

本科 2 期 10 月度

解答

Z 会 東大 進学 教室

# 高 2 東大 化学



## 17章 蒸気圧降下, 沸点上昇, 凝固点降下

### 問題

#### ■ 演習

#### 【1】

#### 解答

問1 ア：減少 イ：低く ウ：蒸気圧降下

問2 質量モル濃度 (a)  $2.8 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$  (b)  $6.7 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$  (c)  $1.7 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$   
蒸気圧が高い順 (a)(c)(b)

問3 (1) A : 2 B : 3 C : 1

(2)  $0.10^\circ\text{C}$

(3) A, Bの沸点は, 溶媒である水の蒸発による濃度増加に伴って次第に上昇するが, Cの沸点は変化しない。

#### 解説

問1 溶質が存在すると, 溶媒分子が液相から抜け出しにくくなる。このため, 溶液の蒸気圧は, 純溶媒より小さくなる。

問2

(a), (b) それぞれ  $1.00 \text{ kg}$  の水に溶かしているので,  $5.00 \text{ g}$  の物質量を求めれば質量モル濃度となる。

$$(a) \frac{5.00}{180.0} = 2.77 \times 10^{-2} [\text{mol}]$$

$$(b) \frac{5.00}{74.6} = 6.70 \times 10^{-2} [\text{mol}]$$

(c)  $\text{ZnSO}_4$  の式量は  $161.5$ , 水和水の式量は  $18.0 \times 7 = 126.0$  である。水和水は溶媒となるので, その質量を求めて,  $1.00 \text{ kg}$  にたす必要がある。 $5.00 \text{ g}$  中の水和水の質量は

$$5.00 \times \frac{126.0}{161.5 + 126.0} = 2.19 [\text{g}]$$

$$\frac{5.00}{161.5 + 126.0} \times \frac{1}{1.00 + 2.19 \times 10^{-3}} = 1.73 \times 10^{-2} [\text{mol/kg}]$$

\*上式より, 有効数字2桁では水和水の質量を溶媒として考慮してもしなくても答に影響しないことがわかる。

蒸気圧の降下の程度は溶液の質量モル濃度に比例する。ここで, (a)~(c)がどのように電離するかを考える。フルクトースは水溶液中で分子として存在するので, 溶液中に存在する粒子の量は, 質量モル濃度に等しい。塩化カリウムは  $\text{K}^+$  と  $\text{Cl}^-$  に電離し, 硫酸亜鉛も  $\text{Zn}^{2+}$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  に電離するため, 溶液中の粒子の量は, 溶質の質量モル濃度の2倍である (いず

れの電解質も電離度を1とする)。したがって、溶質粒子の質量モル濃度の大きいものから並べると

$$(b) > (c) > (a)$$

となる。蒸気圧は、溶質粒子の質量モル濃度が大きいほど小さくなるので、蒸気圧の高い順にすると

$$(a) > (c) > (b)$$

となる。

問3 問題中の A, B, C は

水溶液 A : 水 1.0kg に 0.10mol のスクロース  $C_{12}H_{22}O_{11}$  を溶かした水溶液

水溶液 B : 水 1.0kg に 0.10mol の塩化カリウム KCl を溶かした水溶液

純水 C

である。また、題意より、KCl の電離度は、0.86 である。

(1) 水溶液 A と B では水溶液の濃度は同じだが、KCl の電離により、水溶液 B の方が溶質粒子の数が多くなっている ( $\because$  スクロースは非電解質)。また、C は純水 (純溶媒) である。したがって、沸点は高い順に  $B > A > C$  となるので、曲線 1 が C, 曲線 2 が A, 曲線 3 が B となる。

(2) 液体 C (曲線 1) は純水であるから、 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$  下における沸点は  $100^\circ\text{C}$  ( $=T_1 [^\circ\text{C}]$ ) である。一方、液体 A (曲線 2) の沸点  $T_2$  は、題意より  $(100 + 0.052) [^\circ\text{C}]$  である。液体 A は、0.10mol/kg のスクロース水溶液であるから、水のモル沸点上昇を  $K_b [K \cdot \text{kg/mol}]$  とすると、次式が成り立つ。

$$0.052 = K_b \times 0.10$$

$$\therefore K_b = 0.52 [K \cdot \text{kg/mol}]$$

ここで、KCl の電離度が 0.86 より、水溶液 B における溶質粒子 (KCl,  $K^+$ ,  $Cl^-$ ) の質量モル濃度は次のようになる。

	KCl	$\longrightarrow$	$K^+$	+	$Cl^-$	
電離前	0.10		—		—	[mol/kg]
変化量	$-0.10 \times 0.86$		$+0.10 \times 0.86$		$+0.10 \times 0.86$	[mol/kg]
電離後	$0.10(1 - 0.86)$		$0.10 \times 0.86$		$0.10 \times 0.86$	[mol/kg]

