

# 15 化学平衡と平衡移動

(p.184~197)

## 322. 平衡状態

➡平衡状態では、正反応の速さ=逆反応の速さになっている。

**解答** (ウ), (エ)

**解説** (ア) (誤) 平衡状態で存在している各物質の濃度の比は、化学反応式の係数と無関係である。反応式の各係数は、反応および生成する各物質の物質量の比を表すものである。

(イ) (誤) 平衡状態で存在している各気体の分圧の比は、化学反応式の係数と無関係である。

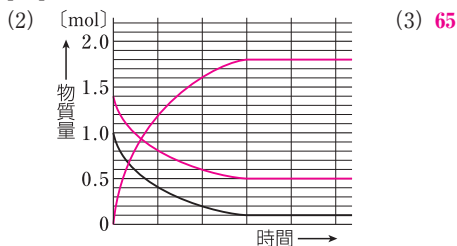
(ウ) (正) 正反応と逆反応の速さが等しくなると、各物質の濃度が一定となり、平衡状態になる。

(エ) (正) 平衡状態では正反応と逆反応の速さが等しくなっており、各物質の濃度が一定に保たれている。

(オ) (誤) 平衡状態は、見かけ上反応が停止したように見えるだけであり、実際には正反応と逆反応がおこっている。

## 323. 平衡状態と平衡定数

**解答** (1)  $[H_2] : 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$   $[I_2] : 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$   
 $[HI] : 1.8 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$



**解説** (1) グラフから、平衡状態における水素  $H_2$  は  $0.10 \text{ mol}$  である。はじめ、 $H_2$  は  $1.00 \text{ mol}$  あったので、反応した  $H_2$  は  $1.00 \text{ mol} - 0.10 \text{ mol} = 0.90 \text{ mol}$  になる。このとき、ヨウ素  $I_2$  も  $0.90 \text{ mol}$  反応している<sup>①</sup>ので、平衡状態における  $I_2$  は  $1.40 \text{ mol} - 0.90 \text{ mol} = 0.50 \text{ mol}$  になる。また、ヨウ化水素  $HI$  は  $0.90 \text{ mol} \times 2 = 1.8 \text{ mol}$  生成している<sup>①</sup>ので、これらの量的関係を整理すると、次のようになる。

	$H_2$	+	$I_2$	$\rightleftharpoons$	$2HI$	
はじめ	1.00		1.40		0	[mol]
変化量	-0.90		-0.90		+1.8	[mol]
平衡時	0.10		0.50		1.8	[mol]

体積が  $100 \text{ L}$  なので、各物質のモル濃度は次のようになる。

$$[H_2] = \frac{0.10 \text{ mol}}{100 \text{ L}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[I_2] = \frac{0.50 \text{ mol}}{100 \text{ L}} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[HI] = \frac{1.8 \text{ mol}}{100 \text{ L}} = 1.8 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

① 化学反応式の係数の比から、水素  $H_2$  が  $x \text{ [mol]}$  反応すると、ヨウ素  $I_2$  も  $x \text{ [mol]}$  反応し、ヨウ化水素  $HI$  が  $2x \text{ [mol]}$  生成することがわかる。

(2)  $I_2$  の減少量は  $H_2$  の減少量と等しく、 $HI$  の生成量は  $H_2$  の減少量の2倍である<sup>①</sup>。それぞれの時点で、この関係が成り立つようになめらかな曲線を描く。

(3) (1) で求めた各物質のモル濃度を、平衡定数  $K$  の式に代入すると、

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(1.8 \times 10^{-2})^2 (\text{mol/L})^2}{1.0 \times 10^{-3} \text{mol/L} \times 5.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}} = 64.8$$

### Check 化学平衡の法則

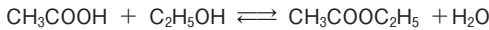
$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  ( $a, b, c, d$  は係数) の可逆反応が化学平衡の状態にあるとき、次の関係が成り立つ。

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K (\text{一定})$$

## 324. 平衡の量的関係

**解答** (1) 9.0 (2) 0.50 mol

**解説** (1) 反応した酢酸  $CH_3COOH$  は  $1.00 \text{ mol} - 0.25 \text{ mol} = 0.75 \text{ mol}$  なので、エタノール  $C_2H_5OH$  も  $0.75 \text{ mol}$  反応し、酢酸エチル  $CH_3COOC_2H_5$  と水が  $0.75 \text{ mol}$  ずつ生成する<sup>①</sup>。

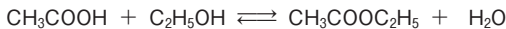


はじめ	1.00	1.00	0	0	[mol]
変化量	-0.75	-0.75	+0.75	+0.75	[mol]
平衡時	0.25	0.25	0.75	0.75	[mol]

溶液の全体積を  $V[L]$  とすると、平衡定数  $K$  は次のようになる<sup>②</sup>。

$$K = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]} = \frac{\frac{0.75 \text{ mol}}{V[L]} \times \frac{0.75 \text{ mol}}{V[L]}}{\frac{0.25 \text{ mol}}{V[L]} \times \frac{0.25 \text{ mol}}{V[L]}} = 9.0$$

(2)  $x[\text{mol}]$  の酢酸エチルが生じたとすると、平衡状態における各物質の物質量は、次のようになる。



はじめ	1.00	1.00	0	4.00	[mol]
変化量	-x	-x	+x	+x	[mol]
平衡時	1.00-x	1.00-x	x	4.00+x	[mol]

一定温度では  $K$  の値は同じであり、(1) から、 $K=9.0$  となる。したがって、溶液の全体積を  $V'[L]$  とすると、次式が成立する。

$$K = \frac{\frac{x}{V'} [\text{mol/L}] \times \frac{4.00+x}{V'} [\text{mol/L}]}{\frac{1.00-x}{V'} [\text{mol/L}] \times \frac{1.00-x}{V'} [\text{mol/L}]} = \frac{x(4.00+x)}{(1.00-x)^2} = 9.0$$

これを变形して整理し、因数分解すると<sup>③</sup>、

$$8.0x^2 - 22x + 9.0 = 0$$

$$(2.0x - 1.0)(4.0x - 9.0) = 0 \quad x = 0.50, 2.25$$

$0 < x < 1.00$  から、2.25 は不適なので、 $x = 0.50 \text{ mol}$  となる。

<sup>①</sup> この反応はエステル化とよばれる。

<sup>②</sup> 水溶液中の反応ではないため、 $[H_2O]$  を一定とみなすことはできない。したがって、 $[H_2O]$  を省略してはならない。

<sup>③</sup> 二次方程式の解の公式を用いてもよい。

$ax^2 + bx + c = 0$  のとき、

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

### 325. 反応量と解離度

**解答** (1)  $2n\alpha$  [mol] (2)  $\frac{1-\alpha}{1+\alpha}P$  [Pa]

(3)  $K = \frac{4n\alpha^2}{(1-\alpha)V}$  [mol/L]

**解説** (1) 解離度  $\alpha = \frac{\text{解離した物質の物質質量}}{\text{はじめの物質の物質質量}}$  から、解離した四酸化二窒素  $N_2O_4$  は  $n\alpha$  [mol] である。したがって、平衡状態における各気体の物質質量は次のようになる。

	$N_2O_4$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2$	
はじめ	$n$		$0$	[mol]
変化量	$-n\alpha$		$+2n\alpha$	[mol]
平衡時	$n(1-\alpha)$		$2n\alpha$	[mol]

(2) (1) から、平衡時の気体の物質量の総和は次のようになる。

$$n(1-\alpha) \text{ [mol]} + 2n\alpha \text{ [mol]} = n(1+\alpha) \text{ [mol]}$$

混合気体中の成分気体の分圧は、分圧 = 全圧 × モル分率<sup>①</sup> で求められるので、四酸化二窒素の分圧  $p_{N_2O_4}$  は、次のようになる。

$$p_{N_2O_4} = P \text{ [Pa]} \times \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P \text{ [Pa]}$$

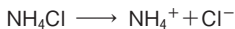
(3)  $[N_2O_4] = n(1-\alpha)/V$  [mol/L],  $[NO_2] = 2n\alpha/V$  [mol/L] なので、平衡定数  $K$  は次のようになる<sup>②</sup>。

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(2n\alpha/V)^2 \text{ (mol/L)}^2}{n(1-\alpha)/V \text{ [mol/L]}} = \frac{4n\alpha^2}{(1-\alpha)V} \text{ [mol/L]} \text{ ③}$$

### 326. 条件変化と平衡移動

**解答** (1) (イ) (2) (ア) (3) (イ) (4) (ウ) (5) (ア)

**解説** (1) 酸素  $O_2$  を加えると、 $O_2$  の数が減少する向きに平衡が移動して、 $O_2$  の増加がやわらげられる。したがって、平衡は右へ移動する。  
 (2) 圧力を小さくすると、圧力の増加、すなわち気体分子の数が増加する向きに平衡が移動して、圧力の減少がやわらげられる。化学反応式の左辺の気体の合計は 4 分子、右辺の気体は 2 分子であり、気体分子の数が増加する向きは、左向きである。したがって、平衡は左へ移動する。  
 (3) 温度を上げると、温度が下がる向き、すなわち吸熱反応の向きに平衡が移動して温度上昇がやわらげられる。この反応のエンタルピー変化  $\Delta H = +9 \text{ kJ}$  なので、この反応は吸熱反応であり、平衡は右へ移動する。  
 (4) 触媒を加えると、正反応の速さも逆反応の速さも大きくなるため、平衡移動はおこらない。  
 (5) 塩化アンモニウム  $NH_4Cl$  は水溶液中で次のように電離するので、水溶液中のアンモニウムイオン  $NH_4^+$  の濃度が増加する。



このため、 $NH_4^+$  が消費される向きに平衡が移動して、 $NH_4^+$  の濃度の増加がやわらげられる<sup>①</sup>。したがって、平衡は左へ移動する。

