

第 8 章

問 1

(1) 生成系側

「アンモニアの除去」という負荷を軽減する反応の方向を考えればよい。平衡状態よりも減少してしまったアンモニア(NH_3)を増やすには正反応の向きに平衡が移動すればよい。

(2) 生成系側

「加圧する」という負荷を軽減する反応の向きはどちらであろうか。反応系側にはエチレン(C_2H_4)と水素(H_2)がそれぞれ 1 モルあるので、合計で 2 モルになる。生成系側はエタン(C_2H_6)の 1 モルのみである。すなわち、正反応が進むと 1 モル分の減少(1[生成系側]

-2[反応系側]=-1)が起こり、逆反応が進むと 1 モル分の増加(2[反応系側]-1[生成系側]=1)が起こることである。気体の物質量が増えると、温度が変わらない場合では系内の圧力が上昇する。これは「加圧する」という負荷を余計にかけてしまうことになる。逆に気体の物質量が減少すれば、負荷は軽減することになる。

(3) 生成系側

この負荷は温度変化と圧力変化を含んでいる。 ΔH が負なので、正反応で発熱することがわかる。「冷却する」という負荷は系内の温度を下げる働きがあるので、正反応がもとの平衡状態に戻そうとする向きに一致する。一方、「加圧する」という負荷に関しては、(2)と同様に考えれば、反応系側の気体の合計の物質量は 3 モル(2+1=3)で、生成系側では 2 モルなので、この場合も正反応の向きによって負荷が軽減される。

(4) 反応系側

「体積を大きくする」という負荷がかかると、系内の気体の密度が減少する。この減少を緩和する方向は、気体の全体(反応系と生成系の合計)の物質量が増加する方向である。よって、逆反応が進行する方向になる。

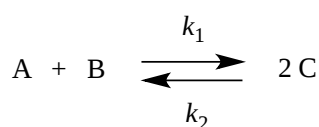
(5) 反応系側

「酢酸ナトリウム(CH_3COONa)を加える」という負荷はどのように捉えたらよいであろうか。 CH_3COONa をこの酢酸水溶液に加えると、完全に電離して、 CH_3COO^- と Na^+ の濃度が増加する。このうち、 CH_3COO^- がこの化学平衡に関与しているので、「 CH_3COO^- を加えた」という負荷と考えればよい。よって、この負荷を軽減する方向は逆反応の進行する方向になる。

(6) 生成系側

「水(H_2O)を加える」という負荷を軽減する方向は、増えた H_2O を減少する方向なので、正反応の方向が進行する方向であるということが容易にわかる。この問題については、もう一段深く考えて欲しいことがある。正反応に進行すると H_3O^+ が増加するので、この現象を「酢酸水溶液に水を加えると酸性が強くなる」と勘違いしやすいということである。常識的に考えてもおかしいと気がつくはずである。水で薄めているのに酢酸水溶液の酸性が強くなるはずがない。確かに、化学平衡は水を加えることで正反応が進行して生成系側に移動するが、この系全体の容量も水を加えたことで増えている。 H_3O^+ が増えるよりも全体の容量の増加変化分の方が大きいのである。よって、酸性度は下がる。

問 2



上のように、該当する化学平衡の正反応の速度定数を k_1 、逆反応の速度定数を k_2 とおく。

(1) 正反応の反応速度は、次のように表される。

$$v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{C}]}{dt}$$

また、 $v = k_1[\text{A}][\text{B}]$ なので、初速度 v_0 は次のようになる。

$$v_0 = k_1[\text{A}]_0[\text{B}]_0 = \frac{1}{2} \frac{d[\text{C}]}{dt}$$

ここに、 $[\text{A}]_0 = [\text{B}]_0 = 3.0$, $\frac{d[\text{C}]}{dt} = 1.8 \times 10^{-3}$ を代入すると、

$$k_1 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

同様に逆反応についても解くと、その反応速度定数は次のように表される。

$$v = k_2[\text{C}]^2 = \frac{1}{2} \frac{d[\text{C}]}{dt}$$

ここに、(1)と同様に初期条件 ($[\text{C}]_0 = 2.0$, $\frac{d[\text{C}]}{dt} = 4.0 \times 10^{-5}$)を代入すると、