これより、水溶液 B 中の溶質粒子の質量モル濃度の総和は

$$0.10(1 - 0.86) + (0.10 \times 0.86) \times 2 = 0.186 [\text{mol/kg}]$$

したがって、液体 B (曲線 3) の大気圧下における沸点  $T_3$  を  $(100 + \Delta t_B) [^\circ\text{C}]$  とすると

$$\Delta t_B = 0.52 \times 0.186 = 0.096 [^\circ\text{C}]$$

$$\therefore T_3 - T_1 = 0.096 [^\circ\text{C}]$$

(3) 液体 A, B を開放系 (密閉しない状態) で沸騰しつづけると、溶媒である水が蒸発により失われて徐々に少なくなり、水溶液の濃度が大きくなる。水溶液の濃度が大きくなると、沸点上昇も進み、沸点が徐々に高くなる。純水である C では、沸点は変化しない。

**【2】****解答**

問1 1.9K·kg/mol

問2 59

問3 -0.85℃

**解説**

問1 4.5gのグルコース(分子量180.0)を水100gに溶かしたときの質量モル濃度は

$$m = \frac{4.5}{180.0} \times \frac{1000}{100} = 0.25 \text{ [mol/kg]}$$

この溶液の凝固点は-0.47℃、水の凝固点は0℃より、水のモル凝固点降下を $K_f$ とすると

$$0 - (-0.47) = K_f \times 0.25$$

$$\therefore K_f = 1.88 \text{ [K·kg/mol]}$$

問2 求める分子量を $M$ とすると、この化合物2.0gを水100gに溶かしたときの質量モル濃度 $m$  [mol/kg]は

$$m = \frac{2.0}{M} \times \frac{1000}{100} = \frac{20}{M} \text{ [mol/kg]}$$

問1より、水のモル凝固点降下は1.88K·kg/molであるから、この溶液の凝固点降下について次式が成り立つ。

$$0 - (-0.64) = 1.88 \times \frac{20}{M}$$

$$\therefore M = 58.75$$

問3 1molの $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を水に溶かすと、3molのイオン(2molの $\text{Na}^+$ と1molの $\text{SO}_4^{2-}$ )と10molの水が生じる。式量は $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 322.0$ 、また、溶媒(水)の質量は水和水により増加していることより、この溶液の質量モル濃度[mol/kg]は

$$\frac{\text{溶質粒子の物質質量 [mol]}}{\text{溶媒(水)の質量 [kg]}} = \frac{3 \times \frac{5.0}{322.0}}{\left(100 + 18.0 \times 10 \times \frac{5.0}{322.0}\right) \times 10^{-3}} = 0.453 \text{ [mol/kg]}$$

問1より、水のモル凝固点降下は1.88K·kg/molであるから、この溶液の凝固点降下は

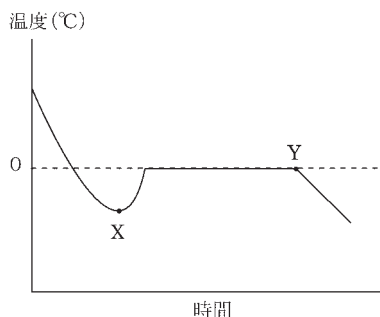
$$1.88 \times 0.453 = 0.851 \text{ [K]}$$

したがって、凝固点は、-0.85℃である。

**【3】**

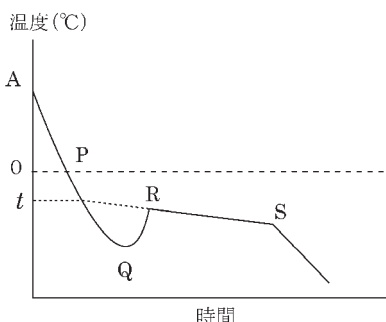
**解答**

問 1



過冷却を防ぐ方法：(解答例) 溶液を攪拌しながら冷却する。

問 2



Q から S の間での状態変化：溶媒は徐々に凝固していくが、溶質は S 点までは液体として存在する溶媒中に溶けている。

問 3 Q から R の間では、急激に溶媒の凝固が起こり凝固熱が放出される。このため、一時的に温度が上昇する。R 点は、凝固熱と冷却剤が吸収した熱量がつりあった点である。

