



元リケジョママが教える大学受験

ペンこママの 化学ノート

第5編 計算問題



私は
紅茶派

息ぬき
息ぬきと



くあっ

ごめい

楽しく勉強

いろんなパロディ満載

第5編

計算問題

計算問題は練習する

しかない！

それは確かですが、

教科書どおりの問題は

出なくなってきました。

どうしてこういう解き方を

するのか、ちゃんと理解

して練習をして、

いろんな変則問題に

対応できるようになろう

っ！



はじめに

まず、いつも頭に入れておきたいのは、

電離すれば濃度は倍になる。



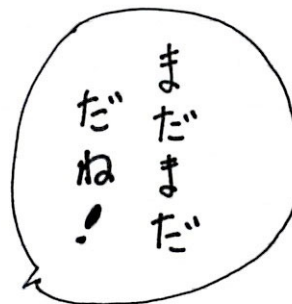
2つの同体積のものを合わせれば、
体積は2倍になる。→濃度は2で割らないといけない。

です。

ペン吉は、よくこれにひっかかってました！

こんなことでミスったら、くやしいですよね！

気をつけましょう！



もう
どんだけ〜

内容

①	沸点上昇度 と 凝固点降下.....	4
②	中和滴定.....	6
③	反応熱.....	15
④	反応速度.....	33
⑤	立方格子.....	39
⑥	平衡.....	51
⑦	電離平衡.....	59
⑧	緩衝液.....	71
⑨	気体.....	79
⑩	溶解度.....	98
⑪	浸透圧.....	107
⑫	電極反応.....	118
⑬	成分分析.....	127
⑭	化学反応でできる量.....	131
	総まとめのコーナー	139

① 沸点上昇度 と 凝固点降下

沸点上昇度と凝固点降下は、

溶液の **質量モル濃度** に 比例する。

$$m \quad [\text{mol} / \text{Kg}]$$

gをKgにするの忘れないデネ！

溶媒（水溶液なら水）1 Kgに溶ける物質質量 = mol

※体積に関係ないので、温度に左右されない。

（体積は膨張するから。） 温度が関係する値にはコレ！

$$\Delta t = K m$$

比例定数

よくあるヒッカケ

電解質の場合は、電離するということを忘れるな！



3倍になる

また、

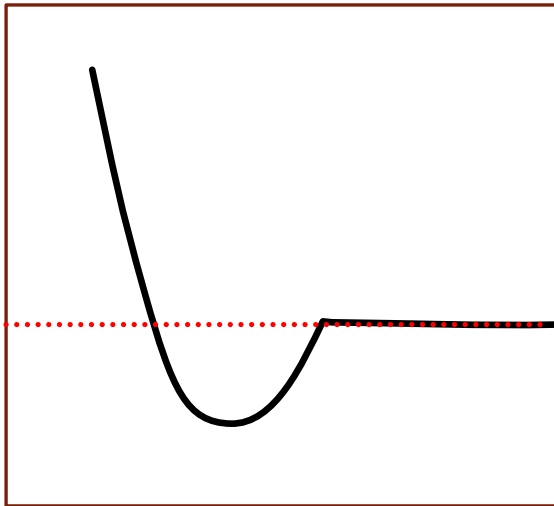
$$\Delta t = K \times \frac{\omega \text{ 溶質の質量 (g)}}{M \text{ 溶質の分子量}} \times \frac{1}{W \text{ 溶媒の質量 (g)}} \times 1000$$

物質質量 (mol)

より、溶質の分子量を求める事ができる。

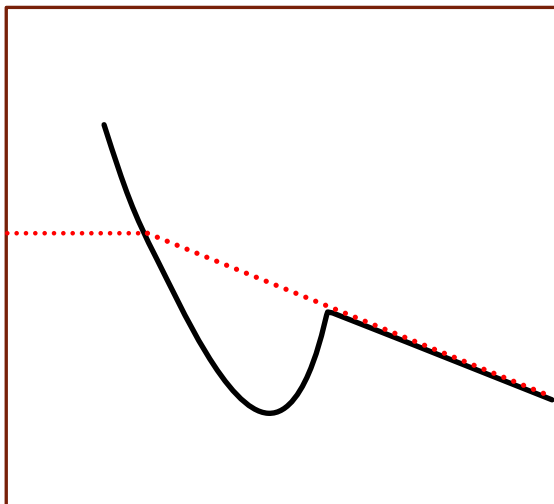
過冷却が起こる場合に注意する！

ゆっくりと冷やす場合、凝固点になっても凝固が始まらない場合があります。



純粋な液体ならば、
温度が変化しなくなった点を
凝固点とすれば
よいのですが、

溶液を溶媒に溶かした液体の
場合・・・



先に溶媒が凝固し、濃度が上
がるので凝固点降下が進み、
温度は一定となりません。
傾いた直線を伸ばした先の、
溶液の冷却曲線との交点が、
溶液の凝固点となります。

② 中和滴定

酸がもっていた H^+ と塩基がうけとる H^+ がつり合うところ。

$$\begin{array}{ccccccc} \text{酸の} & & & & \text{塩基の} & & \\ \boxed{\text{価数}} \times \boxed{\text{モル}} \times \boxed{\text{体積}} = \boxed{\text{価数}} \times \boxed{\text{モル}} \times \boxed{\text{体積}} \\ \text{濃度} & & & & \text{濃度} & & \\ a & c & v & = & a' & c' & v' \end{array}$$

わすれずに！

酸がもっていた H^+ と、塩基がうけとる H^+ がつりあう点なので、価数が違えば当然違う。
HCl は 1価 H_2SO_4 は 2価

使う指示薬

pHが低い酸性のところに中和点があるときは⇒メチルオレンジ

pHが高い塩基性のところに中和点があるときは⇒フェノール

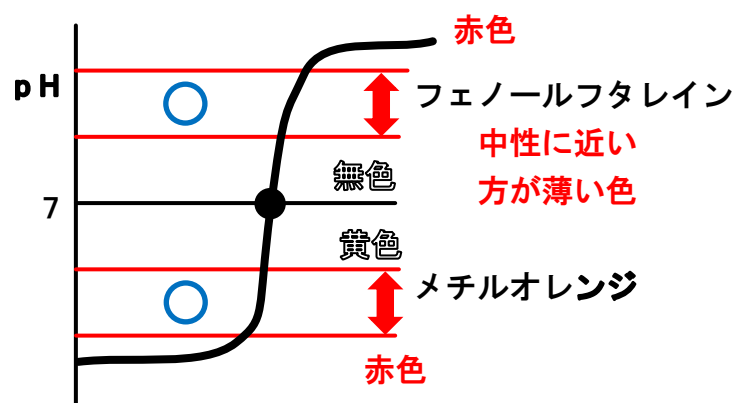
フタレイン

おぼえかた：オレンジだからすっぱい⇒酸性

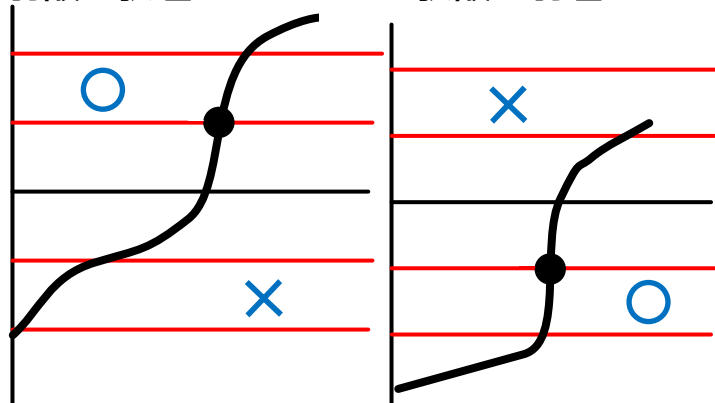
強酸＋強塩基

弱酸＋強塩基

強酸＋弱塩基



両方使える！



フェノールフタレインは使える
メチルオレンジは使えない

メチルオレンジは使える
フェノールフタレインは使えない

中和滴定は、

酸がもっていた H^+ と、 **塩基**がうけとる H^+

がつりあうところ、 を理解すれば楽勝！

つまり、やりとりする H^+ のmolが合っていればよいのです！

例題

0.10 mol/Lの希 H_2SO_4 15 mLに、

NH_3 x mol を吸収させた。

残った希 H_2SO_4 を中和するのに、

0.20 mol/Lの NaOH が10 mL必要

だった。 $\Rightarrow x$ は？

$$\boxed{\text{希H}_2\text{SO}_4\text{がもっていたH}^+} = \underset{\text{価数}}{2} \times \underset{\text{mol/L}}{0.10} \times \underset{L}{\frac{15}{1000}} \cdots \textcircled{1}$$

$$\boxed{\text{NH}_3\text{がうけとるH}^+} = \underset{\text{価数}}{1} \times \underset{\text{mol}}{x} \cdots \textcircled{2}$$

$$\boxed{\text{NaOHがうけとるH}^+} = \underset{\text{価数}}{1} \times \underset{\text{mol/L}}{0.20} \times \underset{L}{\frac{10}{1000}} \cdots \textcircled{3}$$

$$\textcircled{1} = \textcircled{2} + \textcircled{3}$$

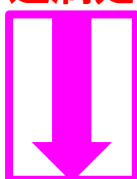
$$2 \times 0.10 \times \frac{15}{1000} = 1 \times x + 1 \times 0.20 \times \frac{10}{1000}$$

$$x = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

逆滴定

まず、**酸**にたくさん量の**塩基**を入れて、**酸**を完全に反応させると、**塩基**が余ります。その**塩基**を逆に滴定すると、**酸**の量がわかるのです。(価数は注意！)

逆滴定



酸

塩

基

例題

標準状態で20 Lの空気を0.010 mol/LのBa(OH)₂水溶液100 mLに吹き込み、生じた沈殿をろ過したあと、残った溶液にフェノールフタレインを

加えて0.050 mol/LのHClで滴定したところ、25.6 mL必要であった。このとき、空気中に含まれるCO₂の体積は？

(気体1 molの体積=22.4 L ににんがし)

CO₂ (つまりH₂CO₃) から放出されるH⁺のmolは

$$2x \text{ (mol)} \quad \dots \textcircled{1}$$

Ba(OH)₂から放出されるOH⁻のmolは

$$2 \times 0.010 \times \frac{100}{1000} \text{ (mol)} \quad \dots \textcircled{2}$$

逆滴定によりHC1から放出されるH⁺のmolは

$$0.050 \times \frac{25.6}{1000} \text{ (mol)} \quad \dots \textcircled{3}$$

$$\textcircled{1} + \textcircled{3} = \textcircled{2} \quad \text{だから}$$

$$2x + 0.050 \times \frac{25.6}{1000} = 2 \times 0.010 \times \frac{100}{1000}$$

$$x = 3.6 \times 10^{-4} \text{ (mol)}$$

$$\text{答: } 3.6 \times 10^{-4} \times 22.4 \text{ (L)}$$

$$= 8.06 \times 10^{-3} \text{ (L)}$$

ちょっと発展

H⁺のやりとりに限らず、酸化還元反応でも中和滴定はできます！

その場合、電子のやりとりに注目しよう！

酸化マンガンの酸化力を利用します！



(赤紫色)

(無色)

MnO₄を滴下しても色が無色にならなくなったら、中和滴定が終了した事になります。

例題

濃度がわからないシュウ酸(COOH)₂水溶液20.0 mLに硫酸酸性にした0.030 mol/Lの過マンガン酸カリウムKMnO₄水溶液を滴下したところ、18.6 mL加えたところで無色の水溶液が赤紫色に変化した。このときのシュウ酸のmol濃度は？



なので

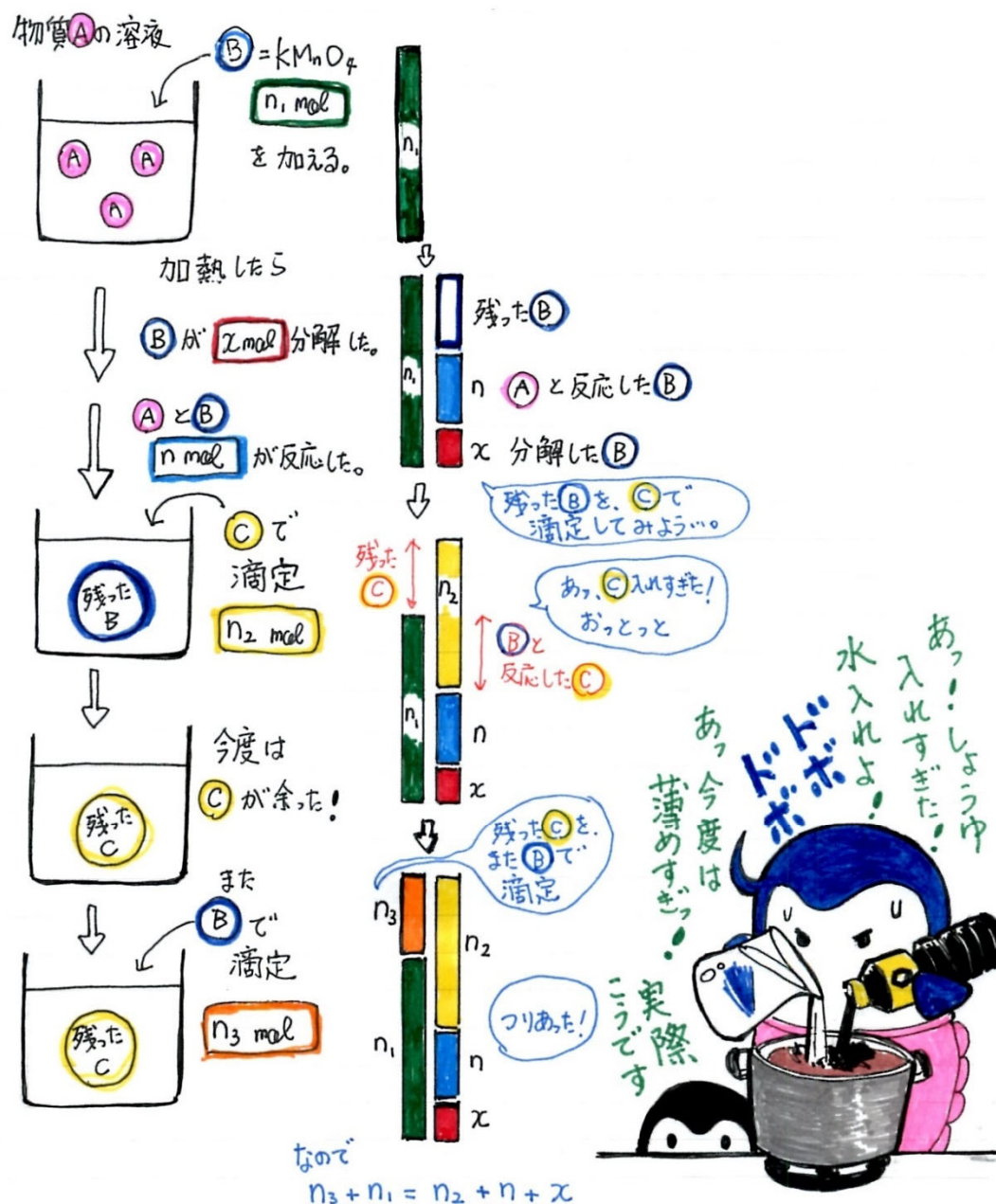
MnO₄⁻が1 molで **5個**の電子を動かし、

(COOH)₂は 1 molで**2個**の電子を動かす。

$$5 \times 0.03 \times \frac{18.6}{1000} = 2 \times x \times \frac{20.0}{1000}$$

$$x = 0.070 \text{ mol/L}$$

よーするに、途中で分解しようが反応しようが、帳尻が合えばいいんです！



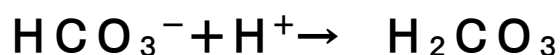
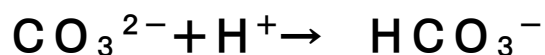
11

