

■探究活動⑨■ 図 p. 439

合成樹脂をつくり性質を調べる

【目標】 合成樹脂は、現代生活を支える重要な材料の一つである。本実験では3種類の樹脂を扱い、それらの性質を調べることににより、合成高分子化合物に関する深い理解と興味関心を喚起することを目標とする。

【所要時間】 実験1: 50分程度、実験2: ヨウ化カリウムの標準液が準備してあれば30分程度

【準備】 《器具》 100mL ビーカー、水槽(1L ビーカーでも可)、メスシリンダー、こまごめビベット、製菓用アルミカップ、割りばし、ホットプレートまたは湯浴、試験管、試験管立て、はさみまたはカッターナイフ、ピンセット、ガスバーナー、ガラス棒、薬さじ、薬包紙、電子てんびん、点火器具

《試薬》 市販の洗濯のり(PVAcの表示があるもの)、エタノール、ホルマリン(ホルムアルデヒド水溶液)、5mol/L アンモニア水、尿素、塩化アンモニウム、フェノール、水酸化ナトリウム、希硫酸、アセトン、ペットボトル、ヨウ化カリウム、純粋な水、氷

【補足】 薄いペットボトルを用いると加工しやすい。

- ・洗濯のりにはいろいろな種類があるので、成分を間違えずに購入すること。PVA糊の表示があるものは水溶性なので、ポリビニルアルコールを固体として取り出すことができない。
- ・製菓用アルミカップは、やや厚手のもののほうが使いやすい。湯浴やホットプレートのサイズに合わせて準備するとよい。
- ・ヨウ化カリウム水溶液は、質量パーセント濃度の求め方の復習をかねて、その場で調製させてもよい。

【留意点】

実験1 樹脂の単離と合成

I ポリ酢酸ビニルを取り出す

- ・洗濯のりは直接触れても安全である。膜状に白いものが浮くので、手でよくもんで乳化剤とエタノールを流し出すと、手で握れる程度の塊が採取できる。

II 尿素樹脂の合成

- ・製菓用アルミカップの代わりに、蒸発皿の上にアルミホイルを敷いたものを用いることも可能であるが、かき混ぜる際に割りばしで穴をあけてしまうと、樹脂が固着してしまい、洗にくい。
- ・試薬を混合している途中で固まってくる場合がある。その場合、湯浴は短時間で済ませてよい。
- ・着色する場合には、尿素に水を加えた段階で食紅等の色素を加えてみるとよい。ただし多すぎると樹脂が固まらなくなるので注意する。

III フェノール樹脂の合成

- ・フェノールは通常冷蔵庫などで保管するが、冷蔵庫では固体になっていることが多いので、使用前に湯

浴しておかないと、試薬瓶から取り出しにくい。

- (2) 加熱するときは、ドラフト内にホットプレートを置き、一斉に開始すると蒸気の吸引等の事故が防げる。とくに、ホルムアルデヒドに対してはアレルギーのある生徒もいるので注意したい。なお、温度が90℃前後になると、急激に激しい反応となるので、ようすを観察しながら慎重に加熱すること。

実験2 合成樹脂の性質を調べる

- (4) 密度の測定にヨウ化カリウムを使用する理由は、溶解度が大きく(20℃で144g/100g水)、反応しないことである。密度が1.0g/cm³以下のプラスチックの識別には、エタノールなどを利用することもあ。なお、使用済みの溶液は回収して再利用することができる。

【結果】 実験1-I 白色塊状の弾力性がある固体が得られる。冷却すると固体は硬くなる。

1-II 白色の硬い樹脂が得られる。

1-III 黄色みを帯びた乳白色の樹脂が得られる。

実験2 以下の表に結果の例を示す(密度は理論値)。

樹脂名	密度 [g/cm ³]	耐薬品性	燃焼のようす
PVAc	0.93	有機溶媒に可溶	黒煙をあげてよく燃える
尿素樹脂	1.5	変化なし	黒く焦げるが自己消火する
フェノール樹脂	1.2~1.5	変化なし	同上
PET	1.3~1.4	変化なし	明るい炎をあげてよく燃える

密度は状態によって異なるが、表の値よりもより小さい値が出る場合が多い。これは内部に気泡が存在したり、表面に凹凸があつたりすると理論値からずれるが生じるためである。また、薬品への溶解はPVAc以外は、短時間ではっきりと確認することは難しい。

【考察】 (1) 皮膚に接する部分は体温付近でやわらかくなって傷つけず、外面は冷却されて硬くなる、という性質が洗濯のりとして望ましいからである。この樹脂の軟化点は38℃前後で、チューインガムの基材としても使われる。

(2) ホルムアルデヒドと塩基触媒はいずれも脱水縮合をさせる役割がある。脱水によって立体網目状構造をとる。

(3) それぞれの樹脂はC、H、O主体で構成されているので、まったく燃えないことはないが、構造の違いによって燃えやすさ、加熱時の変形などの性質が異なる。また有機溶媒、酸・塩基等の薬品に対しては、それぞれ反応性が異なる。熱硬化性樹脂は、比較的薬品に強く、燃えにくいなどの共通点がある。

■第1編 物質の状態■

【第1章 粒子の結合と結晶】

11 【問】 A. 留 (ア) 6 (イ) 6 (ウ) 8

【解説】 陽イオンの半径を r_+ 、陰イオンの半径を r_- とすると、イオン半径の比と安定なイオン結晶構造の配位数の関係は、次の通り。

$$\frac{r_+}{r_-} \geq 0.732 \cdots \text{配位数 } 8 (\text{CsCl 型構造})$$

$$0.732 > \frac{r_+}{r_-} \geq 0.414 \cdots \text{配位数 } 6 (\text{NaCl 型構造})$$

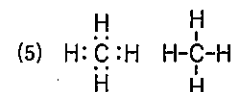
$$\frac{r_+}{r_-} < 0.414 \cdots \text{配位数 } 4 (\text{ZnS 型構造})$$

$$(ア) \frac{r_+}{r_-} = \frac{0.090 \text{ nm}}{0.167 \text{ nm}} \approx 0.539 \text{ より、} 6 \text{ 配位。}$$

$$(イ) \frac{r_+}{r_-} = \frac{0.116 \text{ nm}}{0.182 \text{ nm}} \approx 0.637 \text{ より、} 6 \text{ 配位。}$$

$$(ウ) \frac{r_+}{r_-} = \frac{0.181 \text{ nm}}{0.206 \text{ nm}} \approx 0.879 \text{ より、} 8 \text{ 配位。}$$

13 【問】 1. 解



【解説】 電子式は、各原子の対電子を組み合わせて、電子対をつくるように書く。また、各原子のまわりには8個(Hは2個)の電子が位置するように書く。

構造式は、各原子の原子価を参考とし、これを過不足なく組み合わせるように書く。3原子以上の分子の価標は、いずれの方向に書いてもよい。

電子式を構造式に直すには、共有電子対(:)1組を1本の価標(―)で表し、非共有電子対はすべて省略する。

16 【問】 2. 解 極性分子:(2), (3)

無極性分子:(1), (4), (5)

【解説】 (1) 同じ元素の原子からなる2原子分子は、無極性分子である。

(2) 異なる元素の原子からなる2原子分子は、極性分子である。

(3) SとOは同族元素である。H₂Oが折れ線形の極性分子なので、H₂Sも同様と考える。

(4) (3)と同様、CO₂が直線形の無極性分子なので、CS₂も同様と考える。

(5) CH₄のように、CCl₄も正四面体形と考えられ、C-Clの結合に極性があっても、分子全体としては

無極性分子となる。

25 【類題】 1. 解 27

【解説】 単位格子の体積は、 $(4.05 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3$

単位格子の質量は、 $(4.05 \times 10^{-8})^3 \times 2.7 \text{ g}$

面心立方格子の単位格子中に含まれる原子の数は、

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

$$\text{原子1個当たりの質量は、} \frac{(4.05 \times 10^{-8})^3 \times 2.7}{4} \text{ g}$$

原子1個当たりの質量にアボガドロ定数をかけたものが、モル質量となる。

$$\frac{(4.05 \times 10^{-8})^3 \times 2.7}{4} \text{ g} \times 6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$$

$$= 26.73 \text{ g/mol} \approx 27 \text{ g/mol}$$

よって、原子量は27。

◆ 演習問題 ◆

31 【1】 解 (1) ア, ウ

(2) (a) 共有結合 (b) 金属結合

(c) イオン結合 (d) 共有結合

(e) 共有結合(配位結合を含む)、イオン結合

【解説】 (1) 組成式で表す物質は、金属の単体、共有結合結晶、イオン結晶、およびNH₄⁺を含む物質である。

(2) 物質の種類と化学結合の関係は次のようになる。(分子間力は化学結合に含まれない。)

金属結晶: 金属結合

分子からなる物質: 共有結合

共有結合結晶: 共有結合

イオン結晶: 次の①, ②のいずれか。

①単原子イオンで構成される結晶: イオン結合

②多原子イオンを含む結晶: イオン結合と共有結合

多原子イオンは非金属元素の原子が共有結合してできている。さらに、(e)の陽イオンNH₄⁺には配位結合も含まれる。

31 【2】 解

	イオン結晶	分子結晶	共有結合結晶	金属結晶
A群	ウ	イ	ア	ア
B群	オ	キ	エ	カ
C群	コ	ク	ケ	サ
D群	シ	ソ	セ	ス

解説

	イオン結晶	分子結晶	共有結合結晶	金属結晶
構成粒子	陽イオン、陰イオン	分子	非金属元素の原子	金属元素の原子
融点	高い	低いものが多い	非常に高い	高いものが多い
物質の例	KCl	CO ₂	C	Cu
その他の性質	硬くて もろい	昇華する 物質もある	非常に硬い (黒鉛は例外)	展性・延性 に富む

31【3】 解 (1) 6個 (2) 12個

(3) Na⁺: 4個, Cl⁻: 4個 (4) 2.2g/cm³(5) 1.1×10⁻⁸cm解説 (1) NaClの単位格子の中心にあるNa⁺は単位格子の各面の中心にあるCl⁻6個と接している。(2) NaClの単位格子の中心にあるNa⁺に最も近いNa⁺は、単位格子の各辺にある12個である。(3) Na⁺は立方体の各辺の中点と立方体の中心にあるから、

$$\text{Na}^+ : 1 + \frac{1}{4} \times 12 = 4 (\text{個})$$

Cl⁻は立方体の各頂点と各面の中心にあるから、

$$\text{Cl}^- : \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4 (\text{個})$$

(4) 結晶の密度 [g/cm³] = $\frac{\text{単位格子中の粒子の質量 [g]}}{\text{単位格子の体積 [cm}^3\text{]}}$ Na⁺とCl⁻1個ずつをNaCl単位と考えると、単位格子中にはNa⁺とCl⁻が4個ずつ含まれるので、単位格子中の粒子の質量は、NaCl単位4個分の質量と等しい。

$$\text{NaCl 単位 1 個の質量 [g]} = \frac{\text{NaCl のモル質量 [g/mol]}}{\text{アボガドロ定数 [1/mol]}}$$

であるから、

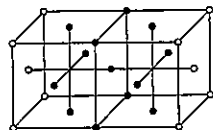
$$\text{密度 [g/cm}^3\text{]} = \frac{\frac{(23+35.5) \text{ g/mol}}{6.0 \times 10^{23} \text{ /mol}} \times 4}{(5.6 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} = 2.21 \dots \text{ g/cm}^3 \\ \approx 2.2 \text{ g/cm}^3$$

(5) NaClの結晶では、Na⁺とCl⁻は立方体の各辺上で接している。したがって、単位格子の一辺の長さは、Na⁺とCl⁻の直径の和に等しい。Na⁺のイオン半径をr[cm]とすると、

$$5.6 \times 10^{-8} \text{ cm} = 2r [\text{cm}] + 2 \times 1.7 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ r = 1.1 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

31【4】 解 (1) 12個 (2) 4個 (3) 8.5×10²²個(4) 1.1×10⁻²²g (5) 63 (6) 1.3×10⁻⁸cm

解説 (1) 面心立方格子を2つ横に並べて考える。単位格子の境界面の中心に位置する原子●に着目すると、



12個の原子○に囲まれていることがわかる。

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

(3) 単位格子の体積は、(3.6×10⁻⁸)³cm³で、その中にCu原子が4個含まれる。よって、1.0cm³中に含まれるCu原子の数をx(個)とすると、

$$(3.6 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3 : 4 (\text{個}) = 1.0 \text{ cm}^3 : x (\text{個})$$

$$x = \frac{1.0 \text{ cm}^3 \times 4}{(3.6 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3}$$

$$= 8.51 \dots \times 10^{22} (\text{個}) \approx 8.5 \times 10^{22} (\text{個})$$

(4) 密度9.0g/cm³、体積(3.6×10⁻⁸)³cm³の結晶中にCu原子が4個含まれているので、Cu原子1個の質量は、

$$\frac{9.0 \text{ g/cm}^3 \times (3.6 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3}{4}$$

$$= 1.05 \dots \times 10^{-22} \text{ g} \approx 1.1 \times 10^{-22} \text{ g}$$

(5) Cuの原子量を求めるためには、モル質量を求めればよい。モル質量は(4)で求めた原子1個の質量にアボガドロ定数をかけたものなので、

$$\frac{9.0 \text{ g/cm}^3 \times (3.6 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3}{4} \times 6.0 \times 10^{23} \text{ /mol}$$

$$= 63.4 \dots \text{ g/mol} \approx 63 \text{ g/mol}$$

原子量は、モル質量からg/molを除いた数値となる。よって、原子量は63

(6) 面心立方格子では、立方体の面の対角線の方角で原子が接しているため、単位格子の一辺の長さl[cm]と原子半径r[cm]の関係は、 $\sqrt{2}l = 4r$ である。

$$r = \frac{\sqrt{2}}{4} l = \frac{\sqrt{2}}{4} \times 3.6 \times 10^{-8} \text{ cm} = 1.26 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\approx 1.3 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

【第2章 物質の状態変化】

37 類題 2. 解 91kJ

解説 水36gの物質量は、 $\frac{36 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 2.0 \text{ mol}$ である。

(i) 50℃の水36gを100℃の水にするのに必要な熱量は、

$$4.2 \text{ J/(g} \cdot \text{K)} \times 36 \text{ g} \times (100 - 50) \text{ K} = 7560 \text{ J} = 7.56 \text{ kJ}$$

(ii) 100℃の水2.0molを100℃の水蒸気にするのに必要な熱量は、

$$41 \text{ kJ/mol} \times 2.0 \text{ mol} = 82 \text{ kJ}$$

(iii) 100℃の水蒸気36gを120℃の水蒸気にするのに必要な熱量は、

$$2.1 \text{ J/(g} \cdot \text{K)} \times 36 \text{ g} \times (120 - 100) \text{ K} \\ = 1512 \text{ J} = 1.512 \text{ kJ}$$

よって、総熱量は、

$$7.56 \text{ kJ} + 82 \text{ kJ} + 1.512 \text{ kJ} = 91.072 \text{ kJ} \approx 91 \text{ kJ}$$

