B のどちらか一方のみに入れても、時間が経過すると、A と B のヘリウムの分圧は等しくなる。また、 O_2 と N_2 は分離膜を透過せず、全圧はそれぞれ外圧 ($1.00 \times 10^5 \text{Pa}$) に等しくなることから、A の O_2 の分圧と B の N_2 の分圧は等しくなる。

最初に、A に導入した混合気体の全物質量 n_A [mol] を求める。気体の状態方程式より

$$7.50 \times 10^4 \times 16.6 = n_A \times 8.30 \times 10^3 \times (273 + 27)$$

$$\therefore n_A = 0.500 \text{ [mol]}$$

質量比 $He : O_2 = 1.00 : 12.0$ を物質量比 ($n_{He} : n_{O_2}$) に直すと

$$n_{He} : n_{O_2} = \frac{1.00}{4.00} : \frac{12.0}{32.0} = 2 : 3$$

より、最初に A に入れた混合気体 0.500mol のうち、ヘリウムは 0.200mol、酸素は 0.300mol である。

同様に、B に導入した気体の全物質量 n_B [mol] は

$$n_B = \frac{1.00 \times 10^5 \times 12.45}{8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)} = 0.500 \text{ [mol]}$$

質量比 $He : N_2 = 1.00 : 28.0$ を物質量比 ($n_{He}' : n_{N_2}$) に直すと

$$n_{He}' : n_{N_2} = \frac{1.00}{4.00} : \frac{28.0}{28.0} = 1 : 4$$

より、B に最初に入れた混合気体のうち、ヘリウムは 0.100mol、窒素は 0.400mol である。

したがって、A、B に導入された気体は、酸素 0.300mol、窒素 0.400mol、ヘリウム $0.200 + 0.100 = 0.300$ [mol] より、総物質量が 1.000mol となる。これより、ヘリウムの分圧は

$$1.00 \times 10^5 \times \frac{0.300}{1.000} = 3.00 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

と求められるので、酸素および窒素の分圧はそれぞれ、次のようになる。

$$1.00 \times 10^5 - 3.00 \times 10^4 = 7.00 \times 10^4 \text{ [Pa]} \quad (\text{い, えの答})$$

A、B の気体の全物質量は、1.000mol である。よって、A の体積 V_A [L] と B の体積 V_B [L] の合計は、気体の状態方程式より

$$1.00 \times 10^5 \times (V_A + V_B) = 1.000 \times 8.30 \times 10^3 \times (273 + 27)$$

$$\therefore V_A + V_B = 24.9 \text{ [L]} \quad \cdots \cdots \cdots \text{①}$$

である。

一方、同温・同圧では、気体の体積比はその物質質量比に等しいことより、A の酸素と B の窒素について次式が成り立つ。

$$V_A : V_B = n_{O_2} : n_{N_2} = 0.300 : 0.400 = 3 : 4 \cdots \cdots \textcircled{2}$$

①と②より

$$V_A = 24.9 \times \frac{3}{3+4} = 10.67 \text{ [L]} \quad (\text{あの答})$$

$$V_B = 24.9 \times \frac{4}{3+4} = 14.22 \text{ [L]} \quad (\text{または, } V_B = 24.9 - 10.67 = 14.23 \text{ [L]}) \quad (\text{うの答})$$

2章 気体の溶解度

問題

■ 演習

【1】

解答

問1 $2.2 \times 10^{-3} \text{mol}$

問2 $6.5 \times 10^{-3} \text{mol}$

問3 $1.5 \times 10^2 \text{mL}$

問4 49mL

解説

問1 0°C , $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ で, 1.0mol の気体の体積は, 22.4L である。圧力が $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ のとき, 0°C の水 1.0L に酸素は 49mL 溶解することから, その物質質量 $[\text{mol}]$ は

$$\frac{49}{22.4 \times 10^3} = 2.18 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

問2 ヘンリーの法則より, かかる圧力が $\frac{3.03 \times 10^5}{1.01 \times 10^5} = 3.00$ [倍] になると, 溶解する気体の物質質量も 3.00 倍になる。よって

$$2.18 \times 10^{-3} \times 3.00 = 6.54 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

問3 問2より, 溶解する気体の物質質量は 3.00 倍になることから, 同圧における体積は, 物質質量に比例して 3.00 倍となる。溶解する気体の体積をつねに一定の圧力下で測定する場合, その体積は圧力に比例すると考えてよい。よって

$$49 \times 3.00 = 1.47 \times 10^2 [\text{mL}]$$

となる。

問4 ヘンリーの法則より, かかる圧力が 3.00 倍になっても, 溶解する気体のその圧力下 (この場合は $3.03 \times 10^5 \text{Pa}$) での体積は一定で変わらない。よって, 溶解する酸素の体積は 49mL のままである。

【2】

解答

問1 $7.0 \times 10^{-3} \text{g}$

問2 (1) $4.0 \times 10^4 \text{Pa}$ (2) 2.6g

解説

問1 ヘンリーの法則より、「温度が一定であれば、一定量の溶媒に溶ける気体の物質量は、その気体の圧力（分圧）に比例する」ことを利用する。

まず、 0°C 、 $5.0 \times 10^5 \text{Pa}$ の空気における酸素の分圧を求める。空気は窒素と酸素の体積比4：1の混合気体であり、体積比は物質質量比に等しい。酸素の分圧は、空気の全圧および酸素のモル分率を用いて次のように表される。

$$5.0 \times 10^5 \times \frac{1}{1+4} = 1.0 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

与えられた条件より、酸素は 0°C 、 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ で100mLの水に $7.0 \times 10^{-3} \text{g}$ 溶ける。