ちょっと発展

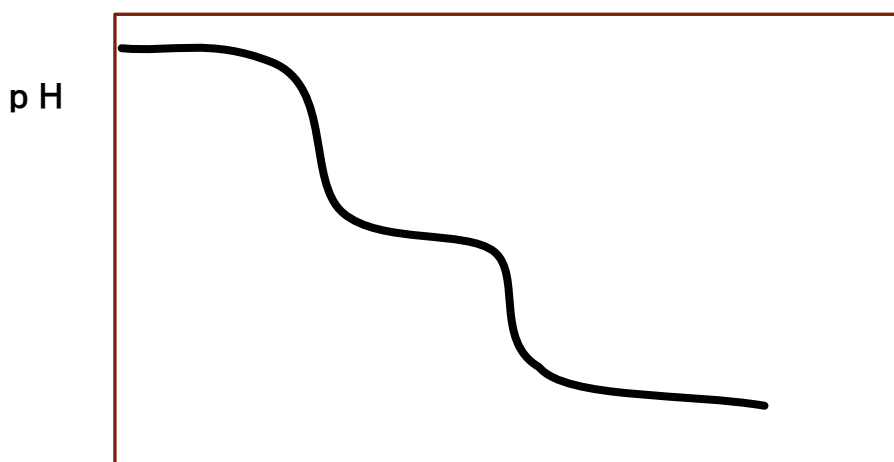
2段階に中和する場合、2段階で考えるだけ。

例題

Na_2CO_3 の場合、このように、2段階で中和します。



2.12 gの Na_2CO_3 を水に溶かし、0.20 mol/LのHClで滴定した。



問1. フェノールフタレインの変色点まで中和するのに、HClは何mL必要か。

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106 \text{ だから } \frac{2.12}{106} = 0.020 \text{ mol}$$

フェノールフタレイン変色域は第1段階なので、やりとりする価数は1

$$1 \times 0.020 = 1 \times 0.20 \times \frac{x}{1000} \quad \text{答: } x = 100 \text{ mL}$$

問2. メチルオレンジの変色点まで中和するのに問1と

同じHClは何mL必要か。

もう1段階中和させるのにやりとりする価数は1

さらにおなじだけ必要。100mL×2=200 答：200mL

ちょっと特殊

I₂も、デンプン水溶液で滴定ができる！

I₂はデンプンで青紫色になりましたネ！

しかも、I₂は固体だから、単純にmolで考えよう！

例題

H₂O₂ 10.0 mLに充分な量のKI水溶液を加えたらI₂が生じた。

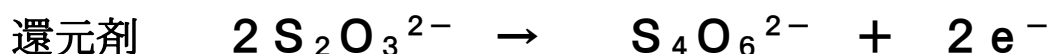
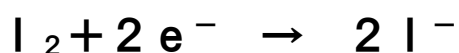
この水溶液にデンプン水溶液を指示薬として加え、0.10

Mol/Lのチオ硫酸ナトリウムで滴定したところ、12.4

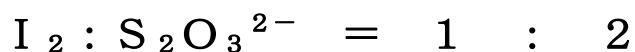
mL加えたところで溶液の青紫色が消えた。

H₂O₂の濃度は？

・まず、生じたI₂のmolを滴定で求める。



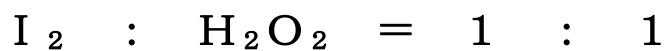
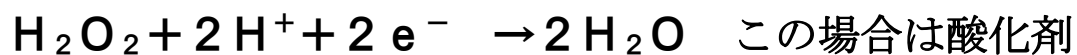
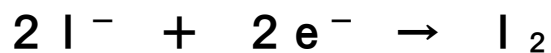
I_2 は個体だから単純に反応するmolを比べると



$$x : \frac{0.10 \times 12.4}{1000} = 1 : 2$$

計算すると $x = 0.00062 \text{ mol}$

・この0.00062molの I_2 と反応した H_2O_2 を
求める



$$\text{濃度} = 0.00062 \div \frac{10}{1000} = 0.062 \text{ mol/L}$$

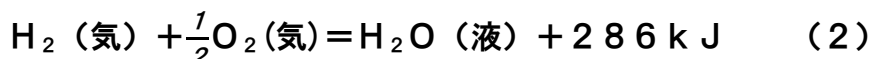
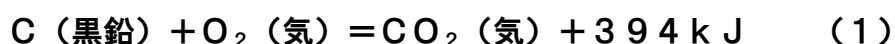
答：0.062mol/L

3 反応熱

反応熱は、2 とおりの出し方があります。

その1 熱化学方程式を、連立方程式のように解く。

例題

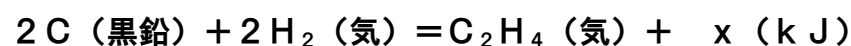


より、

エチレン C_2H_4 の 生成熱を求めよ。

※生成熱とは＝単体から 1 mol 作るときの熱。

単体＝その元素だけでできてるもの



と、おくと、

エチレン C_2H_4 の生成熱

(1) × 2 + (2) × 2 - (3) で、求められる。

$$x = 394 \times 2 + 286 \times 2 - 1411 = -51 \text{ kJ}$$

答： -51 kJ/mol

混同
しない
ように！

その2

反応熱＝（生成物の生成熱の和）－（反応物の生成熱の和）

つまり、単体に対してもってるエネルギー

(3) 式から考える。

単体＝ O_2 の生成熱はゼロ なので、

わすれるな！

$1411 = \text{CO}_2 (\text{気})$ の生成熱 × 2 + $\text{H}_2\text{O} (\text{液})$ の生成熱 × 2 - C_2H_4 の生成熱

$$1411 = \left[(394 \times 2) + (286 \times 2) \right] - x$$

答： $x = -51 \text{ kJ/mol}$

係数には気をつけましょうネ！

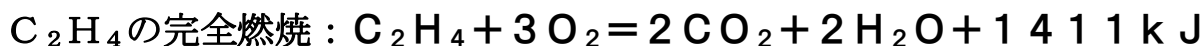
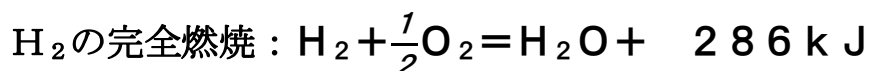
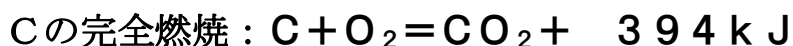
熱化学方程式の作り方

◎完全燃焼するときの燃焼熱の式

+ O₂ で、すべてCO₂かH₂Oになればよい。

原子の数は、つじつまが合うように！

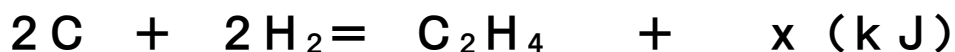
前ページの例では、それぞれの燃焼熱がわかっていれば、



◎生成熱の式

単体から1mol生成するときに、発生または吸収する熱が
生成熱

前ページの例では、



単体

単体

生成物

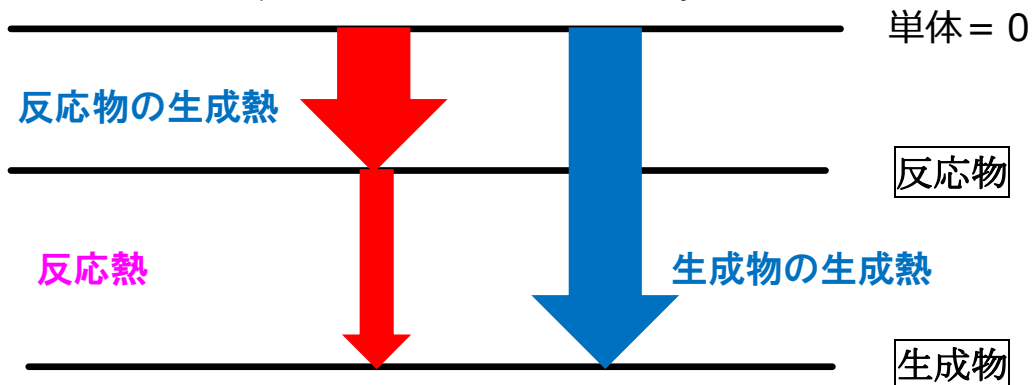
生成熱

あとは、**連立方程式を解く要領** で、解ける！

出し方 その2

上にいくほどエネルギーは高い！

図に表すと、このようになります。



単体のエネルギーを0として、反応物と生成物が単体から生成する反応が**発熱反応** ($Q > 0$) ならば、単体の方がエネルギーを持っています、それを**放出**したという事なので、**反応物**・**生成物**の持つエネルギーは**マイナス**です。図に表すと、**矢印は下に伸びます**。

つまり、**単体を基準**として、**反応物**と**生成物**が単体から生成されてどのくらいエネルギーが下がったかを調べて、その**差**をとれば、**反応熱** が出ます。

なぜ？

ヘスの法則

「反応熱は、反応の経路によらず、
反応の始めの状態と終わりの状態で決まる。」

図でいうと、**赤**の道すじと**青**の道すじは、トータル同じです。

基本

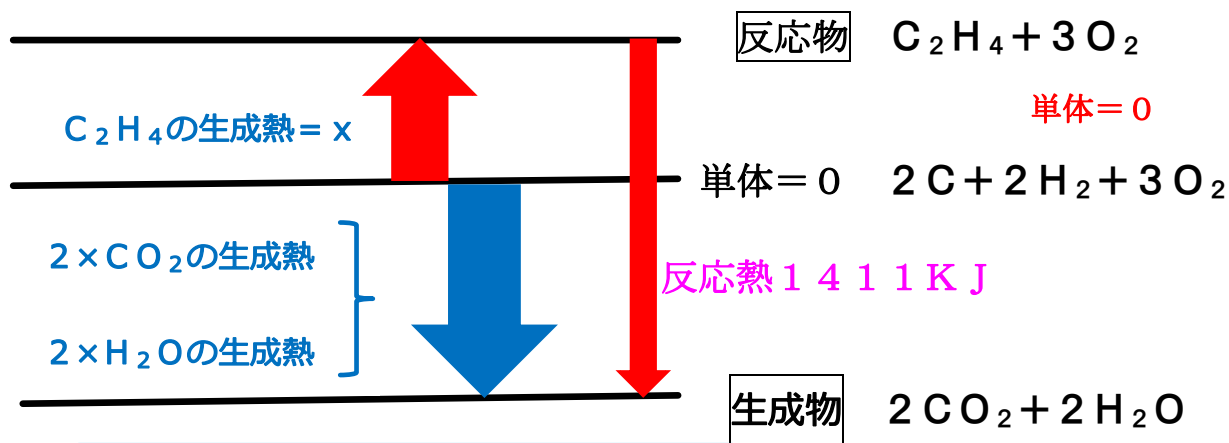
+ Q k J は、**発熱** = エネルギーを出して安定な状態に

- Q k J は、**吸熱** = エネルギーの高い状態に

+ なら熱くなるし、- なら温度が下がります！ (まわりの)

アルコールを腕に塗ってひやっとするのは、蒸発するときの反応が、
吸熱だからですネ。

P 1 5 の例では、エチレン C_2H_4 の生成熱は **マイナス** だったので、吸熱反応で、図はこのようなになります。



ヘスの法則 **赤経路** も **青経路** も同じ。

つまり、エチレン C_2H_4 の方が、単体より高エネルギー状態だといえます。でも、**やる事は同じ** で、差をとれば反応熱となります。

反応熱 = (生成物の生成熱の和) - (反応物の生成熱の和)

例では、

$$\begin{aligned} 1411 &= [CO_2 \text{ の生成熱} \times 2] + [H_2O \text{ の生成熱} \times 2] - [C_2H_2 \text{ の生成熱}] \\ 1411 &= [(394 \times 2) + (286 \times 2)] - x \\ x &= -51 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$