40 問 3. 解 (1) 7.0×10⁴Pa

(2) ジエチルエーテル

解説 (1) エタノールの蒸気圧曲線において、70℃での蒸気圧を読み取ると、7.0×10⁴Pa。

(2) 例えば、20℃での蒸気圧の値を比較すると、ジエチルエーテルの値が最も高い。したがって、最も蒸発しやすい物質は、ジエチルエーテルである。

41 問 4. 解 90℃

解説 (液体の蒸気圧)=(外圧)になると、沸騰が起こる。蒸気圧曲線から、水の蒸気圧が7.0×10⁴Paになる温度を読み取ると、90℃。

◆ 演習問題 ◆

43【1】 解 (1) AB間：固体、BC間：固体+液体、

CD間：液体、DE間：液体+気体

(2) 融解熱：(b-a)[J/mol]、蒸発熱：(d-c)[J/mol]

(3) BC間：加えられた熱エネルギーは、結晶中の分子の配列を崩すために使われるため。

DE間：加えられた熱エネルギーは、液体の分子間にはたらく分子間力をすべて断ち切るために使われるため。

$$(4) \frac{a}{t_2 - t_1} [\text{J}]$$

解説 (1) 加熱すると、分子の熱運動が激しくなり、温度が上昇する。しかし、融点t₂では、加えた熱エネルギーは分子の配列を崩すために使われるため、固体がすべて融解するまで、温度は一定に保たれる。また、沸点t₃でも、液体の分子間にはたらく分子間力をすべて断ち切るために熱エネルギーが使われるため、液体がすべて沸騰するまで、温度は一定に保たれる。

(2) BC間の状態変化は融解なので、その間に吸収される熱量は融解熱である。融解熱は、1molの結晶を融解させるのに必要な熱量で、(b-a)[J/mol]となる。DE間の状態変化は蒸発(沸騰)なので、その間に吸収される熱量は蒸発熱である。蒸発熱は1molの液体を蒸発させるのに必要な熱量で、(d-c)[J/mol]となる。

(4) 結晶の状態はAB間であるので、t₁からt₂になる間に(a-0)[J]の熱量が必要であったことになる。したがって、この物質1molの結晶の温度を1K上昇させるために必要な熱量は、

$$\frac{a-0}{t_2 - t_1} [\text{J}]$$

43【2】 解 (1) 真空 (2) 7.97×10³Pa

(3) 9.96m

解説 (1) 水銀の蒸気圧はきわめて低いので、空間Aは真空とみなしてよい。

(2) 気体のエタノールの蒸気圧により、水銀柱が(760-700)mm=60mm押し下げられているので、高さ60mmの水銀柱による圧力をPa単位に換算すると、エタノールの蒸気圧が求められる。

高さ760mmの水銀柱による圧力は、大気圧

1.01×10⁵Paに等しいので、高さ60mmの水銀柱による圧力をx[Pa]とすると、

$$760 \text{ mm} : 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = 60 \text{ mm} : x [\text{Pa}]$$

$$\frac{60 \text{ mm}}{760 \text{ mm}} \times 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = 7.973 \dots \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$\approx 7.97 \times 10^3 \text{ Pa}$$

(3) ガラス管の底面積が同じで、空間Aが真空であるとする、液柱の高さは液体の密度に反比例するから、水柱の高さは、

$$760 \text{ mm} \times \frac{13.5 \text{ g/cm}^3}{1.00 \text{ g/cm}^3} = 10260 \text{ mm}$$

になるはずである。

実際には、空間Aには水蒸気が存在し、水蒸気圧により水柱が押し下げられている。水蒸気圧3.00×10³Paを、水銀柱の高さを経て、水柱の高さに換算すると、

$$760 \text{ mm} \times \frac{3.00 \times 10^3 \text{ Pa}}{1.01 \times 10^5 \text{ Pa}} \times \frac{13.5 \text{ g/cm}^3}{1.00 \text{ g/cm}^3} = 304.7 \dots \text{ mm}$$

よって、実際の水柱の高さは、

$$10260 \text{ mm} - 304.7 \dots \text{ mm} = 9955.2 \dots \text{ mm} \approx 9.96 \text{ m}$$

43【3】 解 (1) 水：2.0×10⁴Pa、エタノール：4.5×10⁴Pa

(2) 63℃ (3) 水

解説 (2) (液体の蒸気圧)=(外圧)になると沸騰が起こるから、エタノールの蒸気圧が5.0×10⁴Paになる温度が、その圧力における沸点である。

(3) 分子間にはたらく引力が大きい物質のほうが蒸発しにくいので、蒸気圧が低くなる。同じ温度で比較すると、水のほうがエタノールよりも蒸気圧が低いので、分子間にはたらく引力が大きい。

【第3章 気体】

44 問 5. 解 (1) 3.0×10⁵Pa (2) 50mL解説 ボイルの法則 p₁V₁=p₂V₂を用いる。

(1) 求める圧力をp[Pa]とすると、

$$1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 6.0 \text{ L} = p [\text{Pa}] \times 2.0 \text{ L}$$

$$p = 3.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

(2) 求める体積をV[mL]とすると、

$$1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 25 \text{ mL} = 5.0 \times 10^4 \text{ Pa} \times V [\text{mL}]$$

$$V = 50 \text{ mL}$$

46 問 6. 解 (1) 150 mL (2) 267°C

解説 シャルルの法則 $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ を用いる(シャル

ルの法則を使うときは絶対温度を用いる)。

(1) 求める体積を $V [\text{mL}]$ とすると、

$$\frac{100 \text{ mL}}{(27+273) \text{ K}} = \frac{V [\text{mL}]}{(177+273) \text{ K}} \quad V = 150 \text{ mL}$$

(2) まず、絶対温度で求める。求める温度を $T [\text{K}]$ とすると、

$$\frac{100 \text{ mL}}{(27+273) \text{ K}} = \frac{180 \text{ mL}}{T [\text{K}]} \quad T = 540 \text{ K}$$

よって、セルシウス温度は、 $540 - 273 = 267 (^{\circ}\text{C})$

47 類題 3. 解 $4.0 \times 10^5 \text{ Pa}$

解説 ボイル・シャルルの法則 $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$ を用

いる。求める圧力を $p [\text{Pa}]$ とすると、

$$\frac{2.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 5.0 \text{ L}}{(27+273) \text{ K}} = \frac{p [\text{Pa}] \times 3.0 \text{ L}}{(87+273) \text{ K}}$$

$$p = 4.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

49 類題 4. 解 $8.3 \times 10^4 \text{ Pa}$

解説 気体の状態方程式 $pV = nRT$ より、

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{0.10 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (17+273) \text{ K}}{2.9 \text{ L}}$$

$$= 8.3 \times 10^4 \text{ Pa}$$

49 類題 5. 解 58

解説 気体の状態方程式を変形した式

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad \text{より、モル質量 } M [\text{g/mol}] \text{ を求める。}$$

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{2.4 \text{ g} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (77+273) \text{ K}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 1.2 \text{ L}}$$

$$= 58.1 \text{ g/mol} \approx 58 \text{ g/mol}$$

よって、分子量は 58

52 類題 6. 解 酸素の分圧: $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、

混合気体の全圧: $2.4 \times 10^5 \text{ Pa}$

解説 酸素の分圧を $p_{\text{O}_2} [\text{Pa}]$ とすると、ボイルの法

則 $p_1 V_1 = p_2 V_2$ より、

$$1.6 \times 10^5 \text{ Pa} \times 3.0 \text{ L} = p_{\text{O}_2} [\text{Pa}] \times 4.0 \text{ L}$$

$$p_{\text{O}_2} = 1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$$

同様に、窒素の分圧を $p_{\text{N}_2} [\text{Pa}]$ とすると、

$$2.4 \times 10^5 \text{ Pa} \times 2.0 \text{ L} = p_{\text{N}_2} [\text{Pa}] \times 4.0 \text{ L}$$

$$p_{\text{N}_2} = 1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$$

ドルトンの分圧の法則より、混合気体の全圧

$p [\text{Pa}]$ は、その成分気体の分圧の和に等しいので、

$$p = p_{\text{O}_2} + p_{\text{N}_2} = 1.2 \times 10^5 \text{ Pa} + 1.2 \times 10^5 \text{ Pa} = 2.4 \times 10^5 \text{ Pa}$$

53 問 7. 解 窒素の分圧: $8 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、

酸素の分圧: $2 \times 10^4 \text{ Pa}$

解説 混合気体中の成分気体の分圧の比は、成分気体の物質量の比と等しいから、

$$\text{窒素の分圧} : 1 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{4}{4+1} = 8 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$\text{酸素の分圧} : 1 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{1}{4+1} = 2 \times 10^4 \text{ Pa}$$

53 問 8. 解 28.8

解説 混合気体の平均分子量は、成分気体の分子量にモル分率をかけて足し合わせて求められる。窒素 N_2 (分子量 28.0)、酸素 O_2 (分子量 32.0) より、

$$\text{空気}の平均分子量 = 28.0 \times \frac{4}{5} + 32.0 \times \frac{1}{5} = 28.8$$

53 問 9. 解 $5.0 \times 10^5 \text{ Pa}$

解説 混合気体の平均分子量は、

$$2.0 \times \frac{1}{2} + 28 \times \frac{1}{2} = 15$$

混合気体の物質量は、

$$\frac{3.0 \text{ g}}{15 \text{ g/mol}} = 0.20 \text{ mol}$$

気体の状態方程式 $pV = nRT$ より、

$$p [\text{Pa}] \times 1.0 \text{ L} = 0.20 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (27+273) \text{ K}$$

$$p = 4.98 \times 10^5 \text{ Pa} \approx 5.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

54 類題 7. 解 1.0 g

解説 捕集した気体は、一酸化窒素と水蒸気の混合気体である。よって、一酸化窒素の分圧 $p_{\text{NO}} [\text{Pa}]$ は、分圧の法則より、大気圧 $p [\text{Pa}]$ から水の蒸気圧 $p_{\text{H}_2\text{O}} [\text{Pa}]$ を引いた値になる。

$$p_{\text{NO}} = p - p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.04 \times 10^5 \text{ Pa} - 4.0 \times 10^3 \text{ Pa} = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$$

この圧力の気体が 27°C で 830 mL の体積を占める

ので、一酸化窒素の質量 $m [\text{g}]$ は、 $pV = \frac{m}{M} RT$ から

求められる。一酸化窒素 NO のモル質量

$M = 30 \text{ g/mol}$ より、

$$m = \frac{pVM}{RT} = \frac{1.00 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{830}{1000} \text{ L} \times 30 \text{ g/mol}}{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (27+273) \text{ K}} = 1.0 \text{ g}$$

57 問 10. 解 (1) ウ

(2) 400 K , $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ の水素

解説 図 p. 56 図 47 左側のグラフにおいて、 300 K

と 400 K の水素を比べると、 300 K よりも 400 K のほうが、また、圧力が大きいときよりも小さいときのほうが、縦軸の値が 1.0 に近く、理想気体に近い。すなわち、高温・低圧のほうが理想気体に近づくと考えられる。

61 類題 Zoom. 解

$$27^{\circ}\text{C} : 7.5 \times 10^3 \text{ Pa}, 12^{\circ}\text{C} : 3.6 \times 10^3 \text{ Pa}$$

液体のエタノールの質量: 1.1 g

解説 27°C でエタノール (分子量: 46) がすべて気体の状態であると仮定した場合の圧力を $p [\text{Pa}]$ とすると、気体の状態方程式より、

$$pV = \frac{m}{M} RT \implies p = \frac{mRT}{MV}$$

$$p = \frac{2.3 \text{ g} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (27+273) \text{ K}}{46 \text{ g/mol} \times 16.6 \text{ L}} = 7.5 \times 10^3 \text{ Pa}$$

この p は、 27°C のエタノールの蒸気圧 $8.8 \times 10^3 \text{ Pa}$ よりも小さいので、液体のエタノールは存在せず、容器内の圧力は $7.5 \times 10^3 \text{ Pa}$ である。

12°C でエタノールがすべて気体の状態であると仮定した場合の圧力を $p' [\text{Pa}]$ とすると、

$$p' = \frac{2.3 \text{ g} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (12+273) \text{ K}}{46 \text{ g/mol} \times 16.6 \text{ L}} \approx 7.1 \times 10^3 \text{ Pa}$$

この p' は、 12°C のエタノールの蒸気圧 $3.6 \times 10^3 \text{ Pa}$ よりも大きいので、液体のエタノールが存在し、容器内の圧力は 12°C のエタノールの蒸気圧 $3.6 \times 10^3 \text{ Pa}$ である。気体として存在するエタノール

の質量を $x [\text{g}]$ とすると $pV = \frac{m}{M} RT$ より、

$$3.6 \times 10^3 \text{ Pa} \times 16.6 \text{ L} = \frac{x [\text{g}]}{46 \text{ g/mol}} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (12+273) \text{ K}$$

$$x = 1.162 \dots \text{ g} \approx 1.16 \text{ g}$$

液体として存在するエタノールの質量は、

$$2.3 \text{ g} - 1.16 \text{ g} = 1.14 \text{ g} \approx 1.1 \text{ g}$$

◆ 演習問題 ◆

62 [1] 解 (1) 173 K (2) -173°C

(3) 0.100 m^3 (4) $1.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$

(5) $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ (6) $1.00 \times 10^4 \text{ Pa}$

解説 セルシウス温度 $t (^{\circ}\text{C})$ の数値に 273 を加えた温度を絶対温度 T といい、単位記号 K (ケルビン) をつけて表す。すなわち、 $T [\text{K}] = t (^{\circ}\text{C}) + 273$ の関係にある。 m (ミリ), h (ヘクト), k (キロ) は国際単位系