問2 問題文に与えられた情報を整理しよう。まず、4.27Lの容器に2Lの水を入れたとあるので、気相の体積は $4.27 - 2 = 2.27 \text{ [L]}$ となる。また、気体の溶解度は物質質量で扱うと間違いが少ないので、与えられた溶解度を物質質量に換算して考えるとよい。

CO_2 が水1Lに溶ける体積は標準状態で1.7Lであることより、これを物質質量で表すと

$$\frac{1.7}{22.4} \text{ [mol]}$$

となる。すなわち、 0°C において、 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ の CO_2 は水1Lに $\frac{1.7}{22.4} \text{ [mol]}$ 溶けるといえることができる。ここで、溶解した CO_2 の物質質量を $n_{\text{液}}$ 、気体として存在する CO_2 の物質質量を $n_{\text{気}}$ とすると

$$n_{\text{液}} + n_{\text{気}} = 0.10 \text{ [mol]}$$

が成り立つ。また、十分時間がたったときの CO_2 の圧力を $p \text{ [Pa]}$ とする。ヘンリーの法則より、溶解した CO_2 の物質質量は、水の体積が2Lであることから

$$n_{\text{液}} = \frac{p}{1.0 \times 10^5} \times 2 \times \frac{1.7}{22.4} = 1.51 \times 10^{-6} p \text{ [mol]}$$

気体として存在する CO_2 については、気体の状態方程式が適用できる。

$$pV = n_{\text{気}} RT$$

$$p \times 2.27 = n_{\text{気}} \times 8.3 \times 10^3 \times 273$$

$$\therefore n_{\text{気}} = \frac{2.27p}{2.26 \times 10^6} = 1.00 \times 10^{-6} p \text{ [mol]}$$

以上の式より

$$1.51 \times 10^{-6} p + 1.00 \times 10^{-6} p = 0.10$$

$$\therefore p = 3.98 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

水中に溶解した CO_2 の質量は

$$1.51 \times 10^{-6} \times 3.98 \times 10^4 \times 44.0 = 2.64 \text{ [g]}$$

【3】

解答

問1 N_2 : $6.0 \times 10^{-3} \text{L}$ O_2 : $3.1 \times 10^{-3} \text{L}$

問2 N_2 : $6.0 \times 10^{-3} \text{L}$ O_2 : $3.1 \times 10^{-3} \text{L}$ CO_2 : 0.24L

問3 $1.4 \times 10^5 \text{Pa}$

解説

問1 窒素と酸素の分圧は、それぞれ

$$\text{N}_2 : 1.00 \times 10^5 \times \frac{4}{4+1} = 0.800 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

$$\text{O}_2 : 1.00 \times 10^5 \times \frac{1}{4+1} = 0.200 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

である。ヘンリーの法則より、溶解度の小さい気体では、一定温度において溶解する気体の物質量は溶媒の体積とその気体の分圧にそれぞれ比例するので、 0.500L の水に溶けている窒素と酸素の量（ 0°C 、 $1.00 \times 10^5 \text{Pa}$ における体積に換算する）は、それぞれ

$$\text{N}_2 : 1.5 \times 10^{-2} \times \underbrace{\frac{0.500}{1}}_{\substack{\uparrow \\ \text{溶媒の体積に比例}}} \times \underbrace{\frac{0.800 \times 10^5}{1.00 \times 10^5}}_{\substack{\uparrow \\ \text{圧力に比例}}} = 6.0 \times 10^{-3} \text{ [L]}$$

$$\text{O}_2 : 3.1 \times 10^{-2} \times \frac{0.500}{1} \times \frac{0.200 \times 10^5}{1.00 \times 10^5} = 3.1 \times 10^{-3} \text{ [L]}$$

問2 温度と気体の体積は一定なので、 CO_2 を加えても窒素と酸素の分圧は変化しない。したがって、水に溶けている窒素と酸素の量も問1で求めた答のままである。一方、 CO_2 の分圧は、ドルトンの分圧の法則「全圧 = 各成分気体の分圧の和」より

$$(1.50 - 1.00) \times 10^5 = 0.50 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

であるから、水 0.500L に溶解している CO_2 の量（ 0°C 、 $1.00 \times 10^5 \text{Pa}$ における体積に換算する）は

$$0.94 \times \frac{0.500}{1} \times \frac{0.50 \times 10^5}{1.00 \times 10^5} = 0.235 \text{ [L]}$$

問3 加えた酸素の物質量を n [mol] とすると、気体の状態方程式より（気体定数を R とする）

$$n = \frac{1.00 \times 10^5 \times 0.200}{R \times 273} \text{ [mol]}$$

である。このうち、 $n_{\text{気}}$ [mol] が気体として存在し、 $n_{\text{溶}}$ [mol] が水に溶けているとし、さらにこの $n_{\text{気}}$ [mol] の酸素による分圧を P [Pa] とする。気体として存在している酸素について、気体の状態方程式が成り立つ。

$$n_{\text{気}} = \frac{P \times 0.500}{R \times (273 + 20)}$$

水に溶解している酸素 $n_{\text{溶}}$ [mol] を、 0°C 、 $1.00 \times 10^5 \text{Pa}$ における体積に換算して表すと、

ヘンリーの法則より

$$3.1 \times 10^{-2} \times \frac{0.500}{1} \times \frac{P}{1.00 \times 10^5} \text{ [L]}$$

である。したがって、気体の状態方程式より、次の式が得られる。

$$n_{\text{溶}} = \frac{1.00 \times 10^5 \times \left(3.1 \times 10^{-2} \times \frac{0.500}{1} \times \frac{P}{1.00 \times 10^5} \right)}{R \times 273}$$