① 分圧 = 全圧 × モル分率  
 $= \text{全圧} \times \frac{\text{成分気体の物質質量}}{\text{全物質質量}}$

② 平衡定数の式には、物質質量ではなくモル濃度で代入する。

③ このときの平衡定数  $K$  は解離定数とよばれる。

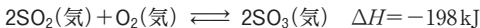
⇨ 可逆反応が平衡状態にあるとき、条件変化を加えると、その条件変化をやわらげる向きに平衡が移動する(ルシャトリエの原理)。

① これを共通イオン効果という。

### 327. 平衡移動の原理

**解答** (1) (ウ) (2) (ウ)

**解説** (1)  $\text{SO}_3$ の生成反応(右向きの反応)は発熱反応であり、気体分子が減少する反応である<sup>①</sup>。



冷却すると、温度の低下をやわらげる向き、すなわち、発熱反応の向きに平衡が移動する。 $\text{SO}_3$ の生成は発熱反応なので、低温ほど $\text{SO}_3$ の生成量は大きく、グラフは右下がりとなる<sup>②</sup>。

一方、圧力を高くすると、圧力の増加をやわらげる向き、すなわち、気体分子の数が減少する向きに平衡が移動する。 $\text{SO}_3$ が生成するほど気体分子の数が減少するので、圧力が高いほど $\text{SO}_3$ の生成量は大きく、グラフは高压が上、低压が下となる。

(2) 平衡移動がおこらないとすれば、ボイルの法則から、体積を半分にすると圧力 $b$ は2倍、すなわち $b=2a$  [Pa]となるはずである。しかし、圧力が増加すると、圧力の増加をやわらげる向きに平衡が移動するため、圧力 $b$ は $2a$ よりも小さくなる。したがって、 $a < b < 2a$ となる。

### 328. 平衡移動

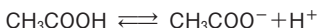
**解答** (ウ)

**解説** 気体を圧縮した直後は、二酸化窒素 $\text{NO}_2$ の濃度が増加するので、赤褐色が濃くなる。しかし、圧力が増加すると、圧力の減少する向き、すなわち、気体分子の数が減少する向きに平衡が移動する。したがって、左向きに反応が進み、赤褐色の $\text{NO}_2$ が減少して無色の四酸化二窒素 $\text{N}_2\text{O}_4$ が増加するので、赤褐色は薄くなる。

### 329. 弱酸・弱塩基のpH

**解答** (1)  $-\log_{10} c\alpha$  (2) 2.77 (3)  $-\log_{10} \frac{K_w}{c\alpha}$  (4) 11.11

**解説** (1) 酢酸のような弱酸は、水溶液中でわずかに電離して次のような平衡に達している。



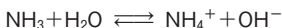
$c$  [mol/L]の酢酸水溶液の酢酸の電離度が $\alpha$ なので、水素イオン濃度は、 $[\text{H}^+] = c\alpha$  [mol/L]となる。したがって、pHは次のようになる。

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} c\alpha$$

(2) (1)で求めた式に、 $c=0.10$ 、 $\alpha=1.7 \times 10^{-2}$ を代入する。

$$\text{pH} = -\log_{10} (0.10 \times 1.7 \times 10^{-2}) = 3 - \log_{10} 1.7 = 3 - 0.23 = 2.77$$

(3) アンモニアのような弱塩基は、水溶液中でわずかに電離して次のような平衡に達している。



$c$  [mol/L]のアンモニア水におけるアンモニアの電離度を $\alpha$ とすると、水酸化物イオン濃度は、 $[\text{OH}^-] = c\alpha$  [mol/L]となる。

水のイオン積 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ の関係から、水素イオン濃度は、

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{c\alpha}$$

① 左辺は $2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ なので3分子、右辺は $2\text{SO}_3$ の2分子である。

② 逆反応は吸熱反応であり、加熱すると左向きの反応が進むため、 $\text{SO}_3$ の生成量は減少する。

④ 四酸化二窒素が増加すると赤褐色が薄くなり、二酸化窒素が増加すると赤褐色が濃くなる。

⑤ 1価の酸の水溶液  
 $[\text{H}^+] = c\alpha$  [mol/L],  
 $\text{pH} = -\log_{10} c\alpha$   
 1価の塩基の水溶液  
 $[\text{OH}^-] = c\alpha$  [mol/L],  
 $\text{pH} = -\log_{10} \frac{K_w}{c\alpha}$

したがって、 $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10} \frac{K_{\text{W}}}{c\alpha}$  となる。

(4) (3)で求めた式に、 $c=0.10$ 、 $\alpha=1.3 \times 10^{-2}$ を代入する。

$$\text{pH} = -\log_{10} \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.10 \times 1.3 \times 10^{-2}} = 11 + \log_{10} 1.3 = 11.11$$

### 330. 混合溶液の pH

**解答** (1) 4 (2) 3 (3) 2 (4) 12

**解説** (1) 塩化水素 HCl は 1 価の強酸で、水溶液中では完全に電離しているため、0.10 mol/L の塩酸の水素イオン濃度も  $[\text{H}^+] = 0.10$  mol/L である。1.0 mL を水でうすめて 1000 mL にすると、濃度は 1/1000 になるので、 $[\text{H}^+]$  および pH は、

$$[\text{H}^+] = 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{1}{1000} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 4$$

**別解** 0.10 mol/L の塩酸の水素イオン濃度は、 $[\text{H}^+] = 0.10 \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  なので、 $\text{pH} = 1$  である。水溶液を  $1000 = 10^3$  倍にうすめると、pH は 3 だけ大きくなるので、 $\text{pH} = 1 + 3 = 4$  となる。

(2) 0.010 mol/L の塩酸 100 mL 中の  $\text{H}^+$  の物質量は、

$$\text{H}^+ : 0.010 \text{ mol/L} \times \frac{100}{1000} \text{ L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

36 mg の水酸化ナトリウムから生じる  $\text{OH}^-$  の物質量は、水酸化ナトリウム NaOH のモル質量が 40 g/mol なので、

$$\text{OH}^- : \frac{36/1000 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}} = 9.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

したがって、混合後に  $\text{H}^+$  が  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} - 9.0 \times 10^{-4} \text{ mol} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$  残る。水溶液の体積は 100 mL なので、混合後の水溶液の  $[\text{H}^+]$  および pH は、

$$[\text{H}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}}{100/1000 \text{ L}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 3$$

(3) 0.020 mol/L の塩酸 75 mL 中の  $\text{H}^+$  の物質量は、

$$\text{H}^+ : 0.020 \text{ mol/L} \times \frac{75}{1000} \text{ L} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad \cdots \textcircled{1}$$

0.020 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 25 mL 中の  $\text{OH}^-$  の物質量は、

$$\text{OH}^- : 0.020 \text{ mol/L} \times \frac{25}{1000} \text{ L} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad \cdots \textcircled{2}$$

①、②式から、 $\text{H}^+$  の物質量が多いことがわかる。したがって、混合後に残る  $\text{H}^+$  の物質量は、 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} - 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  となる。混合後の水溶液の体積は  $75 \text{ mL} + 25 \text{ mL} = 100 \text{ mL}$  になるので、混合水溶液の  $[\text{H}^+]$  および pH は、

$$[\text{H}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{100/1000 \text{ L}} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 2$$

(4) 0.010 mol/L の硫酸水溶液 25 mL 中の  $\text{H}^+$  の物質量は<sup>①</sup>、

$$\text{H}^+ : 0.010 \text{ mol/L} \times \frac{25}{1000} \text{ L} \times 2 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad \cdots \textcircled{1}$$



$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-a} \text{ mol/L}$  のとき、 $\text{pH} = a$  である。

$[\text{H}^+] = b \times 10^{-a} \text{ mol/L}$  のとき、

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = a - \log_{10} b \text{ である。}$$



(2)～(4) 強酸と強塩基の混合の場合、酸から生じる  $\text{H}^+$  と塩基から生じる  $\text{OH}^-$  の量を比較して考えるとよい。

① 硫酸  $\text{H}_2\text{SO}_4$  は 2 価の強酸である。

0.020 mol/L の水酸化カリウム水溶液 75 mL 中の OH<sup>-</sup> の物質量は、

$$\text{OH}^- : 0.020 \text{ mol/L} \times \frac{75}{1000} \text{ L} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad \dots \textcircled{2}$$

①, ②式から, OH<sup>-</sup> の物質が多いことがわかる。したがって, 混合後に残る OH<sup>-</sup> の物質量は,  $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} - 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  となる。混合後の水溶液の体積は 75 mL + 25 mL = 100 mL になるので, 混合水溶液の [OH<sup>-</sup>] は,

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{100/1000 \text{ L}} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

水のイオン積  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$  から,

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

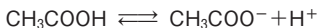
$$\text{pH} = 12$$

### 331. 弱酸の電離定数

**解答** (1)  $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$  (2)  $2.0 \times 10^{-2}$

(3)  $1.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  (4)  $2.85$

**解説** (1) 酢酸のような弱酸は, 水溶液中でわずかに電離して, 次のような電離平衡の状態になっている。



この電離平衡において, 次の関係が成り立つ。

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \dots \textcircled{1}$$

(2) 酢酸水溶液の濃度を  $c$  [mol/L], 電離度を  $\alpha$  とすると, 電離平衡に達したときの水溶液中の各成分の濃度は, 次のようになる。



はじめ  $c$   $0$   $0$  [mol/L]

変化量  $-c\alpha$   $+c\alpha$   $+c\alpha$  [mol/L]

平衡時  $c(1-\alpha)$   $c\alpha$   $c\alpha$  [mol/L]

①式に各成分のモル濃度を代入すると,

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{c\alpha \times c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

ここで, 電離度  $\alpha$  は 1 に比べて非常に小さいので,  $1-\alpha=1$  とみなすと,  $K_a=c\alpha^2$  となり  $\alpha=\sqrt{K_a/c}$  と表される。したがって,  $K_a=2.8 \times 10^{-5}$  mol/L から,  $\alpha$  は次のように求められる。

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{7.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}} = \sqrt{4.0 \times 10^{-4}} = 2.0 \times 10^{-2}$$

(3) (2)から,  $\alpha=2.0 \times 10^{-2}$  なので, 水素イオン濃度は次のようになる。

$$[\text{H}^+] = c\alpha = 7.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 2.0 \times 10^{-2} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