問 4  $1.80 \times 10^2$

**解説**

問 1 過冷却とは凝固点を過ぎても液体のままの状態をいう。不純物のない容器の中で結晶の種などが存在せず、静かにゆっくり冷却する場合に実現する。過冷却を過ぎると、急激に結晶化が起こるため、凝固熱が発生し、温度が上昇する。以後は冷却した分だけ凝固がゆっくりと進行していくため、一定の温度を保つ。すべての凝固が終わった後は、固体の温度がゆっくりと低下していく。

なお、過冷却現象を防ぐには、上に書いた過冷却の起こる条件を壊すような操作を行えばよい。したがって、溶液を攪拌する、結晶の種を入れるといった方法が考えられる。

問 2 溶液の凝固点は R-S を P-Q に向かって延長して交わった点となる。溶液の場合、溶媒の凝固によりしだいに溶液の濃度が大きくなるため、凝固点降下度も大きくなっていく。このため、凝固が始まったとみなせる温度を求める必要がある。

Q-S において、溶媒は徐々に凝固していくが、溶質は S 点までは液体として存在する溶

媒中に溶けている。厳密には S 以降、一定温度を保ち、溶媒と溶質がともに析出する領域が存在し（共晶点）、その後、溶媒・溶質すべてが固体となり温度は徐々に低下していく。

問3 問1の解説にも示したように、QR間では急激に溶媒の凝固が起こり、凝固熱が放出される。このため、一時的に温度が上昇する。R点は、温度上昇がやんでいることから、凝固熱と冷却剤が吸収した熱量がつりあった点であるといえる。

問4 Eの分子量を  $M$  とする。希薄溶液の凝固点降下度は、溶質の種類に無関係に、溶質の質量モル濃度に比例する。したがって、次のように比例関係から求められる。

$$\frac{10.0}{M}[\text{mol/kg}] : 0.100[\text{mol/kg}] = 0.103[^\circ\text{C}] : 0.185[^\circ\text{C}]$$

$$\therefore M = 179.6$$

## 18章 浸透圧, コロイド

### 問題

#### ■ 演習

#### 【1】

#### 解答

問1 a: 半透膜 b: 浸透 c: 浸透圧

A: 溶液 B: 総濃度

問2 Bの方が浸透圧が大きいため、Bの液面がAの液面より高くなっていき、時間が経つと、ある液面差を保ったまま停止する。

問3 9g

問4 (二)

#### 解説

問1 溶液と純溶媒とが半透膜をはさんで接している場合、純溶媒が溶液側へ移動するので、放置しておくとき溶液側の液面の方が高くなる。しかし、溶液に圧力を加えると、この浸透を阻止することができる。溶媒の浸透する圧力 = 溶媒の浸透を完全に阻止するために必要な圧力を、溶液の浸透圧という。

問2 溶質粒子の濃度が大きいほど、浸透圧も大きくなる。したがって、浸透圧の大きさは、電解質である塩化カリウムを溶かした水溶液Bの方が大きい。

水溶液B > 水溶液A

よって、浸透圧の小さい水溶液Aの側から、半透膜を通して溶媒の水分子が水溶液Bへと移動して、溶液Bの液面が上昇する。

この結果、溶液A、Bの濃度差は小さくなっていき、浸透圧差も次第に小さくなるが、完全に等しくなることはなく、溶液A、Bの液面差に相当する圧力とこのときの浸透圧差が釣り合ったときに、見かけ上、溶媒の移動は止まる（実際は、半透膜を介して移動する溶媒の量が等しくなる）。

問3 不揮発性物質の希薄溶液では、浸透圧  $\Pi$  は次式で与えられる（ファントホッフの式）。

$\Pi$ : 浸透圧 [Pa],  $c$ : 溶質粒子のモル濃度 [mol/L],  $R$ : 気体定数 [Pa·L/(K·mol)],

$T$ : 絶対温度 [K],  $n$ : 溶質粒子の物質質量 [mol],  $V$ : 溶液の体積 [L] として

$$\Pi = cRT = \frac{n}{V} RT$$

血液の浸透圧と同じ浸透圧をもつ食塩水の濃度を  $x$  [mol/L] とすると、この食塩水における溶質粒子 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) の総濃度は  $2x$  [mol/L] となる ( $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  のように完全に電離するので、1 mol の NaCl から生じる溶質粒子の物質質量は 2 mol であるため)。よって、ファントホッフの法則より

$$8 \times 10^5 = 2x \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 36)$$

$$\therefore x = \frac{8 \times 10^5}{2 \times 8.3 \times 10^3 \times 309}$$

よって、必要な食塩 (NaCl; 式量 58.5) の質量は

$$\frac{8 \times 10^5}{2 \times 8.3 \times 10^3 \times 309} \times 58.5 = 9.12 \text{ [g]}$$