したがって、加えた酸素の物質質量について次式が成り立つ。

$$\begin{aligned} n &= n_{\text{気}} + n_{\text{溶}} \\ \frac{1.00 \times 10^5 \times 0.200}{R \times 273} &= \frac{P \times 0.500}{R \times (273 + 20)} + \frac{1.00 \times 10^5 \times \left(3.1 \times 10^{-2} \times \frac{0.500}{1} \times \frac{P}{1.00 \times 10^5} \right)}{R \times 273} \end{aligned}$$

$$\therefore P = 0.415 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

以上より、容器内の全圧は

$$(1.00 + 0.415) \times 10^5 = 1.415 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

3章 希薄溶液の性質

問題

■ 演習

【1】

解答

問1 (オ)

問2 (イ), (ウ)

解説

問1 蒸気圧降下と沸点上昇に関してまとめると次のようになる。

- ・不揮発性物質が溶けた希薄溶液は純溶媒に比べて、蒸気圧が小さくなる（蒸気圧降下）。
- ・不揮発性物質が溶けた希薄溶液は純溶媒に比べて、沸点が高くなる（沸点上昇）。
- ・沸点上昇度は、溶質粒子の質量モル濃度に比例する。
- ・モル沸点上昇 K_b は、溶媒に固有の定数である。

以上より、選択肢を見ていく。

(ア) 希薄溶液の沸点は、溶質の種類によらず、純溶媒よりも高くなる。（誤）

(イ) 希薄溶液では、同温の純溶媒よりも蒸気圧が小さくなるので、沸点が上昇する。（誤）

(ウ), (エ) 希薄溶液の沸点上昇度は、溶質の質量モル濃度に比例する。また、溶媒の種類により決まっている定数に依存する。（ウ, エいずれも誤）

(オ) 溶液の質量モル濃度が等しくとも、非電解質水溶液よりも電解質水溶液の方が、溶質粒子の質量モル濃度が大きいので、沸点上昇度は大きくなる。（正）

問2 浸透圧に関してまとめると次のようになる。

- ・浸透圧とは、異なる濃度の溶液（または溶液と溶媒）が半透膜を隔てて接しているとき、濃度の大きい方から小さい方（または溶液から溶媒）へと溶媒が浸透しようとするのを阻止するために加える圧力である。
- ・浸透圧は、溶媒や溶質の種類に依存しない。
- ・浸透圧は、溶質粒子のモル濃度と、絶対温度に比例する。

以上より、選択肢を見ていく。

(ア) 溶質の種類は、電解質か否かが浸透圧の大きさに関与するが、それだけで浸透圧の大きさが決まるわけではない。（誤）

(イ) 不揮発性の非電解質を溶かした溶液の浸透圧は、濃度が濃くなるほど高くなる。（正）

(ウ) 不揮発性の非電解質を溶かした溶液の浸透圧は、温度が高くなるほど高くなる。（正）

(エ) 非電解質のスクロースでは溶質粒子は分子であり、溶質粒子のモル濃度も 0.1mol/L である。一方、食塩 (NaCl) は電解質なので、これを水に溶かすと $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ のように電離する。このとき、「溶質粒子」とは Na^+ と Cl^- のことなので、 0.1mol/L の

食塩水では溶質粒子のモル濃度は2倍の 0.20mol/L となる。したがって、同じモル濃度の水溶液でも、電解質の水溶液の浸透圧は非電解質の水溶液よりも大きくなる。(誤)

(オ) 浸透圧とは、半透膜を隔てて純溶媒側から溶液側へ溶媒が浸透しようとするような場合の圧力のことであり、溶質が拡散しようとする圧力ではない。(誤)

【2】

解答

問1 (1) (a) B (b) E

(2) A

$$(3) -\frac{TML}{2k}$$

(4) 衝撃により結晶の核が生じ、そこから急激に凝固が進行する。発熱は状態変化によって生じる凝固熱によるものである。

問2 $2.2 \times 10^6 \text{Pa}$

解説

問1

(1) 過冷却状態で温度が下がっていき、そのなかで、微小な結晶核を生じると、急激に結晶化（溶媒の凝固）が進行する。溶媒が凝固し始める点はBである。B→Dでは溶媒の凝固熱で温度が上昇する。D→Eでは溶媒の凝固が進み、溶液の濃度が濃くなっていくために、温度はなだらかに下降する。E点で溶媒すべてが凝固してしまい、その後は、固体の温度が冷却とともに下がっていく。

(2) 溶液の凝固点は、DEを時間0の方向に延長した線が冷却曲線と交わる交点で示される(A)。これは過冷却状態がなく本来の溶液の凝固が始まった点を凝固点とする必要があるためである。

(3) 凝固点降下度 Δt [°C] は、溶質の質量モル濃度に比例する。質量モル濃度を C [mol/kg] とすると、次の式が成り立つ。

$$\Delta t = K_f C \quad (K_f \text{ はモル凝固点降下})$$

まず酢酸ナトリウム水溶液の質量モル濃度を求める。質量モル濃度は、溶媒 1kg に溶けている溶質の物質質量で表されるので、 L [kg] に溶けている酢酸ナトリウムの質量を m [g] とすると、溶質粒子の質量モル濃度は次の式で表される。

$$C = \frac{\frac{m}{M} \times 2}{L} \text{ [mol/kg]}$$

水の凝固点は 0°C であり、水溶液の凝固点が T [°C] ($< 0^\circ\text{C}$) であったことから、凝固点降下度 $\Delta t = -T$ としてよい。これらの条件を代入すると

$$-T = K_f \times \frac{\frac{m}{M} \times 2}{L}$$

$$\therefore m = -\frac{TML}{2k}$$

(4) 過冷却の状態に結晶の核を入れたり、溶液を攪拌したり、衝撃を与えたりして、結晶の核を生じさせると、急激に凝固が進行する。液体が凝固するとき、状態変化によりエネルギーが発生する（凝固熱）。これが発熱の原因である。実際に、繰り返し使えるカイロ