混同するな！

$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 394 \text{ kJ}$ という式から、

なんとなく方程式を解きたくなって、 $\text{C} + \text{O}_2 - 394 \text{ kJ} = \text{CO}_2$

で、アレ、 CO_2 の生成熱は $-394 \text{ kJ}??$ と、やりそうですが、

CO_2 ができるときの熱 = 生成熱 なのですから、

CO_2 の生成熱は $+394 \text{ kJ}$ です！！

出し方その1 と 混同しないように！

結合エネルギー

これでカンペキ！ と、思ったら、結合エネルギー

なんてのもありましたネ！ ああややこしい。

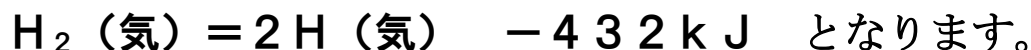
でも、考え方は 生成熱といっしょです！

結合エネルギー = 共有結合を切断するのに必要なエネルギー
共有結合でつながってる場合

例えば、 H_2 を2つのHにする ためには 432 kJ 必要なので、

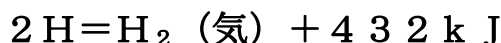
H_2 の結合エネルギーは 432 kJ です。

反応式にあらわすと、



H_2 を切り離すためにはエネルギーが必要で吸収するので、
マイナスとなります。2つのHの方が、エネルギーは高い状態です。

変形すると



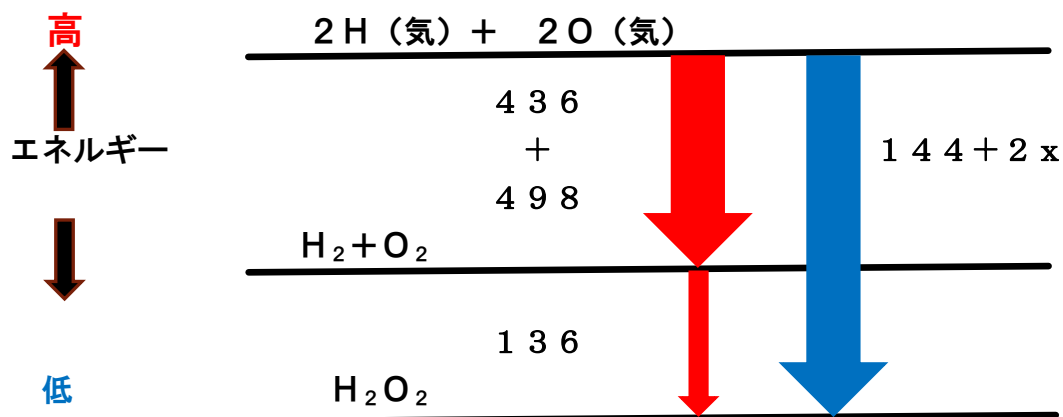
つまり、 H_2 の結合エネルギーは、 H_2 の生成熱テキなもの と、
考える事ができます！

単体の生成熱は、0なんですけど、生成熱テキなもの です！

H =原子状態 を0と置いた時の、生成熱テキなものといえましょう！

なので、今までの生成熱から導き出すのと同じ要領で、
反応熱を求める事ができます！

例題 2019年センター



H_2 (気) の結合エネルギー = 436 kJ/mol

O_2 (気) の結合エネルギー = 498 kJ/mol

H_2O_2 (気) 中の $\text{O}-\text{O}$ の結合エネルギー = 144 kJ/mol

のとき、 H_2O_2 (気) 中の $\text{O}-\text{H}$ の結合エネルギーは？

ただし、 H_2O_2 (気) の生成熱を 136 kJ/mol とする。

反応熱 = (生成物の結合エネルギーの和) - (反応物の結合エネルギーの和)

$$136 \text{ kJ} = (144 + 2x) - (436 + 498)$$

$\text{O}-\text{H}$ が2つあるので！

$\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$

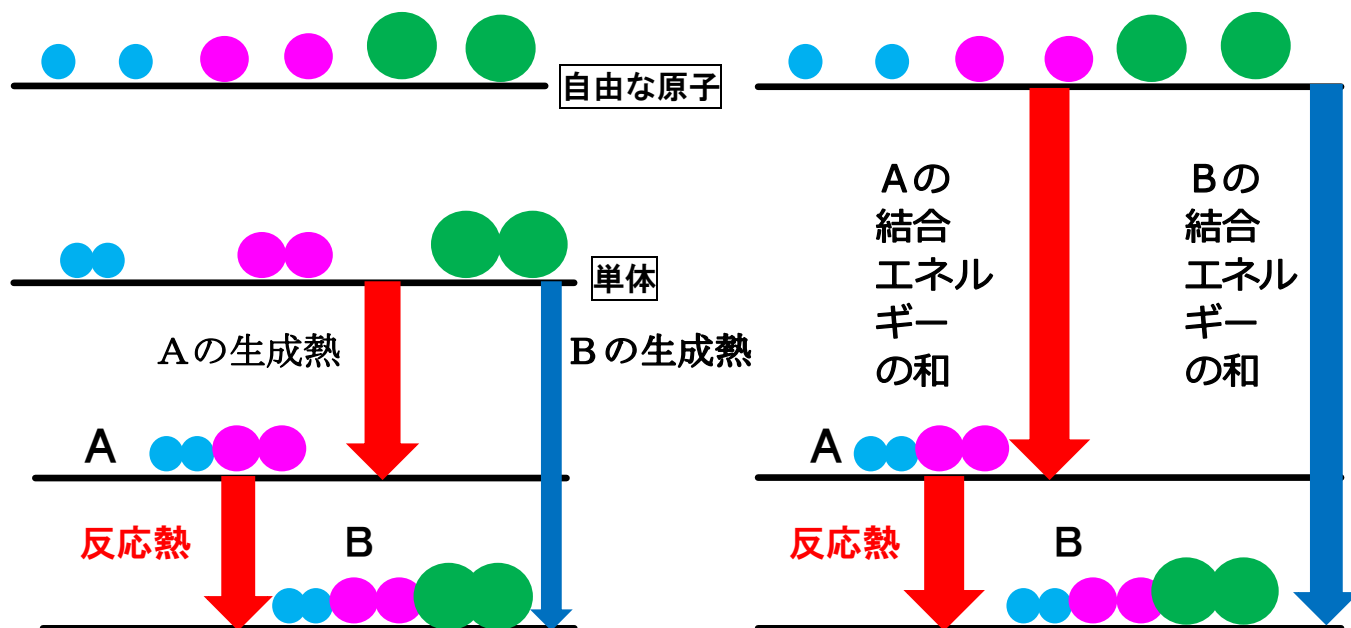
で、 x を出せばよい！

注 H_2O_2 (気) 中の $\text{O}-\text{O}$ 、 H_2O_2 (気) 中の $\text{O}-\text{H}$ とあるように、
 H_2O_2 という分子中での $\text{O}-\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{H}$ の結合エネルギーなので、
 他の分子中での $\text{O}-\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{H}$ の結合エネルギーは、
 ちがう値になります。

つまり

生成熱 と 結合エネルギーの和

は、どこを基準におくかが違うだけです。



注

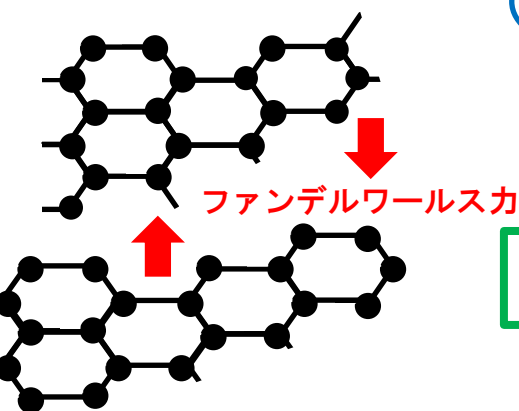
黒鉛Cの結合エネルギーは「0」としたくなりますが、固体なので、自由な気体にするエネルギーが必要なので、結合エネルギーはあります。

(単体なので、生成熱はゼロです。)

でも

こんなカンジでC-Cとファンデルワールス力
が入り混じっているので、複雑なので、

結合エネルギーの合計 = 昇華熱



層になっている！

として 表します。

例題

アセチレン（気体）の生成熱 -227 kJ/mol

H-H の 結合エネルギー 436 kJ/mol

C-H の 結合エネルギー 415 kJ/mol

黒鉛の 昇華熱 715 kJ/mol

のとき、 $\text{C}\equiv\text{C}$ の 結合エネルギーは？



と、あらわされるので、

$$\boxed{\text{生成物の結合エネルギーの和}} - \boxed{\text{反応物の結合エネルギーの和}} = \boxed{\text{反応熱}}$$

なので

$$\begin{aligned} & \boxed{\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_2\text{の結合} \\ \text{エネルギーの和} \end{array}} - 2 \times \boxed{\begin{array}{l} \text{Cの結合} \\ \text{エネルギーの和} \end{array}} - \boxed{\begin{array}{l} \text{H}_2\text{の結合} \\ \text{エネルギー} \end{array}} = -227 \\ & = \boxed{\text{C}\equiv\text{C}} + 2 \times \boxed{\text{C-H}} - 2 \times \boxed{\text{Cの昇華熱}} - \boxed{\text{H-H}} = -227 \\ & \boxed{\text{C}\equiv\text{C}} + 2 \times 415 - 2 \times 715 - 436 = -227 \\ & \boxed{\text{C}\equiv\text{C}} = 809 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

いろいろな反応熱

状態変化

◎融解熱 1 mol が融解するとき吸収する熱

◎蒸発熱 1 mol が蒸発するとき吸収する熱

◎昇華熱 1 mol が昇華するとき吸収する熱

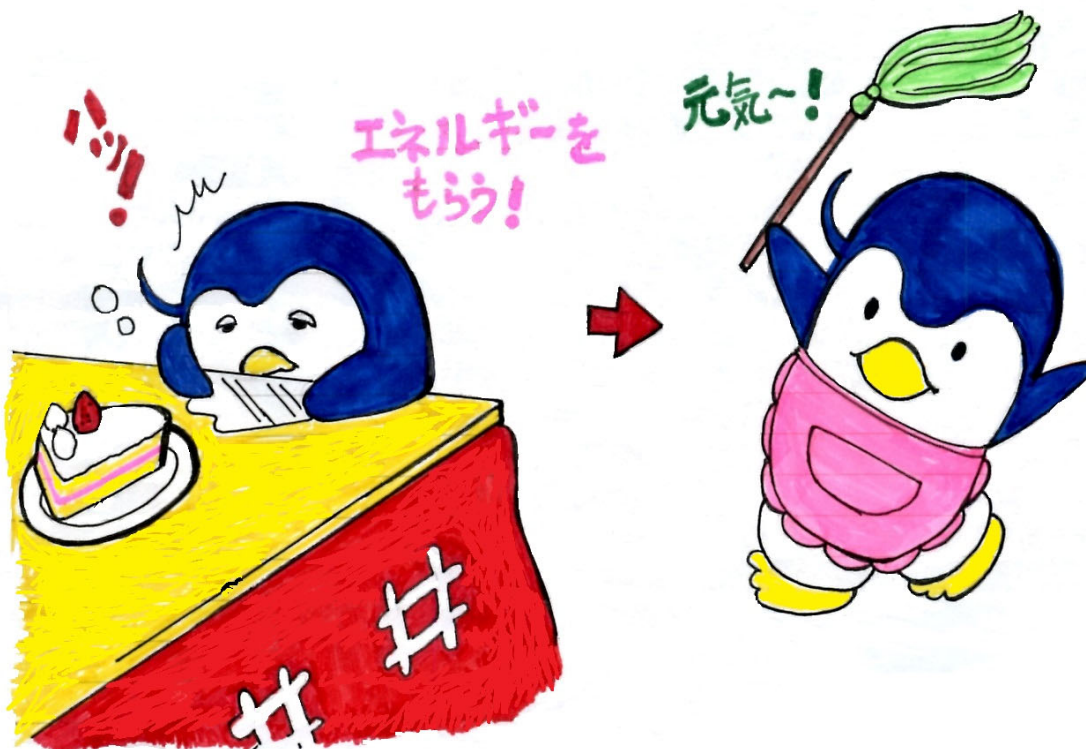
全部、自由に動ける状態になる⇒エネルギーが高い状態になる
ことなので、**吸熱反応** です。



ヒッカケ

熱化学方程式で現すと、 $A(\text{固体}) = A(\text{液体}) - Q$ だけれども
蒸発熱はどれくらい？と、聞かれたら、

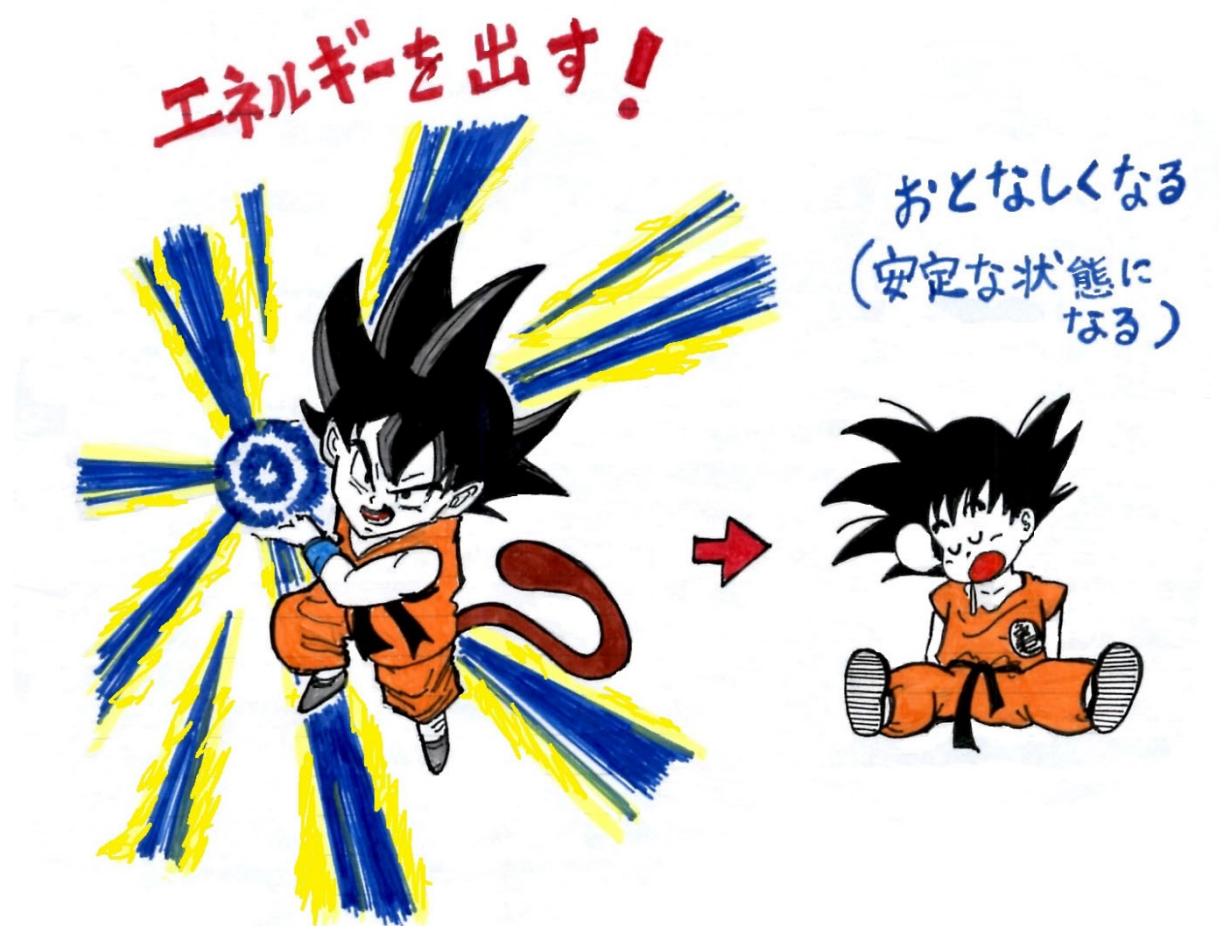
絶対値 なので、**+(プラス)の値**です。



燃焼熱

◎1mol が 完全燃焼するときが発生する熱量
エネルギーを放出して、静かな状態に変わるので、

発熱反応



生成熱

◎ 1 mol が単体から生成するとき発生または吸収する熱量

エネルギーが高い物質に変わる場合もあれば、

エネルギーが低い物質に変わる場合もあるので

吸熱反応 も 発熱反応 もある。

溶解熱

◎ 1 mol を 溶解したときに発生または吸収する熱量

溶けた方がエネルギーが高い場合もあれば、

溶けた方がエネルギーが低い場合もあるので、

吸熱反応 も 発熱反応 もある。

中和熱

◎ 水 1 mol が 生成するときに発生する熱量

注 水 1 mol ができるとき！物質 1 mol ができるときではない

ヨ！

中和して安定な状態になるので、すべて 発熱反応

分子と分子の結びつきが持っているエネルギー

固体 1 mol がもっているエネルギーの和

$$= \boxed{\text{昇華熱}} = \text{融解熱} + \text{蒸発熱}$$

固体をぜんぶ気体にして、自由にするためのエネルギーだから！

液体 1 mol がもっているエネルギーの和

$$= \boxed{\text{蒸発熱}}$$

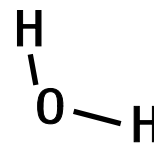
↓

1 mol の 分子と分子を結びつけているエネルギー。

◎ほぼ水素結合だけでつながっているものは、

水素結合エネルギーの和

水など。

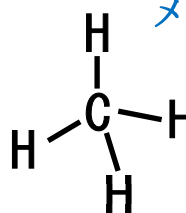


◎ほぼファンデルワールス力だけでつながっているものは、

ファンデルワールス力の和

(分子間の引力)