(SI) における接頭語の一つで、それぞれ基礎となる単位の 10^{-3} , 10^2 , 10^3 倍の量を示す。

また、 $1 \text{ L} = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ である。

(1) $-100 + 273 = 173 (\text{K})$

(2) $100 - 273 = -173 (^{\circ}\text{C})$

(3) $100 \times 10^{-3} = 0.100 (\text{m}^3)$

(4) $100 \times 10^{-3} \times 10^{-3} = 1.00 \times 10^{-4} (\text{m}^3)$

(5) $100 \times 10^3 = 1.00 \times 10^5 (\text{Pa})$

(6) $100 \times 10^2 = 1.00 \times 10^4 (\text{Pa})$

62 [2] 解 (1) $1.0 \times 10^3 \text{ L}$ (2) 20 L (3) 3.6 L

解説 (1) ボイルの法則 $p_1 V_1 = p_2 V_2$ より、求める体積を $V [\text{L}]$ とすると、

$$1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 10 \text{ L} = 1.0 \times 10^3 \text{ Pa} \times V [\text{L}]$$

$$V = 1.0 \times 10^3 \text{ L}$$

(2) シャルルの法則 $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ より、求める体積を $V [\text{L}]$ とすると、

$$\frac{10 \text{ L}}{273 \text{ K}} = \frac{V [\text{L}]}{(273+273) \text{ K}}$$

$$V = 20 \text{ L}$$

(3) ボイル・シャルルの法則 $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$ より、求める体積を $V [\text{L}]$ とすると、

$$\frac{1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 10 \text{ L}}{273 \text{ K}} = \frac{2.5 \times 10^5 \text{ Pa} \times V [\text{L}]}{(-27.3+273) \text{ K}}$$

$$V = 3.6 \text{ L}$$

62 [3] 解 (1) ウ (2) エ (3) ウ (4) イ (5) ウ

解説 (1) $pV = nRT$ を変形すると、

$$V = \frac{RT}{p} \times n \text{ と表すことができる。} T, p \text{ が一定の}$$

とき、 $\frac{RT}{p}$ が一定なので、 V と n は $y = ax$ の関係となり、グラフは原点を通る傾きが正の直線(ウ)となる。

(2) $pV = nRT$ を変形すると、 $V = nRT \times \frac{1}{p}$ と表す

ことができる。 n, T が一定のとき、 nRT が一定なので、 V と p は $y = \frac{a}{x}$ の関係となり、グラフは双

曲線の一部(エ)となる。

(3) $pV = nRT$ を変形すると、 $V = \frac{nR}{p} \times T$ と表す

ことができる。 n, p が一定のとき、 $\frac{nR}{p}$ が一定な

ので、 V と T は $y = ax$ の関係となり、グラフは原点を通る傾きが正の直線(ウ)となる。

(4) y は圧力と体積の積なので $y = pV = nRT$ であ

る。 n と T が一定のとき、 y =定数の関係となり、圧力 p (=x)によらず一定の値をとるので、グラフはx軸に平行な直線(イ)となる。

(5) $pV=nRT$ を変形すると、 $p=\frac{nR}{V} \times T$ と表す

ことができる。 n 、 V が一定のとき、 $\frac{nR}{V}$ が一定なので、 p と T は $y=ax$ の関係となり、グラフは原点を通る傾きが正の直線(ウ)となる。

62【4】 問 ウ

【解説】 (ア) グラフの上下関係より、上位の双曲線(高温)、下位の双曲線(低温)なので、 $T_2 > T_1$ は正しい。

(イ) (p_2, V_1) 、 (p_1, V_2) は同じ双曲線上にあり、温度はどちらも T_1 。よって、ボイルの法則が成りたつので、 $p_2 V_1 = p_1 V_2$ は正しい。

(ウ) グラフより、 (T_1, V_1) のときの圧力は p_2 、 (T_2, V_2) のときの圧力は p_1 で、圧力が異なる。シャルルの法則は圧力が同じでないと成立しないので、 $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ は誤り。

(エ) ボイル・シャルルの法則 $\frac{pV}{T} = k$ は、気体の物質量が一定(例えば1mol)ならば、常に成りたつ。

よって、 $\frac{p_1 V_2}{T_1} = \frac{p_2 V_3}{T_2}$ は正しい。

(オ) 温度 T_1 のとき、ボイルの法則が成りたつので、 $p_1 V_2 = p_2 V_1 \dots \text{①}$
温度 T_2 のとき、ボイルの法則が成りたつので、 $p_1 V_4 = p_2 V_3 \dots \text{②}$
①+②より、 $p_1(V_2+V_4) = p_2(V_1+V_3)$ は正しい。

63【5】 解 (1) ウ (2) ア (3) イ

【解説】 各気体の分子量は、次の通り。

(ア) He=4.0 (イ) CO=28 (ウ) Cl₂=71

(エ) CO₂=44 (オ) CH₄=16

(1) 気体の状態方程式 $pV = \frac{m}{M} RT$ を変形すると、

$$pM = \frac{m}{V} RT \text{ となり、密度 } d = \frac{m}{V} \text{ を代入して、}$$

$$pM = dRT \implies d = \frac{pM}{RT}$$

T 、 p が一定のとき、 $\frac{p}{RT}$ は一定(a)なので、

$$d = aM$$

よって、気体の密度 d は分子量 M に比例する。最も分子量の大きい気体(ウ)を選ぶ。

(2) $pM = \frac{m}{V} RT \implies V = \frac{mRT}{pM}$

T 、 p 、 m が一定のとき、 $\frac{mRT}{p}$ は一定(a)なので、

て、

$$V = \frac{a}{M}$$

よって、気体の体積 V は分子量 M に反比例する。最も分子量の小さい気体(ア)を選ぶ。

(3) (1)より、 $d = aM$ 。よって、気体の密度 d は分子量 M に比例する。一酸化窒素NOの分子量は30なので、最も分子量の近い気体(イ)を選ぶ。

63【6】 解 (1) 30 (2) 気体Aの分圧: 6.0×10^4 Pa, 気体Bの分圧: 9.0×10^4 Pa, Bの分子量: 16

【解説】 (1) $pV = \frac{m}{M} RT$ より、気体Aのモル質量

M (g/mol) は、

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{25 \text{ g} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (27 + 273) \text{ K}}{5.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 4.15 \text{ L}} = 30 \text{ g/mol}$$

よって、分子量は30

(2) $pV = nRT$ より、混合気体の物質量 n (mol) は、

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1.5 \times 10^5 \text{ Pa} \times 16.6 \text{ L}}{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (27 + 273) \text{ K}} = 1.0 \text{ mol}$$

気体Aの物質量は、(1)より、 $\frac{12 \text{ g}}{30 \text{ g/mol}} = 0.40 \text{ mol}$

よって、気体Bの物質量は、 $1.0 \text{ mol} - 0.40 \text{ mol} = 0.60 \text{ mol}$

成分気体の分圧=全圧×成分気体のモル分率より、気体Aの分圧 p_A (Pa) は、

$$p_A = 1.5 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{0.40 \text{ mol}}{1.0 \text{ mol}} = 6.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

気体Bの分圧 p_B (Pa) は、

$$p_B = 1.5 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{0.60 \text{ mol}}{1.0 \text{ mol}} = 9.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

また、気体Bのモル質量を M_B (g/mol) とすると、

$$0.60 \text{ mol} = \frac{9.6 \text{ g}}{M_B \text{ (g/mol)}}$$

$$M_B = 16 \text{ g/mol}$$

よって、分子量は16

63【7】 解 (1) 2.5×10^5 Pa

(2) 酸素: 5.0×10^4 Pa, 全圧: 7.5×10^4 Pa

(3) 2.9×10^4 Pa

【解説】 (1) [操作1]後の容器B内の酸素の圧力を p_1 (Pa) とすると、 $pV = nRT$ より、

$$p_1 = \frac{0.10 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (27 + 273) \text{ K}}{1.0 \text{ L}} = 2.49 \times 10^5 \text{ Pa} \approx 2.5 \times 10^5 \text{ Pa}$$

(2) [操作2]後の酸素の分圧を p_{O_2} (Pa) とすると、

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \text{ より、}$$

$$2.49 \times 10^5 \text{ Pa} \times 1.0 \text{ L} = p_{O_2} \times (1.0 + 4.0) \text{ L}$$

$$p_{O_2} = 4.98 \times 10^4 \text{ Pa} \approx 5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

[操作2]で容器A、B内には

$0.050 \text{ mol} + 0.10 \text{ mol} = 0.15 \text{ mol}$ の混合気体が存在し、気体の圧力は、同温・同体積では物質量に比例するので、全圧を p_2 (Pa) とすると、

$$p_2 = 4.98 \times 10^4 \text{ Pa} \times \frac{0.15 \text{ mol}}{0.10 \text{ mol}} = 7.47 \times 10^4 \text{ Pa} \approx 7.5 \times 10^4 \text{ Pa}$$

(3) [操作3]の前後で、各物質の物質量は次のように変化する。

	CH ₄	+ 2O ₂	→	CO ₂	+ 2H ₂ O
反応前	0.050	0.10		0	0 (mol)
変化量	-0.050	-0.10		+0.050	+0.10 (mol)
反応後	0	0		0.050	0.10 (mol)

このとき生成した水がすべて気体として存在するものと仮定すると、その圧力 p_3 (Pa) は、

$$pV = nRT \text{ より、}$$

$$p_3 = \frac{0.10 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (27 + 273) \text{ K}}{(1.0 + 4.0) \text{ L}} = 4.98 \times 10^4 \text{ Pa}$$

これは、27°Cの水の蒸気圧 3.6×10^3 Paより大きいので、液体の水が存在し、容器内は水蒸気で飽和しており、水蒸気分圧 p_{H_2O} (Pa) は蒸気圧と同じ 3.6×10^3 Paとなる。

容器A、BにはH₂Oのほかに、CO₂ 0.050 molが存在する。気体の圧力は、同温・同体積では物質量に比例するので、CO₂の分圧 p_{CO_2} (Pa) は、

$$p_{CO_2} = 4.98 \times 10^4 \text{ Pa} \times \frac{0.050 \text{ mol}}{0.10 \text{ mol}} = 2.49 \times 10^4 \text{ Pa}$$

よって、容器内の全圧 p (Pa) は、

$$p = p_{H_2O} + p_{CO_2} = 3.6 \times 10^3 \text{ Pa} + 2.49 \times 10^4 \text{ Pa} = 2.85 \times 10^4 \text{ Pa} \approx 2.9 \times 10^4 \text{ Pa}$$

63【8】 解 (1) 3.5×10^3 Pa (2) 2.0×10^{-2} mol

【解説】 (1) 濃硫酸に通した後に減少した分が混合気体中の水蒸気の体積である。成分気体の分圧の比は、同温・同圧における成分気体の体積の比と等しいので、水蒸気分圧 p_{H_2O} (Pa) は、

$$p_{H_2O} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{(516 - 498) \text{ mL}}{516 \text{ mL}} = 3.48 \times 10^3 \text{ Pa} \approx 3.5 \times 10^3 \text{ Pa}$$

(2) 水素の物質量を n (mol) とすると、 $pV = nRT$ より、

$$n = \frac{pV}{RT}$$

$$= \frac{1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{498}{1000} \text{ L}}{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (27 + 273) \text{ K}} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

【第4章 溶液】

69 問 11. 解 (1) 11 g (2) 25°C

【解説】 (1) 表5より、10°Cでの硝酸カリウムの溶解度は22.0 g/100 g水である。よって、50 gの水には、その半分の11 gまで溶解する。

(2) 図57のグラフより、硝酸カリウムの溶解度が40 g/100 g水になる温度を求めればよい。

69 類題 8. 解 70 g

【解説】 式量はCuSO₄·5H₂O=250, CuSO₄=160なので、20°Cの水200 gに溶ける硫酸銅(II)五水和物の質量を x (g)とすると、そのうち、溶質のCuSO₄の質量は $\frac{160}{250}x$ (g)と表せる。

飽和溶液の質量に対する溶質の質量の割合は一定なので、

$$\frac{\text{溶質の質量 (g)}}{\text{飽和溶液の質量 (g)}} = \frac{20 \text{ g}}{100 \text{ g} + 20 \text{ g}} = \frac{\frac{160}{250}x \text{ (g)}}{200 \text{ g} + x \text{ (g)}}$$

$$x = 70.4 \dots \text{ g} \approx 70 \text{ g}$$

70 類題 9. 解 80 g

【解説】 40°Cの飽和溶液(100 g+65 g)を15°Cに冷やると、65 g-25 g=40 gの結晶が析出する。飽和溶液の質量に対する結晶の析出量の割合は一定なので、析出する硝酸カリウムの質量を x (g)とすると、

$$\frac{\text{析出量 (g)}}{\text{飽和溶液の質量 (g)}} = \frac{40 \text{ g}}{100 \text{ g} + 65 \text{ g}} = \frac{x \text{ (g)}}{330 \text{ g}}$$

$$x = 80 \text{ g}$$

72 問 12. 解 2.8×10^{-2} mol, 0.63 L

【解説】 ヘンリーの法則より、

$$1.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{2.0 \times 10^5 \text{ Pa}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} \times \frac{10 \text{ L}}{1.0 \text{ L}} = 2.8 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

標準状態でのモル体積は22.4 L/molであるから、 $2.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 22.4 \text{ L/mol} = 0.6272 \text{ L} \approx 0.63 \text{ L}$

73 類題 10. 解 1.6 mL

【解説】 酸素の分圧は、

$$1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{1}{4+1} = 2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

溶解した酸素の物質量は、酸素の分圧と溶媒の体積に比例するので、

$$1.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{2.0 \times 10^4 \text{ Pa}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} \times \frac{250 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 7.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

したがって、標準状態での体積は、

$$7.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 22.4 \text{ L/mol} = 1.568 \times 10^{-3} \text{ L} \\ \approx 1.6 \text{ mL}$$

74 [問] 13. 解 16 g

解説 $80 \text{ g} \times \frac{20}{100} = 16 \text{ g}$

74 [問] 14. 解 0.20 mol/L

解説 モル濃度 $[\text{mol/L}] = \frac{\text{溶質の物質質量} [\text{mol}]}{\text{溶液の体積} [\text{L}]}$

より、

$$\frac{18 \text{ g}}{\frac{180 \text{ g/mol}}{\frac{500}{1000} \text{ L}}} = 0.20 \text{ mol/L}$$

74 [問] 15. 解 0.75 mol/kg

解説

$$\text{質量モル濃度} [\text{mol/kg}] = \frac{\text{溶質の物質質量} [\text{mol}]}{\text{溶媒の質量} [\text{kg}]} \\ = \frac{9.0 \text{ g}}{\frac{60 \text{ g/mol}}{\frac{200}{1000} \text{ kg}}} = 0.75 \text{ mol/kg}$$

75 [類題] 11. 解 (1) モル濃度: 15 mol/L

質量モル濃度: 23 mol/kg (2) 59%

解説 (1) 濃アンモニア水 1 L (=1000 cm³) の中に含まれるアンモニア (分子量 17) の物質質量は、

$$\frac{1000 \text{ cm}^3 \times 0.90 \text{ g/cm}^3 \times \frac{28}{100}}{17 \text{ g/mol}} = 14.8 \dots \text{ mol} \approx 15 \text{ mol}$$

溶液 1 L 中に 15 mol のアンモニアが含まれるので、モル濃度は 15 mol/L。

濃アンモニア 1 L に含まれる水の質量は、

$$1000 \text{ cm}^3 \times 0.90 \text{ g/cm}^3 \times \frac{72}{100} = 648 \text{ g}$$

よって、質量モル濃度 = $\frac{\text{溶質の物質質量} [\text{mol}]}{\text{溶媒の質量} [\text{kg}]}$

$$= \frac{14.8 \text{ mol}}{0.648 \text{ kg}} = 22.8 \text{ mol/kg} \approx 23 \text{ mol/kg}$$

(2) 濃硝酸 1 L の中に含まれる硝酸 (分子量 63) の質量は、13 mol × 63 g/mol

濃硝酸 1 L (=1000 cm³) の質量は、

$$1.4 \text{ g/cm}^3 \times 1000 \text{ cm}^3$$

よって、質量パーセント濃度は、

$$\frac{13 \text{ mol} \times 63 \text{ g/mol}}{1.4 \text{ g/cm}^3 \times 1000 \text{ cm}^3} \times 100 = 58.5 \approx 59 (\%)$$

76 [問] 16. 解 純粋な水

解説 ぬれた服が乾くのは、服から水が蒸発するためである。海水には、塩化ナトリウムなどが溶けているため、海水の蒸気圧は純粋な水より低い。したがって、蒸気圧が高い純粋な水でぬれた服のほうが、海水