として、酢酸ナトリウムの液体に、金属のチップが封入されたものが市販されている。このチップを折ることで結晶の核を作り出し、凝固を起こし、熱を発生させるのである。

問2 海水 3.00L に溶けている塩のモル濃度を求める。

$$\text{NaCl} : \frac{\frac{70.2}{58.5}}{3.00} \text{ [mol/L]}$$

$$\text{MgCl}_2 : \frac{\frac{9.53}{95.3}}{3.00} \text{ [mol/L]}$$

ここで、溶液中の粒子（イオン）の総モル濃度を求めると、NaCl は2倍、MgCl₂ は3倍となり

$$\text{イオンの総濃度} : \frac{\frac{70.2}{58.5}}{3.00} \times 2 + \frac{\frac{9.53}{95.3}}{3.00} \times 3 = 0.800 + 0.100 = 0.900 \text{ [mol/L]}$$

したがって、浸透圧は

$$0.900 \times 8.31 \times 10^3 \times 300 = 2.24 \times 10^6 \text{ [Pa]}$$

【3】

解答

問1 $\frac{1}{16}RT_1$

問2 $\frac{3}{56}RT_1$

問3 504

問4 0.109mol

解説

問1 まず，A，B 両室に封入した気体の物質量を求めておく。

実験イにおいて，両室の体積はともに，標準状態において 4.20L であったことから

$$\frac{4.20}{22.4} = \frac{2 \times 3 \times 7 \times 10^{-1}}{2^5 \times 7 \times 10^{-1}} = \frac{3}{16} \text{ [mol]}$$

と求められる。

実験ウにおける A 室の圧力を P_A [Pa] とすると，気体の状態方程式を用いて

$$P_A \times 3.00 = \frac{3}{16} \times R \times T_1$$

$$\therefore P_A = \frac{1}{16}RT_1$$

問2 問1と同様に，実験ウにおける B 室の圧力を P_B [Pa] とすると，気体の状態方程式を用いて

$$P_B \times 3.50 = \frac{3}{16} \times R \times T_1$$

$$\therefore P_B = \frac{3}{56}RT_1$$

問3 X の分子量を M とする。液面の高さを同じにしたときの，水溶液ⅠとⅡの浸透圧を，それぞれ Π_I [Pa]， Π_{II} [Pa] とすると，水溶液の体積がともに 1L であるので，ファンツホッフの式より

$$\Pi_I = \frac{4.60}{M} \times R \times T_1$$

$$\Pi_{II} = \frac{0.10}{M} \times R \times T_1$$

が成り立つ。半透膜を境にした力のつりあいを考えると，かかる圧力は，気体の圧力と，浸透を妨げ液面を同じ高さに保つための浸透圧の和であり，これらがつりあっている。A 室側には水溶液Ⅱからの浸透を妨げるために，水溶液Ⅱの浸透圧と同じ大きさの圧力をかける必要があり，B 室側には水溶液Ⅰからの浸透を妨げるために，水溶液Ⅰの浸透圧と同じ大きさの圧力がかかる必要がある。

$$P_A + \Pi_{II} = P_B + \Pi_I$$

$$\frac{1}{16}RT_1 + \frac{0.10}{M}RT_1 = \frac{3}{56}RT_1 + \frac{4.60}{M}RT_1$$

これを整理し

$$\frac{4.60}{M} - \frac{0.10}{M} = \frac{1}{16} - \frac{3}{56}$$

$$\therefore \frac{4.50}{M} = \frac{1}{112}$$

$$\therefore M = 504$$

問4 追加で注入した気体を n [mol] とする。液面の高さは同じに維持するので、B 室の気体の体積は実験ウと変わらず、3.50L である。このときの A 室と B 室の圧力を P_A' [Pa], P_B' [Pa] とし、問1、問2と同様に、気体の圧力を求めると

$$P_A' \times 2.00 = \frac{3}{16}RT_1 \quad \therefore P_A' = \frac{3}{32}RT_1$$

$$P_B' \times 3.50 = \left(\frac{3}{16} + n \right) RT_1 \quad \therefore P_B' = \left(\frac{3}{16} + n \right) \times \frac{2}{7} RT_1$$

液面の高さは同じに維持するので、浸透圧も問3から変化がない。

$$P_A' + \Pi_{II} = P_B' + \Pi_I$$

$$\frac{3}{32}RT_1 + \frac{0.10}{M}RT_1 = \left(\frac{3}{16} + n \right) \times \frac{2}{7}RT_1 + \frac{4.60}{M}RT_1$$

$M=504$ を代入して、これを整理すると

$$n = 0.1093 \text{ [mol]}$$

4章 反応速度と化学平衡

問題

■ 演習

【1】

解答

問1 $v=k[X]$

問2 0.125/min

問3 $8.0 \times 10^{-2} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$

問4 ア：0.5 イ：2 ウ：3 エ： 4.0×10^{-2} オ：0.16

問5 温度が高いほど、分子運動が盛んになり、活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子が増えるため、反応の起こる頻度が大きくなる。

