

化学平衡(濃度・圧平衡定数)

1. 次の文章を読み、下の問いに答えよ。ただし物質のモル濃度[mol/L]は[C₂H₅OH] , [H₂O]のように表すものとする。

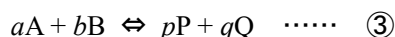
酢酸とエタノールを混合し、少量の濃硫酸を加えて加熱すると、酢酸エチルと水が生成する。逆に、酢酸エチルと水を混合し、(a)希硫酸を加えて加熱すると、酢酸とエタノールが生成する。



この(b)可逆反応の平衡定数 K は、平衡状態になったときの各物質のモル濃度を用いて次の式で表される。

$$K = \frac{[(ウ)]}{[(エ)]} \quad \cdots \quad ②$$

より一般的な溶液中の可逆反応として次のような反応を考える。



ただし、 a, b, p, q は、それぞれ化学式 A, B, P, Q の係数である。また、反応が平衡状態にあるとき、平衡定数 K_c は次の式で表される。

$$K_c = \frac{[(オ)]}{[(カ)]} \quad \cdots \quad ④$$

K_c の値は、反応開始時の物質の濃度が異なっても、温度が一定であれば、ほぼ一定である。この関係を化学平衡の法則または(キ)という。一般に可逆反応が平衡状態にあるとき、反応に関わる物質の濃度や温度などの条件を変えると、その影響を(ク)方向に反応が進み、新しい平衡に達する。

問1 文章中の(ア)～(カ)に入る適切な数式または示性式を記せ。

問2 文章中の(キ)と(ク)のに入る適切な語句を記せ。

問3 下線部(a)と同様なはたらきをする物質を一般的に何というか。その名称を記せ。また、そのはたらきについて簡潔に説明せよ。

問4 下線部(b)について、可逆反応とはどのような反応であるか簡潔に記せ。

問5 次の(1)と(2)に答えよ。

(1) 容器内で酢酸 1.60mol とエタノール 4.00mol を混合してを少量の濃硫酸を加え、一定温度に保ったところ、酢酸エチルが 1.40mol 生成したところで平衡状態となった。この反応の平衡定数 K を求めよ。ただし、反応溶液の体積を $V[L]$ とし、体積変化の影響は無視できるものとする。所定の欄に計算過程を示し有効数字 2 桁で答えよ。

(2) 容器内でエタノール 2.00mol, 酢酸エチル 2.00mol に水 6.00mol を混合して、硫酸を加え、よくかき混ぜて、設問(1)とは異なる一定温度に保った。この反応が平衡状態になったときの酢酸の物質質量[mol]を求めよ。ただし、②式の K の値を 4.0。また反応溶液の体積を $W[L]$ としてを体積変化の影響は無視できるものとする。所定の欄に計

算過程を示し有効数字 2 桁で答えよ。

(2013 静岡大)

2. 必要があれば、次の数値を用いよ。気体定数： $8.31 \times 10^3 \text{PaL}(\text{Kmol})$

問1 水素とヨウ素からヨウ化水素が生成する反応を、内容積 1.0L の容器を用い、圧力と温度をそれぞれ 100kPa, 610K に保って行った。水素とヨウ素の分圧は、反応開始時にはいずれも 50kPa であったが、ある時間経過した後にはいずれも 10kPa の一定値であった。生成したヨウ化水素の物質質量[mol]を有効数字 2 桁で求めよ。

問2 問1における反応の平衡定数(K)を有効数字 2 桁で求めよ。

(2011 北海道大)

3. 次の記述(1)~(3)の(ア)~(イ)にあてはまる数値を、有効数字が 3 桁になるように 4 桁目を四捨五入して求め、必要ならば下記の数値を用いなさい。

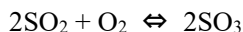
平方根の概数値： $\sqrt{3} = 1.732$

(1) 酢酸とエタノールから酢酸エチルと水を生成する反応の 25°Cにおける平衡定数は 4.00 である。いま、酢酸 1.00mol にエタノール 1.00mol の混合物にごく少量の濃硫酸を加えて 25°Cに保ち平衡に達したとき、反応に用いた酢酸の(ア)%が酢酸エチルになると計算される。

(2) (1)の混合物にさらにエタノール 1.00mol を加えて 25°Cに保ち平衡に達したとき、酢酸エチルの物質質量は(ア) mol になる。

(2011 東京理科大)