問4 不揮発性物質の希薄溶液では、浸透圧は溶質粒子のモル濃度に比例する。デンプンは非電解質なので、このデンプン水溶液のモル濃度は  $\frac{10}{5.85 \times 10^5}$  [mol/L] である。

一方、NaCl は  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  に電離するので、NaCl 1 mol を水に溶かすと、溶質粒子の総物質量は 2 mol となる。よって、この食塩水における溶質粒子のモル濃度は  $\frac{10 \times 2}{58.5}$  [mol/L] である。以上より

$$\frac{\text{食塩水の浸透圧}}{\text{デンプン水溶液の浸透圧}} = \frac{\frac{10 \times 2}{58.5}}{\frac{10}{5.85 \times 10^5}} = 2.0 \times 10^4$$

となり、浸透圧は食塩水の方が約 20000 倍高いことがわかる。



**【2】****解答**

問1 (b)

問2 (a)

問3 A側に36 gを加えて溶かせばよい。

問4 B側の液面に、水溶液の浸透圧より大きい圧力を加える。

**解説**

問1 図2において、Aは純溶媒、Bは水溶液であり、Aから水分子がB側に浸透し、Bの水溶液の濃度を薄めようとする。したがって、時間が経つと、Bの方が水位が高くなる。

問2 浸透圧は、溶液のモル濃度と温度に比例する（ファンツホッフの式）。したがって、温度を上昇させると、Bの水溶液の浸透圧は大きくなる。このため、液面差も大きくなる。

問3 両液に存在する溶質の物質量を同じにしてやれば、B側からA側に水が浸透し、やがて、AとBの水溶液のモル濃度が等しくなり、左右の水位が等しくなる。

Bには、68.4 gのスクロース ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ , 分子量 342.0) が存在しているので、Aに加える必要のあるグルコース ( $C_6H_{12}O_6$ , 分子量 180.0) の質量を  $x$  [g] とすると

$$\frac{68.4}{342.0} = \frac{x}{180.0}$$

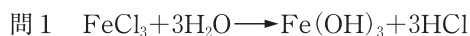
$$\therefore x = 36.0 \text{ [g]}$$

と求められる。したがって、A側に36 gのグルコースを加えて溶かせばよい。

問4 Aに水、Bに塩水を入れると、AからBへ水の浸透が起こるが、この浸透圧よりも大きな力を、B側に加えてやれば、BからAへ水の浸透を起こすことができる。これにより、このU字管において、水の割合を高めることができる。

### 【3】

#### 解答



問2 コロイド溶液                      問3 透析 (ア)

問4 チンダル現象                      問5 液の高さが上昇する側：シヨ糖水溶液側，理由：(イ)，(エ)

問6 (イ)

問7 変化の名称：凝析，最も少量の水溶液でその変化を与える塩： $\text{Na}_2\text{SO}_4$

#### 解説

問1～問3 コロイド溶液の問題では頻出の水酸化鉄(Ⅲ)コロイドの生成反応である。



水酸化鉄(Ⅲ)コロイドは、分散コロイドであり、不溶性の物質がコロイドの大きさになって分散したものである。

下線部(a)直後の赤褐色溶液中には、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{H}^+$ 、未反応の $\text{Fe}^{3+}$ などが含まれている。この溶液をセロハンのような半透膜で包んで純水中に入れておくと、イオンや比較的小さい分子は半透膜を通して水中へ拡散していくが、コロイド粒子は半透膜の穴よりも大きいので、水中へ出ていけず袋の中に残る。下線部(b)ではセロハンを用いてコロイド粒子を分離・精製している。この操作を「透析」という。

問4 コロイド溶液に強い光線を当てると、光の通路が明るく輝いて見える。この現象を「チンダル現象」という。これは、コロイド粒子が光を散乱するために起こる現象である（通常のイオンや比較的小さい分子は、光をほとんど散乱しない）。

問5 質量パーセント濃度は溶液の質量に対する溶質の質量の割合である。単純に式量を比べるとシヨ糖（スクロース  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ，分子量 342）と  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ （式量 106.8）では、同じ質量パーセント濃度としたとき、モル濃度は、式量の大きいシヨ糖溶液の方が小さくなる。しかし、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のコロイド溶液では  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の粒子が多く集まったコロイド粒子を形成しているので、粒子の数そのもののモル濃度を比較すると、シヨ糖溶液の方が大きくなる。浸透圧もモル濃度に比例することから、(イ)、(エ)が該当する。

問6 コロイド粒子は正または負のいずれかの電荷を帯びているため、コロイド粒子どうしは互いに反発してくっつかず、沈殿することはない。ところが、コロイド溶液の中には、少量の電解質を加えると容易に沈殿を生じるものがある。このようなコロイドを「疎水コロイド」といい、疎水コロイドが少量の電解質により沈殿する現象を「凝析」という。水酸化鉄(Ⅲ)は赤褐色の物質であり、(イ)が該当する。