解説

問1 Xの初濃度と反応速度の関係を調べると、次の関係が得られる。

Xの初濃度 $[X]$ [mol/L]		Xの反応初速度 v [mol/(L·min)]	
0.120	—	0.0150	—
0.192	0.120の1.6倍	0.0240	0.0150の1.6倍
0.336	0.120の2.8倍	0.0420	0.0150の2.8倍

Xの反応速度は、Xの濃度に比例しているので、反応速度式は

$$v=k[X]$$

で表される。

問2 問1より

$$k = \frac{0.0150 \text{ [mol/(L} \cdot \text{min)]}}{0.120 \text{ [mol/L]}} = 0.125 \text{ [1/min]}$$

問3 問1、問2より

$$v = 0.125 \times 0.640 = 8.00 \times 10^{-2} \text{ [mol/(L} \cdot \text{min)]}$$

問4 式(1)より、1 molのXから〔ア：0.5〕molのYと〔イ：2〕molのZが生じる。

Xの反応速度が〔ウ：3〕倍大きくなれば、Yの生成速度は3倍大きくなる（反応速度が3倍なら生成速度も3倍）。また、問3における条件では、YとZの生成の反応速度はそれぞれ〔エ： 4.00×10^{-2}] mol/(L·min), 〔オ：0.160] mol/(L·min)となる。

問5 温度が高くなると、正反応の反応速度も、逆反応の反応速度も大きくなる。

【2】

解答

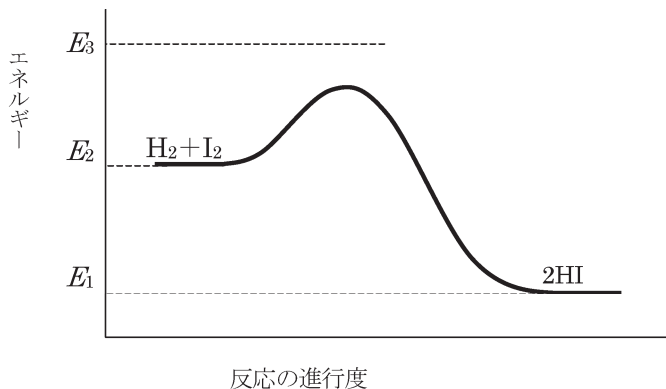
問1 A ; 9.9×10^4 B ; $E_3 - E_1$ C ; 小さくなる D ; 大きくなる

E ; 変わらない

問2 45

問3 (ハ)

問4



解説

問1

A 反応前後の各気体の物質量の変化を記す。

	H_2 (気)	+	I_2 (気)	$\rightleftharpoons$	$2HI$ (気)	単位
反応前	20×10^{-3}		20×10^{-3}		0	[mol]
変化量	-15.4×10^{-3}		-15.4×10^{-3}		$+2 \times 15.4 \times 10^{-3}$	[mol]
平衡時	4.6×10^{-3}		4.6×10^{-3}		$2 \times 15.4 \times 10^{-3}$	[mol]

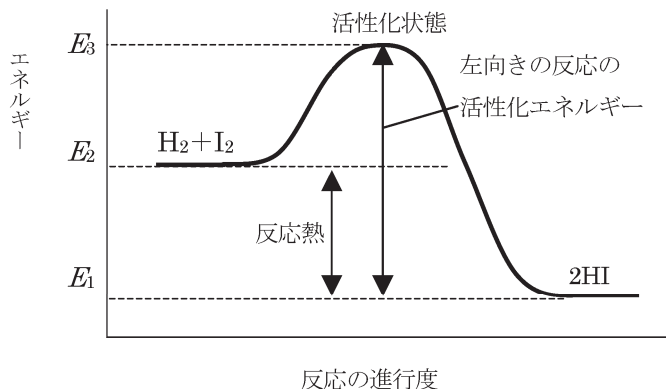
平衡時の HI の物質量は

$$2 \times (2.0 \times 10^{-2} - 4.6 \times 10^{-3}) = 3.08 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

となる。気体の状態方程式より

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{3.08 \times 10^{-2} \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 500)}{2.0} = 9.88 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

B 図の E_3 のエネルギーをもった状態が活性化状態である。活性化エネルギーとは、反応物が活性化状態になるために必要なエネルギーであるから、活性化状態のエネルギーである E_3 から反応物である HI のエネルギーである E_1 を引いたものが、該当する。



C 図1より、「 $\text{H}_2 + \text{I}_2$ 」の方が「 2HI 」よりもエネルギー値が高いため、右向きの反応（ HI 生成の反応）は発熱反応である。したがって、温度を高くすると、ルシャトリエの原理により、平衡は左へ移動する。この反応の平衡定数は $K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$ であるから、平衡が左へ移動すると値は小さくなる。

D 触媒が存在するとき、反応速度は、正反応、逆反応のいずれも増大する。

E 触媒の存在によって、平衡は移動しない。

問2 500°C におけるヨウ化水素生成の濃度平衡定数を K_c とすると、

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{3.08 \times 10^{-2}}{2.0}\right)^2}{\left(\frac{4.6 \times 10^{-3}}{2.0}\right) \times \left(\frac{4.6 \times 10^{-3}}{2.0}\right)} = 44.8$$

問3 数分後における各気体の物質量を求める。

	$\text{H}_2(\text{気})$	+	$\text{I}_2(\text{気})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{HI}(\text{気})$	単位
反応前	0		0		2.0×10^{-2}	[mol]
変化量	$+1 \times 10^{-3}$		$+1 \times 10^{-3}$		-2.0×10^{-3}	[mol]
数分後	1×10^{-3}		1×10^{-3}		18×10^{-3}	[mol]

