

第1問

【問題文】

窒素はいろいろな酸化状態をとり、多くの種類の酸化物が存在する。環境汚染物質として問題となっている窒素酸化物はそれらの混合物で、組成式 NO_x と表され、ノックスと呼ばれる。窒素の酸化物について、以下のような実験を行った。問1～問5に答えよ。なお、実験はすべて室温 (25°C)、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下で行ったものであり、気体は理想気体としてふるまい、ピストンは自由に動けるものとする。必要ならば、気体定数 $R = 8.3 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ を使用せよ。

図1のように、互いにコックで連結されたピストン付のシリンダー容器に、一酸化窒素 (NO) 100 mL と酸素 (O_2) 50 mL がそれぞれ入っている。いま、コックを開き、酸素容器のピストンを押して、酸素をすべて一酸化窒素の入っている容器に移す。

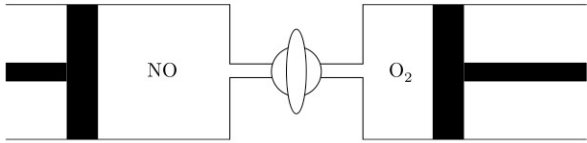


図1

【問】

- 問1 このとき、 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ の反応が完全に進行した。他の反応は起こらないとすると、気体の体積は何 mL になるか。
- 問2 実際には、褐色の気体 NO_2 はその二量体である無色の気体 N_2O_4 とも共存している。その反応式は $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ で、平衡定数 K_1 は $K_1 = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(p_{\text{NO}_2})^2}$ と定義される。ここで、 $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ および p_{NO_2} はそれぞれ N_2O_4 および NO_2 の分圧である。平衡定数は、一定温度では一定で、 25°C において $K_1 = 8.75 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ である。この反応が完全に平衡に達したとき、気体全体の体積は何 mL になるか、有効数字2桁で答えよ。途中の式や考え方も簡潔に記すこと。
- 問3 続いて、コックを閉じ、ピストンを押した。この場合、増加する気体の種類は何か。また、その理由を記せ。

次に問2の状態にある容器に、図2のように、ある体積の NO が入った容器を連結し、次いで、コックを開き、ピストンを押して、 NO をすべて他方の容器に移す。このとき NO は NO_2 と反応して N_2O_3 を生成する。その反応式は $\text{NO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3(\text{g})$ で、 25°C における平衡定数 K_2 は $K_2 = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_3}}{p_{\text{NO}} \cdot p_{\text{NO}_2}} = 4.8 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$ である。

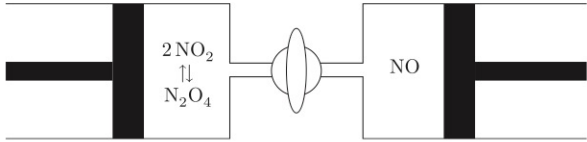
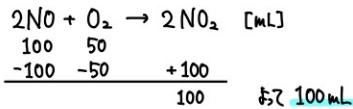


図2

【問】

- 問4 十分平衡に達した時、何種類の気体（窒素酸化物）が存在するか。
- 問5 そのとき、 NO_2 の分圧が $1.9 \times 10^4 \text{ Pa}$ であった。他に存在する気体それぞれの分圧を求め、有効数字2桁で答えよ。

問1: (これくらいは分体積でもいいかも)
定圧容器では物質量を体積で代用できる



問2 定圧だから分圧の物質量は使用不可、素直に
☆変化量をおくか否か?

A

平衡成立していない
(初期状態)

基本的には、

- Aのみ or Bのみ考える: 変化量をおかない、連立法 (ex. 先 p_{H} は Bのみ)
- AとBと双方考える: 変化量をおいてAとBをつなぐ

B

平衡成立している

平衡定数使用可

問1が $\text{NO}_2 \rightarrow$ 問2が NO_2 と N_2O_4
A B → 変化量おく!