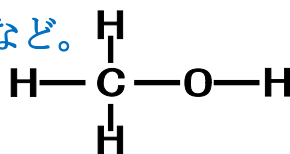
メタンなど。



◎両方無視できないものは、

水素結合エネルギーの和 + **ファンデルワールス力の和**

アルコールなど。



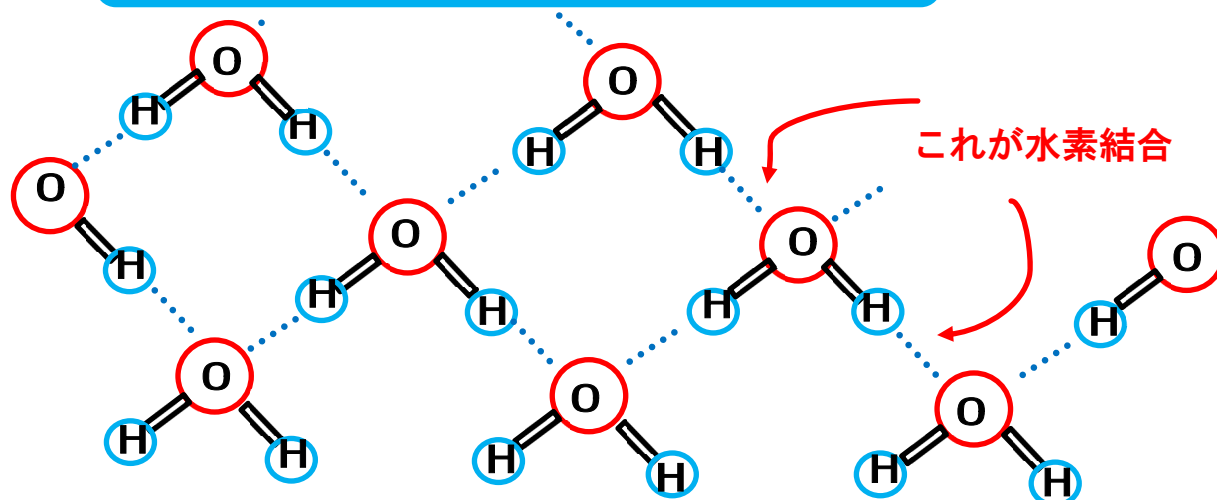
Oの電気陰性度が

高いので

このHがH⁺に近づく。

1 mol あたりの

氷がもつ水素結合のエネルギーの**総和**

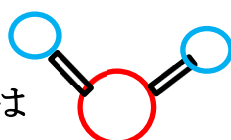


氷がとけて、しかも気体になると水素結合は完全になくなるので

融解熱 + 蒸発熱

つまり、**昇華熱**

水のファンデルワールス力（分子間の引力）は、小さいので無視します。
ほとんどファンデルワールス力だけの物質なら、ファンデルワールス力は、
昇華熱ということになります。

水は  こんな形なので水素結合がうま〜くできて、

沸点も高いし表面張力も大きい（玉になる）と、**第1編P92**

で書きました。

氷になると、**ガッチリ水素結合**でつながって、

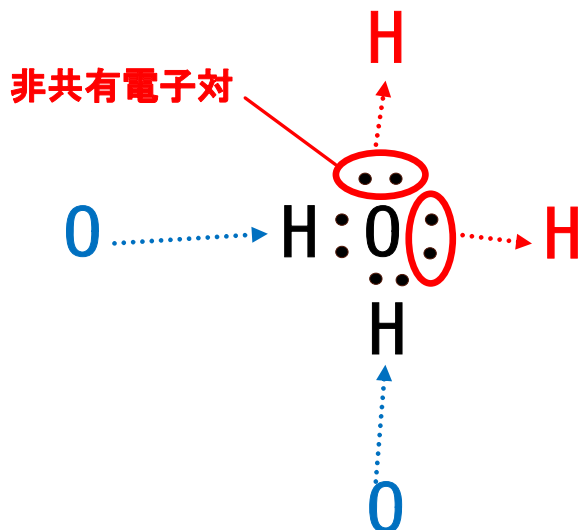
上のようになってしまうので！**立体的にかくのタイヘン(° o ° ;)**

だから調べてネ。

むしろ、すきまができて、密度は水より小さくなってしまいます。

水分子は、**非共有電子対**（他の元素と共有しない電子の対）

を2つ持つので、ここで **水素結合** をします。



だから、**氷** では、

1 分子につき

2つ水素結合をします。

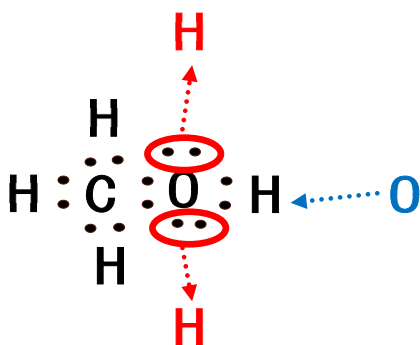
でも、他の分子からくる

水素結合もあるので、

4ヶ所でつながります。

水の場合は、水素結合の和は、蒸発熱だけになります。水素結合の数はちょっとだけ減って、1 分子につき1.9本くらいになります。

メタノールの水素結合



メタノールの、Oの非共有電子対は**2つ**なので、**2ヶ所**で水素結合をしますが、OHのHと、他の分子のOが水素結合をするので、**3ヶ所**でつながります。

(Cは電気陰性度が低いので、CについたHは+に傾かない。)