これらの値を、平衡定数を表す式に代入すると

$$\frac{\left(\frac{18 \times 10^{-3}}{2.0}\right)^2}{\left(\frac{1 \times 10^{-3}}{2.0}\right) \times \left(\frac{1 \times 10^{-3}}{2.0}\right)} = 3.24 \times 10^2$$

となり、この値は、問2で求めた K_c の値 (44.8) よりも大きい。したがって、平衡定数に達するまで、さらに HI が減少し H_2 、 I_2 が増加する方向へ反応が進む。

問4 白金は正触媒として作用するため、活性化エネルギーが減少する。このとき、反応熱の大きさ ($E_2 - E_1$) は変化しない。

【3】

解答

問1 平衡時の圧力； $(1+x)$ 〔倍〕， $K_1 = \frac{4ax^2}{(1-x)V}$ 〔mol/L〕

問2 (a)

問3 温度が一定であるので， K_1 は一定である。 V が大きくなると， K_1 を一定に保つため

$\frac{4ax^2}{1-x}$ が大きくなる必要がある。したがって， x が大きくなればよく，Aの解離が進み，

平衡は右へ移動する。

問4 (b)

理由；触媒は反応速度を大きくし，平衡状態に達するまでの時間を短くするが，平衡状態には変化を与えないため。(49字)

問5 0.84

問6 (1) 2.4mol

(2) 0.80mol

(3) 2.0×10^5 Pa

(4) C； 1.3×10^5 Pa D； 2.7×10^5 Pa

解説

問1 反応前後の各気体の物質量の変化を記す。解離度 $x = \frac{c}{a}$ より

	A	$\rightleftharpoons$	2B	単位
反応前	a		0	〔mol〕
変化量	$-ax$		$+2ax$	〔mol〕
平衡時	$a(1-x)$		$2ax$	〔mol〕

これより，平衡時の気体の総物質量は， $a(1-x) + 2ax = a(1+x)$ 〔mol〕である。一方，導入直後の気体の総物質量は a 〔mol〕である。同温・同体積において，気体の物質量比は分圧の比に等しいので，平衡時の容器内の圧力は，導入直後の圧力の $(1+x)$ 〔倍〕である。

次に平衡定数を表す。それぞれの気体の濃度を $[A]$ ， $[B]$ で表すと，この反応の平衡定数は

$$K_1 = \frac{[B]^2}{[A]}$$

容器の体積は V 〔L〕であるので，上の式に平衡時のそれぞれの気体の濃度を代入すると，次のようになる。

$$K_1 = \frac{[B]^2}{[A]} = \frac{\left(\frac{2ax}{V}\right)^2}{\frac{a(1-x)}{V}} = \frac{4ax^2}{(1-x)V} \text{〔mol/L〕}$$

問2, 3 平衡定数に触れない場合、次のような説明になる。体積を増大させると、気体の圧力が減少するので、その影響を和らげる方向に平衡が移動する。すなわち、総分子数が増大する右方向へ平衡が移動する。

問4 触媒は、活性化エネルギーの小さい別の反応経路をつくるはたらきをもつが、生成物の量には影響しないため、平衡定数は変わらない。また、反応熱も変化しない。触媒を使用すると、反応時間を短縮して効率が高まる。

問5 反応前後の各気体の物質量の変化を記す。

	C	+	2D	$\rightleftharpoons$	3E	単位
反応前	1.0		2.0		0	[mol]
変化量	$-\frac{1.0}{3}$		$-\frac{1.0 \times 2}{3}$		+1.0	[mol]
平衡時	$1.0 - \frac{1.0}{3}$		$2.0 - \frac{1.0 \times 2}{3}$		1.0	[mol]

平衡定数は、それぞれの気体の濃度を用いて次のように表される。

$$K_2 = \frac{[E]^3}{[C][D]^2} \quad (\text{[mol/L] は分子・分母で相殺されるので、単位はない})$$

容器の体積を V' [L] とすると、上の式に平衡時のそれぞれの気体の濃度を代入して

$$K_2 = \frac{[E]^3}{[C][D]^2} = \frac{1.0^3}{\frac{2}{3} \times \left(\frac{4}{3}\right)^2} \times \frac{V' \times V'^2}{V'^3} = \frac{27}{32} = 0.843$$

問6

(1) 容器内の圧力が $6.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、体積 10L、温度 300K と与えられているので、気体の状態方程式を用いれば、気体の物質量 (n [mol] とする) を求めることができる。

$$6.0 \times 10^5 \times 10 = n \times 8.31 \times 10^3 \times 300$$

$$\therefore n = 2.40 \text{ [mol]}$$

(2) E の圧力が飽和蒸気圧となるまで凝縮し平衡状態に達する。反応式より、1mol の C、2mol の D が反応すると 3mol の E が生成するので、仮に C が c [mol] 反応したとすると、物質量の関係は次のようになる。

	C	+	2D	$\rightleftharpoons$	3E	単位
反応前	1.0		2.0		0	[mol]
変化量	$-c$		$-2c$		$+3c$	[mol]
平衡時	$1.0 - c$		$2.0 - 2c = 2(1.0 - c)$		$3c$	[mol]

ここで、C と D の物質量の比がつねに 1 : 2 であることがわかる（ただし、この関係が成り立つのは、反応前の物質量が、たまたま反応の物質量の比に等しかったためであり、他の条件で必ず成り立つわけではない）。