(4) (3)から,  $[\text{H}^+]=1.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  なので, pH は,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(1.4 \times 10^{-3}) = 4 - (\log_{10} 7 + \log_{10} 2) \\ &= 4 - 0.85 - 0.30 = 2.85 \end{aligned}$$



pH+pOH=14 の関係から求めてもよい。

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - \text{pOH} \\ &= 14 - 2 = 12 \end{aligned}$$



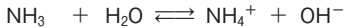
酢酸水溶液の濃度を  $c$  [mol/L], 電離度を  $\alpha$  とすると,

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &= c(1-\alpha) \text{ [mol/L]} \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= c\alpha \text{ [mol/L]} \\ [\text{H}^+] &= c\alpha \text{ [mol/L]} \end{aligned}$$

### 332. 弱塩基の電離定数

**解答** (1)  $\sqrt{\frac{K_b}{c}}$  (2)  $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  (3) 11.78

**解説** (1) アンモニア水の濃度を  $c$  [mol/L], 電離度を  $\alpha$  とすると, 水溶液中の各成分の濃度は次のようになる。



はじめ	$c$	0	0	[mol/L]
変化量	$-c\alpha$	$+c\alpha$	$+c\alpha$	[mol/L]
平衡時	$c(1-\alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$	[mol/L]

溶媒の水の濃度  $[\text{H}_2\text{O}]$  は一定とみなすので, アンモニアの電離定数  $K_b$  は次のように表される。

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{c\alpha \times c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

ここで, 電離度  $\alpha$  は 1 に比べて非常に小さいので,  $1-\alpha=1$  とみなすと,  $K_b=c\alpha^2$  となり,  $\alpha=\sqrt{K_b/c}$  と表される。

(2) (1)の結果を用いると, アンモニア水中の水酸化物イオン濃度は, 次のようになる。

$$[\text{OH}^-] = c\alpha = c\sqrt{\frac{K_b}{c}} = \sqrt{cK_b}$$

これに,  $c=2.0 \text{ mol/L}$ ,  $K_b=1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  を代入すると,

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{cK_b} = \sqrt{2.0 \text{ mol/L} \times 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} = \sqrt{36 \times 10^{-6} (\text{mol/L})^2} \\ = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

(3) 水のイオン積  $K_w$  から,  $[\text{H}^+]$  は次のようになる。

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} = \frac{1.0 \times 10^{-11}}{6.0} \text{ mol/L}$$

したがって, 水溶液の pH は次のように求められる。

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} \frac{1.0 \times 10^{-11}}{6.0} = -\log_{10} \frac{1.0 \times 10^{-11}}{2.0 \times 3.0} \\ = 11 + \log_{10} 2.0 + \log_{10} 3.0 = 11.78$$

#### Check 弱酸・弱塩基の水溶液

$c$  [mol/L] の弱酸の電離度  $\alpha$ , 電離定数  $K_a$  のとき,

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{cK_a}$$

$c$  [mol/L] の弱塩基の電離度  $\alpha$ , 電離定数  $K_b$  のとき,

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{cK_b}}$$

### 333. 塩の加水分解

**解答** (1) (ア) 塩基 (イ) 加水分解



(2) (a) 中性 (b) 塩基性 (c) 酸性

**解説** (1) 酢酸ナトリウム  $\text{CH}_3\text{COONa}$  は, 水に溶けて酢酸イオン  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  とナトリウムイオン  $\text{Na}^+$  に電離する。このとき生じる酢酸



アンモニア水の濃度を  $c$  [mol/L], 電離度を  $\alpha$  とすると,

$$[\text{NH}_3] = c(1-\alpha) \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{NH}_4^+] = c\alpha \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{OH}^-] = c\alpha \text{ [mol/L]}$$

①  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \\ = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$

②  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$  の関係から求めてもよい。

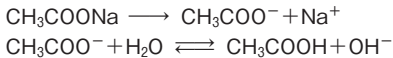
$$\text{pOH} = 3 - \log_{10} 6.0 \\ = 3 - \log_{10} 2.0 - \log_{10} 3.0 \\ = 3 - 0.30 - 0.48 \\ = 2.22$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} \\ = 14 - 2.22 = 11.78$$

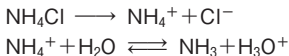


弱酸と強塩基からなる塩や, 弱塩基と強酸からなる塩の水溶液では, 弱酸の陰イオンや弱塩基の陽イオンが水と反応(加水分解)する。

イオンの一部が、水分子と反応して水酸化物イオン  $\text{OH}^-$  を生じるため、水溶液は弱い塩基性を示す。



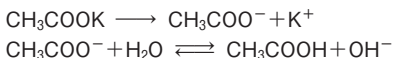
一方、塩化アンモニウム  $\text{NH}_4\text{Cl}$  は、水に溶けてアンモニウムイオン  $\text{NH}_4^+$  と塩化物イオン  $\text{Cl}^-$  に電離する。このとき生じるアンモニウムイオンの一部が水と反応してオキソニウムイオン  $\text{H}_3\text{O}^+$  を生じるため、水溶液は弱い酸性を示す。



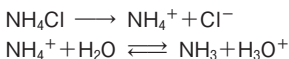
このように、弱酸の陰イオンや弱塩基の陽イオンが水と反応する変化を塩の加水分解という。

(2) 一般に、酸と塩基の中和点においては、強酸と弱塩基の混合水溶液は酸性を示し、弱酸と強塩基の混合水溶液は塩基性を示す。また、強酸と強塩基の混合水溶液は中性を示す。

- (a) 強酸と強塩基からなる塩  $\text{KCl}$  の水溶液であり、中性を示す。  
 (b) 弱酸と強塩基からなる塩  $\text{CH}_3\text{COOK}$  の水溶液であり、加水分解して塩基性を示す。



(c) 強酸と弱塩基からなる塩  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の水溶液であり、加水分解して酸性を示す。



### Check 正塩の水溶液の性質

塩のなりたち	加水分解	水溶液の性質
強酸+強塩基	しない	中性
強酸+弱塩基	する	酸性
弱酸+強塩基	する	塩基性
弱酸+弱塩基	する	中性に近い

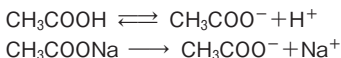
## 334. 緩衝液

**解答** [ア]  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$

[イ]  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

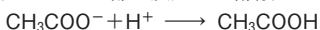
(ウ) 緩衝液 {エ}, {オ} ①, ④

**解説** 同物質量の酢酸と酢酸ナトリウムを含む水溶液では、酢酸は一部電離し、酢酸ナトリウムはほぼ完全に電離している。



したがって、この混合水溶液中には、多量の酢酸分子と酢酸イオンが共存している。

[ア] この混合水溶液に少量の酸を加えると、電離で生じた水素イオンと酢酸イオンの一部が反応して酢酸になる。

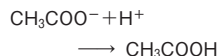


その結果、混合水溶液の水素イオン濃度はほぼ一定に保たれる。

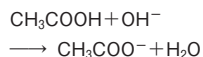


酢酸と酢酸ナトリウムからなる緩衝液

①酸を加えたとき



②塩基を加えたとき





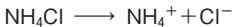
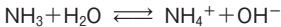
[イ] この混合水溶液に少量の塩基を加えると、電離で生じた水酸化物イオンが酢酸と反応して、酢酸イオンと水になる。



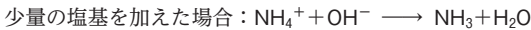
その結果、混合水溶液の水酸化物イオンの濃度はほぼ一定に保たれる。

(ウ) このように、少量の酸や塩基を加えても、その影響を緩和し、水溶液の pH がほぼ一定に保たれる水溶液を緩衝液という<sup>①</sup>。

{エ}, {オ} 同物質量を混合して緩衝液になる組み合わせは、アンモニア  $\text{NH}_3$  と塩化アンモニウム  $\text{NH}_4\text{Cl}$  である<sup>②</sup>。この場合は、次のような現象がおこる。



この水溶液に少量の酸や塩基を加えると、それぞれ次のような反応がおこり、水素イオン濃度および水酸化物イオン濃度はほぼ一定に保たれる。

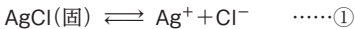


### 335. 溶解平衡と溶解度積

**解答** (ア) 塩化物イオン (イ) 増加 (ウ) 共通イオン

[エ]  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$  (オ)  $1.8 \times 10^{-5}$

**解説** 塩化銀は、水に溶けにくい塩であるが、ごくわずかに溶けて飽和水溶液になる。溶けた塩化銀は、ほぼ完全に電離し、固体の塩化銀との間に次の溶解平衡が成り立つ<sup>①</sup>。



(ア)~(ウ) 塩化銀水溶液に塩化水素を通じると、塩化水素の電離によって塩化物イオン  $\text{Cl}^-$  が増加する。そのため、 $\text{Cl}^-$  の濃度が減少する向き、すなわち左に平衡が移動し、 $\text{AgCl}$  の沈殿を生じる。このような現象を共通イオン効果といい、平衡移動の結果、 $\text{AgCl}$  の沈殿が増える。

[エ] 塩化銀の飽和水溶液では、 $[\text{Ag}^+]$ と $[\text{Cl}^-]$ の積が一定値となり、この一定値を溶解度積という。溶解度積は、温度が一定であれば、常に一定である。

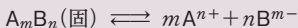
$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}} \text{ (一定)}$$

(オ) 飽和水溶液では、 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ の値がちょうど溶解度積  $K_{\text{sp}}$  に等しくなっており、①式の溶解平衡が成り立っている。したがって、 $[\text{Ag}^+] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  の塩化銀の飽和水溶液では、次式が成り立つ。

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1.8 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2}{1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

#### Check 溶解度積

難溶性の塩  $\text{A}_m\text{B}_n$  が溶解平衡の状態にあるとき、次の関係式が成立。



$$\text{溶解度積 } K_{\text{sp}} = [\text{A}^{n+}]^m [\text{B}^{m-}]^n = \text{一定} \quad (\text{温度一定})$$