でも、メタノールの場合、ファンデルワールス力（分子間の引力）による結合も無視できないので、

メタノールを結びつける
エネルギーの総和

=

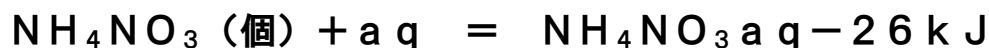
水素結合
エネルギーの和

+

ファンデルワールス力
の和

例題

溶解するときの熱化学方程式



アクア：水

26℃の水V [mL] に同温の NH_4NO_3 をm [g] 溶解した。

このときの水溶液の温度 [℃] は？

ただし 水の密度 = $d [\text{g}/\text{cm}^3]$

この水溶液の比熱 = $c [\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})]$

NH_4NO_3 のモル質量 = $M [\text{g}/\text{mol}]$ とする。

比熱 = 1 g のものを 1 K 温度を上げるのに必要な熱量

比熱が大きいとあたためにくい！

なので、全体の質量 ($Vd + m$) のものを 1 K 変えるためには

$c (Vd + m) [\text{J}]$ の熱量が必要。

注： $Vd + m = \text{溶液全体の質量！}$

吸収した熱量は

1 モルごとに $26 \text{ kJ} = 2.6 \times 10^4 \text{ J}$ なので、

$\frac{m}{M}$ モルでは $2.6 \times 10^4 \times \frac{m}{M} [\text{J}]$

この熱量で何K変わるかは、 $2.6 \times 10^4 \times \frac{m}{M} \div c (Vd + m)$

吸熱だから温度は下がるので 答： $26 - \frac{2.6 \times 10000m}{c(Vd+m)M}$

4

反応速度

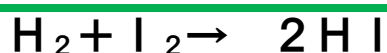
反応速度を変える条件

反応は、物質と物質がぶつからないとできません。

だから、反応速度は、物質と物質が、どれだけの確率でぶつかるかに左右されます。

当然、

- ① **濃度**が濃ければ反応速度は増加します。



では、 $v_1 = k_1 [\text{H}_2] [\text{I}_2]$




では、 $v_2 = k_2 [\text{HI}]^2$


わかりやすく、




こういう反応を考えると、

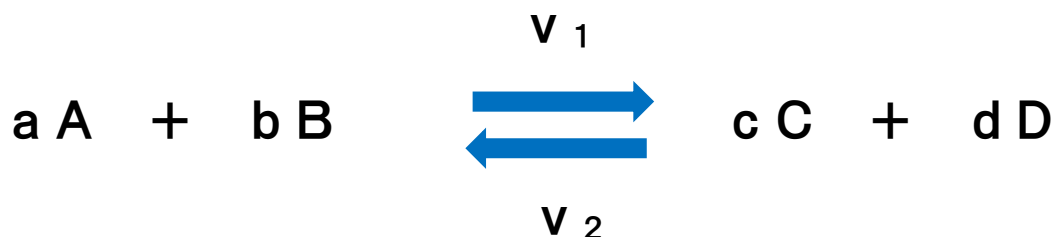
 の濃度が 2 倍になれば、



 とぶつかる確率も、2 倍になります。

 も 2 倍になれば、相乗効果で、 2×2 倍になります。

一般に、



では、

$$v_1 = k_1 [A]^a [B]^b$$

$$v_2 = k_2 [C]^c [D]^d$$

② **温度**が高くなれば、反応速度は増加します。

分子の運動が活発になるから、というのも

理由の1つですが、

それよりも、後に出てくる、

活性化エネルギーを越えるエネルギーを分子が持ちやすくなるから

という方が大きいです。

この場合は、**k = 反応速度定数** が変化します。

③

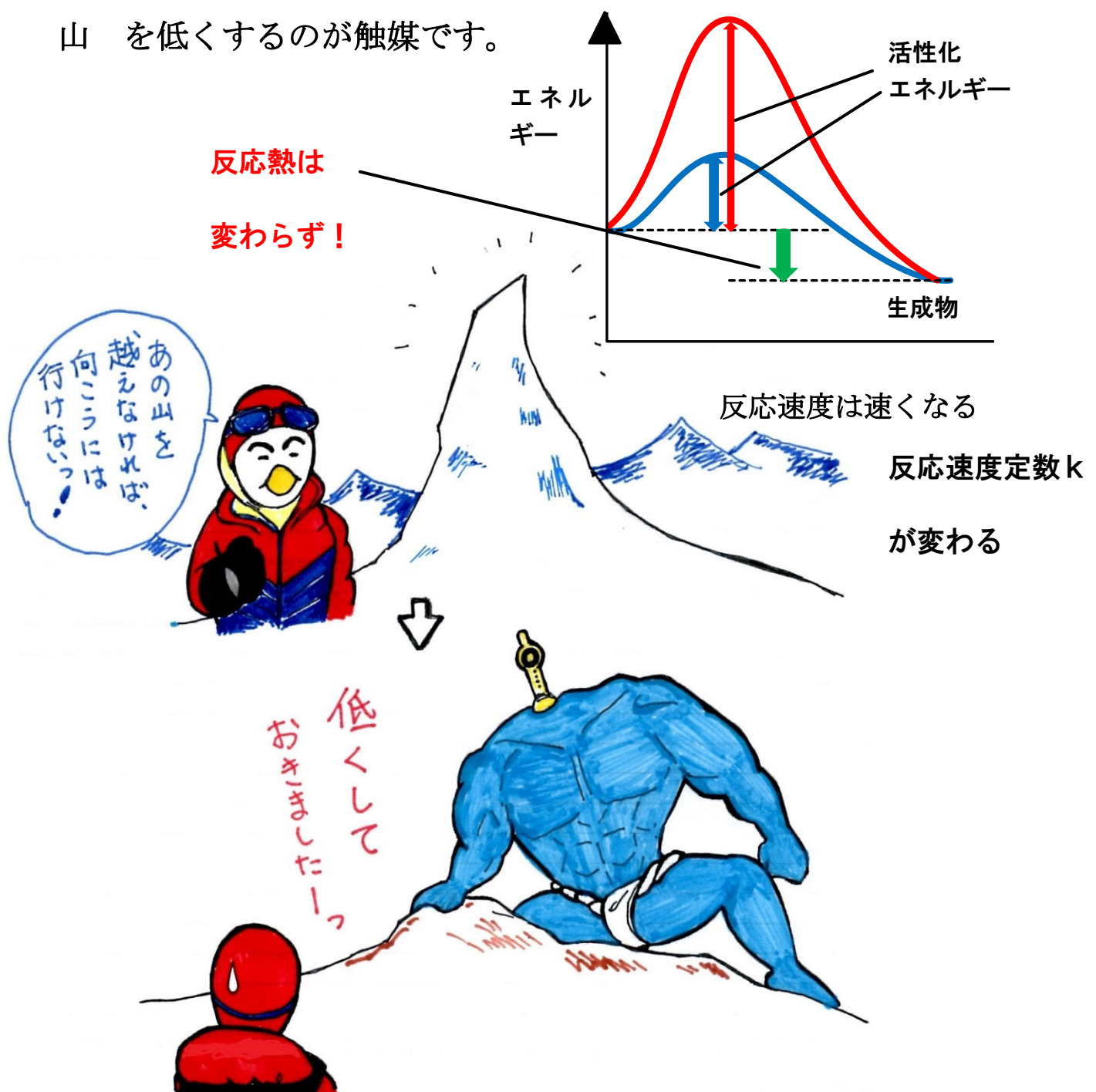
触媒

触媒とは、自分を変化せず、反応を助けるものです。

反応は、物質と物質がぶつかりさえすればできるものではなく、

活性化状態 になる必要があります。この 活性化エネルギーの

山 を低くするのが触媒です。



その他の反応速度を速くするもの

接触する**表面積**

当然、表面積が大きい方が反応しやすいデスネ！

亜鉛を塩酸で溶かすときは、
板よりも粉末の方が速く溶けます。

光化学反応

酸素は、**紫外線**によって原子に分離します。



この原子1コと酸素で、オゾンができます。



オゾンが分解するときも、**紫外線**を吸収します。

地球のまわりにあるオゾン層は、

こうやって地球を**紫外線**から守っているんですネ。

例題

Cの反応速度 $v = k[A]^a[B]^b$ で、

[A] が 10倍なら v が10倍

[B] が 10倍なら v が100倍

になったとき、

[A] を 2倍、 [B] を 2倍にすると、

v は何倍になるか。

[A] が 10倍なら v が10倍、

[B] が 10倍なら v が $10 \times 10 = 100$ 倍となったの
で、

$a = 1$ $b = 2$ ということがわかります。

$v = k[A][B]^2$ の、AとBに2をあてはめると

2×2^2 で、 8倍になります。

答 8倍

ただし、すべての反応が

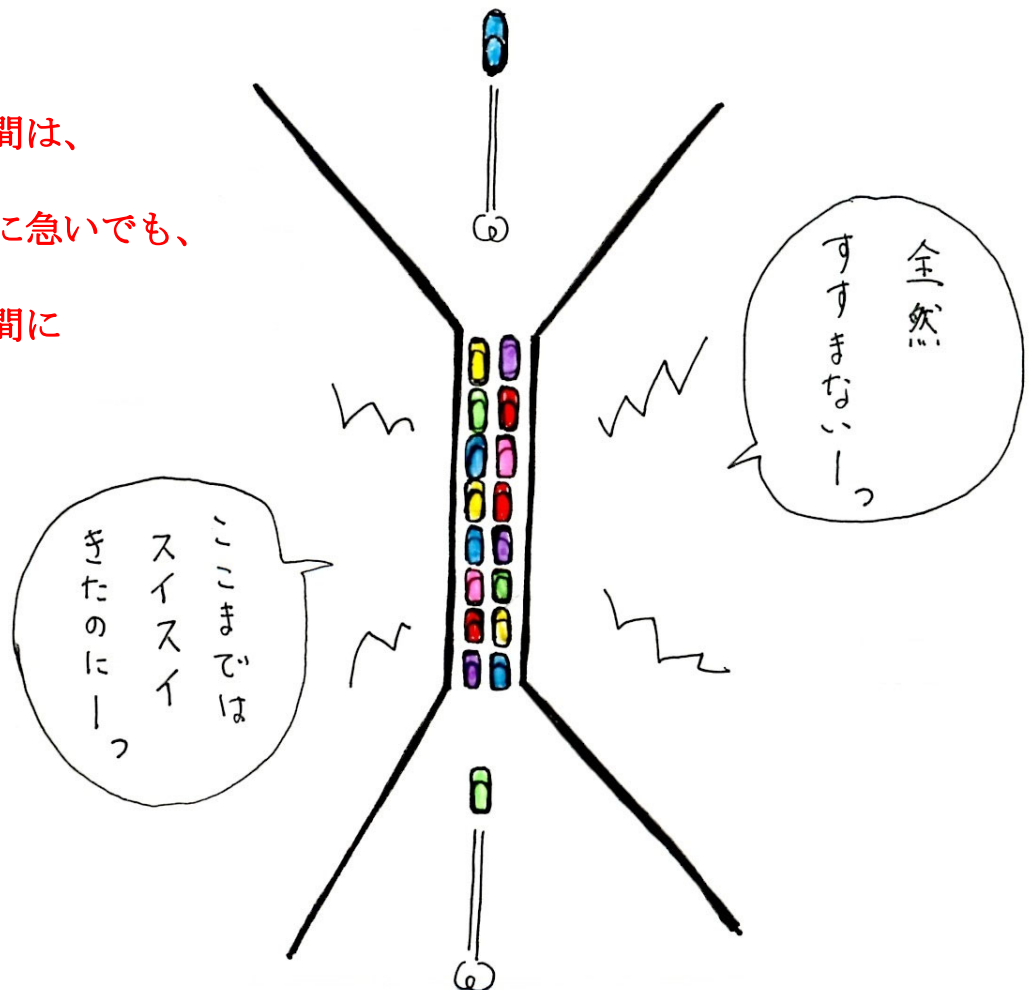
$v = k [A]^a [B]^b$ であらわせるわけではありません！

何段階もの反応に分かれる場合は、

1 番遅い反応に支配されます。

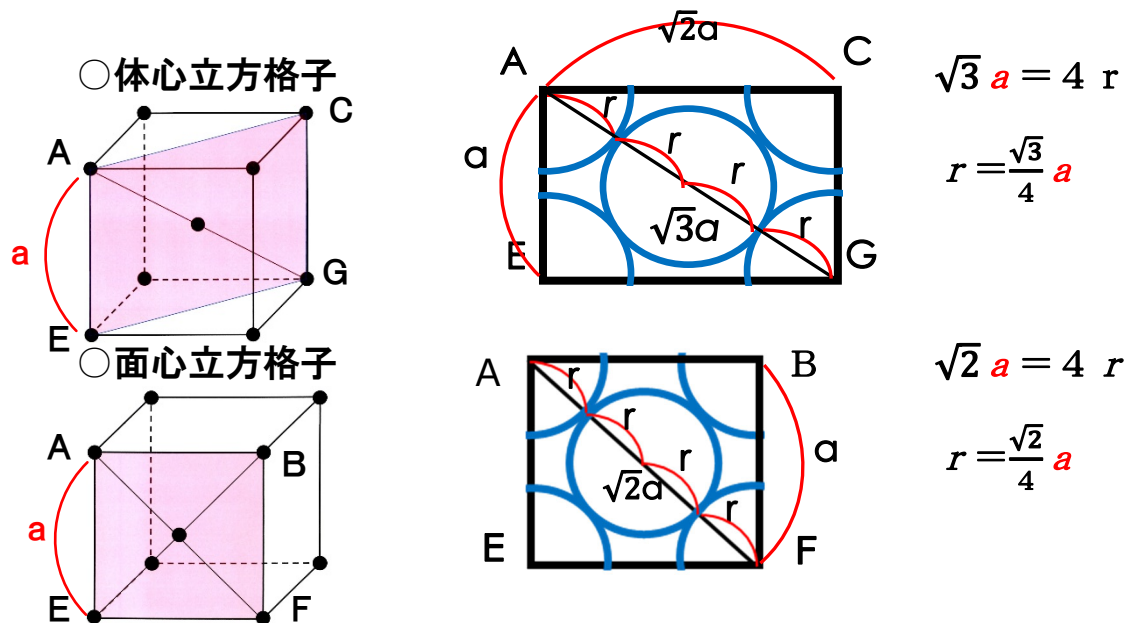
これを **律速段階** といいます。

目的地に着く時間は、
他の道でどんなに急いでも、
渋滞している時間に
支配される。



5 立方格子

◎原子半径は、次のように計算すれば出ますが・・・



公式おぼえとけば便利かなと思って、覚え方考えました！次ページ

◎あとは、単位格子中に含まれる原子数が、

体心立方格子は2， 六方最密格子も同じ2，

まん中にまるまる1コ、八方に $\frac{1}{8}$ ずつだから、合計2個！

面心立方格子は4

これさえおぼえときゃ、計算はなんとかなるでしょう！

◎どの金属が体心で、どの金属が面心で、という問題は、今まで

見た事ありませんが、2次ならある！

ナトリウム N a と カリウム K は体心 アルカリ金属は体心
金 A u, 銀 A g, 銅 C u, 白金 P t (高価な金属)ついでに アルミ A l は面心
くらいはおぼえといてもいいかもしれません。

体はよぶんな（活性）酸素とーと、

体心立方格子 四分の 3 の √

ええ女！

a

体心立方格子の原子半径

$$r = \frac{\sqrt{3}}{4} a$$

1 辺の長さ



面（かお）はよぶんなニキビとーと、

面心立方格子 四分の 2 の √

ええ女！

a

面心立方格子の原子半径

$$r = \frac{\sqrt{2}}{4} a$$



密度の出し方 は、数学ですネ！

体心立方なら、単位格子中に**2**個の原子が含まれるので、

$$\text{密度} = \frac{\text{原子1コの質量} \times 2}{\text{単位格子の体積}} = \frac{\frac{\text{原子量}}{a^3} \times 2}{a^3} = \frac{6.0 \times 10^{-23}}{a^3} \times 2$$

アボガドロ定数

面心立方なら原子が**4**個。**2**のかわりに**4**を置きます。

充填率 は、原子の体積がどれくらい占めているか。

体心立方なら $\frac{\text{原子1コの体積} \times 2}{\text{単位格子の体積}} = \frac{\frac{4\pi r^3}{3} \times 2}{a^3}$

$$= \frac{\frac{4\pi}{3} \times \left(\frac{\sqrt{3}}{4}a\right)^3 \times 2}{a^3} = \frac{\sqrt{3}}{8}\pi \div 0.68 \quad 68\%$$

面心立方なら $\frac{\frac{4\pi r^3}{3} \times 4}{a^3} = \frac{\frac{4\pi}{3} \times \left(\frac{\sqrt{2}}{4}a\right)^3 \times 4}{a^3} = \frac{\sqrt{2}}{6}\pi \div 0.74 \quad 74\%$

六方最密構造と、同じです。

六方最密構造は、原子数が**2**と、

少ないわりには、名前のおり密度が高い。**格子が小さいから。**

体心立方は、中心に原子が1コあるだけなので、スカスカです。

配位数

体心立方は、中心の原子からみて、

立方体の8方向にそれぞれ原子があるので、

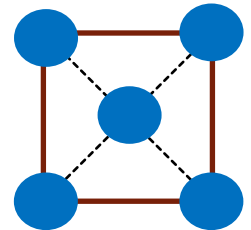
配位数 8 です。

面心立方は、1面だけなら

まわりに4つ原子がありますが、

それが x 軸, y 軸, z 軸 3 方向にあるので、

配位数 12 です。六方最密構造と同じです。



まとめると

	体心立方格子	面心立方格子	六方最密格子
原子数	2	4	2
配位数	8	12	12
充填率	68%	74%	74%

六方最密構造の位置づけがビミョーですが、

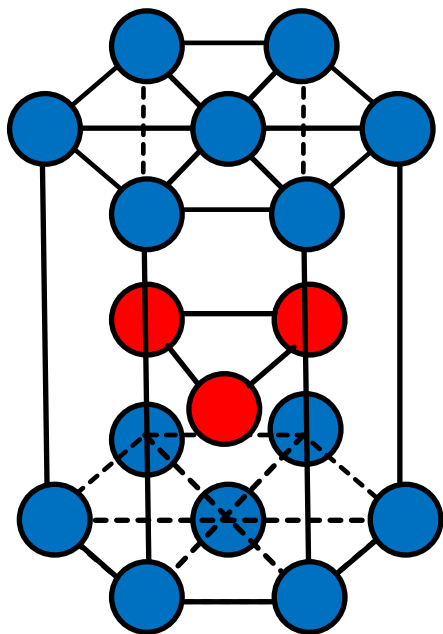
「最密」というくらいだから、「密」なのです。

配位数 と充填率は、面心立方と**同率1位**です。

原子数は、格子が小さいから**2コ**だけです。

ちょっと発展

◎六方最密構造の、単位格子中の原子の数を、計算で出してみよう！



3つ合わせた六角柱の構造で

考えると、12頂点に $\frac{1}{6}$ ，

上下2つに $\frac{1}{2}$ ずつ，

中に丸々3つ入っているので

$$\frac{1}{6} \times 12 + \frac{1}{2} \times 2 + 3 =$$

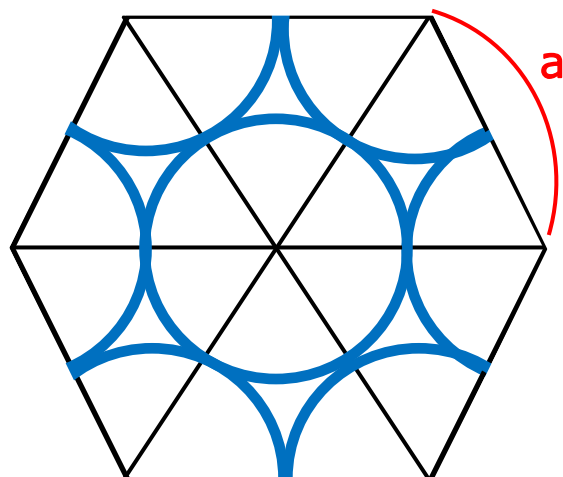
これが単位格子3つ分なので

$$6 \div 3 = 2 \quad \quad \quad 2 \text{ 個}$$

◎原子の半径を、計算で出してみよう！

六角形の一辺 $a = 0.32 \text{ nm}$ とする。

は正六角形の各辺上で接しているから、



原子半径を r とすると、

$$a = 2r$$

$$r = \frac{a}{2} = \frac{0.32}{2} = 0.16 \text{ nm}$$

ちょっと発展

ダイヤモンドの結晶格子

例題

ダイヤモンドの、単位格子中に含まれ

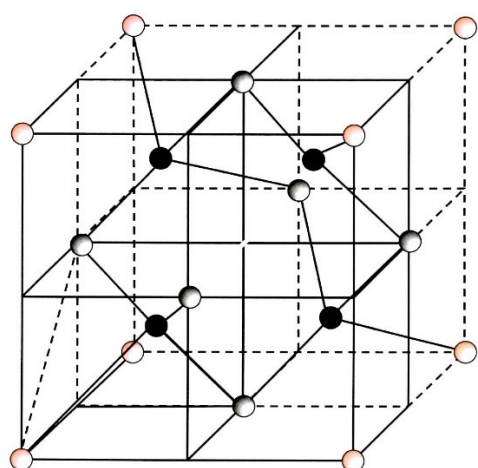
る炭素原子の数は？

各頂点 8 点に $\frac{1}{8}$ ずつ、各面 6 点に $\frac{1}{2}$ ずつ、

単位格子を 8 分割したうちの 4 つに 1 コ入って

いるので、

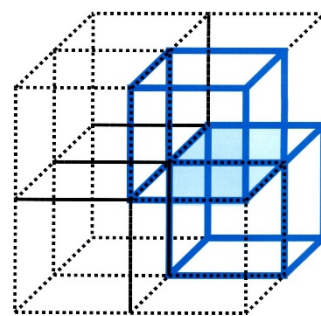
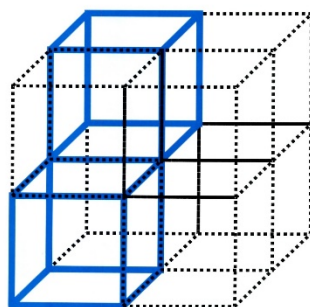
$$\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 + 4 = 8 \text{ 個}$$