でぬれた服よりも乾きやすい。

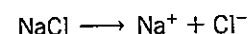
77 [問] 17. 解 ウ, ア, イ

解説 水溶液の沸点は、水溶液に含まれる溶質粒子 (分子・イオンなど) の質量モル濃度が大きいほど高くなる。各溶質粒子の質量モル濃度は、

(ア) 尿素は非電解質なので、溶質粒子の質量モル濃度は、0.15 mol/kg

(イ) スクロースは非電解質なので、溶質粒子の質量モル濃度は、0.12 mol/kg

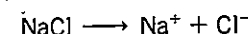
(ウ) 塩化ナトリウムは電解質で、水溶液中で次のように電離する。



NaCl 1 mol が 2 mol のイオンに電離するので、溶質粒子の質量モル濃度は、0.10 mol/kg × 2 = 0.20 mol/kg によって、沸点の高い順に並べるとウ, ア, イとなる。

77 [問] 18. 解 100.10°C

解説 塩化ナトリウムは、水溶液中で次のように電離する。



よって、溶質粒子の質量モル濃度は、

$$0.100 \text{ mol/kg} \times 2 = 0.200 \text{ mol/kg}$$

$\Delta t = K_b \times m$ より、

$$\Delta t = 0.515 \text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times 0.200 \text{ mol/kg} \\ = 0.103 \text{ K}$$

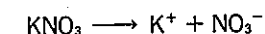
水の沸点は 100°C なので、この水溶液の沸点は、

$$100^\circ\text{C} + 0.103^\circ\text{C} = 100.103^\circ\text{C} \approx 100.10^\circ\text{C}$$

79 [問] 19. 解 ウ, ア, イ

解説 水溶液の凝固点は、水溶液に含まれる溶質粒子 (分子・イオンなど) の質量モル濃度が大きいほど低くなる。

(ア) 硝酸カリウムは、水溶液中で次のように電離する。

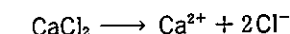


KNO₃ 1 mol が 2 mol のイオンに電離するので、溶質粒子の質量モル濃度は、

$$0.12 \text{ mol/kg} \times 2 = 0.24 \text{ mol/kg}$$

(イ) グルコースは非電解質なので、溶質粒子の質量モル濃度は、0.20 mol/kg

(ウ) 塩化カルシウムは、水溶液中で次のように電離する。



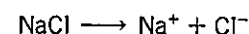
CaCl₂ 1 mol が 3 mol のイオンに電離するので、溶質粒子の質量モル濃度は、

$$0.10 \text{ mol/kg} \times 3 = 0.30 \text{ mol/kg}$$

よって、溶質粒子の質量モル濃度は ウ > ア > イ の順で、凝固点の低い順に並べるとウ, ア, イとなる。

79 [問] 20. 解 -0.37°C

解説 塩化ナトリウムは、水溶液中で次のように電離する。



よって、溶質粒子の質量モル濃度は、

$$0.100 \text{ mol/kg} \times 2 = 0.200 \text{ mol/kg}$$

$\Delta t = K_f \times m$ より、

$$\Delta t = 1.85 \text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times 0.200 \text{ mol/kg} = 0.370 \text{ K}$$

水の凝固点は 0°C であるから、この水溶液の凝固点は、 $0^\circ\text{C} - 0.370^\circ\text{C} = -0.370^\circ\text{C} \approx -0.37^\circ\text{C}$

80 [類題] 12. 解 84

解説 モル質量 $M [\text{g/mol}]$ の非電解質 $w [\text{g}]$ が溶媒 $W [\text{g}]$ に溶けているときの質量モル濃度 $m [\text{mol/kg}]$ は、

$$m = \frac{w}{M} \times \frac{1000 \text{ g/kg}}{W}$$

これを $\Delta t = K_f \times m$ の関係式に代入すると、

$$\Delta t = K_f \times \frac{w}{M} \times \frac{1000 \text{ g/kg}}{W}$$

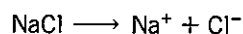
$$\therefore M = \frac{K_f w}{\Delta t} \times \frac{1000 \text{ g/kg}}{W}$$

この式に、 $K_f = 5.12 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$, $w = 2.1 \text{ g}$, $W = 200 \text{ g}$, $\Delta t = 0.64 \text{ K}$ を代入し、モル質量 $M [\text{g/mol}]$ を求める。

$$M = \frac{5.12 \text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times 2.1 \text{ g} \times 1000 \text{ g/kg}}{0.64 \text{ K} \times 200 \text{ g}} \\ = 84 \text{ g/mol}$$

82 [問] 21. 解 $5.0 \times 10^5 \text{ Pa}$

解説 塩化ナトリウムは、水溶液中で次のように電離する。



溶質粒子のモル濃度は、 $0.10 \text{ mol/L} \times 2 = 0.20 \text{ mol/L}$

ファントホッフの法則 $\Pi = cRT$ より、

$$\Pi = 0.20 \text{ mol/L} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \\ \times (27 + 273) \text{ K} \\ = 4.98 \times 10^5 \text{ Pa} \approx 5.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

82 [問] 22. 解 180

解説 ファントホッフの法則 $\Pi V = nRT$ に

$n = \frac{m}{M}$ を代入すると、モル質量 $M [\text{g/mol}]$ は、

$$M = \frac{mRT}{\Pi V} \\ = \frac{6.0 \text{ g} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times (27 + 273) \text{ K}}{8.3 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{100}{1000} \text{ L}} \\ = 180 \text{ g/mol}$$

よって、分子量は 180

88 [問] 23. 解 エ

解説 電気泳動によって、陰極のまわりの溶液の色

が濃くなったことから、コロイド粒子は正に帯電していることがわかる。疎水コロイドの凝析には、コロイドが帯電している電荷と反対の電荷をもち、かつ電荷の大きいイオンが小さいイオンより有効である。水酸化鉄(III)のコロイドは正の電荷を帯びた疎水コロイドであるから、その凝析に対しては、一価の陰イオン (Cl^- , I^- , NO_3^-) よりも二価の陰イオン SO_4^{2-} の方が有効である。

◆ 演習問題 ◆

91 [1] 解 エタノールや酢酸は極性分子であるため、水和しやすく水によく溶ける。一方、ベンゼンは無極性分子であるため、水和しにくく水に溶けにくい。

解説 エタノールや酢酸は、いずれも極性分子である。分子内にヒドロキシ基やカルボキシ基のように極性が大きく水和しやすい親水基があり、疎水基であるエチル基やメチル基の影響が小さいため、水和して水によく溶ける。しかし、ベンゼンは無極性分子であるため、極性分子である水分子と引きあう力が弱く、水に溶けにくい。

91 [2] 解 (1) 49% (2) 56 g

解説 (1)

$$\text{質量パーセント濃度} = \frac{\text{溶質の質量} [\text{g}]}{\text{溶液の質量} [\text{g}]} \times 100$$

より、100 g の水に溶ける量で考えると、

$$\frac{96 \text{ g}}{96 \text{ g} + 100 \text{ g}} \times 100 = 48.9 \dots \approx 49 (\%)$$

(2) 30°C の飽和溶液 392 g 中の硝酸ナトリウムの質量は、

$$392 \text{ g} \times \frac{96 \text{ g}}{96 \text{ g} + 100 \text{ g}} = 192 \text{ g}$$

溶媒の質量は、 $392 \text{ g} - 192 \text{ g} = 200 \text{ g}$

この 200 g の水にさらに溶解する硝酸ナトリウムの質量を $x [\text{g}]$ とすると、

$$\frac{\text{溶質の質量} [\text{g}]}{\text{溶媒の質量} [\text{g}]} = \frac{124 \text{ g}}{100 \text{ g}} = \frac{192 \text{ g} + x [\text{g}]}{200 \text{ g}}$$

$$x = 56 \text{ g}$$

91 [3] 解 (1) 59 g (2) 70 g

解説 (1) 80°C の硝酸カリウム飽和溶液 100 g 中の KNO₃ の質量は、

$$100 \text{ g} \times \frac{169 \text{ g}}{100 \text{ g} + 169 \text{ g}} \approx 62.8 \text{ g}$$

10°C で析出する KNO₃ の質量を $x [\text{g}]$ とすると、結晶析出後の上澄み液は、 10°C の KNO₃ の飽和溶液でなければならないから、

$$\frac{\text{溶質の質量} [\text{g}]}{\text{飽和溶液の質量} [\text{g}]} = \frac{22 \text{ g}}{100 \text{ g} + 22 \text{ g}}$$

$$= \frac{62.8g - x[g]}{100g - 20g - x[g]}$$

$$x = 59.0 \cdots g \approx 59g$$

- (2) 60°Cの硫酸銅(II)の飽和溶液 280g 中の CuSO₄ の質量は、

$$280g \times \frac{40g}{100g + 40g} = 80g$$

式量は CuSO₄=160, CuSO₄·5H₂O=250 なので、析出する硫酸銅(II)五水和物 CuSO₄·5H₂O の質量を $x[g]$ とすると、その中の硫酸銅(II) CuSO₄ の質量は、 $\frac{160}{250}x[g]$

結晶析出後の上澄み液は、20°C の CuSO₄ の飽和溶液でなければならないから、

$$\frac{\text{溶質の質量}[g]}{\text{飽和溶液の質量}[g]} = \frac{20g}{100g + 20g}$$

$$\frac{80g - \frac{160}{250}x[g]}{280g - x[g]}$$

$$x = 70.4 \cdots g \approx 70g$$

- 91【4】 解 1:2

【解説】 1.0×10⁵Pa の空気中の酸素の分圧 p_{O_2} [Pa] および、窒素の分圧 p_{N_2} [Pa] は、

$$p_{O_2} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{1}{4+1} = 2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_{N_2} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{4}{4+1} = 8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

ヘンリーの法則より、水に溶けた気体の物質量は、水に接している気体の圧力(混合気体の場合は分圧)に比例するから、水 1.0mL に溶けた O₂ と N₂ の物質量をそれぞれ n_{O_2} [mol], n_{N_2} [mol] とすると、

$$n_{O_2} : n_{N_2} = \frac{0.032 \text{ mL}}{22400 \text{ mL/mol}} \times \frac{2.0 \times 10^4 \text{ Pa}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} : \frac{0.016 \text{ mL}}{22400 \text{ mL/mol}} \times \frac{8.0 \times 10^4 \text{ Pa}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.064 : 0.128 = 1 : 2$$

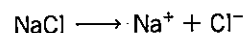
- 91【5】 解 (1) 100.10°C (2) 100.21°C

【解説】 水 1000g にグルコース 0.100mol を溶かすと、沸点が 0.0515K 上昇したことから、水のモル沸点上昇 $K_b = 0.515 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$

- (1) 尿素は非電解質なので、溶質粒子の質量モル濃度は 0.200mol/kg である。

$$\begin{aligned} \text{沸点上昇度は、} \Delta t &= K_b \times m \text{ より、} \\ \Delta t &= 0.515 \text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times 0.200 \text{ mol/kg} = 0.103 \text{ K} \\ \text{よって、沸点は、} \\ 100^\circ\text{C} + 0.103^\circ\text{C} &= 100.103^\circ\text{C} \approx 100.10^\circ\text{C} \end{aligned}$$

- (2) 塩化ナトリウムは、水溶液中で次のように電離する。



よって、1mol の NaCl が 2mol のイオンに電離する。溶質粒子の質量モル濃度 m (mol/kg) は、

$$m = \frac{\frac{2.34g}{58.5g/mol} \times 2}{\frac{200}{1000} \text{ kg}} = 0.400 \text{ mol/kg}$$

$$\begin{aligned} \text{沸点上昇度は、} \Delta t &= K_b \times m \text{ より、} \\ \Delta t &= 0.515 \text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times 0.400 \text{ mol/kg} = 0.206 \text{ K} \\ \text{よって、沸点は、} \\ 100^\circ\text{C} + 0.206^\circ\text{C} &= 100.206^\circ\text{C} \approx 100.21^\circ\text{C} \end{aligned}$$

- 92【6】 解 (1) 過冷却 (2) イ (3) B

- (4) 溶液を冷却していくと、溶媒がしだいに凝固し、溶液の濃度は高くなっていく。凝固点降下度は溶液の質量モル濃度に比例するため、溶媒の凝固が進むにつれて溶液の濃度は低下する。

- (5) -0.46°C

【解説】 (1) 凝固点以下になっても、液体の状態を保ったまま凝固しない状態を、過冷却という。

- (2) 溶液の凝固点は、過冷却が起こらなかったと仮定して、CD を結ぶ直線を左方向に伸ばしたときの冷却曲線との交点 A の温度である。

- (3) 過冷却によって B 点まで温度が下がると、溶液中に小さな氷の結晶核が生成し始め、これを中心に急激に氷の析出が始まる。これ以降、多量の凝固熱の発生により、C 点までは一時的に温度が上昇する。

- (4) 溶液を冷却すると、凝固点降下により、純溶媒の融点よりも低い温度で凝固が開始するが、このとき凝固する物質は溶媒だけである。溶質は、飽和溶液にならない限り析出しない。したがって、凝固が進むと液体の状態が存在する溶媒の量は減少するが、溶質の量は変化しないため、溶液の濃度が濃くなっていく。凝固点降下度は溶液の質量モル濃度に比例するので、凝固が進むにつれて溶液の凝固点降下度が大きくなり、温度が下がっていく。

- (5) スクロース水溶液の質量モル濃度 [mol/kg] は、

$$\frac{\frac{17.1g}{342g/mol}}{\frac{200}{1000} \text{ kg}} = 0.250 \text{ mol/kg}$$

$$\begin{aligned} \text{凝固点降下度 } \Delta t &= K_f \times m \text{ より} \\ \Delta t &= 1.85 \text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times 0.250 \text{ mol/kg} = 0.4625 \text{ K} \\ \text{水の凝固点は } 0^\circ\text{C} \text{ であるから、このスクロース水溶液の凝固点は} \\ 0^\circ\text{C} - 0.4625^\circ\text{C} &= -0.4625^\circ\text{C} \approx -0.46^\circ\text{C} \end{aligned}$$

- 92【7】 解 7.4g

【解説】 溶液の浸透圧を等しくするためには、溶質粒

子のモル濃度が等しくなるようにすればよい。

塩化カルシウムは、水溶液中で次のように電離する。



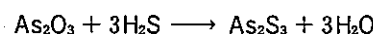
よって、1mol の CaCl₂ は 3mol のイオンに電離する。したがって、塩化カルシウム水溶液のモル濃度の 3 倍がグルコース水溶液のモル濃度となればよい。CaCl₂ の式量は 111 なので、溶解させる塩化カルシウムの質量を $x[g]$ とすると、

$$\begin{aligned} \frac{x[g]}{111g/mol} \times \frac{1}{2.0L} \times 3 &= 0.10 \text{ mol/L} \\ x &= 7.4g \end{aligned}$$