問1の NO_2 を $n_0 [\text{mol}]$ とおく。反応表は以下。

$$\begin{array}{ccc} 2\text{NO}_2 & \rightleftharpoons & \text{N}_2\text{O}_4 \quad [\text{mol}] \\ n_0 & & \\ -2\alpha n_0 & + & \alpha n_0 \quad (\text{total}) \\ (1-2\alpha)n_0 & & \alpha n_0 \quad (1-\alpha)n_0 \end{array}$$

あと、 $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{\alpha}{1-\alpha} P_0$, $p_{\text{NO}_2} = \frac{1-2\alpha}{1-\alpha} P_0$ を K_2 に代入。

$$K_1 = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(p_{\text{NO}_2})^2} = \frac{\frac{\alpha}{1-\alpha} P_0}{\left(\frac{1-2\alpha}{1-\alpha} P_0\right)^2} \quad \therefore \alpha = \frac{5}{12}$$

定圧容器で気体は $\frac{7}{12}$ 倍になるため、
体積も $\frac{7}{12}$ 倍。 $100 \times \frac{7}{12} = 58.33 \approx 5.8 \times 10 \text{ mL}$

問3: N_2O_4 , 1シフトリエの原理より、気体を圧縮すると
気体の総物質量を減らす方向に平衡が傾くから。

問4: NO_2 , N_2O_4 , NO , N_2O_3 の4種

問5: 未知数4つ: 4方程式がほしい

$$\begin{cases} \cdot p_{\text{NO}_2} = 1.9 \times 10^4 \text{ Pa} \\ \cdot K_1 \\ \cdot K_2 \\ \cdot p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4} + p_{\text{NO}} + p_{\text{N}_2\text{O}_3} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \end{cases}$$

これを解いて、

$$\begin{cases} p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 3.2 \times 10^4 \text{ Pa} \\ p_{\text{N}_2\text{O}_3} = 4.1 \times 10^3 \text{ Pa} \\ p_{\text{NO}} = 4.5 \times 10^4 \text{ Pa} \end{cases}$$

第2問

【問題文】

雨水の酸性度に関する次の文章を読み、後の問いに答えよ。ただし、必要ならば以下の値を用いよ。

$\log_{10} 2 = 0.30, \quad \log_{10} 3 = 0.48, \quad \log_{10} 7 = 0.85$

雨は空気中で二酸化炭素を溶かして降ってくるので弱い酸性を示す。これは溶けた二酸化炭素の一部が水と反応して、水素イオンを生じるためである。そのメカニズムは、さらに次のような過程に分けて考えることができる。

まず、大気中の二酸化炭素が水と接触すると、次の平衡により二酸化炭素が水に溶け込む。



水に溶解して生じた $\text{CO}_2(\text{aq})$ のうち一部は、次の反応によりさらに炭酸 H_2CO_3 へと変化する。



このようにして生じた炭酸 H_2CO_3 がさらに2段階で電離し、水素イオンが生じる。



これらの反応により、二酸化炭素が溶け込んだ雨水は酸性を示す。

反応(1)~(4)の平衡定数は、それぞれ

$$K_1 = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{CO}_2(\text{気})]}, \quad K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}, \quad K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}, \quad K_4 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

と定義される。

さて、「水に溶けている二酸化炭素のうち電離していないもの」は、 $\text{CO}_2(\text{aq})$ と H_2CO_3 の2種類存在することになるが、これらを分けて取り扱うのは面倒である。そこで、

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{total}} = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

とおき、新たな平衡定数

$$K_5 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{total}}}{[\text{CO}_2(\text{気})]}, \quad K_6 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{total}}}$$