4 つの炭素は交互に、

4 面体を形成しています。

青枠の中



例題

C-C間の距離は？ 単位格子の一边を a とする。

単位格子の $\frac{1}{8}$ の中心に炭素原子があり、4 面体を作っているのを、

小立方体の体対角線の $\frac{1}{2}$ は、2 つの炭素が接しているのを、

半径の 2 倍、つまり C-C間の距離となります。

小立方体の 1 辺の長さ $= \frac{1}{2} a$ なので

$$\text{C-C間の距離} = \frac{1}{2} a \times \sqrt{3} \times \frac{1}{2} = \frac{\sqrt{3}}{4} a$$

r の 2 倍なので注意！

つまり直径

ちょっと発展

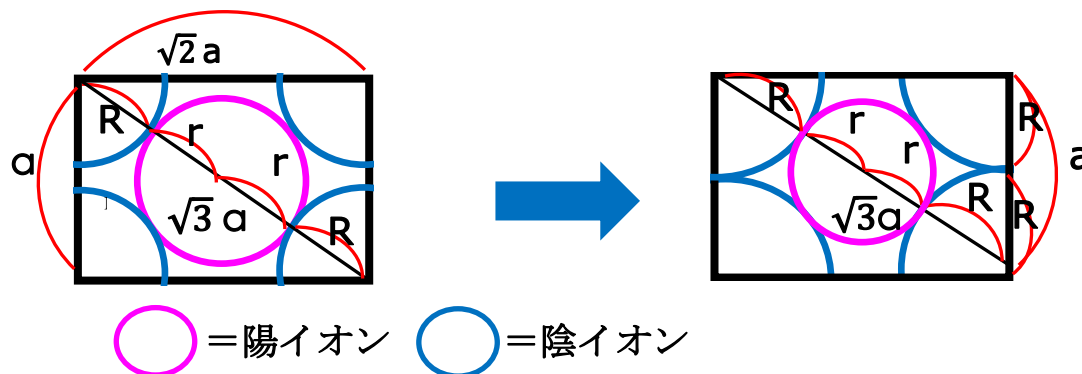
イオン結晶

CsCl (塩化セシウム) 型

配位数 8

体心立方格子と同じような形なので、わかりやすいです。

このように、体心立方格子と同じように、体対角線は2つの原子の直径分だけあり、 $2(r + R)$ となります。⇒P 39



でも！陽イオンが次第に小さくなって陰イオンが限界ぎりぎりまで入り込めるとき、陰イオンがくっつくので、陰イオンの半径の2倍 $2R$ は単位格子の1辺 a となります。

$$2R : 2(r + R) = 1 : \sqrt{3}$$

$$2R \times \sqrt{3} = 2(r + R)$$

$$r + R = \sqrt{3}R$$

$$\frac{r}{R} + 1 = \sqrt{3}$$

$$\frac{r}{R} = \sqrt{3} - 1 = 0.73$$

このときの $\frac{r}{R}$ のことを、**限界半径比** といいます。

イオン結晶で、陽イオンと陰イオンがぎりぎりまで入ること
のできる半径比です。

たいてい陰イオンの方が大きいので、すきまに陽イオンが入
る形になります。

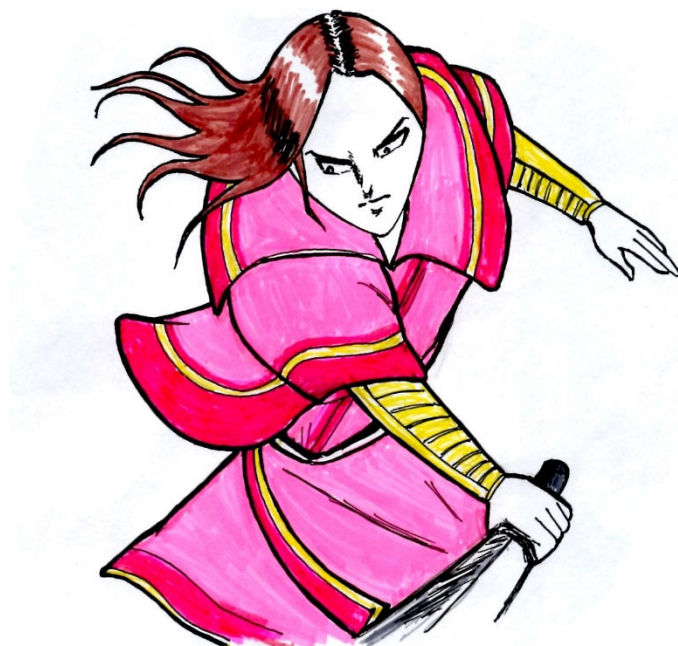
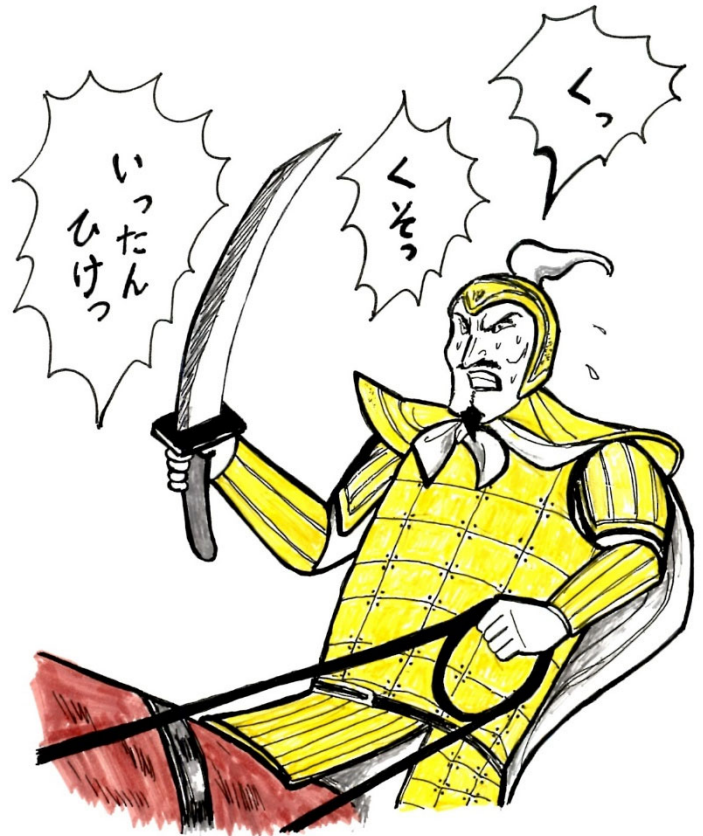
体心立方は
とにかく

$\sqrt{3}$ と関係が深い
ので、

$\sqrt{3}$ から 1 引くと、

覚えると

手っ取り早いです。



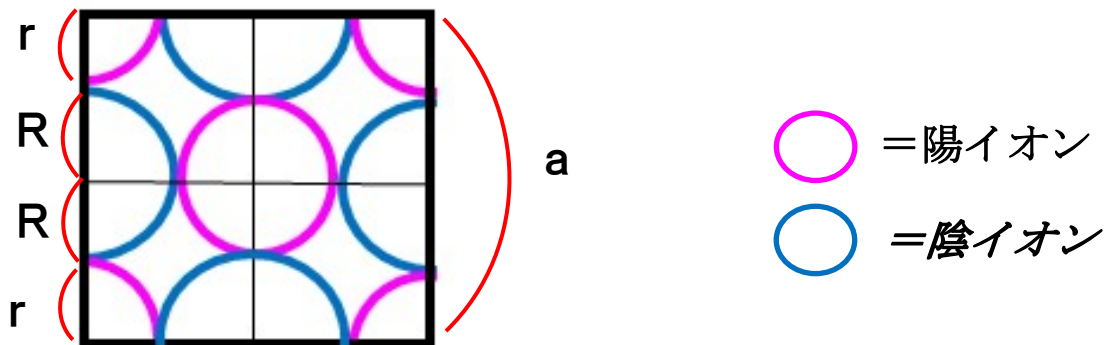
NaCl 型**配位数 6 前後左右上下**

は、面心立方格子に似ているけれどもちがいます。

面心立方格子に、よけいなものが混じったような形。

さいころの一边をとると、

$$2(r + R) = a \quad \text{となります。}$$



この、イオンの大きさを、限界ぎりぎりまで詰められたとすると・・・陰イオンがくっつくので、

$$r + R : 2R = 1 : \sqrt{2}$$

$$\sqrt{2} \times (r + R) = 2R$$

$$\frac{r}{R} = \sqrt{2} - 1 = 0.41$$

これが、NaCl 型の

限界半径比 となります。

面心立方格子と似ているので $\sqrt{2}$ と関係あります。

ところで、

NaCl型の原子はいくつずつあるのかな？

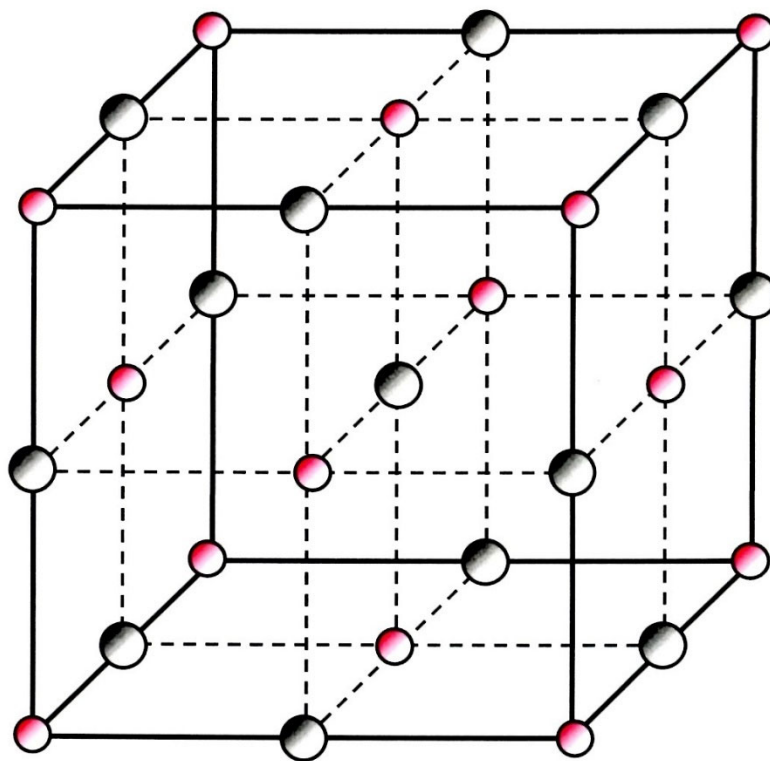
交互に重なる形だから、

片方は中心に1個、12本の辺に $\frac{1}{4}$ ずつだから4個

片方は頂点に $\frac{1}{8}$ 個ずつ、6つの面に $\frac{1}{2}$ 個ずつだから4

個・・・

**面心立方格子の原子の数が4個だから、結局同じ形のも
のを重ね合わせただけですね。**



ZnS（閃亜鉛鉱型）（せんあえんこうがた）

配位数 4

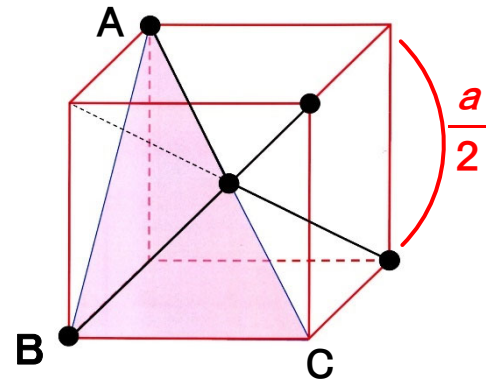
閃光＝きらめくこと

発展

限界半径比は、

ダイヤモンドと同じ形をしているので、

⇒P 4 4



ダイヤモンドの半径の出し方を参考にしよう！

つまり、単位格子の $\frac{1}{8}$ 中の、

四面体上に4つの陰イオンがある形。右図が単位格子の $\frac{1}{8}$ とすると、立方体の中心に陽イオンがあって、4つの頂点に陰イオンがあります。

対対角線ACの $\frac{1}{2}$ は、陽イオンと陰イオンが接しているので

一辺は単位格子の半分だから $\rightarrow \frac{\sqrt{3}a}{2} \times \frac{1}{2} = R + r$

また限界ぎりぎりまでの陰イオンどうしがABでくっつくので

$$AB = \frac{\sqrt{2}a}{2} = 2R$$

a を代入すると

$$\frac{r}{R} = \frac{\sqrt{6}}{2} - 1 \approx 0.225 \quad \text{となる。}$$

もう、 $\sqrt{3}$ と $\sqrt{2}$ をかけあわせて2で割って1ひけー！

$\text{CsCl} \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{ZnS}$ の順に $\frac{r}{R}$ が小さくなります。