### 336. 平衡定数

**解答** (1) 体積: 25L 圧力:  $1.8 \times 10^5 \text{ Pa}$  (2) 20L/mol  
(3) 2.1mol

**解説** (1) 最初の操作で、三酸化硫黄  $\text{SO}_3$  が 0.20mol 生成するので、

① 弱酸とその塩の混合水溶液、または、弱塩基とその塩の混合水溶液は、緩衝液になる。

② アンモニアと塩化水素  $\text{HCl}$  の場合、同物質量を混合すると、塩化アンモニウム水溶液となり、緩衝液にはならない。アンモニアの半分程度の物質量の塩化水素を混合した水溶液とすれば、この混合溶液も緩衝液となる。

①  $\text{AgCl}$  の溶解の速度と析出の速度が等しくなり、見かけ上、溶解が停止したように見える。

二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  は  $0.20 \text{ mol}$ 、酸素  $\text{O}_2$  は  $0.10 \text{ mol}$  減少する。その結果、容器内の気体の物質量は次のようになる。

	$2\text{SO}_2$	$+ \text{O}_2$	$\rightleftharpoons$	$2\text{SO}_3$	合計	
はじめ	0.70	0.30		0	1.00	[mol]
変化量	-0.20	-0.10		+0.20		[mol]
平衡時	0.50	0.20		0.20	0.90	[mol]

容器の体積を  $V[\text{L}]$ 、平衡時の容器内の圧力を  $P[\text{Pa}]$  とすると、はじめの状態と平衡時について、気体の状態方程式  $PV = nRT$  から、

はじめ  $(1.0 \times 10^5) \text{ Pa} \times V[\text{L}] = 1.00 \text{ mol} \times (8.3 \times 10^3) \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K} \quad \cdots \textcircled{1}$

平衡時  $P[\text{Pa}] \times V[\text{L}] = 0.90 \text{ mol} \times (8.3 \times 10^3) \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times 600 \text{ K} \quad \cdots \textcircled{2}$

これらを解くと、 $V = 24.9 \text{ L}$ 、 $P = 1.80 \times 10^5 \text{ Pa}$  となる。

(2) 容器の体積を  $V[\text{L}]$  とすると、この反応の平衡定数  $K$  は、

$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{\left(\frac{0.20}{V}\right)^2 (\text{mol/L})^2}{\left(\frac{0.50}{V}\right)^2 (\text{mol/L})^2 \left(\frac{0.20}{V}\right) \text{mol/L}} = 0.80 V [\text{L/mol}] \quad \cdots \textcircled{3}$$

ここに  $V = 24.9 \text{ L}$  を代入すると、 $K = 19.9 \text{ L/mol}$  となる。

(3) 容器内に酸素を加えると、三酸化硫黄が  $0.40 \text{ mol}$  になったので、三酸化硫黄は  $0.20 \text{ mol}$  増加しており、二酸化硫黄は  $0.20 \text{ mol}$ 、酸素は  $0.10 \text{ mol}$  減少する。加えた酸素の物質量を  $x[\text{mol}]$  とすると、この操作によって、容器内の気体の物質量は次のように変化する。

	$2\text{SO}_2$	$+ \text{O}_2$	$\rightleftharpoons$	$2\text{SO}_3$	
加えた直後	0.50	$0.20 + x$		0.20	[mol]
変化量	-0.20	-0.10		+0.20	[mol]
平衡時	0.30	$0.10 + x$		0.40	[mol]

温度が一定なので、③式を利用することができる。容器の体積を  $V[\text{L}]$  として代入すると、次の関係が成り立つ。

$$K = \frac{\left(\frac{0.40}{V}\right)^2 (\text{mol/L})^2}{\left(\frac{0.30}{V}\right)^2 (\text{mol/L})^2 \left(\frac{0.10+x}{V}\right) \text{mol/L}} = \frac{(0.40)^2}{(0.30)^2(0.10+x)} \times V [\text{L/mol}]$$

$$= 0.80 V [\text{L/mol}]$$

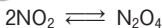
したがって、 $x = 2.12 \text{ mol}$  となる。

### 337. 圧平衡定数 .....

**解答** (1)  $K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(p_{\text{NO}_2})^2}$  (2)  $K_p = \frac{K_c}{RT}$  (3)  $3.1 \times 10^{-6} / \text{Pa}$

(4)  $\text{NO}_2 : \text{N}_2\text{O}_4 = 4.0 : 5.0$

**解説** (1) この平衡は次の化学反応式で表される。



したがって、圧平衡定数  $K_p$  は各気体の分圧  $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ 、 $p_{\text{NO}_2}$  を用いて、次のように表される。

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(p_{\text{NO}_2})^2}$$

(2) この化学変化の濃度平衡定数  $K_c$  は  $[\text{NO}_2]$ 、 $[\text{N}_2\text{O}_4]$  を用いて次のよ

① 圧平衡定数は温度一定のもとでは、一定値をとる。

うに表される。

$$K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} \quad \dots \textcircled{1}$$

ここで、気体の状態方程式  $PV = nRT$  から、各気体のモル濃度  $n/V$  は、次のように表される。

$$[\text{NO}_2] = \frac{n_{\text{NO}_2}}{V} = \frac{p_{\text{NO}_2}}{RT} \quad [\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{V} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{RT}$$

これらを①式に代入すると、次式が成立する。

$$K_c = \frac{\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{RT}}{\left(\frac{p_{\text{NO}_2}}{RT}\right)^2} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(p_{\text{NO}_2})^2} RT = K_p RT$$

$$K_p = \frac{K_c}{RT}$$

(3) 圧平衡定数  $K_p$  は次のように表され、これに各値を代入すると、

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(p_{\text{NO}_2})^2} = \frac{0.050 \times 10^5 \text{ Pa}}{(0.40 \times 10^5)^2 \text{ Pa}^2} = \frac{5.0}{16} \times 10^{-5} / \text{Pa} = 0.3125 \times 10^{-5} / \text{Pa}$$

(4)  $p_{\text{NO}_2} = x \times 10^5$  [Pa] とすると、ドルトンの分圧の法則<sup>②</sup>から、  
 $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = (9.0 \times 10^5 - x \times 10^5)$  [Pa] となるので、次の関係が成り立つ。

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(p_{\text{NO}_2})^2} = \frac{(9.0 - x) \times 10^5 \text{ Pa}}{(x \times 10^5)^2 \text{ Pa}^2} = \frac{5.0}{16} \times 10^{-5} / \text{Pa}$$

したがって、これを整理して因数分解すると<sup>③</sup>、

$$5.0x^2 + 16x - 144 = 0 \quad (5.0x + 36)(x - 4.0) = 0$$

$$x = 4.0, -7.2$$

$x > 0$  から、 $x = 4.0$  となるので、 $p_{\text{NO}_2} = 4.0 \times 10^5$  Pa となる。

$\text{NO}_2$  と  $\text{N}_2\text{O}_4$  の物質質量比は分圧の比に比例するので、 $\text{NO}_2$  と  $\text{N}_2\text{O}_4$  の物質質量比は次のようになる。

$$\text{NO}_2 : \text{N}_2\text{O}_4 = 4.0 \times 10^5 \text{ Pa} : (9.0 \times 10^5 - 4.0 \times 10^5) \text{ Pa} = 4.0 : 5.0$$

### Check 圧平衡定数

気体反応  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  ( $a, b, c, d$  は係数) が化学平衡の状態にあるとき、各気体の分圧を  $p_A, p_B, p_C, p_D$  とすると、次の関係が成り立つ。

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \text{一定} \quad (\text{温度一定})$$

圧平衡定数  $K_p$  と (濃度) 平衡定数  $K$  の間には次の関係が成り立つ。

$$K_p = K (RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

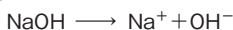
## 338. 平衡移動

**解答** (1) (ア) 右 (イ) 左 (2) (ア) 右 (イ) 移動しない

(3) (ア) 移動しない (イ) 左 (4) (ア) 移動しない (イ) 左

(5) (ア) 左 (イ) 右

**解説** (1) (ア) 水酸化ナトリウム  $\text{NaOH}$  は水溶液中で電離して水酸化物イオン  $\text{OH}^-$  を生じる。



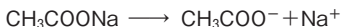
② 全圧 =  $p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4}$

③ 二次方程式の解の公式を用いてもよい。

$ax^2 + bx + c = 0$  のとき、

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

生じた  $\text{OH}^-$  は  $\text{H}^+$  と反応(中和)して  $\text{H}^+$  が減少するので、その変化をやわらげる向き、すなわち、 $\text{H}^+$  を生じる向き(右向き)に平衡が移動する<sup>①</sup>。  
 (イ) 酢酸ナトリウム  $\text{CH}_3\text{COONa}$  は水溶液中で電離して酢酸イオン  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  を生じる。



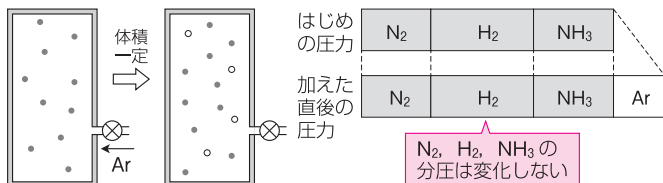
このため  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  が増加するので、その変化をやわらげる向き、すなわち、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  を減少させる向き(左向き)に平衡が移動する<sup>②</sup>。

(2) (ア) 圧力を高くすると、圧力の減少する向き、すなわち、気体分子の総数が減少する向きに平衡が移動する。左辺の気体分子の数は3、右辺は2であり、気体分子の総数が減少する向きは右向きである。

(イ) 触媒を加えると、右向きの反応と左向きの反応の活性化エネルギーがいずれも小さくなり、両方の反応の速さが大きくなるが、触媒は平衡を移動させるわけではない。

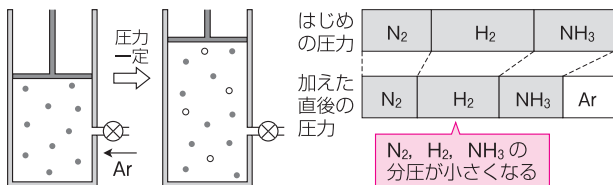
(3) アルゴンはどの気体とも反応しない不活性な気体である。

(ア) アルゴンを加えると、容器の内圧(混合気体の全圧)は加えられたアルゴンの分だけ増加するが、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$  の分圧は変化しない。したがって、平衡は移動しない。