を定義すると、(1)~(3)の3段階の変化が、あたかも



という2段階の変化であるように見なすことができる。

さらに、①気体の状態方程式を用いると、温度一定条件下では $[\text{H}^+]$ と $[\text{HCO}_3^-]$ の積の値が大気中の二酸化炭素の分圧に比例することが示される。すなわち、大気中の二酸化炭素分圧 P 、比例定数 k を用いて

$$[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] = kP \tag{7}$$

と表せる。

問1 K_5, K_6 を、 $K_1 \sim K_4$ を用いて表せ。

問2 下線部①の証明を記せ。ただし、二酸化炭素の分圧を P 、気体定数を R 、絶対温度を T とする。

問3 大気圧が $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、空気中に占める二酸化炭素の含有量が体積比で 0.030% であるとき、二酸化炭素のみが溶け込んだ雨水の pH を、小数第2位を四捨五入することにより小数第1位まで求めよ。ただし、炭酸の第2段階電離である(4)式の影響は無視できるものとし、(7)式の比例定数 k の値を $1.4 \times 10^{-13} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ とする。

問4 通常の雨水の二酸化炭素による酸性度と比べて、より強い酸性を示す雨を酸性雨と呼ぶ。その主な原因は、大気中に放出された硫黄酸化物や窒素酸化物が大気中で化学変化を起こし、雨に溶けて硫酸や硝酸などの強酸となり、酸性度が上がることである。ある酸性雨の pH を測定したところ、 3.7 であった。雨水に含まれている強酸が硝酸のみであると仮定したとき、その濃度 $[\text{mol/L}]$ を有効数字2桁で求めよ。ただし、硝酸の電離度は1とし、炭酸の水素イオン濃度への寄与は無視できるものとする。

問5 問4の雨水中の HCO_3^- 濃度 $[\text{mol/L}]$ を有効数字2桁で求めよ。ただし、この場合も大気中の二酸化炭素の含有量は問3のときと同じ値とする。

☆電離する気体とヘンリー

以下の2パターンを区別!

① $[\text{H}_2\text{S}] \propto P_{\text{H}_2\text{S}}$ ② $[\text{H}_2\text{S}]_{\text{total}} (= [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]) \propto P_{\text{H}_2\text{S}}$

今回は①パターン

問1: $K_5 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{total}}}{[\text{CO}_2(\text{g})]} = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{CO}_2(\text{g})]} + \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2(\text{g})]}$

←ここ消したい

$= K_1 + K_1 K_2$

$[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{total}}$ 消すのがミソ

また、 $K_5 K_6 = K_1 K_2 K_3$ より $K_6 = \frac{K_1 K_2 K_3}{K_5} = \frac{K_3 K_3}{1 + K_2}$

問2 $K_5 K_6 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2(\text{g})]}$

↑話の流石めにこの2つ使う
 $[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{total}}$ がジマ

$\therefore [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] = K_5 \cdot K_6 \cdot [\text{CO}_2(\text{g})]$

また、E.O.Sより $P = [\text{CO}_2(\text{g})] \cdot R \cdot T$

これをあわせて、 $[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] = \frac{K_5 K_6}{R \cdot T} P$

問3: 第1段階のみ考えるので、 $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$

$\therefore [\text{H}^+]^2 = kP$

$[\text{H}^+] = \sqrt{kP}$ に $\begin{cases} k = 1.4 \times 10^{-13} \\ P = 1.0 \times 10^5 \times \frac{0.030}{100} \text{ を代入} \end{cases}$

$[\text{H}^+] = \sqrt{4.2 \times 10^{-6}}$

$\text{pH} = 6 - \frac{1}{2} \log_{10} \frac{4.2}{10} = 5.685 \div 5.7$

問4: ここは独立に解ける!

H_2CO_3 の電離は無視 \Rightarrow 硝酸のみ考える。

$10^{-3.7} = 10^{0.3} \times 10^{-4} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

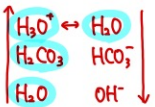
- 応確認

・定理「弱酸・強酸では弱酸の電離は無視可」

$\rightarrow \text{NH}_3$ と HCl の滴定 NH_4^+ と H^+ が余り

NH_4^+ の電離無視

・矢印図



横並び \Rightarrow 確定!

問5: $[\text{HCO}_3^-] = \frac{kP}{[\text{H}^+]} = 2.1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$