4. 反応物と生成物がともに理想気体であり、反応が平衡状態にある場合には、各成分気体の濃度の代わりに、分圧を用いて平衡定数を表すことができる。この平衡定数を圧平衡定数といい、 K_p で表される。

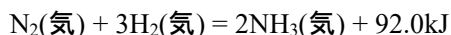


で示される反応の圧平衡定数は、ある温度で $K_p = 2.7 \times 10^{-3} \text{Pa}^{-1}$ であった。この温度において、反応が平衡状態にあるとき、 SO_2 の分圧が $1.0 \times 10^4 \text{Pa}$ 、 O_2 の分圧が $3.0 \times 10^4 \text{Pa}$ であった。このとき、全圧はいくらか。有効数字 2 桁で求めよ。

(2011 同志社大)

5. 次の文章を読み、以下の問い(問1~4)に答えよ。ただし、気体の挙動は理想気体の状態方程式に従うものとする。数値は特に指示のない限り有効数字 3 桁で表せ。

窒素と水素からアンモニアを生じる反応は、以下の熱化学方程式で表される平衡反応である。



ルシャトリエは、このアンモニアの合成反応の収量を高める条件を理論的に考えた。すなわち、反応させるときの圧力は（ア）の方が、温度は（イ）の方が、平衡定数は大きくなりアンモニアの生成に有利となる。しかし、実際に反応がすみやかに進行するかどうかは（ウ）の大きさによる。（ウ）が大きければ反応は進行しにくく、平衡に達するまでの時間がかかる。そこで、実際のアンモニアの合成は、（ウ）を下げるために、鉄を主成分とした触媒を用いて行われている。

気体の反応では、溶液などの場合に用いるモル度の代わりに、各成分気体の分圧を用いて平衡定数を表すことができる。アンモニアの生成反応の場合、 N_2 、 H_2 、 NH_3 の分圧をそれぞれ p_{N_2} 、 p_{H_2} 、 p_{NH_3} とすると、平衡定数 K_p は、

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3}$$

と表され、この K_p を圧平衡定数という。これに対して、モル濃度（気体の場合、体積あたりの物質質量）で表した平衡定数を濃度平衡定数という。

問1 問題文中の（ア）～（ウ）に当てはまる適切な語句をそれぞれ答えよ。

問2 下線部について、温度 T における圧平衡定数 K_p を、濃度平衡定数 K_c を用いて表せ。ただし、気体定数は記号 R で表せ。解答に至るみちすじも示せ。

問3 いま、容積可変の密閉容器に 1.00mol の窒素と 3.00mol の水素を入れて混合し、容積 2.00L、温度 427°C に保って平衡に達したところ、全圧は 1.05×10^7 Pa であった。この反応により生成したアンモニアの物質質量と発生した熱量を答えよ。ただし、気体定数 R は 8.31×10^3 PaL (Kmol) であり、 $0^\circ\text{C} = 273\text{K}$ とする。解答に至るみちすじも示せ。

(2011 徳島大)

6. 気体定数は 8.31×10^3 PaL(Kmol)

原子量が必要なときは次の値を用いよ。H = 1.0、C = 12.0、O = 16.0

問1 次の文章を読んで、設問(1)~(5)に答えよ。ただし反応過程において容器の温度は一定であり、加えた固体の体積およびその昇華は無視できる。また、気体は理想気体である。

n モルの CO_2 をピストンで密閉された高温の容器に封じ込めたところ、ピストンはなめらかに移動し、容器内の圧力が外の圧力 P_0 とつりあった。ピストンの位置を固定し、容器内に十分な量の固体炭素 C を加えたところ、次の反応によって CO が生成し、十分時間が経過した後に平衡状態となった。



平衡状態における CO_2 、 CO の分圧をそれぞれ $P(CO_2)$ 、 $P(CO)$ 、また圧平衡定数を K_p とすると、

$$K_p = \frac{P(\text{CO})^2}{P(\text{CO}_2)}$$

が成り立つ。圧平衡定数 K_p は温度が一定であれば一定値を示す。

問1 CO_2 が反応した割合を α ($0 < \alpha < 1$) としたとき、容器内の CO_2 と CO の物質量を記せ。

問2 下線における容器内の気体の全圧を α と P_0 を用いて記せ。

問3 下線における α を P_0 と K_p を用いて記せ。

問4 下線の状態で、ピストンを自由に動けるようにすると、式(1)に示す平衡はどのように変化するか。もっとも適切な記述を次のア～ウのなかから一つ選び、その記号を理由とともに記せ。