**別解** 容器の体積が一定で、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$  の物質量は変化しないので、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$  の濃度も変化しない<sup>③</sup>。したがって、平衡は移動しない。

(イ) 一定の圧力が加えられた、なめらかに動くピストン付きの容器に気体が入っていると考えるとよい。圧力一定でアルゴンを加えると、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$  の分圧の和が、加えたアルゴンの分だけ減少する。これは減圧したことと同じであり、この影響をやわらげる向き、すなわち、気体分子の総数を増加させる向きに平衡が移動する。左辺の気体分子の数は4、右辺は2なので、気体分子の総数が増加する向きは左向きである。



**別解** 圧力一定でアルゴンを加えて体積が増加すると、気体分子が動きまわることのできる空間が広がるので、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$  の濃度は減少する。したがって、その影響をやわらげる向き、すなわち、気体分子の総数が増加する左向きに平衡が移動する。

(4) 平衡の移動には、反応系(容器や溶液中)を動きまわることができる分子やイオンのみが関与する。

(ア) 固体である黒鉛は容器の底にたまっており、動くことができない。

① 酢酸と水酸化ナトリウムの中和滴定では、この平衡移動によって、すべての酢酸が中和される。

② これを共通イオン効果という。

③ 容器の体積を  $V[\text{L}]$ 、各気体の物質量を  $n[\text{mol}]$  とすると、その濃度は  $n/V[\text{mol/L}]$  と表される。 $n$  も  $V$  も変化しないため、 $n/V$  も変化しないことがわかる。

したがって、黒鉛の量は平衡の移動に影響を与えないので、黒鉛を加えても平衡は移動しない。

### 補足 溶解平衡と沈殿の量

塩化ナトリウム NaCl が溶け残った飽和塩化ナトリウム水溶液では、 $\text{NaCl(固)} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  の溶解平衡が成立している。このとき、塩化ナトリウムは容器の底に沈殿して動かないので、平衡の移動に関与しない。この容器に塩化ナトリウムを加えても、この溶解平衡が右向きに移動して、塩化ナトリウムがさらに溶けることはない。

(イ) 圧力を高くすると、その影響をやわらげる圧力減少の向き、すなわち、気体分子を減少させる向きに平衡が移動する。左辺の気体分子の数は 1、右辺は 2 であり、気体分子が減少する向きは左向きである。

(5) (ア) 加熱すると気体の溶解度が減少するため、水溶液中のアンモニア  $\text{NH}_3$  が気体となって失われ、アンモニアのモル濃度が低下する。このため、その変化をやわらげる向き、すなわちアンモニア  $\text{NH}_3$  を増加させる向き(左向き)に平衡が移動する。

(イ) 純水で希釈すると、水分子が増加するため、その変化をやわらげる向き、すなわち水分子を減少させる向き(右向き)に平衡が移動する<sup>④</sup>。

## 339. 反応の速さと平衡

解答 (1) (i) C (ii) D (iii) E (2) 80%

解説 (1) アンモニア  $\text{NH}_3$  の生成率が一定になっている部分は、平衡に達していることを意味する。また、生成率曲線の傾きが大きいほど反応の速さが大きい。

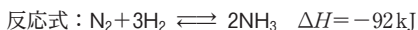
(i) 圧力は同じまま、温度を低くすると、平衡は発熱方向(右向き)に移動する<sup>①</sup>ため、 $\text{NH}_3$  の生成率は大きくなる。一方、温度が低いほど反応の速さは小さくなるため、平衡に達するまでの時間は長くなる。

(ii) 温度は同じまま、圧力を高くすると、平衡は気体分子の総数の減少する向き(右向き)に移動するため  $\text{NH}_3$  の生成率は大きくなる。また、圧力が高いほど反応の速さが大きくなる<sup>②</sup>。

(iii) 温度、圧力の条件が同じであり、触媒を加えても、平衡は移動しないので  $\text{NH}_3$  の生成率も変わらない。一方、触媒を加えると反応の速さが大きくなるため、平衡に達するまでの時間は短くなる。

### 補足 アンモニアの工業的製法(ハーバー・ボッシュ法)

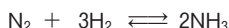
アンモニアは低温・高圧ほど多く生成するが、工業的には次のような条件で合成されることが多い。



触媒:  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$  など 圧力: 約  $3.0 \times 10^7 \text{ Pa}$  温度:  $400 \sim 500^\circ\text{C}$

アンモニア  $\text{NH}_3$  の生成率は温度が低い方がよいが、平衡に達する時間を短縮するために、やや高い温度に設定されている<sup>③</sup>。

(2) 反応前、窒素  $\text{N}_2$  と水素  $\text{H}_2$  の物質比が  $25 : 75 = 1.0 : 3.0$  なので、反応前の  $\text{N}_2$  の物質量を  $a[\text{mol}]$  とすると、 $\text{H}_2$  の物質量は  $3a[\text{mol}]$  となる。平衡に達するまでに  $x[\text{mol}]$  の  $\text{N}_2$  が反応したとすると、



反応前	$a$	$3a$	0	(計 $4a$ )	[mol]
変化量	$-x$	$-3x$	$+2x$		[mol]
平衡時	$a-x$	$3a-3x$	$2x$	(計 $4a-2x$ )	[mol]

④ 一般に、弱酸、弱塩基の水溶液を希釈すると、その電離度は上昇する。



温度を高くしたり、触媒を加えたりすると、反応の速さは大きくなる。また、気体反応では、圧力が高いほど、反応の速さが大きくなる。

① この反応は  $\Delta H < 0$  なので、発熱反応である。

② 圧力を高くすると、気体分子の衝突回数が増えるため、反応の速さが大きくなる。

③ 生成率が低くても、アンモニアを取り出すことによって、平衡を右に移動させることができる。

反応前  $4a$  [mol] 存在した混合気体が、平衡時に  $(4a-2x)$  [mol] に減少したため、密閉容器内の全圧は  $3.0 \times 10^7$  Pa から  $1.8 \times 3.0 \times 10^7$  Pa に減少した。 $PV=nRT$  から、温度  $T$  と体積  $V$  が一定のもとでは、気体の圧力  $P$  [Pa] は物質量  $n$  [mol] に比例するので、

$$\frac{1.8 \times 10^7 \text{ Pa}}{3.0 \times 10^7 \text{ Pa}} = \frac{4a - 2x \text{ [mol]}}{4a \text{ [mol]}} \quad x = 0.80a$$

したがって、反応前の  $N_2$  の 80% が  $NH_3$  に変換されたことがわかる。

### 340. 非常に希薄な塩酸の pH

**解答** (1)  $-\log_{10} c$  (2)  $(c+x)x \text{ (mol/L)}^2$  (3) 6.8

**解説** (1) 塩化水素は 1 価の強酸なので、 $c$  [mol/L] の塩酸中の水素イオン濃度  $[H^+] = c$  [mol/L] となる。したがって、

$$\text{pH} = -\log_{10} [H^+] = -\log_{10} c$$

(2) 水  $H_2O$  の電離で生じる  $OH^-$  の濃度と  $H^+$  の濃度は等しく、いずれも  $x$  [mol/L] と表されるので、溶液中の  $[H^+] = c + x$  [mol/L]<sup>①</sup>、 $[OH^-] = x$  [mol/L] となる。

水のイオン積  $K_w = [H^+][OH^-] = (c+x)x \text{ (mol/L)}^2 \dots \text{①}$

(3) ①式を  $x$  について整理すると、

$$x^2 + cx - K_w = 0 \quad (x > 0)$$

二次方程式の解の公式<sup>②</sup>から、

$$x = \frac{-c + \sqrt{c^2 + 4K_w}}{2}$$

$$[H^+] = c + \frac{-c + \sqrt{c^2 + 4K_w}}{2} = \frac{c + \sqrt{c^2 + 4K_w}}{2} \text{ [mol/L]} \dots \text{②}$$

②式に、 $c = 1 \times 10^{-7}$  mol/L と  $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$  を代入して、pH を求めると、

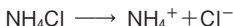
$$\text{pH} = -\log_{10} \frac{1 \times 10^{-7} + \sqrt{(1 \times 10^{-7})^2 + 4 \times 1.0 \times 10^{-14}}}{2}$$

$$\text{pH} = -\log_{10} \left( \frac{1 + \sqrt{5}}{2} \times 10^{-7} \right) = 7 - 0.21 = 6.79$$

### 341. 加水分解定数

**解答** (1) (x)  $NH_3$  (y)  $H_3O^+$  (2)  $\frac{K_w}{K_b}$  (3) 5.7

**解説** (1) 塩化アンモニウム  $NH_4Cl$  を水に溶かすと、次のように完全に電離する。



電離で生じた  $NH_4^+$  は、次のように加水分解する。



したがって、塩化アンモニウムの水溶液は弱酸性を示す。

(2) アンモニアの電離 ( $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ ) の電離定数  $K_b$  は次のように表される。

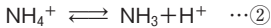
$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

また、①式の加水分解は、次のように簡略化される<sup>①</sup>。

<sup>①</sup> (1) では、 $c \gg x$  なので、 $c+x \approx c$  と近似でき、 $[H^+] = c$  [mol/L] としている。

<sup>②</sup> 二次方程式の解の公式  $ax^2 + bx + c = 0$  のとき、 $x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$

<sup>①</sup> オキソニウムイオン  $H_3O^+$  は、簡略化して  $H^+$  と示されることが多い。



したがって、加水分解定数  $K_h$  は次のように表される。

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \dots \textcircled{3}$$

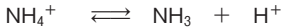
水のイオン積は  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$  なので、③式の分母、分子にそれぞれ  $[\text{OH}^-]$  をかけて整理すると、 $K_h$  は次式のように表される。

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b} \quad \dots \textcircled{4}$$