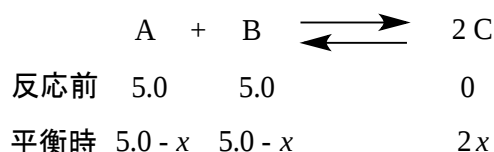
$$k_2 = 5.0 \times 10^{-6} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

が得られる。

(2) 上記より平衡定数 K は次のようになる。

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{1.0 \times 10^{-4}}{5.0 \times 10^{-6}} = 20$$

- (3) 化学平衡に達するまでに化合物 A と B がそれぞれ反応した濃度を $x \text{ mol L}^{-1}$ とすると、つぎのような関係になる。



平衡状態における A, B, C の濃度を用いて平衡定数 K は次のように書ける。

$$K = \frac{2x}{(5.0 - x)^2} = 20$$

x に関する 2 次方程式を解くと、2.14 となる。化合物 C の平衡時の濃度は $2x$ なので $4.28 (= 2.14 \times 2)$ となり、有効数字を 2 桁で考えると、 **4.3 mol L^{-1}** とわかる。

問 3

この可逆反応の平衡定数 K は $[B]_{\text{eq}}/[A]_{\text{eq}}$ なので、

$$K = \frac{2.7 - 0.75}{0.75} = 2.6$$

つぎに、 $A \rightarrow B$ の速度を v_1 , $B \rightarrow A$ の速度を v_2 とおくと、それぞれ次のように書ける。

$$v_1 = k_1[A]$$

$$v_2 = k_2[B]$$

平衡状態における速度の大きさは等しくなるので、この状態におけるそれぞれの濃度を $[A]_{\text{eq}}$, $[B]_{\text{eq}}$ とおくと、

$$k_1[A]_{\text{eq}} = k_2[B]_{\text{eq}}$$

となる。

平衡定数 K は $[B]_{\text{eq}}/[A]_{\text{eq}}$ なので、上式を変形すると k_1/k_2 とも等しい値 (2.6) をもつことがわかる。

ところで、化合物 A の濃度変化は次のような式①に示せる。

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = k_1[A] - k_2([A]_0 - [B]) = (k_1 + k_2)[A] - k_2[A]_0 \quad \dots \textcircled{1}$$

ここで、 $[A]_0$ は初期濃度である。

この微分方程式を解くためには、変数分離する。いま、 a (定数) を次のようにおく。

$$a = \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2}$$

定数 a を用いて式①を書き直すと次のようになる。

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)[A] - a \cdot (k_1 + k_2) = (k_1 + k_2)([A] - a) \quad \dots \textcircled{2}$$

さらに変形して次のようになる。

$$-\frac{d[A]}{[A]-a} = (k_1 + k_2)dt \quad \dots \textcircled{3}$$

式③を反応開始からある時間 t まで定積分すると次のようになる。このとき、 $t=0$ のとき初期濃度 $[A]_0$ とする。

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]-a} = \int_0^t (k_1 + k_2)dt$$

これを解くと、次のようになる。

$$\ln \frac{a-[A]_0}{a-[A]} = (k_1 + k_2)t \quad \dots \textcircled{4}$$

ところで、式②において平衡状態では $\frac{d[A]}{dt}$ は 0 なので、これと平衡状態の $[A]_{eq}(0.75)$ を代入すると、

$$[A]_{eq} = \frac{k_2[A]_0}{k_1+k_2} = a = 0.75 \quad \dots \textcircled{5}$$

最後に、式④に $t=100(s)$ とそのときの A の濃度 0.75 mol L^{-1} 、さらに $k_1/k_2=2.6$ を代入すると、

$$k_1 = 5.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

となる。

問 4

役酸塩基については、 $K_a \cdot K_b = K_w$ になることに気づけば容易に K_a から K_b へ換算できる。この問題では 25°C における値を聞いているので、 K_w は 1.0×10^{-14} である。よって、