問7 水酸化鉄(Ⅲ)コロイドは疎水コロイドで、正の電荷を帯びている。コロイドがいずれの電荷を帯びているかは、電気泳動（コロイド溶液をU字管に入れて直流電源に接続すると、コロイド粒子が一方の電極の方に向かって移動していく現象）によって判断できる。

凝析の効果は、コロイド粒子と反対符号で、価数の大きいイオンほど効果的である。水酸化鉄(Ⅲ)のコロイドは正に帯電しているため、負の符号をもつイオンの価数が大きいものほど効果が大きい。示された水溶液では  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  が適する。

## 19章 反応速度

### 問題

#### ■ 演習

#### 【1】

#### 解答

問1 あ；速く， い；増加， う；速く， え；3

問2 ア；活性化， a； $\frac{1}{2}$ （または0.5）

#### 解説

問1

え 温度が高くなると，気体の分子の運動エネルギーは大きくなる。したがって，分子の運動エネルギーの大きい状態の割合が多いものを選択する。

問2

ア この状態は，反応が起こるために経なくてはならないエネルギーの高い状態であり，活性化状態とよばれる。この活性化状態に達するのに必要なエネルギー差を，活性化エネルギーという。つまり，活性化エネルギーとは，「反応が起こるために必要な最小のエネルギー」である。

a この反応ではAが1 mol 減ると，Bが2 mol 生成する。すなわち，A 1 mol が減少する反応速度は，Bが生成する反応速度の $\frac{1}{2}$ である。

$$\bar{v} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

**【2】****解答**問1  $5.8 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 問2  $0.42 \text{ mol/L}$ 

問3 2倍

**解説**

問1 反応式の係数より，消費された  $\text{H}_2\text{O}_2$  の物質量は，生成した  $\text{O}_2$  の物質量の2倍である。15分までに捕集した  $\text{O}_2$  は， $17^\circ\text{C}$ ， $(101.3 - 2.0) \times 10^3 = 99.3 \times 10^3 = 9.93 \times 10^4$  [Pa] 下で  $70.6 \text{ mL}$  を占めるため，その物質量  $n$  [mol] は，気体の状態方程式を用いて次のように求められる。

$$n = \frac{9.93 \times 10^4 \times (70.6 \times 10^{-3})}{8.31 \times 10^3 \times (273 + 17)} = 2.909 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

よって，反応した  $\text{H}_2\text{O}_2$  の物質量は

$$2n = 2 \times 2.909 \times 10^{-3} = 5.81 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

問2 反応前の  $\text{H}_2\text{O}_2$  の物質量は， $1.00 \times \frac{10.0}{1000} = 1.00 \times 10^{-2}$  [mol]。15分で消費された  $\text{H}_2\text{O}_2$

は，問1より， $5.80 \times 10^{-3} \text{ mol}$  であり，反応液の体積は変化せず， $10 \text{ mL}$  のままであると考えると，残った  $\text{H}_2\text{O}_2$  の濃度 [mol/L] は

$$\frac{1.00 \times 10^{-2} - 5.80 \times 10^{-3}}{\frac{10.0}{1000}} = 0.420 \text{ [mol/L]}$$

問3 表より，各経過時間における反応速度  $V$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  の残存濃度  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  の比  $\frac{V}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = k$  ( $k$

は約  $0.058$  でほぼ一定) より，反応速度は  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  の1乗にのみ比例することがわかる。したがって， $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度を2倍にすると反応速度も2倍となる。

**【3】**

**解答**

問1  $x = 2, y = 1$                       問2  $6 \times 10^3 \text{L}^2 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$

問3 触媒を加えることにより、活性化エネルギーの小さい別の反応経路を経て反応が進むようになるから。

問4 多段階反応であれば、各段階の反応のうち最も反応速度の小さい反応が、全体の反応速度に大きく影響を与えるため、化学反応式の係数から単純に決めることはできず、実験により求めなくてはならない。

**解説**

問1 実験1～3のデータより、ABの濃度を一定にして $C_2$ の濃度を2倍、3倍とすると、ABC生成の初速度も、2倍、3倍となる。これより、反応速度 $v$ は、 $C_2$ の濃度に比例すると考えられる( $\therefore y=1$ )。

次に、実験1, 4, 5のデータより、 $C_2$ の濃度を一定にしてABの濃度を2倍、3倍とすると、ABC生成の初速度は、4( $=2^2$ )倍、9( $=3^2$ )倍となる。これより、反応速度 $v$ は、ABの濃度の2乗に比例すると考えられる( $\therefore x=2$ )。