(3) ④式から、加水分解定数  $K_h$  を求めると、

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{2.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}} = 5.0 \times 10^{-10} \text{mol/L}$$

$c$  [mol/L] の塩化アンモニウム水溶液について、 $\text{NH}_4^+$  が加水分解する割合を  $h$  とすると、平衡状態における水溶液中の各成分のモル濃度は次のようになる。



はじめ  $c$   $0$   $0$  [mol/L]

平衡時  $c(1-h)$   $ch$   $ch$  [mol/L]

したがって、加水分解定数  $K_h$  は、②式から、

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{ch \times ch}{c(1-h)} = \frac{ch^2}{1-h}$$

このとき、 $h \ll 1$  であり、 $1-h=1$  とみなすことができるので、 $K_h = ch^2$  と近似できる。したがって、 $h$  は、

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{c}} \quad \dots \textcircled{5}$$

水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  は、 $ch$  [mol/L] と表されるので、 $h$  に⑤式を代入すると、次のようになる。

$$[\text{H}^+] = ch = c \times \sqrt{\frac{K_h}{c}} = \sqrt{cK_h} \quad \dots \textcircled{6}$$

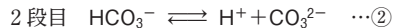
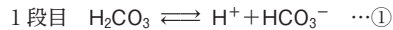
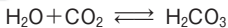
⑥式に、 $c = 1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 、 $K_h = 5.0 \times 10^{-10} \text{mol/L}$  を代入すると、 $[\text{H}^+] = \sqrt{1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L} \times 5.0 \times 10^{-10} \text{mol/L}} = \sqrt{5.0} \times 10^{-6} \text{mol/L}$  したがって、

$$\text{pH} = -\log_{10}(\sqrt{5.0} \times 10^{-6}) = 6 - \frac{1}{2} \log_{10} 5.0 = 6 - \frac{1}{2} \times 0.70 = 5.65$$

### 342. 炭酸の電離

**解答** (1)  $[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2}$  (2) 4.0  
 (3)  $2.8 \times 10^{-6} \text{mol/L}$

**解説** 二酸化炭素が水に溶けると、次の2段階の電離がおこる。



(1) ①、②式から、 $K_{a1}$ 、 $K_{a2}$  はそれぞれ次のように表される。

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$



一般に、多段階電離する弱酸では、2段階以降の電離を無視して pH を求める。

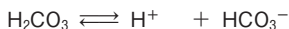
したがって、 $K_{a1} \times K_{a2}$  として  $[\text{HCO}_3^-]$  を消去すると、次のようになる。

$$K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a1} \times K_{a2} [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2}$$

(2)  $K_{a1} \gg K_{a2}$  であり、②の電離は無視できるので、水溶液の pH は、1 段目の電離で生じた水素イオンの濃度だけから求められる。

炭酸の濃度を  $c$  [mol/L]、 $[\text{H}^+] = x$  [mol/L] とすると<sup>①</sup>、1 段目の各成分のモル濃度は次のようになる。



はじめ  $c$             0            0            [mol/L]

平衡時  $c-x$            $x$              $x$             [mol/L]

これを  $K_{a1}$  の式に代入し、電離度が 1 よりも非常に小さいので、 $c \gg x$  とし、 $c-x=c$  とみなすと、

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{x^2}{c-x} = \frac{x^2}{c}$$

したがって、 $[\text{H}^+]$  および pH は次のように求められる。

$$[\text{H}^+] = x = \sqrt{cK_{a1}} = \sqrt{2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 4.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}}$$

$$= \sqrt{9.0 \times 10^{-9}} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10} \sqrt{9.0 \times 10^{-9}} = -\frac{1}{2} \log_{10}(9.0 \times 10^{-9})$$

$$= -\frac{1}{2} \log_{10} 3.0^2 + 4.5 = 4.02$$

(3) (2) で求めた式に数値を代入すると、

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_{a1}} = \sqrt{2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 4.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}}$$

$$= 3.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

この数値は、 $c = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  と比較すると、1 桁違うだけであり、電離度が 1 よりも非常に小さいとは考えにくい<sup>②</sup>。したがって、

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{x^2}{c-x}$$

分母を払って整理すると、

$$x^2 + K_{a1}x - cK_{a1} = 0$$

ここへ数値を代入して解き、二次方程式の解の公式を用いると、

$$x^2 + 4.5 \times 10^{-7}x - 9.0 \times 10^{-12} = 0$$

$$x = \frac{-4.5 \times 10^{-7} + \sqrt{(4.5 \times 10^{-7})^2 + 4 \times 9.0 \times 10^{-12}}}{2}$$

$$= \frac{-4.5 \times 10^{-7} + \sqrt{20.25 \times 10^{-14} + 36 \times 10^{-12}}}{2}$$

ここで、ルートの中に注目すると、 $20.25 \times 10^{-14}$  は  $36 \times 10^{-12}$  に比べて十分に小さいので、次のように近似できる。

$$x = \frac{-4.5 \times 10^{-7} + \sqrt{36 \times 10^{-12}}}{2} = \frac{-4.5 \times 10^{-7} + 6.0 \times 10^{-6}}{2}$$

$$= 2.77 \times 10^{-6}$$

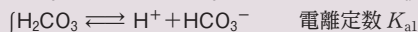
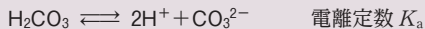
① 電離度を  $\alpha$  とおいて解いてもよい。

②  $c-x=c$  とみなさずに計算を行う。

③  $x > 0$  なので、解の公式中の土が-の場合の解は不適である。



## Check 2段階の電離



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_{a1} \times K_{a2}$$

## 343. 緩衝液

**解答** 実験2 : 4.52 実験3 : 1.40 実験4 : 4.18 実験5 : 4.85

**解説** 実験2 実験1で中和した水溶液中には、酢酸ナトリウム  $\text{CH}_3\text{COONa}$  が  $0.10 \text{ mol}$  生成している。

一方、ここに加える  $0.40 \text{ mol/L}$  の酢酸水溶液  $300 \text{ mL}$  中に含まれる酢酸  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の物質量は、

$$0.40 \text{ mol/L} \times \frac{300}{1000} \text{ L} = 0.12 \text{ mol}$$

混合後、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  と  $\text{CH}_3\text{COOH}$  が溶液  $800 \text{ mL} (=0.800 \text{ L})$  に含まれるので、溶液中の酢酸ナトリウムのモル濃度  $[\text{CH}_3\text{COONa}]$  は、

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{0.10 \text{ mol}}{0.800 \text{ L}} = 0.125 \text{ mol/L}$$

この、酢酸ナトリウムは完全に電離していると考えられるので、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.125 \text{ mol/L}$  である。

一方、溶液中の酢酸のモル濃度  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  は、

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0.12 \text{ mol}}{0.800 \text{ L}} = 0.150 \text{ mol/L}$$

ここで、混合溶液中の酢酸のモル濃度を  $c [\text{mol/L}]$ 、酢酸イオンのモル濃度を  $c' [\text{mol/L}]$ 、平衡時の水素イオンのモル濃度を  $x [\text{mol/L}]$  とすると、平衡状態における各成分のモル濃度は次のようになる。



はじめ  $c$   $c'$   $0$   $[\text{mol/L}]$

平衡時  $c-x$   $c'+x$   $x$   $[\text{mol/L}]$

ここで、 $x$  は  $c$ 、 $c'$  に比べて非常に小さく、 $c-x=c$ 、 $c'+x=c'$  とみなせるので、酢酸の電離定数<sup>①</sup>は、

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(c'+x)x}{c-x} = \frac{c'}{c} x$$

ここへ、 $c=0.150 \text{ mol/L}$ 、 $c'=0.125 \text{ mol/L}$  を代入すると、

$$[\text{H}^+] = x = \frac{c}{c'} K_a = \frac{0.150 \text{ mol/L}}{0.125 \text{ mol/L}} \times 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

したがって、

$$\text{pH} = -\log_{10}(3.0 \times 10^{-5}) = 5 - \log_{10} 3.0 = 5 - 0.48 = 4.52$$

**実験3**  $0.20 \text{ mol/L}$  の塩酸水溶液  $200 \text{ mL}$  を、水  $800 \text{ mL}$  で希釈すると、溶液は  $200 \text{ mL} + 800 \text{ mL} = 1000 \text{ mL} = 1.000 \text{ L}$  になるので、

$$\frac{0.20 \text{ mol/L} \times 0.200 \text{ L}}{1.000 \text{ L}} = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

したがって、

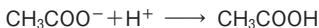
$$\text{pH} = -\log_{10}(4.0 \times 10^{-2}) = -\log_{10}(2.0^2 \times 10^{-2}) = 2 - 2\log_{10} 2.0 = 1.40$$

① 緩衝液中でも、

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

=一定  
が成り立つ。

**実験4** 加えた塩酸に含まれる  $H^+$  は、次の反応で消費される。



その結果、 $CH_3COO^-$  が減少して  $CH_3COOH$  が増える。

加えた  $0.20 \text{ mol/L}$  塩酸  $200 \text{ mL} = 0.200 \text{ L}$  中の  $H^+$  は、

$$0.20 \text{ mol/L} \times 0.200 \text{ L} = 0.040 \text{ mol}$$

したがって、反応後の  $CH_3COO^-$  と  $CH_3COOH$  の物質量は、

$$CH_3COO^- : 0.10 \text{ mol} - 0.040 \text{ mol} = 0.060 \text{ mol}$$

$$CH_3COOH : 0.12 \text{ mol} + 0.040 \text{ mol} = 0.160 \text{ mol}$$

混合溶液の体積は  $1.000 \text{ L}$  なので、(2)と同様に考えて、

$$[H^+] = \frac{c}{c'} K_a = \frac{0.160 \text{ mol/L}}{0.060 \text{ mol/L}} \times 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = \frac{2.0}{3.0} \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

したがって、

$$\text{pH} = -\log_{10} \left( \frac{2.0}{3.0} \times 10^{-4} \right) = 4 - \log_{10} 2.0 + \log_{10} 3.0 = 4 - 0.30 + 0.48 = 4.18$$