あらためて、平衡時における C と D の物質量をそれぞれ n_c [mol] とおくと、D は、 $2n_c$ [mol]、E は (1) より $(2.40 - 3n_c)$ [mol] となる。ここで K_2 の式にこれらの条件を代入する。

$$K_2 = \frac{(2.40 - 3n_c)^3}{n_c \times 2n_c^2} \times \frac{10 \times 10^2}{10^3} = \frac{27}{32}$$

$$\frac{(2.40 - 3n_c)^3}{2n_c^3} = \frac{3^3}{2 \times 2^3}$$

$$\frac{2.40 - 3n_c}{n_c} = \frac{3}{2}$$

$$\therefore n_c = \frac{1.6}{3} = 0.533 \text{ [mol]}$$

これより，求める E の物質量は

$$2.40 - 3n_c = 0.801 \text{ [mol]}$$

(3) 気体の状態方程式より，求める飽和蒸気圧を p_E [Pa] とすると

$$p_E \times 10 = 0.801 \times 8.31 \times 10^3 \times 300$$

$$\therefore p_E = 1.99 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

(4) 平衡状態における物質量の比は，C : D : E = 0.533 : 1.06 : 0.801 である。全圧とモル分率より，C の分圧を p_C [Pa]，D の分圧を p_D [Pa] とすると

$$p_C = 6.0 \times 10^5 \times \frac{0.533}{2.40} = 1.33 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

$$p_D = 2p_C = 2.66 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

5章 圧平衡定数

問題

■ 演習

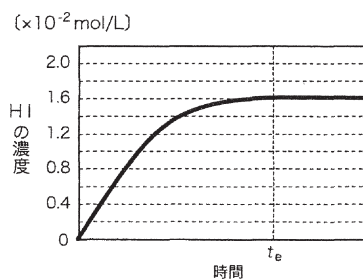
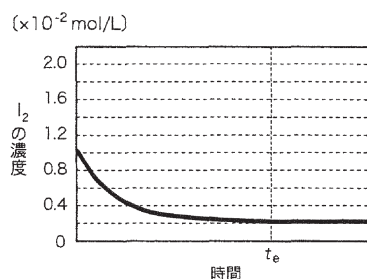
【1】

解答

問1 (ア) 左 (イ) × (ウ) ×

問2 $K_p = K_c$

問3 次図, $K_c = 64$



問4 H_2 , HD , D_2 , I_2 , HI , DI

解説

問1

(ア) ヨウ化水素の生成反応は発熱反応であるので、温度を上げると、ルシャトリエの原理より、吸熱の方向、すなわち左向きに平衡が移動する。

(イ) この反応では、右向きに反応が進んでも、左向きに反応が進んでも、気体の総分子数は変化しない。したがって、圧力を高くしても、平衡は移動しない。

(ウ) 触媒は反応速度を大きくするが、化学平衡の状態に影響を与えない。したがって、平衡は移動しない。

問2 密閉容器の容積を V [L], H_2 , I_2 の物質量を、それぞれ n_{H_2} [mol], n_{I_2} [mol], 温度を T [K], 気体定数を R [Pa·L/(K·mol)] とすると、気体の状態方程式から

$$p_{H_2} = \frac{n_{H_2} RT}{V} = [H_2] RT \text{ [Pa]}$$

$$p_{I_2} = \frac{n_{I_2} RT}{V} = [I_2] RT \text{ [Pa]}$$

$$p_{HI} = \frac{n_{HI} RT}{V} = [HI] RT \text{ [Pa]}$$

と、それぞれの分圧を表すことができる。

これより、圧平衡定数は次のように変形することができる。

$$K_P = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{I}_2} \cdot p_{\text{H}_2}} = \frac{[\text{HI}]^2 R^2 T^2}{[\text{I}_2] RT \cdot [\text{H}_2] RT} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2][\text{H}_2]} = K_C$$

問3 各物質の濃度の量的関係を示すと次のようになる。

	H_2	+	I_2	$\rightleftharpoons$	2HI	
反応前	1.0×10^{-2}		1.0×10^{-2}		0	[mol/L]
変化量	-0.8×10^{-2}		-0.8×10^{-2}		$+1.6 \times 10^{-2}$	[mol/L]
平衡時	0.2×10^{-2}		0.2×10^{-2}		1.6×10^{-2}	[mol/L]

グラフには、時間 0 に初濃度の値を記し、平衡状態に達する時間 t_e に平衡時の濃度になるように、なだらかに曲線を描く。平衡状態に達すると、それぞれの濃度は一定となる（正反応と逆反応の反応速度が等しくなるので、見かけ上、反応が止まったように見える）。

問4 H_2 と D_2 はそれぞれ I_2 と衝突を繰り返し、 HI 、 DI を生成する。また、 H_2 と D_2 の衝突により原子が入れ替わる反応も絶え間なく起こっている。したがって、容器内には、解答に示したように 6 種類の分子が存在する。

【2】

解答

問1 $2.00 \times 10^{-3}(1+\alpha)$ [mol]

問2 25%

問3 $1.00 \times 10^5 \times \frac{2\alpha}{1+\alpha}$ [Pa]

問4 $1.00 \times 10^5 \times \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$ [Pa]

問5 2.7×10^4 Pa

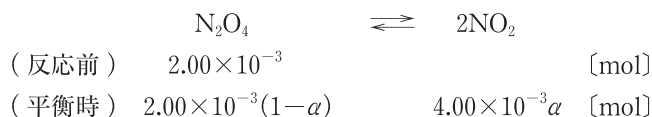
問6 (オ)

問7 反応：吸熱反応

理由：ルシャトリエの原理より，高温にすると平衡は吸熱方向に進むため。(31 字)

解説

問1 解離度が α であることより，反応した N_2O_4 は $2.00 \times 10^{-3}\alpha$ [mol]，生成した NO_2 は $2 \times 2.00 \times 10^{-3}\alpha$ [mol] である。