- 92【8】 解 (1) (a) 凝析 (b) 電気泳動

- (2) 負 (3) ウ

【解説】 酸化と素(Ⅲ) As₂O₃ の水溶液に硫化水素 H₂S を通じると、次の反応によって、黄色の硫化と素(Ⅲ) As₂S₃ のコロイド溶液が得られる。



- (2) 電気泳動により陽極に移動したことから、硫化と素のコロイド粒子は負に帯電していることがわかる。
(3) 疎水コロイドを凝析させるには、コロイド粒子の帯びている電荷とは反対符号の電荷をもち、かつ価数の大きいイオンが有効である。

凝析力は、Na⁺, K⁺ < Mg²⁺ < Al³⁺ の順に大きくなる。

- 92【9】 解 ウ

【解説】 (ア) コロイド粒子は、直径 10⁻⁹~10⁻⁷m 程度の粒子で、ろ紙(目の大きさは 10⁻⁷~10⁻⁶m 程度)を通過できる。

- (イ) チンダル現象とは、コロイド粒子が光を散乱させるため、光の通路が輝いて見える現象のことである。

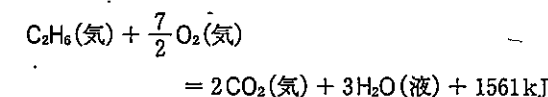
- (エ) 卵白水溶液中のタンパク質は、親水コロイドである。親水コロイドに多量の電解質を加えると、コロイド粒子に水和している水分子が引き離され、さらに電荷が中和されるため、コロイド粒子どうしが反発力を失って集まり、沈殿する(塩析)。

- (オ) コロイド溶液(ゾル)が、ゼリー状に流動性を失ったものをゲルという。

■第2編 物質の変化■

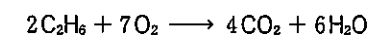
【第1章 化学反応とエネルギー】

- 105【問】 1. 解

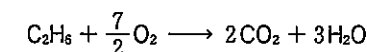


【解説】 熱化学方程式のつくり方は次のようになる。

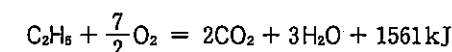
- ①化学反応式を書く。



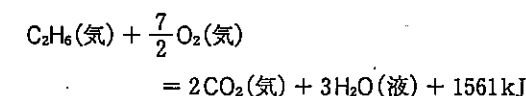
- ②着目する物質の係数を「1」にする。この場合は C₂H₆ の燃焼を表すので、C₂H₆ の係数を「1」とする。



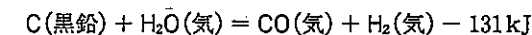
- ③化学反応式の右辺に反応熱を書き加える。反応熱につける符号は、発熱反応なら「+」、吸熱反応なら「-」とする。また、矢印「→」を「=」にする。



- ④各物質の状態((気), (液), (固)など)を化学式の後に書く。



- 105【問】 2. 解

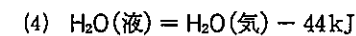
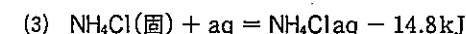
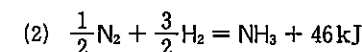
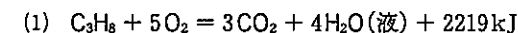


【解説】 まず、着目する物質(炭素)の係数が1となるように、反応式を書く。



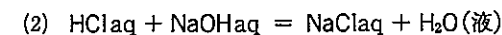
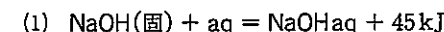
反応式の右辺に、反応熱 -131kJ を加えて、両辺を = で結び、さらに物質の状態を付記する。

- 108【問】 3. 解

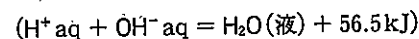


【解説】 一般に、燃焼熱、生成熱などの反応熱は、着目した物質 1mol 当たりの熱量であることを示すために、単位 kJ/mol で表す。一方、熱化学方程式において反応熱を示すときは、着目した物質の係数が「1」で表されているので、物質 1mol 当たりを表す「/mol」はつけずに、単位は kJ となる。

- 108【問】 4. 解



$$+ 56.5\text{kJ}$$



【解説】 (1) NaOH(式量 40) 1mol 当たりの熱量は、

$$4.5kJ \times \frac{40g/mol}{4.0g} = 45kJ/mol$$

$$(2) HCl \text{ の物質質量: } 0.100mol/L \times \frac{200}{1000}L = \frac{20.0}{1000}mol$$

$$NaOH \text{ の物質質量: } 0.100mol/L \times \frac{200}{1000}L = \frac{20.0}{1000}mol$$

与えられた HCl と NaOH の物質質量は等しいので、互いに過不足なく中和する。中和で生じる H_2O 1mol 当たりの熱量は、

$$1.13kJ \times \frac{1}{\frac{20.0}{1000}mol} = 56.5kJ/mol$$

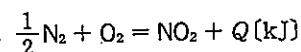
108 問 A. 解 840J

【解説】 $Q = mc\Delta T$ より、発熱量 $Q[J]$ は、

$$Q = 100g \times 4.2J/(g \cdot K) \times 2.0K = 840J$$

110 類題 1. 解 $-33.2kJ/mol$

【解説】 二酸化窒素の生成熱を表す熱化学方程式は、



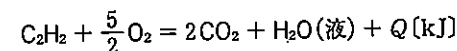
与えられた式を、順に①式、②式とすると、

$$\text{①式} \times \frac{1}{2} + \text{②式} \text{ より、}$$

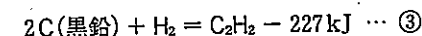
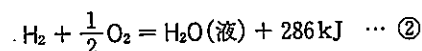
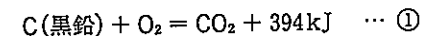
$$Q = -180.6kJ \times \frac{1}{2} + 57.1kJ = -33.2kJ$$

110 類題 2. 解 $1301kJ/mol$

【解説】 アセチレンの燃焼熱を表す熱化学方程式は、



与えられた反応熱から熱化学方程式をつくると、

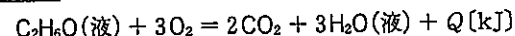


①式 $\times 2 + \text{②式} - \text{③式}$ より、

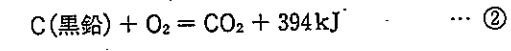
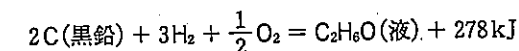
$$Q = 394kJ \times 2 + 286kJ - (-227kJ) = 1301kJ$$

111 問 5. 解 $1368kJ/mol$

【解説】 エタノールの燃焼熱を表す熱化学方程式は、



与えられた反応熱から熱化学方程式をつくると、



②式 $\times 2 + \text{③式} \times 3 - \text{①式}$ より、

$$Q = 394kJ \times 2 + 286kJ \times 3 - 278kJ$$

$$= 1368kJ$$

【別解】 反応熱 = (生成物の生成熱の総和) - (反応物の生成熱の総和) であるから、

$$Q = 394kJ \times 2 + 286kJ \times 3 - 278kJ = 1368kJ$$

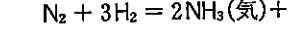
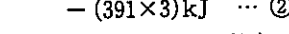
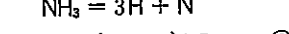
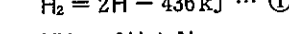
113 類題 3. 解 $946kJ/mol$

【解説】 ①～③式に示した

熱化学方程式から、④式の

$N \equiv N$ の結合エネルギー

$Q[kJ]$ を求める。



①式 $\times 3 - \text{②式} \times 2 - \text{③式}$ より、

$$Q = (-436kJ \times 3) - (-391kJ \times 3 \times 2) - 92kJ$$

$$= 946kJ$$

【別解】 反応熱 = (生成物の結合エネルギーの総和)

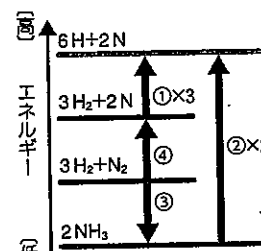
- (反応物の結合エネルギーの総和)

求める熱量を $Q[kJ]$ とすると、

$$92kJ = 391kJ/mol \times 6mol$$

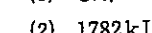
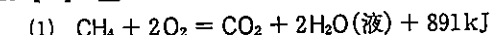
$$- (Q[kJ] + 436kJ/mol \times 3mol)$$

$$Q = 946kJ$$



演習問題

120 [1] 解



【解説】 (2) CH_4 の分子量 = 16 より、

$$891kJ/mol \times \frac{32g}{16g/mol} = 1782kJ$$

120 [2] 解 (1) $2.1kJ$ (2) $42kJ/mol$

【解説】 (1) NaOH の溶解熱により水溶液の温度は上

昇するが、発生する熱の一部は外部へ逃げる。グラフより、0分から溶解を開始し、2分後に溶解が完了したことがわかる。測定中の最高温度は、2分後の $29^\circ C$ であるが、溶けている間にも熱の一部は逃

がれているので、真の最高温度は、グラフの直線部分を時間 $t=0$ まで延長させた線と y 軸との交点の $30^\circ C$ である。

熱量 $Q = \text{質量 } m \times \text{比熱 } c \times \text{温度変化 } \Delta T$ より、

$$Q = (48 + 2.0)g \times 4.2J/(g \cdot K) \times (30 - 20)K$$

$$= 2.1 \times 10^3 J = 2.1kJ$$

(2) NaOH の式量 = 40 より、NaOH 1mol 当たりの

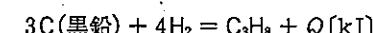
発熱量は、

$$2.1kJ \times \frac{40g/mol}{2.0g} = 42kJ/mol$$

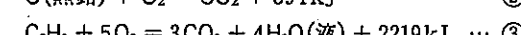
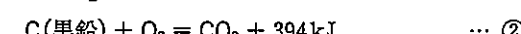
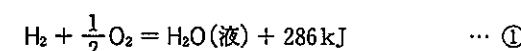
120 [3] 解 (1) $286kJ/mol$ (2) $107kJ/mol$

【解説】 (1) 水の生成熱と水素の燃焼熱は同じ値である。

(2) プロパンの生成熱を表す熱化学方程式は、



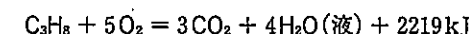
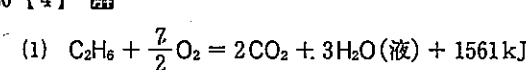
与えられた反応熱から熱化学方程式をつくり、順に①式、②式、③式とする。



①式 $\times 4 + \text{②式} \times 3 - \text{③式}$ より、

$$Q = 286kJ \times 4 + 394kJ \times 3 - 2219kJ = 107kJ$$

120 [4] 解



【解説】 (1) 着目物質 C_2H_6 の係数が 1 となるように

化学反応式を表し、上記の反応熱を右辺に書き加える。物質の状態も化学式の後に書いておく。ただし、

$C_2H_6(気)$ 、 $O_2(気)$ 、 $CO_2(気)$ については、 $25^\circ C$ 、

$1.013 \times 10^5 Pa$ において、物質の状態は明らかなので、状態は省略してもよい。

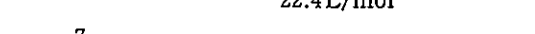
(2) 混合気体中のエタンを $x[mol]$ 、プロパンを $y[mol]$ とすると、

$$x[mol] + y[mol] = \frac{8.96L}{22.4L/mol}$$

$$\frac{7}{2}x[mol] + 5y[mol] = 1.85mol$$

これより、 $x = 0.100mol$ 、 $y = 0.300mol$

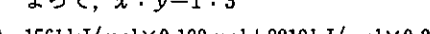
よって、 $x:y = 1:3$



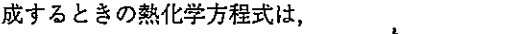
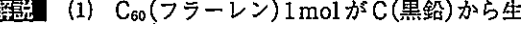
$$= 821.8kJ \approx 822kJ$$

121 [5] 解 (1) $-2470kJ$ (2) $-2kJ$ (3) C_{60}

【解説】 (1) C_{60} (フラーレン) 1mol が C (黒鉛) から生成するときの熱化学方程式は、



与式を①式とし、与えられた反応熱から熱化学方程式をつくり、順に②式、③式とすると、



②式 $\times 60 - \text{①式}$ より、

$$Q = 394kJ \times 60 - 26110kJ = -2470kJ$$

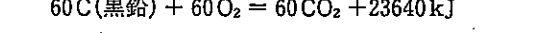
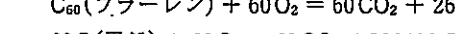
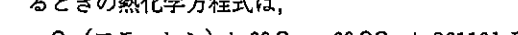
(2) ダイヤモンド 1mol が黒鉛から生成するときの熱化学方程式は、



②式 - ③式 より、

$$Q = 394kJ - 396kJ = -2kJ$$

(3) それぞれの単体が燃焼し、 CO_2 60mol が生成するときの熱化学方程式は、



よって、 C_{60} に含まれるエネルギーが最も大きい。

121 [6] 解 (1) $1652kJ$ (2) $62kJ/mol$

(3) $464kJ/mol$

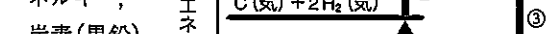
【解説】 (1) CH_4 には、 $C-H$ 結合が 4 箇所あるので、

$$413kJ/mol \times 4mol = 1652kJ$$

(2) $H-H$ 結合の結合エネルギー、炭素(黒鉛)の昇華熱、

(1) から熱化学方程式を

つくり、順に①式、②式、③式とする。



①～③式から、次の④式の反応熱 $Q[kJ]$ を求める。



①式 $\times 2 + \text{②式} - \text{③式}$ より、

$$Q = -436kJ \times 2 + (-718kJ) - (-1652kJ) = 62kJ$$

【別解】 反応熱 = (生成物の結合エネルギーの総和)

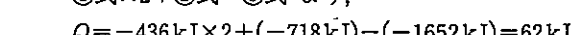
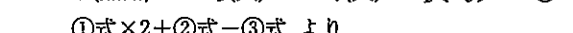
- (反応物の結合エネルギーの総和) より、

求める熱量を $Q[kJ]$ とすると、

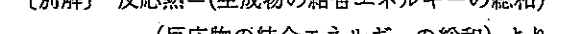
$$Q = (4mol \times 413kJ/mol)$$

$$- (1mol \times 718kJ/mol + 2mol \times 436kJ/mol)$$

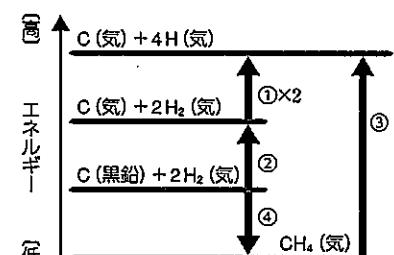
$$= 62kJ$$



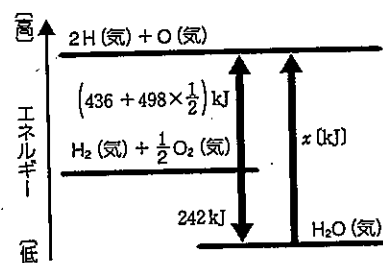
①式 + ②式 より、



結合エネルギーを使って反応熱を求めるときは、



反応物、生成物ともに気体のときに限られる。したがって、③式についてのエネルギー図を書くと、次のようになる。



$$x = (436 \text{ kJ} + 498 \text{ kJ} \times \frac{1}{2}) + 242 \text{ kJ} \\ = 927 \text{ kJ}$$