つまり、陽イオンに比べて陰イオンが大きくなる。

陰イオンが重なると不安定になってしまうので、

配位数を減らそうとするのです。

配位数 $\text{CsCl} \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{ZnS}$

8

6

4

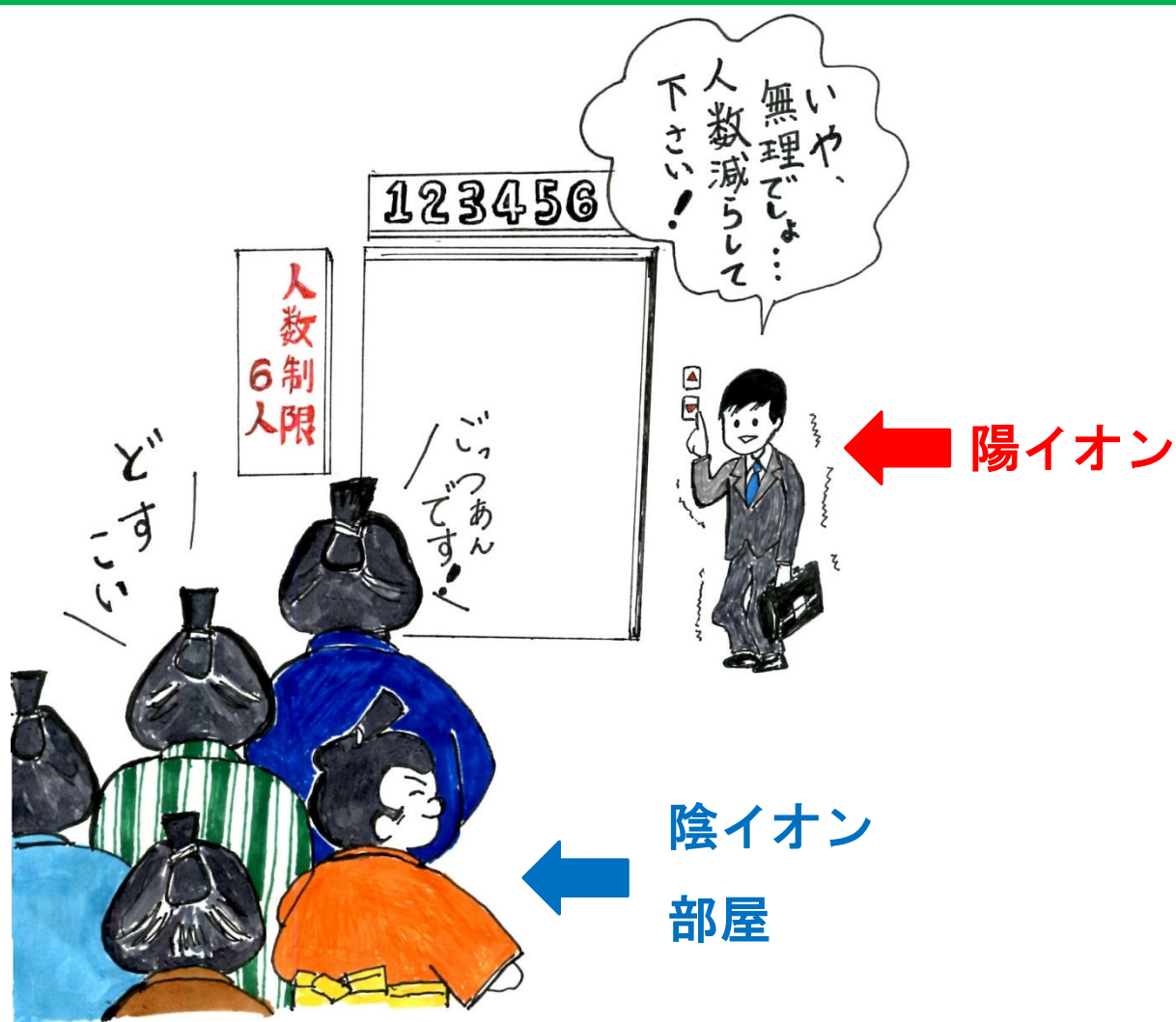
$\frac{r}{R}$

陽イオン半径

陰イオン半径

$= \text{CsCl} > \text{NaCl} > \text{ZnS}$

→こっちほど陰イオンの比が大



⑥

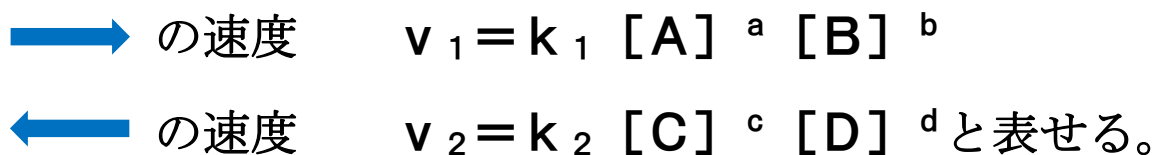
平衡

可逆反応



のとき、

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K = \text{平衡定数}$$



なぜ？ 反応する物質の数が増えれば、

それだけ物質と物質がぶつかる機会も多くなるから。

例えば、 $a = 2$ なら、 $[A]$ と $[A]$ が相乗効果でぶつかりあうので、

2 乗となります。

平行状態とは \longrightarrow と \longleftarrow の速度がつりあって、

見かけ上 反応が起こっていないかのような状態。

$$v_1 = v_2 = k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$$

$$\text{より、} \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

平衡の移動

とは

ルシャトリエの原理

何か刺激を与えたとき、
その影響を減らそう減らそうという方向に、
動くこと！

◎その物質の濃度を上げる \longrightarrow その物質の濃度を下げる
方向に反応が進む。

◎圧力を上げる \longrightarrow 圧力が下がる方向に反応が進む。

つまり、全体の物質量が減る方向。



赤褐色

無色

なら、



の方向に進む。(赤が薄くなる)



の場合は物質量が同じなので、平衡の移動は起こらない。

◎加熱する 吸熱反応の方向に進む。 $-Q$ k J の方向

冷却なら発熱反応の方向へ。



赤褐色

無色

だと、冷却すると N_2O_4 が増える。(赤が薄くなる)

$A + B = C + Q \quad (Q > 0)$ の場合、

発熱反応なので、

温度を下げる ほど 反応が進みます。

(温度を下げると、その影響を打ち消そうとして、発熱するから！)

結果、最終的な生成量は増えます。

でも！

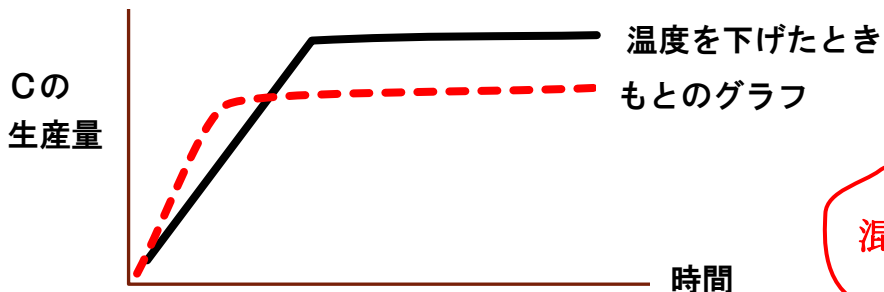
反応速度は 温度が 高い と 増える

温度が 低い と 減る \Rightarrow P 3 4

ので、

温度を下げた場合は、最初のうちは生成量はなかなか増えません。

グラフに表すと



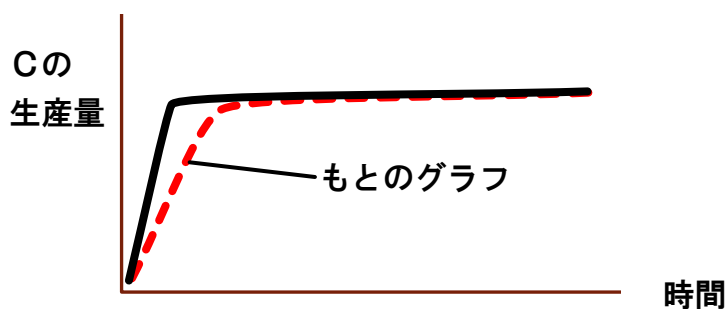
反応速度と、
最終的な
生成量を

混同しないこと！

また、触媒は、反応速度は増やしますが、

最終的な生成量は 同じです。

グラフに表すと



平衡移動の例題

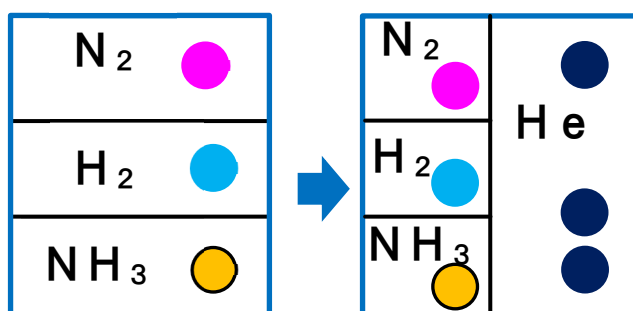


の場合

◎**体積一定** で **反応と関係ないもの** を 加えたとき

例 He を 全体の 2 倍 mol 加える

全体の圧力が 2 倍になるが、



N_2 , H_2 , NH_3 の分圧も

半分になるので

2 倍 $\times \frac{1}{2}$ で、分圧は変わらない。

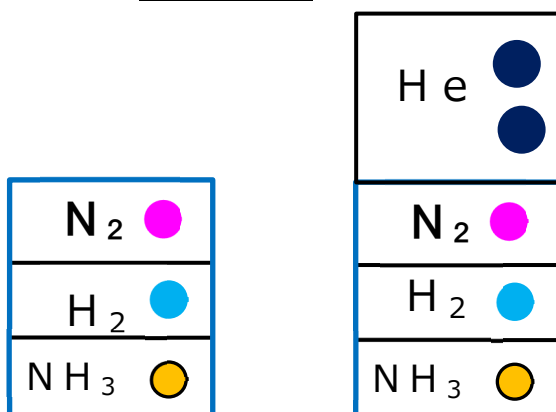
平衡は移動しない。

◎ふつうに **全体の圧力** を 2 倍にしたとき

影響が少ないように物質量を減らす方向

→ に移動する

◎**全圧一定** で **反応と関係ないもの** を加えたとき



体積が増える。

全圧が変わらないので

N , H_2 , NH_3 の分圧は減る。

N , H_2 , NH_3 合計の圧力も減る。

物質量を増やす

← に移動する

反応と関係するものがどうなるかを、考えよう！

反応に固体が含まれていたら？

平衡はどうなる！

圧力とかは関係ないので無視しましょう！

例 C (黒鉛) + CO_2 (気体) \rightleftharpoons 2CO (気体)

一見、物質量の合計が \leftarrow も \rightarrow も同じにみえますが、

全圧を高くしたら、 C は無視！なので

C を除いた物質量が減る、 \leftarrow の方向に移動 します。

ル・シャトリエの原理とか、

ボイル・シャルルの法則とか、なんか

化学って、フランスぽいの多くありません？

まあ、昔は、貴族の趣味でしたモノネ。



化学ってやっぱり、
エロいんですね。。



平衡問題の手順

反応式を書いてみる。

反応定数を表してみる。何を求めたいのか自覚する。

はじめ・反応量・平衡時の量を、

xを使って表せ！

※Kにあてはめるときは、濃度だから、体積に気をつけろ！

例題 1. 0 L の密閉容器で 気体が最初に A 1 0 m o l B

1 0 m o l あった場合 K = 4 . 0 の時

反応式が下のように表せる時、生じた C と D の m o l は？

反応式	A	+	B	C	+	D
はじめ	1 0		1 0	0		0 (mol)
反応量	- x		- x	+ x		+ x
	(x 減る)			(x 増える)		
平衡時	1 0 - x		1 0 - x	x		x
	(体積が 1 . 0 L だから 1 m o l = 1 m o l / L)					

平衡定数 $K = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 4.0 = \frac{x \times x}{(10-x)(10-x)}$

$$\sqrt{K} = \frac{x}{10-x} = 2.0 \quad x = 6.7 \text{ mol}$$

例題



1. 0 L の 密閉容器に

最初に HI を 2. 0 mol 入れた場合 ($K = 3.6$ の時)

生じた H_2 と I_2 の mol は?

反応式	H_2	+	I_2	\rightleftharpoons	2HI
はじめ	0		0		2. 0
					(mol)
反応量	+ x		+ x		- 2 x
平衡時	x		x		(2. 0 - 2 x)
	(体積が 1. 0 L だから、 1 mol = 1 mol / L)				

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(2.0 - 2x)^2}{x^2} = 3.6$$

$$\sqrt{K} = \frac{2.0 - 2x}{x} = 6 \quad x = 0.25 \text{ mol}$$

平衡定数は、単位に気をつけよう。



$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

だから、単位は $(\text{mol} / \text{L})^{-2}$ となる。

アミノ酸



陽イオン

双性イオン

このときの $K_1 = 4.0 \times 10^{-3} (\text{mol/L})$



双性イオン

陰イオン

このときの $K_2 = 2.5 \times 10^{-10} (\text{mol/L})$

このとき、 $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COOH}$ と $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ の

陽イオン

陰イオン

のモル濃度が等しくなるときの pH は？

$$K_1 = \frac{[H_3N^+ - CH_2 - COO^-][H^+]}{[H_3N - CH_2 - COOH]} \quad K_2 = \frac{[H_2N - CH_2 - COO^-][H^+]}{[H_3N - CH_2 - COO^-]}$$

条件より $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COOH}=\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ だから

$$K_1 K_2 = \frac{[H_3N^+ - CH_2 - COO^-][H^+]}{[H_3N - CH_2 - COOH]} \times \frac{[H_2N - CH_2 - COO^-][H^+]}{[H_3N - CH_2 - COO^-]}$$

$$= [H^+]^2$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_1 K_2} \\ &= \sqrt{4.0 \times 10^{-3} \times 2.5 \times 10^{-10}} \\ &= \sqrt{1.0 \times 10^{-12}} \\ &= \sqrt{(1.0 \times 10^{-6})^2} \\ &= 1.0 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)} \end{aligned}$$

pH = 6.0

7

電離平衡

電離の問題は、

基本

強酸・強塩基 は ほぼ電離している
弱酸・弱塩基 は ほとんど電離していない
と、みなす。

電離してできた量 = x とすると、

弱酸・弱塩基の場合は



(A が大きい場合)

弱酸・弱塩基は、

電離していない量 \rightleftharpoons 最初に加えた量

強酸・強塩基は、

電離した量 \rightleftharpoons 最初に加えた量

解く手順

平衡と同じように、

◎反応式を書いてみる。

◎電離定数を表してみる。何を求めたいか自覚する。

(必要なら)

はじめ

・

反応量

・

電離平衡時

の表をつくってみる。

※濃度は気をつけろ！

2つの水溶液を加えたら、体積が変わる。

(固体なら変わらない。)