ア 平衡は左に移動する。 イ 平衡は移動しない。 ウ 平衡は右に移動する。

問5 下線の状態で、ピストンの位置を固定したまま容器に気体のアルゴンを加えることによって全圧を増加させると、式(1)に示す平衡はどのように変化するか。もっとも適切な記述を次のア～ウのなかから一つ選び、その記号を理由とともに記せ。

ア 平衡は左に移動する。 イ 平衡は移動しない。 ウ 平衡は右に移動する。

(2012 名古屋大)

7. 次の記述(1)(2)の①・②にあてはまる数値を、有効数字が2桁になるように3桁目を四五入して求めなさい。

また、記述中の(ア)(イ)について最も適当なものを{ }内から選びなさい。

(1) 体積可変の無色透明な密閉容器がある。この容器に 0.50mol の N_2O_4 を封入し、体積を 2.5L にした。その後、ある温度に保ったところ、 0.25mol の N_2O_4 が解離して NO_2 が生成し平衡状態となった。この反応の濃度平衡定数は[①] mol/L である。この時、容器中の気体の色は、(ア) { 1 無色から褐色へと変化した 2 褐色から無色へと変化した 3 褐色のまま変化しなかった 4 無色のまま変化しなかった }。

(2) (1)の状態から温度・体積を一定に保ったまま、さらに 2.5mol の N_2O_4 を添加し、新たな平衡状態に到達させた。この時、容器内に存在する NO_2 の物質量は[②] mol である。

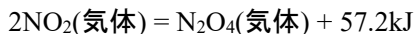
平衡到達後の混合気体中に占める NO_2 の割合は、(イ) { 1 (1)の時よりも大きくなった 2 (1)の時よりも小さくなった 3 (1)の時と同じであった }。

(2011 東京理科大)

8. 問題を解くのに必要があれば、下記の数値を用いなさい。

原子量 : $\text{H} = 1, \text{N} = 14.0, \text{O} = 16.0$, 気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 \text{PaL}(\text{Kmol})$

赤褐色の気体の二酸化窒素 NO_2 から無色の気体の四酸化二窒素 N_2O_4 が生成する反応



について、問に答えなさい。ただし、数値は有効数字 3 桁で答えなさい。

問 1 密閉容器内において 25°C でこの反応が平衡に達している。

(1) 全圧を変えずに温度を上げると、平衡はどちらの方向に移動するか。下記の(ア)～(ウ)の中から適切な記述を選び記号で答えなさい。

(ア) N_2O_4 が増える方向に移動する (イ) N_2O_4 が減る方向に移動する

(ウ) 移動しない

(2) (1)のように考えた理由を 50 字程度で述べなさい。

問 2 1.00L の容器に NO_2 と N_2O_4 の混合気体 5.06g が入っていて、平衡に達している。平衡定数が 0.500 (mol/L) であるとする、 NO_2 と N_2O_4 のモル濃度はそれぞれいくらか。その過程を示して答えなさい。

(2013 愛媛大)

9. 計算結果は有効数字 3 桁で示しなさい。

問 気体の水素(H_2)とヨウ素(I_2)を一定体積の密閉した容器に入れ一定温度に保つと、ヨウ化水素が生成し、平衡に達する。

(1) 体積 1L の容器に水素とヨウ素をそれぞれ 1.20mol 入れて密閉し、一定温度に保つた。平衡に達したときのヨウ化水素は 1.90mol であった。平衡定数を求めなさい。

(2) この平衡は圧力を加えるとどうなるか。理由も付けて 50 字程度で答えなさい。また、その計算過程も記しなさい。

(2012 旭川医科大)

10. 3.0mol の H_2 と 2.3mol の I_2 を体積 50L の容器に入れ、高温で一定温度に保つと平衡状態に達し、4.0mol の HI が生じた。

(1) 下線で示す反応の平衡定数を有効数字 2 桁で答えよ。

(2) この反応系に触媒を加えるとどうなるか。次の(I)～(IV)の()内から適当な語句を選び、記号で答えよ。

(I) 活性化エネルギーは(① 小さくなる ② 大きくなる ③ 変化しない)