**実験5** 加えた水酸化ナトリウム水溶液に含まれる  $OH^-$  は、次の反応で消費される。



その結果、 $CH_3COOH$  が減少して  $CH_3COO^-$  が増える。加えた  $2.0 \text{ mol/L}$  水酸化ナトリウム水溶液  $200 \text{ mL} = 0.200 \text{ L}$  の  $OH^-$  は次のようになる。

$$0.20 \text{ mol/L} \times 0.200 \text{ L} = 0.040 \text{ mol}$$

したがって、反応後の  $CH_3COO^-$  と  $CH_3COOH$  の物質量は、

$$CH_3COO^- : 0.10 \text{ mol} + 0.040 \text{ mol} = 0.140 \text{ mol}$$

$$CH_3COOH : 0.12 \text{ mol} - 0.040 \text{ mol} = 0.080 \text{ mol}$$

混合溶液の体積は  $1.000 \text{ L}$  なので、(2)と同様に考えて、

$$[H^+] = \frac{c}{c'} K_a = \frac{0.080 \text{ mol/L}}{0.140 \text{ mol/L}} \times 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = \frac{1.0}{7.0} \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

したがって、

$$\text{pH} = -\log_{10} \left( \frac{1.0}{7.0} \times 10^{-4} \right) = 4 + \log_{10} 7.0 = 4 + 0.85 = 4.85$$

### Check 緩衝液

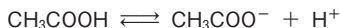
少量の強酸や強塩基を加えても、その影響を緩和し、水溶液の水素イオン濃度または pH がほぼ一定に保たれる水溶液。弱酸とその塩の混合溶液、弱塩基とその塩の混合溶液が緩衝液となる。

$$c [\text{mol/L}] \text{の弱酸と } c' [\text{mol/L}] \text{の弱酸の塩からなる緩衝液の } [H^+] \quad [H^+] = \frac{c}{c'} K_a [\text{mol/L}]$$

### 344. 中和滴定曲線 .....

**解答** (1) **2.6** (2) 領域イでは、酢酸と酢酸ナトリウムの緩衝液となっており、緩衝作用を示すから。(3) 点ウ：**9.0** 点エ：**12.9**

**解説** (1)  $0.40 \text{ mol/L}$  の酢酸水溶液の pH を求めればよい。 $c [\text{mol/L}]$  の酢酸水溶液中の  $[H^+]$  を  $x [\text{mol/L}]$  とすると、各成分のモル濃度は、次のように表される。



はじめ	$c$	—	—	[mol/L]
平衡時	$c - x$	$x$	$x$	[mol/L]



弱酸水溶液の pH は、弱酸の電離定数  $K_a$  から求める。塩の水溶液の pH は、塩の加水分解定数  $K_h = K_w / K_a$  から求める。

$x \ll c$  であり<sup>1</sup>、 $c-x=c$  とみなすと、電離定数  $K_a$  は、

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{c-x} = \frac{x^2}{c}$$

したがって、 $x = \sqrt{cK_a}$  となり、pH は次のように求められる。

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}\sqrt{cK_a} \\ &= -\frac{1}{2}\log_{10}(0.40 \times 2.0 \times 10^{-5}) = -\frac{1}{2}\log_{10}(8.0 \times 10^{-6}) \\ &= 3 - \frac{3}{2}\log_{10}2.0 = 2.55 = 2.6 \end{aligned}$$

(2) 領域イでは、次の反応によって生成した酢酸ナトリウムと未反応の酢酸が混在している。

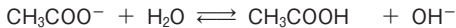


したがって、領域イの水溶液は  $\text{CH}_3\text{COOH}$  と  $\text{CH}_3\text{COONa}$  の緩衝液になっており、pH は変化しにくい<sup>2</sup>。

(3) 点ウは中和点である。中和点における水溶液の体積は 50 mL + 50 mL = 100 mL なので、生じた  $\text{CH}_3\text{COONa}$  のモル濃度は次のようになる。

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{0.40 \text{ mol/L} \times \frac{50}{1000} \text{ L}}{(100/1000) \text{ L}} = 0.20 \text{ mol/L}$$

$\text{CH}_3\text{COONa}$  は完全に電離しており、生じた  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  は、次式のように加水分解して塩基性を示す。 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  の濃度を  $c$  [mol/L]、 $[\text{OH}^-] = x$  [mol/L] とすると、加水分解による各成分のモル濃度は、



はじめ	$c$	—	—	[mol/L]
平衡時	$c-x$	$x$	$x$	[mol/L]

この加水分解の平衡定数  $K_h$  を、酢酸の電離定数  $K_a$  と水のイオン積  $K_w$  で表すと次のようになる<sup>3</sup>。

$$\begin{aligned} K_h &= \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}^+]} \\ &= \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a} \\ &= \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \end{aligned}$$

また、 $x \ll c$  とすると、 $c-x=c$  とみなせるので、次式が成立する。

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{x^2}{c-x} = \frac{x^2}{c}$$

したがって、

$$[\text{OH}^-] = x = \sqrt{cK_h} = \sqrt{\frac{cK_w}{K_a}}$$

$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$  から、

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{\sqrt{\frac{cK_w}{K_a}}} = \sqrt{\frac{K_a K_w}{c}} \\ &= \sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{0.20 \text{ mol/L}}} = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

**1** 0.40 mol/L の酢酸水溶液では、酢酸の電離度は非常に小さく、 $x \ll c$  とみなすことができる。

**2** 一般に、弱酸とその塩との混合水溶液は緩衝液になる。 $\text{CH}_3\text{COOH}$  と  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  の濃度が等しいとき、緩衝作用は最も大きくなる。

**3** 分母、分子に  $[\text{H}^+]$  をそれぞれかけ、整理する。

したがって、中和点における水溶液の pH は、

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(1.0 \times 10^{-9}) = 9.0$$

点エは、過剰の酸化ナトリウム NaOH によって強い塩基性になっている<sup>4</sup>。この混合水溶液の体積は 50 mL + 75 mL = 125 mL であり、NaOH は完全に電離しているので、 $[\text{OH}^-]$  は次のようになる。

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.40 \text{ mol/L} \times \frac{75-50}{1000} \text{ L}}{125/1000 \text{ L}} = 8.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{W}}$  から、

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{W}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{8.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = \frac{1.0 \times 10^{-12}}{8.0} \text{ mol/L}$$

したがって、

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}\left(\frac{1.0 \times 10^{-12}}{8.0}\right) = -\log_{10}\left(\frac{1.0 \times 10^{-12}}{2.0^3}\right) \\ &= 12 + 3\log_{10}2.0 = 12.90 \end{aligned}$$

**別解**  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$  の両辺の対数 ( $-\log_{10}$ ) をとると、

$$-\log_{10}[\text{H}^+][\text{OH}^-] = -\log_{10}[\text{H}^+] - \log_{10}[\text{OH}^-] = 14$$

ここで、 $\text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-]$  とすると、 $\text{pH} + \text{pOH} = 14$  となる。この関係を用いると、点ウにおける pH は、次のように求められる。

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{cK_{\text{W}}}{K_{\text{a}}}} \text{ から、}$$

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log_{10}[\text{OH}^-] = -\log_{10}\sqrt{\frac{cK_{\text{W}}}{K_{\text{a}}}} = -\frac{1}{2}\log_{10}\frac{cK_{\text{W}}}{K_{\text{a}}} \\ &= -\frac{1}{2}\log_{10}\left(\frac{0.20 \times 1.0 \times 10^{-14}}{2.0 \times 10^{-5}}\right) = 5 \end{aligned}$$

したがって、

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5 = 9$$

また、点エにおける pH も同様にして、次のように求められる。

$$\text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-] = -\log_{10}(8.0 \times 10^{-2}) = 2 - 3\log_{10}2.0 = 1.10$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1.10 = 12.90 = 12.9$$

### Check 弱酸・弱塩基の水溶液の $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ と pH, pOH

- ①  $c$  [mol/L] の弱酸の水溶液……  $[\text{H}^+] = \sqrt{cK_{\text{a}}}$  [mol/L]
- ②  $c'$  [mol/L] の弱酸の塩の水溶液……  $[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{c'K_{\text{W}}}{K_{\text{a}}}}$  [mol/L]
- ③ 塩基性水溶液の pH を求める場合、 $\text{pH} + \text{pOH} = 14$  を利用してもよい。 $\text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-]$

<sup>4</sup>  $\text{OH}^-$  が多量に存在するため、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  の加水分解(平衡)は左にかたよっており、無視してよい。

### 345. 指示薬の変色域

**解答** (1)  $[H^+] \geq 10K_a$  (2)  $[H^+] \leq \frac{K_a}{10}$  (3) (A) 6.1 (B) 8.1

**解説** 指示薬 HA の電離平衡  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$  における電離定数  $K_a$  は、次のようになる。

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \dots \textcircled{1}$$

(1) 水溶液中で指示薬が黄色に見えるとき、 $[HA] \geq [A^-] \times 10$  なので、

$$\frac{[HA]}{[A^-]} \geq 10 \quad \dots \textcircled{2}$$

①式を変形すると、次式が得られる。

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{[H^+]}{K_a} \quad \dots \textcircled{3}$$

③式を②式に代入すると、

$$\frac{[H^+]}{K_a} \geq 10 \quad [H^+] \geq 10K_a$$

(2) 水溶液中で指示薬が青色に見えるとき、 $[A^-] \geq [HA] \times 10$  なので、

$$\frac{[A^-]}{[HA]} \geq 10 \quad \dots \textcircled{4}$$

(1)と同様に、③、④式から、

$$\frac{K_a}{[H^+]} \geq 10 \quad [H^+] \leq \frac{K_a}{10}$$

(3) (1)から水溶液中で指示薬が黄色に見える  $[H^+]$  の最小値が求められ、(2)から水溶液中で指示薬が青色に見える  $[H^+]$  の最大値が求められる。したがって、 $[H^+]$  の最小値は、

$$[H^+] = 10K_a = 10 \times 8.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L} = 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(8.0 \times 10^{-7}) = 7 - 3\log_{10}2.0 = 7 - 3 \times 0.30 = 6.1$$