強酸・強塩基は ほぼ電離する

弱酸・弱塩基は ほとんど電離しない事に気をつける。

酸 + 塩基 なら、まず、中和する反応を考える。

例題

0.016 mol/L の酢酸 50 mL と

0.020 mol/L の塩酸 50 mL を

混合した溶液の、酢酸イオンの濃度は？ ただし、

酢酸の電離定数 $K_a = 2.5 \times 10^{-5}$ とする。

反応式**注**

体積が 50 mL と 50 mL を足して2倍になったので、
濃度は $\frac{1}{2}$ となる。 **濃度は気をつけよう！**

$$\text{酢酸} = 0.016 \times \frac{1}{2} = 0.008 \text{ mol/L}$$

$$\text{塩酸} = 0.020 \times \frac{1}{2} = 0.010 \text{ mol/L}$$

$$\text{電離定数を表してみる} \quad K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{より、}$$

・ $[\text{H}^+]$ について

塩酸から出る $[\text{H}^+]$ がほとんど。(ほとんど電離している)

酢酸から出る $[\text{H}^+] \div 0$ なので、全体の $[\text{H}^+] \div 0.010 \text{ (mol/L)}$

・ $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ について

ほとんど電離していないので、ほとんど最初に加えた量。

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \div 0.008 \quad (\text{mol/L})$$

$$\cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] = x \text{ とおくと } K_a = \frac{x \times 0.010}{0.008} = 2.5 \times 10^{-5}$$

$$x = 2.0 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

例題**強塩基** + **弱酸** のパターン (反応してしまう場合)

仮想の弱酸 HA 0.10mol (固体) があるとする。

0.020mol/L の NaOH 1.0L に 加えると

pH 4.0 となった。 HA の電離定数は?



$$\text{電離定数} \quad K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

・まず、 $[\text{H}^+]$ は pH からわかる。

$\text{pH} 4.0$ なので $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-4} (\text{mol/L})$

・ $[\text{HA}]$ は NaOH と反応して 減った分を考える。

$$\text{NaOH} = 0.020 \text{ mol}$$

$$\text{HA} = 0.10 \text{ mol} \text{ なので、}$$

NaOH の方が少ないから、 NaOH をあるだけ使う。

$$\text{HA} = 0.10 - 0.020 = 0.080 \text{ mol}$$

弱酸だから、ほとんど電離していないので、

$$[\text{HA}] \doteq 0.080 (\text{mol/L})$$

$$(1.0\text{L} \text{ なので } 1\text{mol} = 1\text{mol/L})$$

・ $[\text{A}^-]$ は、 HA から出る $[\text{A}^-] \doteq 0$ 。弱酸なので。

NaA はほとんど電離しているので、 NaA から出る $[\text{A}^-]$ がほとんど。

$$\text{全体の } [\text{A}^-] \doteq [\text{NaA}] \doteq 0.020 (\text{mol/L})$$

(NaOH を 0.020mol あるだけ使ったから。)

$$\text{以上より、} K_a = \frac{0.020 \times 1.0 \times 10^{-4}}{0.080} = 2.5 \times 10^{-5} (\text{mol/L})$$

◎弱酸(1価)か弱塩基 の場合、この公式おぼえときゃ超ベンリ！

酢酸 CH_3COOH と HF は、弱酸で1価だから使えるヨ！

$$\alpha^2 = \frac{K}{c}$$

α = 電離度 電離定数 初濃度 (mol/L)

酸のときは K_a 塩基のときは K_b

⇒おぼえかた 次ページ

これさえおぼえれば

$$[\text{H}^+] = c \alpha$$

ですから、

$$[\text{H}^+] = c \alpha = c \sqrt{\frac{K}{c}} = \sqrt{c K}$$

で、 $[\text{H}^+]$ も出る。

※ただし $K = K_a$ 酸の電離定数

$[\text{OH}^-]$ も同様に

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

※ただし $K = K_b$ 塩基の電離定数

◎あと、 水のイオン積

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

※ただし 25℃なら。 は、常識として覚えておこう。

$[\text{H}^+]$ か $[\text{OH}^-]$ どっちかがわかればどっちかを出せる。

弱っちゃうなー！

弱酸・弱塩基の電離度の公式

あるファンの **事情**は、 **私情**が **か**らむ。

α (アルファ) の **2乗** = **c 上** = c の上 が **K_a** らむ

弱酸・弱塩基の公式

$$\alpha^2 = \frac{K}{c}$$

電離定数 酸のときは K_a 塩基のときは K_b

α = 電離度 初濃度 (mol/L)



まっとうな出し方も書いておきます。

理解はしておいた方がいいヨ！

※2次では、式の導き方も出ます！

酢酸の電離度 = α

初濃度 = c とすると 電離する量は $c \alpha$ だから



はじめ	c	0	0	(mol/L)
-----	-----	-----	-----	---------

変化量	$-c \alpha$	$+c \alpha$	$+c \alpha$	(mol/L)
-----	-------------	-------------	-------------	---------

電離平衡時	$c(1 - \alpha)$	$c \alpha$	$c \alpha$	(mol/L)
-------	-----------------	------------	------------	---------

$$\begin{aligned}\text{電離定数 } K_a &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \\ &= \frac{c \alpha \times c \alpha}{c(1 - \alpha)} = \frac{c \alpha^2}{(1 - \alpha)}\end{aligned}$$

酢酸は弱酸で、ほとんど電離していないので

$\alpha \div 0$ なので $1 - \alpha \div 1$

$$K_a = c \alpha^2$$

$$\alpha^2 = \frac{K_a}{c}$$

例題

同濃度 X (mol/L) の CH_3COONa と HCl を
 50ml ずつ混ぜた。

酢酸の電離定数が K_a のとき $[\text{H}^+]$ は？

CH_3COONa と HCl は どちらもほぼ電離するので
 CH_3COO^- と H^+ は、 ほぼ加えた量だけある。



ほぼ CH_3COOH となる。 弱酸なので。

これが 初濃度 c となる。

つまり、 CH_3COOH の初濃度 $c = \frac{X}{2}$

体積2倍だから、2で割るの忘れずに！

$$\alpha^2 = \frac{K_a}{c} \quad \text{より} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

$$[\text{H}^+] = c \alpha = c \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{c K_a} = \sqrt{\frac{X K_a}{2}}$$

- ◎ 弱塩基の NH_3 （アンモニア）も、1価なので、
 CH_3COOH （酢酸）と同じように考える事ができます。

ただし、塩基の電離定数は、 K_b と表します。



$[\text{H}_2\text{O}]$ は 大量でほぼ一定
なので無視！

だって、水溶液だからネ？

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

酢酸の K_a を K_b と置き換えただけなので、
酢酸と同じように考えちゃいましょう！

- ◎ 2価の弱酸 H_2CO_3 （炭酸） とかは、
2段階に電離してフクザツなので、
共通テストには出ないんじゃないかな？ タブン。

◎ pHの式は ダイジョーブだよ！念のため。

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

例1 $[\text{H}^+] = b \times 10^{-a} \text{ (mol/L)}$ のとき

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

$$= -\log_{10} [b \times 10^{-a}] = -(-a + \log_{10} b)$$

公式 $\log_{10} AB = \log_{10} A + \log_{10} B$ より

$$= a - \log_{10} b$$

例2 $[\text{H}^+] = a \times b \times 10^{-c} \text{ (mol/L)}$ のとき

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} (a \times b \times 10^{-c})$$

$$= -(\log a + \log b + \log 10^{-c})$$

$$= -(\log a + \log b - c)$$

$$= c - \log a - \log b$$

中性のときは $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ (mol/L)}$

$$-\log [\text{H}^+] = 7 - \log_{10} 1 = 7 - 0 = 7 \quad \text{pH} 7$$

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

水のイオン積より、

$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ のときは、} [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7}$$

だから、つり合うので中性ってことだヨ。

おさらい

⇒ P 6 3 $[H^+] = c \alpha = \sqrt{c K_a}$ より、

弱酸の酢酸は初濃度と電離度 α か電離定数 K_a で、
pH も出せます。

⇒ P 6 3 $[OH^-] = c \alpha = \sqrt{c K_b}$ より、

NH_3 も $[OH^-]$ が出たら、

$$[H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[OH^-]} \quad \text{より、} \quad \text{pH も出せます。}$$

◎**強酸**は ほぼ電離しているから、

$[H^+]$ は、最初の濃度、ほぼそのまま。

例題

1.0×10^{-2} (mol/L) の塩酸の pHは？

$$[H^+] \doteq 1.0 \times 10^{-2} \quad (\text{mol/L})$$

だから、

$$\text{pH} = -\log(1.0 \times 10^{-2}) = 2.0$$

ただし、 価数は常に気にしよう！

例題

0.015 (mol/L) の 硫酸の pHは？

$$(\log 3 \doteq 0.47)$$

$$[H^+] \doteq 0.015 \times 2 = 3.0 \times 10^{-2} \quad (\text{mol/L})$$

価数2だから 2かけるの忘れずに！

$$\text{pH} = -\log(3.0 \times 10^{-2})$$

$$= 2 - \log 3$$

$$= 1.53$$

8

緩衝液

とは、 H^+ を加えても OH^- を加えても pHがあまり変わらない液。

つまり、酸と塩基が共存できる液の事です。

ゆるやかな衝撃と書く！

弱酸 と その塩

または

弱塩基 と その塩

例

弱酸とその塩

CH_3COOH と CH_3COONa



ほとんど電離していない



Na^+ のイオン化傾向が大なので、
ほとんど電離している。

[H^+ を加えた場合]

CH_3COONa から でてきた CH_3COO^- がたくさんあるので、



(H^+ の濃度はあまり変わらない。)

[OH^- を加えた場合]

CH_3COOH がたくさんあるので



(OH^- の濃度はあまり変わらない。)

例

弱塩基とその塩

NH_3 と NH_4Cl



ほとんど電離していない

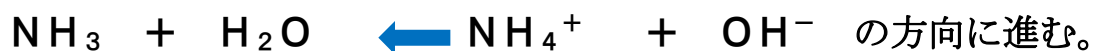


ほとんど電離している

HCl は強酸なので

[OH^- を加えた場合]

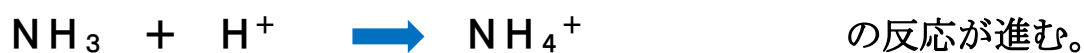
NH_4Cl からでてきた NH_4^+ が たくさんあるので、



(OH^- の濃度は あまり変わらない。)

[H^+ を加えた場合]

NH_3 がたくさんあるので、



(H^+ の濃度は あまり変わらない。)

特殊な例：リン酸緩衝液

H_2PO_4^- が酸、 HPO_4^{2-} が塩基として存在する。

生体内でのpHを一定に保つ働きをしています。


リン酸は3段階に電離しますが、弱酸ですので、

H^+ をすべて放出した PO_4^{3-} は少なく、

H_2PO_4^- と HPO_4^{2-} の間で、 H^+ と OH^- をやりとりしてpHを保ちます。

[H^+ を加えた場合]



の、 の方向に反応が進む。

(H^+ の濃度はあまり変わらない。)

[OH^- を加えた場合]



の、 の方向に反応が進む。

(OH^- の濃度はあまり変わらない。)

・ 生体の、体液のpHを保つしくみです。

例題

CH_3COOH 0.010mol/L 100mL に、
 CH_3COONa 0.41g (個体) を加えるとき、
 $[\text{H}^+]$ は? ただし $K_a = 2.7 \times 10^{-5}$

反応式



ほとんど電離していない



ほとんど電離している

電離定数

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 2.7 \times 10^{-5}$$

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

$[\text{CH}_3\text{COOH}]$ は、 CH_3COOH が弱酸なので

ほぼ 0.010mol/L そのまま。

ほとんど電離していない

$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ は、 CH_3COONa からでてきた

CH_3COO^- の濃度なので、 $[\text{CH}_3\text{COONa}]$ そのまま。

ほとんど電離している

$$= \frac{0.41}{82} \times \frac{1000}{100} = 0.05\text{mol/L}$$

CH_3COONa の分子量

つまり、

$$[H^+] = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} K_a = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]} K_a$$
$$= \frac{0.010}{0.05} \times 2.7 \times 10^{-5} = 5.4 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)}$$

これをおぼえておけばすぐ出る。

おぼえよう！

CH₃COOH と CH₃COONa の 緩衝液の場合

$$[H^+] = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} K_a = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]} K_a$$

つまり、CH₃COOHは弱酸なので 最初に加えた量がそのまま残っているし、CH₃COO⁻は、CH₃COONa から出てきたものがほとんど。

緩衝液の [H⁺] は、CH₃COOHとCH₃COO⁻の濃度の割合で決まる。

◎NH₃の場合も、同じように考える事ができます。

$$[\text{OH}^-] = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} K_b = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]} K_b$$

最初の濃度そのまま

最初の濃度そのまま

水のイオン積

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

より、pHも 出せます。

緩衝液の水素イオン濃度

おぼえかた

エッチ したいなあ・・・。

いい女の上 で・・・。

H^+

イオンの上

と、ジャックさんは、かきながら感傷的になった。

弱酸

K_a

緩衝液

水素イオン濃度

弱酸の初期濃度

$$[H^+] = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} K_a$$

$$\text{または} \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]} K_a$$

弱酸イオンの初期濃度

電離定数

$$\text{塩基なら } [OH^-] = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} K_b$$

$$\text{または} \frac{[NH_3]}{[NH_4Cl]} K_b$$



漫画の神様の作品にだけは
手を出しちゃなんねー。



アッ
チョンブリケ



わ〜んごめんなさいっ



ちょっと発展

CH_3COOH と CH_3COONa の緩衝液に

◎実際にHClを加えたらどうなるか？

HClの H^+ を、減らそうとする！



CH_3COONa からでてくる

ほとんどこうなるので、

$$[\text{H}^+] = \frac{\text{最初の}\text{CH}_3\text{COOHのモル} + \text{加えたHClのモル}}{\text{最初の}\text{CH}_3\text{COONaのモル} - \text{加えたHClのモル}} \times K_a$$

注：体積が変わるので、モルに直してから足し引きする。あとは比だから、体積は約分される。

となり、 $[\text{H}^+]$ は多少は増えるものの、

ふつうにHClを加えた場合と比べたら、ずっとゆるやか。

◎実際にNaOHを加えた場合は？

NaOHを減らそうとする！



ほとんどこうなるので、

$$[\text{H}^+] = \frac{\text{最初の}\text{CH}_3\text{COOHのモル} - \text{加えたNaOHのモル}}{\text{最初の}\text{CH}_3\text{COONaのモル} + \text{加えたNaOHのモル}} \times K_a$$

多少 $[\text{H}^+]$ は減るが、ゆるやか。

※ただし！NaOHが多すぎた場合は

NaOHばかりになって、緩衝液にならなくなります。