以上より、反応速度 $v$ を表す式は次のようになる。

$$v = k[\text{AB}]^2[\text{C}_2] \dots\dots\dots \text{①}$$

問2 ①式に実験1の濃度と反応速度を代入すると

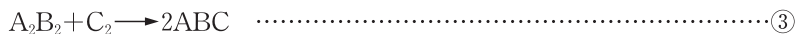
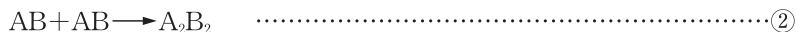
$$6 \text{ [mol/(L} \cdot \text{s)]} = k \times (0.10 \text{ [mol/L]})^2 \times 0.10 \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore k = 6 \times 10^3 \text{ [L}^2 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s)]}$$

問4  $X+Y \rightarrow Z$ の反応において、単純にXとYが衝突することだけによって反応が進行し、反応が進むためにその他の条件がまったく必要ない場合(このような反応を素反応という)、反応速度はXの濃度の1乗とYの濃度の1乗に比例し、 $v = [X][Y]$ となる。

しかし、多くの場合、1つの化学反応式で表される反応であっても、反応はいくつかの素反応(一段階反応)が組み合わせられた多段階の反応経路をもつ(多段階反応)。

たとえば、 $2\text{AB} + \text{C}_2 \rightarrow 2\text{ABC}$ の反応が、まず $2\text{AB}$ から $\text{A}_2\text{B}_2$ が生じ、これと $\text{C}_2$ が反応して $2\text{ABC}$ になる、という2段階の反応により成り立っているとすると



さらに、上記②式の反応の反応速度が、③式の反応の反応速度に比べて非常に小さい場合を考えてみる。つまり、 $\text{A}_2\text{B}_2$ は、生じさえすればただちに $\text{C}_2$ と反応して生成物ABCとなることができるので、「 $2\text{AB} + \text{C}_2 \rightarrow 2\text{ABC}$ 」全体での反応速度は $\text{A}_2\text{B}_2$ が生成する②式の反応速度によりほぼ決まる。②式の反応が素反応であれば、②式の反応速度は $[\text{AB}]$ の濃度の2乗に比例するが、 $\text{C}_2$ の濃度の影響は受けないので、この場合は、全体での反応速度は $[\text{AB}]$ の2乗に比例し、 $[\text{C}_2]$ の0乗に比例することになる。

このように、多段階の反応では、反応速度は、その素反応のうち最も反応速度の小さい反応の反応速度に大きく影響されるため、化学反応の係数から反応速度の次数を決定することはできず、実験により決定しなくてはならない。

## 添削課題

### 解答

- (1)  $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$   
(2)  $v = kC$   
(3) 0.6 倍  
(4) 分子の運動が激しくなり、活性化エネルギーを越える分子の数が増加したため。  
(5) グラフ (エ)  
曲線の説明 (A) ①, (B) ②, (C) ③

### 解説

- (1) 過酸化水素  $\text{H}_2\text{O}_2$  は、水溶液中でアルカリ金属や重金属イオンなどを触媒として分解し、酸素と水になる。



この反応の触媒としては酸化マンガン(IV)  $\text{MnO}_2$  が有名であるが、このような無機触媒の他、生体内にもこの分解反応を促進させる触媒(酵素)があり、肝臓片や花粉などを加えても、同様に酸素を発生する。

- (2) 題意より、反応速度  $v$  は過酸化水素の濃度  $C$  の 1 乗に比例し、その比例定数(反応速度定数)が  $k$  であるから

$$v = kC$$

- (3) グラフより、反応開始時の濃度が  $0.50\text{mol/L}$ 、時間 6 分における濃度が  $0.30\text{mol/L}$  であるから、それぞれの濃度を  $v_0$ 、 $v_6$  とすると

$$\frac{v_6}{v_0} = \frac{k \times 0.30}{k \times 0.50} = 0.60 \text{ [倍]}$$

- (4) 反応物は、活性化状態とよばれるエネルギーの高い状態を経て生成物となる(反応物が活性化状態になるために必要なエネルギーを活性化エネルギーという)。高温にすると、分子のもつ運動エネルギーが大きくなり、衝突したときに活性化状態となれるだけのエネルギーをもつ分子の割合が増えるので、反応速度は大きくなる。  
(5) 触媒を加えると活性化エネルギーの小さい別の反応経路により反応が進む。活性化エネルギーの大きさは加える触媒によって異なる。活性化エネルギーが小さいほど、反応物は活性化状態を越えて生成物となりやすいので、反応速度は大きくなる。