H₂O(気) 1 分子中には、O-H 結合が 2 箇所あるので O-H の結合エネルギーは、

$$\frac{927 \text{ kJ}}{2} = 463.5 \text{ kJ} \approx 464 \text{ kJ}$$

- 121 [7] 図 (1) (a) イ (b) ウ (c) オ
(d) キ (e) ク (f) コ (g) シ (h) ス
(i) タ

(2) ウ

解説 化学反応に伴って光を放出する現象を化学発光といい、次のような代表例がある。

ルミノール(C₆H₇N₃O₂)を塩基性溶液中で過酸化水素で酸化すると、青色の光を発する(ルミノール反応)。この反応は、血液中の鉄分によって促進されるため、血痕の検出に用いられる。また、黄リンは空気中で徐々に酸化され、黄緑色の光を発する(リン光)。

一方、光の吸収に伴って引き起こされたり、促進されたりする反応を光化学反応という。

例えば、水素と塩素の混合気体(塩素爆鳴気)に強い光を当てると、爆発的に反応して塩化水素を生成する。また、臭化銀に光が当たると、分解が起こり銀が遊離する(臭化銀の感光)。

さらに、植物が光エネルギーを吸収して、二酸化炭素と水から糖類などを合成する反応(光合成)もある。

大気中の窒素酸化物 NO_x と炭化水素 CH に太陽光が当たると、光化学オキシダントとよばれる酸化性物質が生成し、この濃度が高くなると光化学スモッグとなり、目や咽に刺激をもたらす。

[第2章 電池と電気分解]

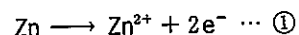
- 124 [問] 6. 図 (1) $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

(2) $\text{Cu}^{2+}(\text{CuSO}_4) + 2 \longrightarrow 0$

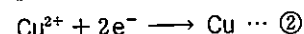
(3) CuSO_4 水溶液。CuSO₄ が還元されて、 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ の反応が起こり、電流が流れ

る。つまり、CuSO₄ が減少していくので、CuSO₄ 水溶液の濃度を高くするとよい。

解説 (2) ダニエル電池では、イオン化傾向の大きい亜鉛が負極となり、次の反応が起こる。



一方、イオン化傾向の小さい銅が正極となり、次の反応が起こる。



したがって、正極で活物質としてはたらい物質は、銅(II)イオン Cu²⁺ (硫酸銅(II) CuSO₄)である。

(3) ダニエル電池の電流を長く流し続けるためには、

①式の右辺の Zn²⁺ の濃度は薄くしておく方がよく、

②式の左辺の Cu²⁺ の濃度は濃くしておく方がよい。

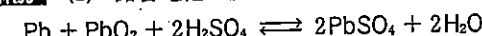
- 126 [問] 7. 図 (1) 酸化剤：酸化鉛(IV) PbO₂

還元剤：鉛 Pb

(2) (a) 増加 (b) 増加 (c) 減少

(3) 負極：96 g 増加、正極：64 g 増加

解説 (1) 鉛蓄電池の反応は次のようになる。



放電では上式が右に進む。

負極では、 $\text{Pb} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4$ のように酸化され、Pb 酸化数(0) (+2)

は還元剤としてはたらく。

正極では、 $\text{PbO}_2 \rightleftharpoons \text{PbSO}_4$ のように還元され、酸化数(+4) (+2)

PbO₂ は酸化剤としてはたらく。

(2)、(3) 鉛蓄電池の放電で 2.0 mol の e⁻ が流れると、

各極では次のような質量の変化が起こる。

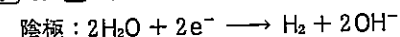
負極：Pb $\rightleftharpoons$ PbSO₄ 96 g (SO₄ の 1.0 mol 分) 増加

正極：PbO₂ $\rightleftharpoons$ PbSO₄ 64 g (SO₂ の 1.0 mol 分) 増加

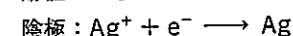
電解液 $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{SO}_4 \quad 2 \times 98 \text{ g 減少} \\ \text{H}_2\text{O} \quad 2 \times 18 \text{ g 増加} \end{array} \right\}$ 160 g 減少

これより、負極や正極の質量は増加し、電解液(希硫酸)の質量は減少する。

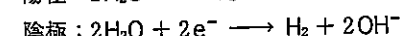
- 132 [問] 8. 図 (1) 陽極： $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$



(2) 陽極： $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$



(3) 陽極： $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$



解説 水溶液の電解生成物は次のように考えればよい。反応式のつくり方は、酸化還元反応の酸化剤・還元剤の反応式と同じである。

・陽極(① $\rightarrow$ ② $\rightarrow$ ③の順)

① Ag, Cu などの電極

$\rightarrow$ 電極の金属がイオンとなる

② 電解質中にハロゲン化物イオンがある

$\rightarrow$ ハロゲンの単体が生成

③ その他のイオンがある $\rightarrow$ 酸素が発生

・陰極(電極に関係なく①または②)

① Zn よりイオン化傾向が小さいイオンがある

$\rightarrow$ その単体が生成(一部水素が発生することもあり)

② Al よりイオン化傾向が大きいイオンがある

$\rightarrow$ 水素が発生

(1) 陽極では、Cl⁻ が酸化されて Cl₂ が発生する。陰極では、Ca²⁺ は還元されないで、代わりに H₂O が還元されて H₂ が発生する。

(2) 陽極では、NO₃⁻ は酸化されないで、代わりに H₂O が酸化されて O₂ が発生する。陰極では、Ag⁺ が還元されて Ag が析出する。

(3) 陽極では、SO₄²⁻ は酸化されないで、代わりに H₂O が酸化されて O₂ が発生する。陰極では、Na⁺ は還元されないで、代わりに H₂O が還元されて H₂ が発生する。

- 135 [問] 9. 図 (1) 0.50 mol (2) $1.6 \times 10^{-10} \text{ C}$

(3) 0.012 mol

解説 (1) $\frac{48250 \text{ C}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} = 0.50 \text{ mol}$

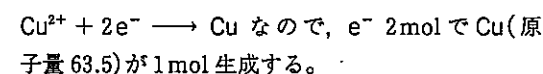
(2) $\frac{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}}{6.0 \times 10^{23} \text{ /mol}} \approx 1.6 \times 10^{-10} \text{ C}$

(3) 電気量 Q [C] = 電流 i [A] × 時間 t [s] より、
 $Q = 0.60 \text{ A} \times (32 \times 60 + 10) \text{ s} = 1158 \text{ C}$
ファラデー定数を用いて、電子の物質量に直すと、
 $\frac{1158 \text{ C}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} = 0.012 \text{ mol}$

- 135 [類題] 4. 図 (1) 0.0400 mol (2) 0.448 L

(3) 7.72×10^3 秒間

解説 (1) 陰極で起こる反応は



$$\text{e}^- : \frac{1.27 \text{ g}}{63.5 \text{ g/mol}} \times 2 = 0.0400 \text{ mol}$$

(2) 陽極では、 $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ の反応が起こり、e⁻ 2 mol で Cl₂ が 1 mol 生成する。

$$\text{Cl}_2 : 0.0400 \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 22.4 \text{ L/mol} = 0.448 \text{ L}$$

(3) ファラデー定数を用いて、電子の物質量を電気量に直すと、

$$0.0400 \text{ mol} \times 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol} = 3860 \text{ C}$$

電気分解した時間を t [s] とすると、

$$\text{電気量 [C]} = \text{電流 [A]} \times \text{時間 [s]} \text{ より、}$$

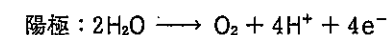
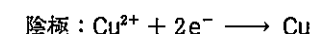
$$3860 \text{ C} = 0.500 \text{ A} \times t \text{ [s]}$$

$$t = 7.72 \times 10^3 \text{ s}$$

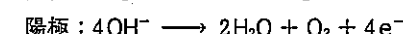
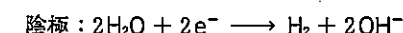
- 136 [類題] 5. 図 (1) 小さくなる (2) 0.0500 mol

(3) 1.59 g

解説 電解槽 A では次の反応が起こる。



電解槽 B では次の反応が起こる。



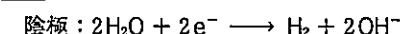
(1) 電気分解すると、電解槽 A の陽極付近で H⁺ が生成するので、pH は小さくなる。

(2) 電解槽 B では、e⁻ 4 mol が流れると、H₂ 2 mol、O₂ 1 mol の合計 3 mol の気体が発生する。よって、回路に流れた電子の物質量は、

$$\frac{\frac{840}{1000} \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} \times \frac{4}{3} = 0.0500 \text{ mol}$$

(3) $63.5 \text{ g/mol} \times 0.0500 \text{ mol} \times \frac{1}{2} = 1.5875 \text{ g} \approx 1.59 \text{ g}$

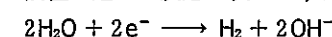
- 137 [問] 10. 図 (1) 陽極： $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$



(2) Na⁺ (3) 386 秒間、448 mL

解説 (2) 陽極では Cl⁻ が反応するが、Na⁺ は反応しないので Na⁺ が余り、正電荷が過剰になる。一方、陰極では H₂O が反応して OH⁻ が生成するので負電荷が過剰になる。この電荷のアンバランスを解消するためにイオンの移動が起こる。ただし、陽イオン交換膜は Na⁺ だけを通し、Cl⁻ や OH⁻ は通さないことに留意する。

(3) 陰極で起こる反応は次のようになる。



NaOH が 0.0200 mol 生成したとき、流れた e⁻ の物質量は 0.0200 mol なので、電流を流した時間を t [s] とすると、

$$5.00 \text{ A} \times t \text{ [s]} = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol} \times 0.0200 \text{ mol}$$

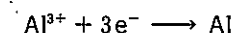
$$t = 386 \text{ s}$$

e⁻ 2 mol が流れると、陰極から H₂ 1 mol、陽極から Cl₂ 1 mol、合計 2 mol の気体が発生する。

よって、 $0.0200 \text{ mol} \times 22.4 \times 10^3 \text{ mL/mol} = 448 \text{ mL}$

- 139 [問] 11. 図 1.93×10^5 秒間

解説 アルミニウムの溶融塩電解の陰極での反応は次のようになる。



よって、e⁻ 3 mol が流れると Al 1 mol が得られる。t [s] 間、電気分解する必要があるとすると、e⁻ の物質量について次式が成り立つ。

$$\frac{54.0 \text{ g}}{27.0 \text{ g/mol}} \times 3 = \frac{3.00 \text{ A} \times t \text{ [s]}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}}$$

$$t=1.93 \times 10^5 \text{ s}$$

演習問題

140【1】 図オ

解説 電極に用いた金属のイオン化傾向の差が大きいほど、電池の起電力は大きくなる。最もイオン化傾向の差が大きいのは、Zn と Cu。

イオン化傾向④ Zn, Fe, Ni, Sn, Cu ④

140【2】 図 (1) 亜鉛板 (2) イ

(3) 負極: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

正極: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

(4) 0.5 mol^- (5) SO_4^{2-}

解説 (1) イオン化傾向の大きいほうの金属が負極になり、イオン化傾向の小さいほうの金属が正極となる。

(2) 電流は、正極から負極に向かって流れる(電子の流れる向きとは逆である)。

(4) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ より、 e^- 2mol が流れると、正極では Cu 1mol が生成する。

$$1 \text{ mol} \times \frac{1}{2} = 0.5 \text{ mol}$$

(5) 正極では Cu が析出するので、正極側の電解液は $[\text{Cu}^{2+}] < [\text{SO}_4^{2-}]$ となる。また、負極では Zn^{2+} が生成するので、負極側の電解液は $[\text{Zn}^{2+}] > [\text{SO}_4^{2-}]$ となる。両電解液中の電荷のバランスをとるために、 SO_4^{2-} が素焼き板を通り正極側から負極側へ移動する。

(参考) 素焼き板は両側の溶液が混合するのを防ぎつつ、各イオンの移動を可能にしている。

140【3】 図

(1) 負極: $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$

正極: $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

(2) $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

(3) (a) 負極: 4.8g 増加, 正極: 3.2g 増加

(b) 8.0g 減少

(4) (ア) 充電 (イ) 負 (ウ) 正 (エ) 大き

解説 (1) 負極では、鉛 Pb が酸化されて Pb^{2+} となり、直ちに溶液中の SO_4^{2-} と結合して硫酸鉛(II) PbSO_4 となり極板に析出する。正極では、酸化鉛(IV) PbO_2 が還元されて Pb^{2+} となり、直ちに溶液中の SO_4^{2-} と結合して、硫酸鉛(II) PbSO_4 となり極板に析出する。

(2) (1)の2つのイオン反応式を足し合わせて、 2e^- を消去すると、1つの化学反応式が得られる。

(3) 放電で流れた e^- の物質量は、

$$\frac{5.0 \text{ A} \times (32 \times 60 + 10) \text{ s}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} = 0.10 \text{ mol}$$

(a) (1)より、 e^- 2mol が流れると、負極は SO_4^{2-} (式量 96) 1mol 分の質量が増加する。

$$0.10 \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 96 \text{ g/mol} = 4.8 \text{ g}$$

また、(1)より、 e^- 2mol が流れると、正極は SO_2 (式量 64) 1mol 分の質量が増加する。

$$0.10 \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 64 \text{ g/mol} = 3.2 \text{ g}$$

(b) (2)より、 e^- 2mol が流れると、電解液中の H_2SO_4 (分子量 98) 2mol が H_2O (分子量 18) 2mol に変化し、質量は減少する。

$$98 \text{ g/mol} \times 2 \text{ mol} - 18 \text{ g/mol} \times 2 \text{ mol} = 160 \text{ g}$$

$$0.10 \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 160 \text{ g/mol} = 8.0 \text{ g}$$

(4) 放電時には、鉛蓄電池の負極から外部へ電子を取り出していたので、充電時には、鉛蓄電池の負極に外部から電子を送り込む必要がある。したがって、鉛蓄電池の負極には外部電源の負極を、鉛蓄電池の正極には外部電源の正極を接続すればよい。

141【4】 図オ

解説 (ア) 陰極: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
酸素ではなく水素が発生する。

(イ) 陽極: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

陽極と陰極から発生する気体の物質量は等しいので、体積も等しくなる。

(ウ) 水溶液の電気分解では、単体のナトリウムは析出しない。

(エ) e^- 2mol が流れるとき、発生する Cl_2 は 1mol である。よって、 e^- 0.01mol が流れるとき、発生する Cl_2 は 0.005mol (=11.2mL) である。

(オ) 陰極: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
 OH^- が生成するので、陰極付近は塩基性になる。

141【5】 図 (1) 陰極: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

陽極: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

(2) 579 C (3) 67.2 mL

解説 (2) 陽極: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
より、電子 4mol が流れると、 O_2 1mol が発生する。流れた電子の物質量は、

$$\frac{33.6 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} \times 4 = 6.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