(II) 反応熱は(① 小さくなる ② 大きくなる ③ 変化しない)

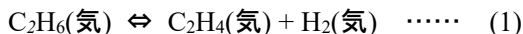
(III) HI 生成反応の速度は(① 小さくなる ② 大きくなる ③ 変化しない)

(IV) 反応の平衡は(① 右向きに移動する ② 左向きに移動する ③ どちらにも移動しない)

(2013 岡山大)

11. (①)には式の右辺を、(②)および(③)には小数第 1 位までの数値を、(④)は(ア)～(ウ)から 1 つ選べ。

エタンは高温でエチレンと水素に熱分解される。この熱分解反応は(1)式で表される。ただし、(1)式以外の反応は起こらないものとする。



ここで、エタン、エチレンおよび水素のモル濃度[mol/L]をそれぞれ $[\text{C}_2\text{H}_6]$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_4]$ および $[\text{H}_2]$ とすると、(1)式の反応の平衡定数 K_c [mol/L]は(2)式で表される。

$$K_c = (\text{①}) \quad \cdots \cdots (2)$$

次に、体積 500L の容器にエタン、エチレンおよび水素を入れ、温度と体積を一定に保つと平衡状態に達した。この平衡時のエタンの物質量は 1.0mol、エチレンの物質量は 3.0mol、水素の物質量は 2.0mol であった(平衡状態 2)。したがって、このとき

$$K_c = (\text{②}) \times 10^{-2} [\text{mol/L}] \quad \cdots \cdots (3)$$

と求まる。

さらに、平衡状態 2 の混合気体にエタンを 6.0mol、水素を 6.0mol 加え、平衡状態 2 と同じ温度と体積に保つと、新たな平衡状態に達した。平衡到達後のエタンの物質量は(3)式の値を用いて(③)mol と求まる。したがって平衡は(④)ことがわかる。

(ア) 右向きに移動した (イ) 左向きに移動した (ウ) 移動しなかった

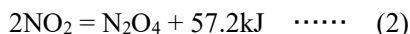
(2010 関西大)

12. 次の文章を読み、問 1～問 4 に答えよ。気体はすべて理想気体とする。

二酸化窒素 NO_2 は、式(1)のような可逆反応によってその一部が四酸化二窒素 N_2O_4 となる。



また、この反応の熱化学方程式は式(2)で表される。



純粋な NO_2 をピストンのついた透明な容器に n_0 [mol] だけ注入した。

そのときの容器内の圧力を P_0 、温度を T 、体積を V とする。温度と体積を一定に保つて、①平衡状態に到達させると全圧は P_1 乃となり、 NO_2 の物質量は n_1 [mol] であった。

問 1 . 温度 T における式(1)の反応の平衡定数(濃度平衡定数) K_c を、 n_0 、 n_1 、 V を使って表せ。

問 2 . 下線①の平衡状態でのに NO_2 と N_2O_4 の分圧を、それぞれ n_0 [mol]、 n_1 [mol]、 P_0 を使って表せ。

問 3 . 下線①の平衡状態から温度を一定に保ったままピストンを押し込むと NO_2 の物質量はどう変化するか。理由と共に述べよ。

問4 下①の平衡状態から体積を一定に保って温度を上昇させると気体の色はどうか。理由と共に述べよ。

(2012 岩手大)

13. 水素とヨウ素を密閉容器に入れ、ある温度に保つと、ヨウ化水素が生じ、式(1)のような平衡状態に達する。以下の問いに答えよ。



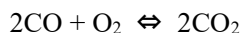
問1 体積 100L の容器に水素 5.5mol とヨウ素 4.0mol を入れると、平衡状態に達し、ヨウ化水素 7.0mol が生じた。式(1)の反応の平衡定数はいくらになるか。有効数字 2 桁で答えよ。

問2 問1と同じ温度で体積 150L の容器に水素 5.0mol とヨウ素 5.0mol を入れると、平衡状態に達した。その時、ヨウ化水素は何 mol 生じたか。有効数字 2 桁で答えよ。

(2012 九州工業大)

14. 次の文章を読み、問いに答えよ。計算問題を解答する場合には有効数字に注意し、必要ならば四捨五人すること。

圧力を一定に保つことができる密閉容器に、2.00mol の CO と 1.00mol の O₂ を入れて高温で反応させたところ、CO₂ が生成し次式で示される平衡状態に達した。このとき、混合気体が占める体積は 1.00 × 10²L であった。