したがって，全気体の物質量は

$$2.00 \times 10^{-3}(1-\alpha) + 4.00 \times 10^{-3}\alpha = 2.00 \times 10^{-3}(1+\alpha) \text{ [mol]}$$

問2 シリンダー内の気体は $2.00 \times 10^{-3}(1+\alpha)$ [mol] であり，これが 1.00×10^5 Pa, 27°C で 6.225×10^{-2} L を占めるので，気体の状態方程式より

$$(1.00 \times 10^5) \times (6.225 \times 10^{-2}) = 2.00 \times 10^{-3}(1+\alpha) \times (8.30 \times 10^3) \times (273+27)$$

$$\therefore \alpha = 0.25$$

したがって，最初にシリンダーの中に入れた N_2O_4 のうち 25% が解離したことになる。

問3 (分圧) = (全圧) $\times$ (モル分率) より

$$1.00 \times 10^5 \times \frac{4.00 \times 10^{-3}\alpha}{2.00 \times 10^{-3}(1+\alpha)} = 1.00 \times 10^5 \times \frac{2\alpha}{1+\alpha} \text{ [Pa]}$$

問4 問3と同様に考えて N_2O_4 の分圧を求めると

$$\begin{aligned} P_{\text{N}_2\text{O}_4} &= 1.00 \times 10^5 \times \frac{2.00 \times 10^{-3}(1-\alpha)}{2.00 \times 10^{-3}(1+\alpha)} = 1.00 \times 10^5 \times \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \\ \therefore K_P &= \frac{\left(1.00 \times 10^5 \times \frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{1.00 \times 10^5 \times \frac{1-\alpha}{1+\alpha}} = 1.00 \times 10^5 \times \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \end{aligned}$$

問5 問4で求めた式に，問2で求めた α の値を代入すればよい。

$$K_P = 1.00 \times 10^5 \times \frac{4 \times 0.25^2}{1-0.25^2} = 1.00 \times 10^5 \times 0.266 = 2.66 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

問6 平衡状態における体積を V [L], N_2O_4 および NO_2 の物質量を $n_{\text{N}_2\text{O}_4}$ [mol], n_{NO_2} [mol] とすると

$$K_{\text{C}} = \frac{\left(\frac{n_{\text{NO}_2}}{V}\right)^2}{\frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{V}} = \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4} \times V}$$

これに, $V=6.225 \times 10^{-2}$, $n_{\text{N}_2\text{O}_4}=2.00 \times 10^{-3}(1-\alpha)$, $n_{\text{NO}_2}=4.00 \times 10^{-3}\alpha$ を代入すると

$$K_{\text{C}} = \frac{(4.00 \times 10^{-3}\alpha)^2}{2.00 \times 10^{-3}(1-\alpha) \times 6.225 \times 10^{-2}} = \frac{8\alpha^2}{62.25(1-\alpha)}$$

問7 高温にすると N_2O_4 の解離度が大きくなっていることより, 高温にすると, (1)式の平衡は右に移動することがわかる。ルシャトリエの原理より, 高温にすると平衡は吸熱反応の方向に移動するので, (1)式の右向きの反応は吸熱反応であるとわかる。

【3】

解答



問2 72%

問3 20%

問4 $K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} \text{ [Pa}^2\text{]}$

問5 $5.3 \times 10^{-14} / \text{Pa}^2$

解説

問2 最初に用いた窒素と水素の物質量を n_1 [mol], $3n_1$ [mol], 追加した窒素と水素の物質量を n_2 [mol], $3n_2$ [mol] とする。問いに示された新たな平衡状態と, 最初から窒素と水素を $(n_1 + n_2)$ [mol], $(3n_1 + 3n_2)$ [mol] 入れたときの平衡状態は同じである。

新たな平衡状態においても, 水素と窒素の物質量の比において 1 : 3 が成り立つので, 図のアンモニアの体積%と圧力の関係を適用できる。グラフより, 400°C , $8.0 \times 10^7 \text{Pa}$ におけるアンモニアの体積%を読み取ると, 72%となる。

※最初に用いた, および新たに加えた窒素と水素の物質量の比が 1 : 3 であったため, 新しい平衡状態においても, その物質量の比が 1 : 3 となっている。

問3 ヘリウムはアンモニア生成の反応に関与しないため, 温度, 体積一定でヘリウムを加えても, 窒素と酸素の分圧は変化しない(濃度は変化しない)ので, 平衡は移動しない(ヘリウムを, その分圧が $6.0 \times 10^7 \text{Pa}$ になるまで加えたに過ぎない)。したがって, 窒素, 水素, アンモニアの全圧は, $2.0 \times 10^7 \text{Pa}$ であり, 500°C における値を読み取ると, 20%となる。

問5 温度と圧力が一定であれば, 気体の体積比は物質量の比に等しい。温度 400°C , 全圧 $5.0 \times 10^7 \text{Pa}$ のアンモニアの体積%を読み取ると 60%である。

平衡状態における窒素と水素の物質量の比は 1 : 3 であるため, 窒素は 10%, 水素は 30%, アンモニアが 60% の比で存在することがわかる。全圧とモル分率の関係をを用いて, それぞれの圧力を K_p の値に代入すると

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} = \frac{(5.0 \times 10^7 \times 0.60)^2}{5.0 \times 10^7 \times 0.10 \times (5.0 \times 10^7 \times 0.30)^3} = 5.33 \times 10^{-14} \text{ [Pa}^2\text{]}$$

C2J

高2 東大化学理論発展
～気体、溶液、化学平衡～



会員番号

氏 名

不許複製