よって、流れた電気量は、

$$6.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol} = 579 \text{ C}$$

(3) $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

より、電子 2mol が流れると、 H_2 1mol が発生する。発生する H_2 の体積は、

$$6.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 22.4 \times 10^3 \text{ mL/mol} = 67.2 \text{ mL}$$

141【6】 図 (1) (I) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

(IV) $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

(2) $8.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ (3) 1.5 L (4) 16 mL

解説 (2) 回路全体に流れた e^- の物質量は、

$$\frac{0.60 \text{ A} \times 1.93 \times 10^5 \text{ s}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} = 0.12 \text{ mol}$$

電極Ⅲで Cu (原子量 63.5) が 1.27g 析出しているため、電解槽 B に流れた e^- の物質量は、

$$\frac{1.27 \text{ g}}{63.5 \text{ g/mol}} \times 2 = 0.0400 \text{ mol}$$

よって、電解槽 A に流れた e^- の物質量は、 $0.12 \text{ mol} - 0.0400 \text{ mol} = 0.080 \text{ mol}$

(3) 電極Ⅰ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

発生する H_2 の物質量は、

$$0.080 \text{ mol} \times \frac{1}{2} = 0.040 \text{ mol}$$

電極Ⅱ $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

発生する O_2 の物質量は、

$$0.080 \text{ mol} \times \frac{1}{4} = 0.020 \text{ mol}$$

よって、電解槽 A で発生する気体の物質量の総和は、

$$0.040 \text{ mol} + 0.020 \text{ mol} = 0.060 \text{ mol}$$

気体の状態方程式 $pV = nRT$ より

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0.060 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times (27 + 273) \text{ K}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} = 1.494 \text{ L} \approx 1.5 \text{ L}$$

(4) 電極Ⅳ $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

生成した H^+ の物質量は e^- の物質量と同じなので、0.0400mol である。

取り出した溶液を中和するのに必要な水酸化ナトリウム水溶液の体積を V (mL) とすると、

$$1 \times 0.0400 \text{ mol} \times \frac{20 \text{ mL}}{500 \text{ mL}} = 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{V}{1000}$$

$$V = 16 \text{ mL}$$

【第3章 化学反応の速さとしくみ】

144【問】 12. 図 (1) $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ (2) ア

解説 (1)

$$\bar{v} = -\frac{(0.06 - 0.12) \text{ mol/L}}{(90 - 60) \text{ s}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

$$(2) \text{ (ア) } \bar{v} = -\frac{(0.24 - 0.48) \text{ mol/L}}{(30 - 0) \text{ s}} = 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

$$\text{ (イ) } \bar{v} = -\frac{(0.12 - 0.24) \text{ mol/L}}{(60 - 30) \text{ s}} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

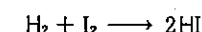
$$\text{ (ウ) } \bar{v} = -\frac{(0.015 - 0.06) \text{ mol/L}}{(120 - 90) \text{ s}} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

144【問】 13. 図

HI 増加の反応速度: $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$

H_2 減少の反応速度: $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$

解説 反応式は次の通り。



この反応では、 H_2 と I_2 が 1mol ずつ減少すると、HI が 2mol 生成する。したがって、HI の濃度が増加する速さは、 H_2 や I_2 が減少する速さの 2 倍になる。つまり、反応速度の比は、反応式中のそれぞれの物質の係数に比例する。HI 増加の反応速度は、

$$\frac{7.2 \text{ mol}}{10 \text{ L}} \times \frac{1}{60 \text{ s}} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

一方、 H_2 減少の反応速度は、HI 増加の反応速度の $\frac{1}{2}$ となるので、

$$1.2 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s}) \times \frac{1}{2} = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

147【問】 14. 図 $v = k[\text{A}][\text{B}]$

解説 [A] を 0.5 倍にすると、v は 0.5 倍になるから v は [A] の 1 乗に比例する。[A] を 0.5 倍、[B] を 1.5 倍にすると、v は 0.75 倍になる。[A] を 1.0 倍、[B] を 1.5 倍にすると、v は 1.5 倍になる。よって、v は [B] の 1 乗に比例する。

$$v = k[\text{A}][\text{B}] \quad (k: \text{速度定数})$$

148【問】 15. 図 32 倍

解説 10K 上がるごとに 2 倍になるので、20°C から 70°C まで上げると、10K ずつ 5 回上がることになるから、 2^5 倍速くなる。

$$2^5 = 32 (\text{倍})$$

151【問】 16. 図 (1) イ (2) エ (3) オ

解説 (1) 温度を高くすると、反応速度は大きくなる。

(2) 亜鉛の塊とくらべて、亜鉛の粉末は表面積が大きく希硫酸と触れ合う面積が大きいので、単位時間当たりの粒子どうしの衝突回数が増え、反応速度が大きくなる。

(3) 反応物の濃度を大きくすると、単位時間当たりの粒子どうしの衝突回数が増え、反応速度が大きくなる。希硫酸の濃度が同じならば、体積を 2 倍にしても反応速度は変わらない。

152 問 17. 解 9 倍

解説 反応する物質は気体なので、気体の状態方程式 $pV=nRT$ より、 $\frac{n}{V}=\frac{p}{RT}$

T, V が一定のとき、モル濃度 $\frac{n}{V}$ は物質質量 n および圧力 p に比例する。

よって、 I_2 と H_2 の物質質量または圧力 (分圧) がそれぞれ 3 倍になると、モル濃度もそれぞれ 3 倍になる。したがって、 I_2 と H_2 の単位時間当たりの衝突回数は、 $3 \times 3 = 9$ (倍)

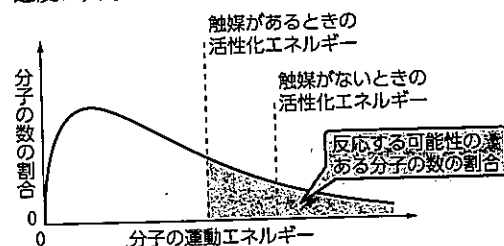
156 問 18. 解 (1) 小さくなる (2) 小さくなる

(3) 変わらない (4) 大きくなる (速くなる)

解説 (1), (2) 触媒を用いると、活性化エネルギーは、触媒がないときより小さくなる。よって、正反応・逆反応それぞれの活性化エネルギーも小さくなる。

(3) 触媒を用いても、反応物と生成物のエネルギーは変わらないので、その差である反応熱も変わらない。

(4) 触媒を用いると、その反応の活性化エネルギーが小さくなる。そのため同温でも活性化エネルギーより大きなエネルギーをもつ分子の数が増加し、反応速度は大きくなる。

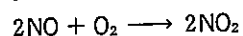


◆ 演習問題 ◆

159 【1】 解

- (1) O_2 の減少速度: $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$,
 NO_2 の増加速度: $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$
 (2) $v = k[NO]^2[O_2]$

解説 (1) 反応速度の比は、反応式中のそれぞれの物質の化学式の係数に比例する。



NO の減少速度が $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$ なので、係数の比の関係より、 O_2 の減少速度は、

$$4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)} \times \frac{1}{2} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$$

同様に、 NO_2 の増加速度は NO の減少速度と同じなので、 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$

- (2) NO の濃度を 2 倍にすると、 NO_2 の増加速度が 4

倍になったことから、 NO_2 の増加速度は NO のモル濃度 $[NO]$ の 2 乗に比例する。また、 O_2 の濃度を 3 倍にすると、 NO_2 の増加速度も 3 倍になったことから、 NO_2 の増加速度は O_2 のモル濃度 $[O_2]$ に比例するので、反応速度式は $v = k[NO]^2[O_2]$ (k : 速度定数) となる。

159 【2】 解 (1) (a) 0.45 mol/L (b) 0.30 mol/L

(c) 0.20 mol/L

(2) (a) $4.5 \times 10^{-2} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$

(b) $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$

(c) $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$

(3) $0.10/\text{min}$

解説 (1)

$$(a) [H_2O_2] = \frac{0.54 \text{ mol/L} + 0.36 \text{ mol/L}}{2} = 0.45 \text{ mol/L}$$

$$(b) [H_2O_2] = \frac{0.36 \text{ mol/L} + 0.24 \text{ mol/L}}{2} = 0.30 \text{ mol/L}$$

$$(c) [H_2O_2] = \frac{0.24 \text{ mol/L} + 0.16 \text{ mol/L}}{2} = 0.20 \text{ mol/L}$$

$$(2) (a) \bar{v} = -\frac{0.36 \text{ mol/L} - 0.54 \text{ mol/L}}{4 \text{ min} - 0 \text{ min}} = 4.5 \times 10^{-2} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$$

$$(b) \bar{v} = -\frac{0.24 \text{ mol/L} - 0.36 \text{ mol/L}}{8 \text{ min} - 4 \text{ min}} = 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$$

$$(c) \bar{v} = -\frac{0.16 \text{ mol/L} - 0.24 \text{ mol/L}}{12 \text{ min} - 8 \text{ min}} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$$

(3) 題意より、反応速度式は $v = k[H_2O_2]$ と表せるので、

$$k = \frac{v}{[H_2O_2]} = \frac{3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}}{0.30 \text{ mol/L}} = 0.10/\text{min}$$

159 【3】 解 (1) ① b ② a+b ③ c

④ a+b+c

(2) 発熱反応

解説 反応経路図において、山の頂上が活性化状態である。反応物を活性化状態にするのに必要なエネルギーを、活性化エネルギーという。触媒を用いると、触媒を用いない場合よりも活性化エネルギーが小さくなるから、触媒を用いない場合のグラフが大きな山形となり、触媒を用いた場合のグラフが小さな山形となる。

また、反応熱の大きさは、反応物のもつエネルギーと、生成物のもつエネルギーの差で決まり、触媒の有無には関係しない。

【第4章 化学平衡】

163 問 19. 解 (1) $K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$ (mol/L)

$$(2) K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} \quad (3) K_c = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]}$$

$$(4) K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} \text{ (mol/L)}$$

解説 平衡定数の式は、反応物の濃度の積を分母に、生成物の濃度の積を分子に書く約束がある。また、反応式の係数はその物質のモル濃度の累乗と一致するように書く。

(4) 固体と気体が関係する平衡が平衡状態にあるとき、[C(固)] のような固体成分の濃度は一定とみなせるので、平衡定数は気体成分のモル濃度だけで表される。

164 類題 6a. 解 (1) 0.020 (2) 0.20 mol

解説 (1) $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$

反応前	4.5	0	0 (mol)
変化量	-1.0	+0.50	+0.50 (mol)
平衡時	3.5	0.50	0.50 (mol)

容器の容積を V [L] とすると、平衡定数 K_c は、

$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{\frac{0.50}{V} \times \frac{0.50}{V}}{\left(\frac{3.5}{V}\right)^2} = \frac{0.50^2}{3.5^2} = 0.0204 \dots \approx 0.020$$

(2) 平衡状態における I_2 の物質量を x [mol] とすると、

$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$			
反応前	1.8	0	0 (mol)
平衡時	$1.8 - 2x$	x	x (mol)

容器の容積を V [L] とすると、平衡定数 K_c は、

$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\left(\frac{1.8 - 2x}{V}\right)^2} = \frac{0.50^2}{3.5^2}$$

完全平方式なので、両辺の平方根をとる。

$$x > 0 \text{ より、}$$

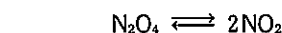
$$\frac{x}{1.8 - 2x} = \frac{0.50}{3.5}$$

$$x = 0.20 \text{ mol}$$

164 類題 6b. 解 (1) $N_2O_4 : 0.20 \text{ mol}$, $NO_2 : 0.60 \text{ mol}$

(2) $7.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

解説 (1) N_2O_4 0.50 mol の 60% は 0.30 mol なので、次のような関係が成り立つ。



反応前	0.50	0 (mol)
変化量	-0.30	+0.60 (mol)
平衡時	0.20	0.60 (mol)

(2) 容器の容積は 24 L なので、

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\left(\frac{0.60 \text{ mol}}{24 \text{ L}}\right)^2}{\frac{0.20 \text{ mol}}{24 \text{ L}}} = 7.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

165 問 20. 解 (1) 4.0 (2) 0.87 mol

解説

(1) $CH_3COOH + C_2H_5OH$

反応前	3.0	3.0		
平衡時	1.0	1.0		

$$\rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

	0	0 (mol)
	2.0	2.0 (mol)

容器の容積を V [L] とすると、平衡定数 K_c は、

$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]} = \frac{\frac{2.0}{V} \times \frac{2.0}{V}}{\frac{1.0}{V} \times \frac{1.0}{V}} = 4.0$$

(2) 平衡状態における $CH_3COOC_2H_5$ の物質量を x [mol] とすると、

$CH_3COOH + C_2H_5OH$			
反応前	1.0	2.0	
平衡時	$1.0 - x$	$2.0 - x$	

$$\rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

	0	0 (mol)
	x	x (mol)

容器の容積を V [L] とすると、平衡定数 K_c は、

$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]} = \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\frac{1.0 - x}{V} \times \frac{2.0 - x}{V}} = \frac{x^2}{(1.0 - x)(2.0 - x)} = 4.0$$

$$3x^2 - 12x + 8 = 0$$

$$x = \frac{6 \pm \sqrt{36 - 24}}{3} = 2 \pm \frac{2\sqrt{3}}{3}$$

$0 < x < 1$ より、

$$x = 0.866 \dots \text{ mol} \approx 0.87 \text{ mol}$$

166 問 21. 解 (1) $N_2O_4 : 2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$,
 $NO_2 : 7.5 \times 10^4 \text{ Pa}$

(2) $2.3 \times 10^5 \text{ Pa}$

解説 (1) 反応前の N_2O_4 の物質量が不明なので、仮に x [mol] あったとすると、

$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$		
反応前	x	0 (mol)
変化量	$-0.60x$	$+1.2x$ (mol)
平衡時	$0.40x$	$1.2x$ (mol)

よって、平衡状態において、合計 $1.6x$ [mol] の気体が存在する。 N_2O_4 の分圧 $p_{N_2O_4}$ [Pa] は、

全圧 $\times N_2O_4$ のモル分率より、

$$p_{N_2O_4} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{0.40x \text{ (mol)}}{1.6x \text{ (mol)}} = 2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$$

同様に、 NO_2 の分圧 p_{NO_2} [Pa] は、

$$p_{NO_2} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{1.2x \text{ (mol)}}{1.6x \text{ (mol)}} = 7.5 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$(2) K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(7.5 \times 10^4 \text{ Pa})^2}{2.5 \times 10^5 \text{ Pa}} = 2.25 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$\approx 2.3 \times 10^5 \text{ Pa}$$

168 [問] 22. 解 (1) 右向き (2) 右向き

(3) 左向き

解説 ある化学反応が平衡状態にあるときの条件(濃度・圧力・温度など)を変化させると、その影響を打ち消す(緩和する)方向へ平衡が移動する(ルシャトリエの原理)。

(1) 水素 H_2 の濃度が減少する方向、すなわち、右方向へ平衡が移動する。

(2) 二酸化炭素 CO_2 の濃度が増加する方向、すなわち、右方向へ平衡が移動する。

(3) アンモニウムイオン NH_4^+ の濃度が減少する方向、すなわち、左方向へ平衡が移動する。

170 [問] 23. 解 (1) 右向き (2) 移動しない

(3) 左向き (4) 移動しない (5) 左向き

解説 (1) 加圧すると、気体分子の総数が減少する方向、すなわち右方向へ平衡が移動する。

(2) 両辺の気体分子の総数が同じなので、圧力を変えても平衡は移動しない。

(3) 加圧すると、気体分子の総数が減少する方向、すなわち左方向へ平衡が移動する。なお、固体成分の分圧は一定なので、これを除外し、気体成分の分圧の変化だけに着目すればよい。