(1) 平衡状態にある CO、O₂、CO₂ のモル濃度をそれぞれ [CO]、[O₂]、[CO₂] と表すとき、平衡定数 K を表す式を記せ。

(2) 平衡状態にある O₂ のモル度は 1.00 × 10⁻³mol/L であった。このときの平衡定数 K の値を有効数字 2 桁で求めよ。単位も記せ。

(2012 広島大)

15. 問 1.0mol ずつの酢酸とエタノールに少量の濃硫酸を加え、ある一定温度で反応させたところ、酢酸エチルが 0.6mol 生成した時点で、反応が平衡状態に達した。一方、酢酸 1.2mol およびエタノール (A) mol について、同じ温度でこの反応を行ったところ、酢酸エチルが 0.60mol 生成して平衡状態に達した。このとき、反応の平衡定数は (B) である。

A 群 : ① 0.13 ② 0.27 ③ 0.73 ④ 0.87 ⑤ 1.7

B 群 : ⑥ 0.11 ⑦ 0.25 ⑧ 0.44 ⑨ 2.3 ⑩ 4.0

(2011 早稲田大)

解答

1. 2013 静岡大学

問1 (ア) CH_3COOH (イ) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (ウ) $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]$
(エ) $[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ (オ) $[\text{P}]^p[\text{Q}]^q$ (カ) $[\text{A}]^a[\text{B}]^b$

問2 (キ) 質量作用の法則 (ク) 和らげる (緩和する)

問3 触媒 問4 正反応も逆反応も起こる反応 問5 (1) 3.8 (2) 0.67mol

2. 2011 北海道大学

問1 $1.6 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 問2 64

3. 2011 東京理科大学 2/4

(1) 66.7% (2) 0.845 mol

4. 2011 同志社大学

$1.3 \times 10^5 \text{ Pa}$

5. 2011 東京理科大学 2/5

(1) 1.5 mol (2) 2

6. 2012 徳島大学

問1 (ア) 高 (イ) 低 (ウ) 活性化エネルギー

問2 $K_p = \frac{K_c}{(RT)^2}$ 問3

7. 2013 愛媛大学

問1 (1) イ (2) ルシャトリエの原理により、圧力一定の条件下で温度を上げると吸熱反応が起こる方向に平衡が移動するから。

問2 NO_2 0.100 mol N_2O_4 0.500 mol

8. 2012 名古屋大学

問1 CO_2 $n(1-\alpha)$ mol CO $2n\alpha$ mol

問2 $P_0(1+\alpha)$ Pa 問3 $\alpha = \frac{-K_p + \sqrt{K_p^2 + 16P_0K_p}}{8P_0}$

問4 ウ：圧力が減少するので、気体の総物質質量が増加する方向に平衡が移動するから。

問5 イ：Arを加えても P_{CO} , P_{CO_2} が変化しないから。

9. 2012 旭川医科大学

(1) $K_c = 57.8$ (2) 総物質質量の変化はないので、圧力を加えても平衡は変わらない。

10. 2013 岡山大学

(1) $K_c = 53$ (2) (i) ① (ii) ③ (iii) ② (iv) ③

11. 2010 関西大学

(1) $K_c = \frac{[\text{C}_2\text{H}_4][\text{H}_2]}{[\text{C}_2\text{H}_6]}$ (2) 1.2 (3) 6.0 (4) ア

12. 2012 九州工業大学

問1 $K_c = 49$ 問2 7.8 mol

13. 2012 岩手大学

問1 $K_c = \frac{V(n_0 - n_1)}{2n_1^2}$ 問2 $P_{\text{NO}_2} = \frac{n_1}{n_0} P_0$ $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{n_0 - n_1}{2n_0} P_0$

問3 減少する：ルシャトリエの法則より、全圧を減少させる方向に平衡が移動するから。

問4 濃くなる：ルシャトリエの法則より、反応温度を下げる方向に平衡が移動し、 NO_2 の濃度が増加するため。

14. 2012 広島大学

(i) $K = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2[\text{O}_2]}$ (ii) $8.1 \times 10^4 \text{ L/mol}$

15. 2011 早稲田大学

(A) ④ (B) ⑨