また、 $[H^+]$  の最大値は、

$$[H^+] = \frac{K_a}{10} = \frac{8.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}}{10} = 8.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(8.0 \times 10^{-9}) = 9 - 3\log_{10}2.0 = 9 - 3 \times 0.30 = 8.1$$

したがって、変色域の pH は 6.1~8.1 となる。

### 346. 溶解度積

**解答** (1)  $[S^{2-}] \leq 3.0 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$  (2)  $K = K_1K_2$   
 (3)  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

**解説** (1) ZnS の溶解度積は次のように表される。

$$[Zn^{2+}][S^{2-}] = 3.0 \times 10^{-18} (\text{mol/L})^2$$

したがって、ZnS の沈殿が生じない条件<sup>①</sup>は、

$$[Zn^{2+}][S^{2-}] \leq 3.0 \times 10^{-18} (\text{mol/L})^2$$

いま、 $[Zn^{2+}] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  なので、

$$[S^{2-}] \leq \frac{3.0 \times 10^{-18} (\text{mol/L})^2}{1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}} = 3.0 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$$

① 水溶液中のイオンの濃度の積が、溶解度積よりも大きければ沈殿を生じる。沈殿を生じると、各イオンの濃度が減少して溶解平衡に達するため、その積は溶解度積  $K_{sp}$  に等しくなる。  
 また、イオンの濃度の積が溶解度積と等しい、もしくは小さいと沈殿を生じず、すべて溶解している。

(2)  $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$  の平衡の平衡定数  $K$  は次のように表される。

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

一方、電離定数  $K_1$ ,  $K_2$  は次のように表される。

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$$

$K_1 \times K_2$  を行い、 $[\text{HS}^-]$  を消去すると、次のようになる。

$$K_1 \times K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \dots \textcircled{1}$$

これは、平衡定数  $K$  と等しく、 $K = K_1 \times K_2$  となる。

(3)  $\text{CuS}$  の溶解度積は次のように表される。

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 6.5 \times 10^{-30} (\text{mol/L})^2$$

したがって、 $\text{CuS}$  の沈殿を生じはじめる  $[\text{S}^{2-}]$  の下限は、

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] > 6.5 \times 10^{-30} (\text{mol/L})^2$$

いま、 $[\text{Cu}^{2+}] = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  なので、

$$[\text{S}^{2-}] > \frac{6.5 \times 10^{-30} (\text{mol/L})^2}{5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = 1.3 \times 10^{-28} \text{ mol/L}$$

したがって、 $\text{CuS}$  が沈殿し、かつ  $\text{ZnS}$  が沈殿しない  $[\text{S}^{2-}]$  の範囲は、 $1.3 \times 10^{-28} \text{ mol/L} < [\text{S}^{2-}] \leq 3.0 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$  となる。

このとき、 $[\text{H}^+]$  が小さいほど  $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$  の平衡が右に偏り、 $[\text{S}^{2-}]$  が増加するため、 $\text{CuS}$  のみを沈殿させる  $[\text{H}^+]$  の下限は、 $[\text{S}^{2-}]$  の上限すなわち  $[\text{S}^{2-}] = 3.0 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$  となるとき値である。①式を変形して  $[\text{H}^+]$  の式をつくり、各値を代入すると、

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2 \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]}} = \sqrt{8.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \times 1.5 \times 10^{-14} \text{ mol/L} \times \frac{1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}}{3.0 \times 10^{-17} \text{ mol/L}}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \textcircled{2}$$

**別解** ①式から  $[\text{S}^{2-}]$  と  $[\text{H}^+]$  の関係式は、次のようになる。

$$\begin{aligned} [\text{S}^{2-}] &= K_1 K_2 \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = 8.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \times 1.5 \times 10^{-14} \text{ mol/L} \times \frac{1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}}{[\text{H}^+]^2} \\ &= \frac{1.2 \times 10^{-22}}{[\text{H}^+]^2} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

したがって、 $\text{CuS}$  が沈殿し、かつ  $\text{ZnS}$  が沈殿しない  $[\text{H}^+]$  の範囲は、 $1.3 \times 10^{-28} \text{ mol/L} < [\text{S}^{2-}] \leq 3.0 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$  から、次のようになる。

$$1.3 \times 10^{-28} \text{ mol/L} < \frac{1.2 \times 10^{-22}}{[\text{H}^+]^2} \text{ mol/L} \leq 3.0 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$$

$$\frac{1.2 \times 10^{-22}}{1.3 \times 10^{-28}} (\text{mol/L})^2 > [\text{H}^+]^2 \geq \frac{1.2 \times 10^{-22}}{3.0 \times 10^{-17}} (\text{mol/L})^2 = 4.0 \times 10^{-6} (\text{mol/L})^2$$

したがって、 $[\text{H}^+]$  の下限は、次のようになる。

$$[\text{H}^+] \geq 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

②  $\text{Zn}^{2+}$  と  $\text{Cu}^{2+}$  を含む水溶液から、金属イオンを分離する際、酸性で硫化水素を通じると、 $\text{CuS}$  だけが沈殿し、分離できることがわかる。

### Check 溶解度積

難溶性塩  $\text{A}_m\text{B}_n$  の電離平衡  $\text{A}_m\text{B}_n \rightleftharpoons m\text{A}^{n+} + n\text{B}^{m-}$  の飽和水溶液では、

$$[\text{A}^{n+}]^m [\text{B}^{m-}]^n = K_{\text{sp}} \text{ (一定)}$$

$\text{A}^{n+}$  を含む水溶液と  $\text{B}^{m-}$  を含む水溶液の混合では、

$$[\text{A}^{n+}]^m [\text{B}^{m-}]^n > K_{\text{sp}} \dots \text{沈殿を生じる}$$

$$[\text{A}^{n+}]^m [\text{B}^{m-}]^n < K_{\text{sp}} \dots \text{沈殿を生じない}$$

## 347. モール法

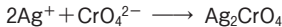
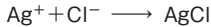
**解答** (1) (a) 塩化銀： $1.7 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

クロム酸銀： $3.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  (b)  $5.2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

(2) (a) 赤褐色のクロム酸銀の沈殿の析出で滴定の終点が決まる。

(b)  $0.135 \text{ mol/L}$  (c)  $4.1 \times 10^{-4} \text{ mol}$

**解説** 塩化銀  $\text{AgCl}$  およびクロム酸銀  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の沈殿生成は、それぞれ次のように表される。



(1) (a) 塩化銀の溶解度積  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.7 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$  から<sup>①</sup>,

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1.7 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.7 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2}{1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = 1.7 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

クロム酸銀の溶解度積  $[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$  から<sup>②</sup>,

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3}{1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}} \\ = 3.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

(b) (a) で求めた  $[\text{Ag}^+]$  を比較すると、クロム酸銀が析出しはじめるとき、塩化銀はすでに沈殿していることがわかる。クロム酸銀が析出しはじめるときの  $[\text{Ag}^+]$  は、(a) から、 $3.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  であり、このとき塩化銀の溶解平衡が成り立っているため、塩化銀の溶解度積  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.7 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$  から、 $[\text{Cl}^-]$  は次のように求められる。

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1.7 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1.7 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2}{3.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} = 5.15 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

**補足** はじめの水溶液中には  $\text{Cl}^-$  が  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  存在していたので、クロム酸銀が析出するときに水溶液中に残っている  $\text{Cl}^-$  の割合は、

$$\frac{5.15 \times 10^{-6}}{1.00 \times 10^{-2}} \times 100 = 0.0515$$

したがって、残っている  $\text{Cl}^-$  が 0.05% なので、クロム酸銀が析出しはじめるとき、はじめに存在した  $\text{Cl}^-$  のうちの 99.95% が、塩化銀として沈殿していることがわかる。

(2) (a) クロム酸イオンを指示薬として用いた、硝酸銀水溶液による塩化物イオンの定量法を**モール法**<sup>③</sup>という。試料水溶液に硝酸銀水溶液を加えていくと、まず溶解度積の小さい塩化銀の白色沈殿を生じる。さらに滴定を続け、赤褐色のクロム酸銀の沈殿が生じたときを滴定の終点とする。**補足** からわかるように、滴定の終点では、塩化物イオンはほぼ 100% 沈殿している。

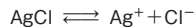
(b) 食塩水の濃度を  $c [\text{mol/L}]$  とすると、 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl}$  から、反応する  $\text{Ag}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の物質量は等しいので、

$$c [\text{mol/L}] \times \frac{10}{1000} \text{ L} = 0.100 \text{ mol/L} \times \frac{13.5}{1000} \text{ L} \quad c = 0.135 \text{ mol/L}$$

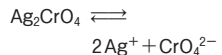
(c) 滴定の終点では、 $\text{Cl}^-$  の物質量と加えた  $\text{Ag}^+$  の物質量が等しいので、クロム酸銀の沈殿が生成していなければ、 $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$  となる。塩化銀の溶解度積  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.7 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$  から、終点における  $[\text{Ag}^+]$  は、

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{1.7 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

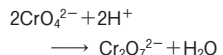
① 塩化銀の溶解平衡



② クロム酸銀の溶解平衡



③ 酸性条件では、次の反応によって、クロム酸イオン  $\text{CrO}_4^{2-}$  が二クロム酸イオン  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  になるので、適切な結果が得られない。



このとき、クロム酸銀の沈殿が析出しはじめるために必要な  $\text{CrO}_4^{2-}$  の濃度は、クロム酸銀の溶解度積  $[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$  から、次のように求められる。

$$\begin{aligned} [\text{CrO}_4^{2-}] &= \frac{1.1 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1.1 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3}{(\sqrt{1.7 \times 10^{-10}})^2 (\text{mol/L})^2} \\ &= 6.47 \times 10^{-3} \text{mol/L} \end{aligned}$$

したがって、混合水溶液の量は 64.0 mL なので、必要な  $\text{CrO}_4^{2-}$  の物質量は、次のようになる。

$$6.47 \times 10^{-3} \text{mol/L} \times \frac{64.0}{1000} \text{L} = 4.14 \times 10^{-4} \text{mol}$$