したがって、活性化エネルギーの大きさは、触媒を加えない反応に対して、 $\text{Fe}^{3+}$  を加えた場合の方が小さく、 $\text{MnO}_2$  を加えた場合の方がさらに小さい。また、温度が同じであれば、反応物( $2\text{H}_2\text{O}_2$ )、および生成物( $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ )のもつエネルギーは変化しないので、グラフは(エ)であり、(A)が触媒なし、(B)が  $\text{Fe}^{3+}$ 、(C)が  $\text{MnO}_2$  となる。

## 20章 化学平衡

### 問題

#### ■ 演習

#### 【1】

#### ■ 解答

問1 (1) A ; → B ; -

(2) A ; ← B ; →

(3) A ; ← B ; ←

(4) A ; ← B ; →

(5) A ; → B ; ←

問2 (1) (ア)

理由：温度・体積一定のため，窒素の濃度が増加する。この変化を緩和する正反応が進み，平衡はアンモニアが生成する方に移動する。

(2) (イ)

理由：反応に関係のないヘリウムを加えても，温度・体積一定では反応に関する気体の濃度は変化しないため，平衡は移動しない。

(3) (F)

理由：圧力を一定に保って温度を上げると，アンモニアの体積パーセントが低下する方に平衡は移動する。また，温度を下げたとき，アンモニアの体積パーセントが増加する方に平衡が移動する。反応速度は温度が高いほど大きくなるため，温度を上げたときの方が平衡に速く達する。

#### ■ 解説

問1 ルシャトリエの原理より，ある可逆反応が平衡状態にあるところに外部から変化を加えると，平衡はその変化を小さくしようとする方向に移動し，新たな平衡状態をつくる。したがって

A 温度を上げると，平衡は温度上昇を妨げる方向，つまり吸熱反応の方向へ移動しようとする。

B 反応容器の容積を小さくするなどの操作により圧力を増加させる（= 平衡に関係しているすべての気体の分圧を大きくする）と，平衡は圧力を減少させる方向，つまり気体の分子数が減少する方向に移動しようとする。

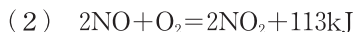
(1)  $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2 - 8\text{kJ}$

A 正反応は吸熱反応であるから，平衡は正反応の方向（右側）へ移動する。

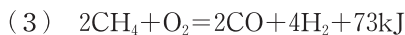
B 左辺は「 $2\text{HI}$ 」であるから，左辺の気体の総物質量は  $2\text{ mol}$  である。一方，右辺は「 $\text{H}_2$ 」が  $1\text{ mol}$  と「 $\text{I}_2$ 」が  $1\text{ mol}$  であるから，左辺の気体の総物質量は  $2\text{ mol}$  である。

つまり，この反応は気体分子数が変化しない反応であるから，圧力を上昇させても平衡

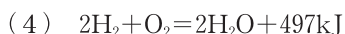
は移動しない。



- A 正反応は発熱反応であるから、平衡は逆反応の方向（左側）へ移動する。
- B 正反応は分子数が減少する反応であるから、平衡は正反応の方向（右側）へ移動する。



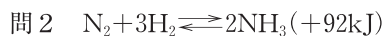
- A 正反応は発熱反応であるから、平衡は逆反応の方向（左側）へ移動する。
- B 正反応は分子数が増加する反応であるから、平衡は逆反応の方向（左側）へ移動する。



- A 正反応は発熱反応であるから、平衡は逆反応の方向（左側）へ移動する。
- B 正反応は気体の分子数が減少する反応であるから、平衡は正反応の方向（右側）へ移動する。



- A 正反応は吸熱反応であるから、平衡は正反応の方向（右側）へ移動する。
- B 正反応は気体の分子数が増加する反応であるから、平衡は逆反応の方向（左側）へ移動する。



- (1) 温度・体積一定で、窒素を加えると、窒素の分圧が増す = 窒素濃度が増加するため、その変化を緩和する方向 = 正反応が進み、平衡はアンモニアが生成する方に移動する（ア）。
- (2) 温度・体積一定で、ヘリウムを加えると、全圧は増加するが、窒素と水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（イ）。
- (3) 圧力を一定に保ったまま、温度を上げたとき、アンモニアの体積パーセントが低下する方に平衡は移動する。また温度を下げたとき、アンモニアの体積パーセントが増加する方に平衡が移動する。したがって、グラフは (D), (E), (F) のいずれかである。反応速度は温度が高いほど大きくなるため、温度を上げたときの曲線は急激に下がり、温度を下げたときの曲線は滑らかに増加する。以上より、グラフは (F) が適する。



【2】

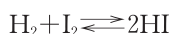
**解答** .....