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

である。小問(1)～(4)まで、上式を変形した下式に代入すればよい。

$$pK_b = 14 - pK_a$$

問 5

酢酸の物質量は $0.1 [\text{mol L}^{-1}] \times 0.015 [\text{L}] = 0.0015 [\text{mol}]$ で、水酸化ナトリウムは $0.1 [\text{mol L}^{-1}] \times 0.005 [\text{L}] = 0.0005 [\text{mol}]$ である。酢酸の方が水酸化ナトリウムよりも物質量が大きいので、この中和反応後の水溶液中には酢酸と酢酸ナトリウムが溶解していることがわかる。これは、弱酸とその塩の水溶液なので緩衝液となる。

よって、ヘンダーソン・ハッセルバルヒの式に所定の数値を代入して pH を計算することができる。

酸の pK_a は酢酸の電離定数を用いて、 $pK_a = -\log(2.8 \times 10^{-5})$ である。塩の濃度 c_s は中和反応によって生成した酢酸イオンの濃度である。これは、酸・塩基の中和反応で物質量の少ない方の塩基、すなわち、水酸化ナトリウムの濃度と同じ分だけの塩が生成するためである。

よって、

$$c_s = 0.0005 / \{(15 + 5.0) \times 10^{-3}\} = 0.025 \text{ mol L}^{-1}$$

となる。同様に、酸の濃度 c_a は中和反応で残存した酢酸の濃度である。よって、

$$c_a = (0.0015 - 0.0005) / \{(15 + 5.0) \times 10^{-3}\} = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$$

となる。

以上をヘンダーソン・ハッセルバルヒの式に代入すると、 $pH = 4.25 \dots$ となり、答えは **pH=4.3** となる。

問 6

この緩衝液 1L に加えた塩酸の濃度は次のように計算できる。

$$5.0[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}] \times \frac{2.0[\text{mL}]}{1000[\text{mL}]} = 0.01[\text{mol L}^{-1}]$$

ここで、「1000[mL]」の部分は、本来なら、加えた分(2 mL)だけ増えた「1002[mL]」となるはずであるが、計算を簡単にするために問題では体積が変わらないとして計算するように指示があったため「1000[mL]」にしてある。

あとは、ヘンダーソン・ハッセルバルヒの式に所定の濃度を代入すればよいが注意が必要である。塩酸を加えた直後と、その後の平衡状態の濃度の関係は以下のように示せる。

	CH_3COOH	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	H^+
(塩酸を加えた直後)	0.05		0.05	0.01
(平衡状態)	$0.05 + x$		$0.05 - x$	$0.01 - x$

ここで、 x は、加えた塩酸のうち、どれだけのモル濃度が緩衝作用によって減少したかを示している。また、塩酸を加えた直後の $[\text{H}^+]$ が $0.01[\text{mol L}^{-1}]$ になっていることに疑問をもつ人もいるであろう。確かに、厳密にいうと、加えた塩酸の濃度と、元からあった酢酸から電離した $[\text{H}^+]$ の合計である。しかし、塩酸を加える前の $[\text{H}^+]$ は加えた $0.01[\text{mol L}^{-1}]$ よりも2桁も小さいので近似的に無視できるとして扱ったのである。

ヘンダーソン・ハッセルバルヒの式における pK_a は問題で与えられ手いる酢酸の電離定数を用いればよい。 c_s と c_a は、それぞれ平衡状態における酢酸イオンの濃度 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ と酢

酸の濃度 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ であるから、 $0.05 - x$ および $0.05 + x$ である。よって、 x がわかればこれらは具体的に決まる。酢酸の電離定数の式を用いて算出すると、

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 2.8 \times 10^{-5}$$

x は、 0.01 と計算できる。よって、 $c_s = 0.04$, $c_a = 0.06$ をヘンダーソン・ハッセルバルヒの式に代入すると、 $\text{pH} = 4.38 \dots$ となり、答えは **pH=4.4** である。