問1 36

問2 HI : 1.8mol      H<sub>2</sub> : 1.1mol      I<sub>2</sub> : 0.1mol

**解説** .....

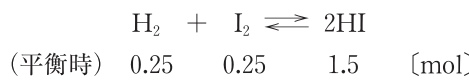
水素 H<sub>2</sub> とヨウ素 I<sub>2</sub> からヨウ化水素 HI が生成するときの反応を表す化学反応式は



反応容器の容積を V [L], 平衡状態における各物質の物質量 [mol] およびモル濃度 [mol/L] を, それぞれ n<sub>HI</sub>, n<sub>I</sub>, n<sub>HI</sub>, および [H<sub>2</sub>], [I<sub>2</sub>], [HI] とすると, 平衡定数 K は次式で表される。

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{n_{\text{HI}}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{\text{H}_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{\text{I}_2}}{V}\right)} = \frac{n_{\text{HI}}^2}{n_{\text{H}_2} \times n_{\text{I}_2}} \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

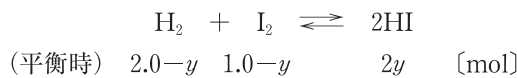
問1 ヨウ化水素 HI が 1.5mol 生じたことより, H<sub>2</sub> と I<sub>2</sub> が  $\frac{1.5}{2} = 0.75$  [mol] ずつ反応したとわかるので, 平衡状態における H<sub>2</sub> と I<sub>2</sub> の物質量は 1.0 - 0.75 = 0.25 [mol] である。



よって, 上記①式より, この温度における平衡定数 K が求められる。

$$K = \frac{1.5^2}{0.25 \times 0.25} = 36$$

問2 問2の平衡状態は, H<sub>2</sub> を 1.0 + 1.0 = 2.0 [mol] と I<sub>2</sub> を 1.0mol 混合したときの平衡状態に等しいので, ここから y [mol] の H<sub>2</sub> が反応して新たな平衡状態に達したとすると



よって, ①式および問1で求めた値 (K=36) より, 次式が成立する。

$$K = \frac{(2y)^2}{(2.0 - y) \times (1.0 - y)} = 36$$

$$\therefore 8y^2 - 27y + 18 = 0$$

y < 1.0 より

$$y = \frac{27 - 3\sqrt{17}}{16} = 0.915 \text{ [mol]}$$

これより, HI, H<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> の物質量は

$$\begin{array}{ll} n_{\text{HI}}' = 2y = 1.83 \text{ [mol]} & \\ n_{\text{H}_2}' = 2.0 - y = 1.085 \text{ [mol]} & n_{\text{I}_2}' = 1.0 - y = 0.085 \text{ [mol]} \end{array}$$

**【3】**

**解答**

(1) a

理由；圧力が大きいほど平衡は右に移動し，アンモニアの生成量が増すから。

(2) 発熱反応

理由；高温ほどアンモニアの量が少なくなるので，平衡が左に移動したことになり，左向きが吸熱反応であるから。

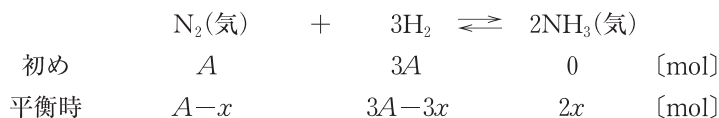
(3)  $1.3\text{L}^2/\text{mol}^2$

**解説**

(1) アンモニアの生成反応は，右向きが気体分子数の減少する反応であるから，圧力が大きいほど平衡は右に偏り，アンモニアの体積パーセントが大きくなる。よって600atmの測定結果は曲線aである。

(2) a, b, cともに温度が高いほうがアンモニアの割合が小さくなっている。したがって，アンモニアの分解反応（左向きの反応）が吸熱反応で，生成反応（右向きの反応）は発熱反応である。

(3) bのグラフで350℃では，アンモニアの体積パーセントは60%である。窒素A [mol]，水素3A [mol]の混合気体で，反応した窒素の物質量をx [mol]とすると，反応前後の各物質量は



となり，平衡時の全物質量は  $(4A-2x)$  [mol] である。したがって

$$4A-2x=50$$

$$\frac{2x}{50} \times 100 = 60$$

が成り立つ。これより， $x=15$  [mol]， $A=20$  [mol] となる。したがって，平衡時の各物質のモル濃度は

$$[\text{N}_2] = \frac{5}{5.0} = 1.0 \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{H}_2] = \frac{15}{5.0} = 3.0 \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{30}{5.0} = 6.0 \text{ [mol/L]}$$

となるから，平衡定数は

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{6.0^2}{1.0 \times 3.0^3} = 1.33 \text{ [L}^2/\text{mol}^2\text{]}$$





会員番号	
------	--

氏名	
----	--