(4) 体積一定で Ar を加えても、 N_2 、 H_2 、 NH_3 の圧力(分圧)は変わらないので、平衡は移動しない。

(5) 全圧一定で Ar を加えると、 N_2 、 H_2 、 NH_3 の圧力(分圧)が減少する。したがって、気体分子の総数が増加する方向、すなわち左方向へ平衡が移動する。

171 [問] 24. 解 (1) 左向き (2) 右向き

(3) 左向き

解説 温度を上げると、吸熱反応の方向に平衡が移動する(逆に、温度を下げると、発熱反応の方向へ平衡が移動する)。

(1) 右向きが発熱反応で、左向きが吸熱反応である。よって、左方向へ平衡が移動する。

(2) 右向きが吸熱反応で、左向きが発熱反応である。よって、右方向へ平衡が移動する。

(3) 右向きが発熱反応で、左向きが吸熱反応である。よって、左方向へ平衡が移動する。

175 [問] 25. 解 (1) 左向き (2) 移動しない

(3) 右向き (4) 右向き

解説 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

(1) NaOH を加えると、電離して Na^+ と OH^- が生じる。したがって、 OH^- を減少させる方向、すなわち

左方向へ平衡が移動する。

(2) NaCl を加えると、電離して Na^+ と Cl^- が生じる。どちらのイオンもアンモニアの電離平衡には関係せず、平衡は移動しない。

(3) HCl を加えると、電離して H^+ と Cl^- が生じる。この H^+ と OH^- が中和して OH^- が減少する。したがって、 OH^- を増加させる方向、すなわち、右方向へ平衡が移動する。

(4) アンモニアの電離定数 $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$ をも

とに考える。水を加えて2倍に薄めると、 $[\text{NH}_3]$ 、 $[\text{NH}_4^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ とともに $1/2$ になる。これらを上式に代入すると、その計算値 K' は本来の K_b の $1/2$ になる。したがって、新しい平衡状態となるために、平衡は本来の K_b に戻す方向、つまり右方向へ移動する。

175 [問] 26. 解 (1) $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ (2) $1.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$

解説 (1) 純粋な水は $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ であるから、水のイオン積 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ より、 $[\text{H}^+]^2 = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ である。よって、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

$$(2) [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

176 [類題] 7. 解 (1) 1.4 (2) 3.3 (3) 12.7

(4) 0.020

解説 (1) 電離度 $\alpha = 1.0$ なので、

$$[\text{H}^+] = 0.040 \text{ mol/L} = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

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

$$= -(2\log_{10} 2.0 + \log_{10} 10^{-2}) = -(0.6 - 2) = 1.4$$

(2) $[\text{H}^+] = \alpha \times c \times \alpha = 1 \times 0.010 \text{ mol/L} \times 0.050$

$$= 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(5.0 \times 10^{-4})$$

$$= -(\log_{10} 5.0 + \log_{10} 10^{-4}) = -(0.7 - 4) = 3.3$$

(3) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ は二価の強塩基(電離度 $\alpha = 1.0$)であるので、

$$[\text{OH}^-] = 2 \times 0.025 \text{ mol/L} \times 1.0 = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}$$

$$= 2.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(2.0 \times 10^{-13})$$

$$= -(\log_{10} 2.0 + \log_{10} 10^{-13}) = -(0.3 - 13) = 12.7$$

(4) $\text{pH} = 11$ より、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$

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

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

$$\text{電離度 } \alpha = \frac{\text{電離している塩基の物質質量(モル濃度)}}{\text{溶けている塩基の物質質量(モル濃度)}}$$

$$\text{よって、電離度 } \alpha = \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}{0.050 \text{ mol/L}} = 0.020$$

178 [類題] 8a. 解 $9.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

解説 酢酸のモル濃度を $c \text{ (mol/L)}$ 、その電離度を α 、電離定数を K_a とする。

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

$$= \sqrt{0.030 \text{ mol/L} \times 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}$$

$$= \sqrt{8.1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}} = 9.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

178 [類題] 8b. 解 $[\text{OH}^-] = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$$[\text{H}^+] = 3.3 \times 10^{-12} \text{ mol/L}, \text{pH} = 11.5$$

$$\text{解説 } [\text{OH}^-] = \sqrt{cK_b} = \sqrt{0.40 \text{ mol/L} \times 2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}$$

$$= \sqrt{2.3 \times 4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}} = 2 \times \sqrt{2.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}$$

$$= 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} \approx 3.3 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} \left(\frac{1}{3} \times 10^{-11} \right)$$

$$= -\log_{10} (3^{-1} \times 10^{-11}) = \log_{10} 3 + 11 = 11.5$$

180 [問] 27. 解

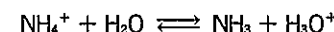
(1) $2\text{CH}_3\text{COOK} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{K}_2\text{SO}_4$ (2) $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

解説 弱酸の塩に強酸を加えると、強酸の塩が生成し弱酸が遊離する。

182 [問] 28. 解 (1) 中性 (2) 酸性、 NH_4^+ (3) 中性 (4) 塩基性、 CO_3^{2-} (5) 酸性

解説 (1) KNO_3 は水中で K^+ と NO_3^- に電離する。強塩基の陽イオン K^+ と強酸の陰イオン NO_3^- はいずれも水と反応せず、その水溶液は中性を示す。

(2) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は水中で NH_4^+ と SO_4^{2-} に電離する。強酸の陰イオン SO_4^{2-} は水と反応しないが、弱塩基の陽イオン NH_4^+ は水と次のように反応(加水分解)して、その水溶液は酸性を示す。

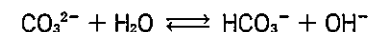


(3) NaCl は水中で Na^+ と Cl^- に電離する。

強塩基の陽イオン Na^+ と強酸の陰イオン Cl^- はいずれも水と反応せず、その水溶液は中性を示す。

(4) Na_2CO_3 は水中で Na^+ と CO_3^{2-} に電離する。

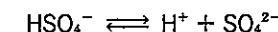
強塩基の陽イオン Na^+ は水と反応しないが、弱酸の陰イオン CO_3^{2-} は水と次のように反応(加水分解)して、その水溶液は塩基性を示す。



(5) KHSO_4 は水中で、 K^+ と HSO_4^- に電離する。

強塩基の陽イオン K^+ は水と反応しないが、強酸の

陰イオン HSO_4^- はさらに次のように電離して H^+ を生じるので、水溶液は酸性を示す。



183 [問] A. 解 8.5

$$\text{解説 } [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a \times K_w}{c}}$$

$$= \sqrt{\frac{2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{0.030 \text{ mol/L}}}$$

$$= \sqrt{9.0 \times 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{L}^2} = 3.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(3.0 \times 10^{-9}) = 9 - \log_{10} 3.0 = 8.5$$

183 [問] B. 解 $K_b = \frac{K_w}{K_a}$, 5.7

解説 塩化アンモニウムの加水分解定数 K_h は、図 p.183「発展」と同様に考えると、次のように表せる。

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

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

$$K_h \approx ch^2, h > 0 \text{ より, } h = \sqrt{\frac{K_h}{c}}$$

$$[\text{H}^+] = ch = \sqrt{\frac{cK_w}{K_b}} = \sqrt{\frac{0.0092 \text{ mol/L} \times 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}}$$

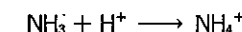
$$= \sqrt{4.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}} = 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(2 \times 10^{-6})$$

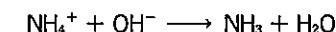
$$= -(\log_{10} 2 + \log_{10} 10^{-6})$$

$$= 6 - 0.3 = 5.7$$

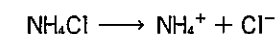
185 [問] 29. 解 アンモニア水に塩化アンモニウムを溶かした混合水溶液に少量の酸(H^+)を加えると、水溶液中に多量に存在する NH_3 と H^+ が次のように反応するため、水溶液中の $[\text{H}^+]$ はほとんど増加せず、 pH もほとんど変化しない。



一方、この混合水溶液に少量の塩基(OH^-)を加えると、水溶液中に多量に存在する NH_4^+ と OH^- が次のように反応するため、水溶液中の $[\text{OH}^-]$ はほとんど増加せず、 pH もほとんど変化しない。



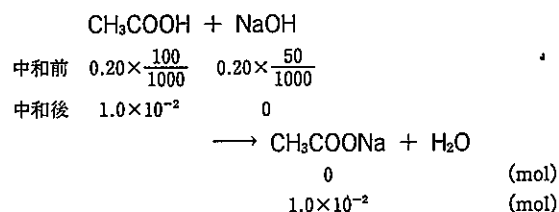
解説 NH_3 水に NH_4Cl を溶かした混合水溶液中でも、アンモニアの電離平衡が成り立ち、 NH_3 のごく一部しか電離しない。一方、 NH_4Cl はほぼ完全に電離する。



したがって、この混合水溶液には、 NH_3 と NH_4^+ がともに多量に存在することになる。

185 [問] A. 解 4.6

解説 酢酸と水酸化ナトリウムの中和反応で、それぞれの物質の物質質量は次のようになる。



これに水を加えて混合水溶液の体積を 1.0 L にしたので、それぞれの物質のモル濃度は、

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

酢酸水溶液中では、次の電離平衡が成り立つ。



混合水溶液中には、 CH_3COONa の電離で生じた多量の CH_3COO^- が存在するので、 $\textcircled{1}$ 式の電離平衡は左の方向に移動する。よって、混合水溶液が平衡状態のときは、 CH_3COOH はほぼ電離していないとみなして、次のように近似できる。

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

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

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

$$= 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times \frac{1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}{1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}$$

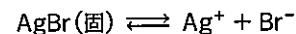
$$= 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(2.7 \times 10^{-5})$$

$$= 5 - \log_{10} 2.7 = 5 - 0.4 = 4.6$$

188 問 30. 解 $5.2 \times 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

解説 AgBr の飽和溶液では、次の溶解平衡が成り立つ。



$$\text{このとき, } [\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = 7.2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

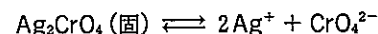
これを AgBr の溶解度積 K_{sp} の式に代入すると、

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = (7.2 \times 10^{-7} \text{ mol/L})^2$$

$$= 5.184 \times 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \approx 5.2 \times 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

188 問 31. 解 $4s^3 [\text{mol}^3/\text{L}^3]$

解説 クロム酸銀の飽和溶液では、次の溶解平衡が成り立つ。



$$\text{平衡時} \quad \text{一定} \quad 2s \quad s [\text{mol/L}]$$

これを Ag_2CrO_4 の溶解度積 K_{sp} の式へ代入すると、

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 \times s = 4s^3 [\text{mol}^3/\text{L}^3]$$

191 問 32. 解 沈殿を生じる。

解説 与えられたイオンの濃度の積を求めてみると、

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 1.0 \times 10^{-20} \text{ mol/L}$$

$$= 1.0 \times 10^{-23} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

これは PbS の溶解度積 $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-28} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

より大きいので、 PbS の沈殿を生じる。

演習問題

194 【1】 解 ウ, オ

解説 (ア) 化学反応式の係数は、反応時の各物質の物質量の比を表したものであって、平衡状態における各物質の物質量の比を表したのではない。×

(イ) 平衡状態では、反応物の濃度の積と生成物の濃度の積の比は一定になるが、反応物の分子の数と生成物の分子の数が等しいという関係はない。×

(ウ) 平衡状態とは、可逆反応において正反応の速さと逆反応の速さが等しくなり、反応が止まったように見える状態である。○

(エ) 平衡状態では、正反応の速さ=逆反応の速さとはなっているが、いずれも 0 ではない。×

(オ) 温度を変えると平衡が移動して平衡状態が変化するため、平衡定数も変化する。○

194 【2】 解 (1) 左向き (2) 右向き (3) 左向き

(4) 移動しない (5) 移動しない

(6) 移動しない (7) 右向き

解説 (1) この化学反応は、右向きが発熱反応、左向きが吸熱反応である。よって、加熱すると、吸熱反応の方向、すなわち左の方向へ平衡が移動する。
(2) 塩酸から生じた H^+ が OH^- と中和反応し、 OH^- が減少するので、 OH^- が増加する方向、すなわち右の方向へ平衡が移動する。

(3) 圧力の影響を考えると、固体成分の C(固) を除外し、気体成分の CO_2 、CO だけに着目する。圧力を高くすると、気体分子の総数が減少する方向、すなわち左の方向へ平衡が移動する。

(4) 固体と気体に関する化学平衡では、固体は反応に必要な最少量が存在していればよく、固体の量の多少によって平衡が影響を受けることはない。

(5) 触媒を加えても、平衡は移動しない。

(6) 体積一定で Ar を加えても、 N_2O_4 、 NO_2 の圧力(分圧)は変わらないので、平衡は移動しない。

(7) 全圧一定で Ar を加えると、気体の体積が増加するため、 N_2O_4 、 NO_2 の圧力(分圧)が減少する。したがって、気体分子の総数が増加する方向、すなわち右の方向へ平衡が移動する。

194 【3】 解 (1) イ (2) 発熱反応 (3) 小さくなる

解説 (1) グラフより、加圧すると、C の体積百分率が增加する。すなわち右の方向へ平衡が移動するので、右向きへの反応で気体分子の総数が減少する。よって、 $a+b>c$

(2) 温度を上げると、C の体積百分率が減少する。すなわち左の方向へ平衡が移動するので、右向きへの反応は発熱反応である。

(3) この反応の平衡定数は、 $K_c = \frac{[\text{C}]}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b}$ で表される。温度を上げると、C の体積百分率が減少するので、平衡は左に移動し、[A]、[B] は増加して [C] が減少するので、平衡定数は小さくなる。

195 【4】 解 (1) $K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$ (2) 1.0

(3) 0.24 mol

解説 (2) 平衡状態における CO の物質量を $x [\text{mol}]$ とすると、

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$$

	平衡時	x	0.40	$2x$	0.20 (mol)
--	-----	-----	------	------	------------

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\frac{2x}{1.0} \times \frac{0.20}{1.0}}{\frac{x}{1.0} \times \frac{0.40}{1.0}} = 1.0$$

(3) 平衡状態における CO_2 の物質量を $y [\text{mol}]$ とすると、

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$$

	反応前	0.60	0.40	0	0 (mol)
	平衡時	$0.60 - y$	$0.40 - y$	y	y (mol)

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{\frac{y}{1.0} \times \frac{y}{1.0}}{\frac{0.60 - y}{1.0} \times \frac{0.40 - y}{1.0}} = 1.0$$

$$y = 0.24 \text{ mol}$$

195 【5】 解 (1) 3.2 (2) 12.5 (3) 7.0

(4) 12.7

解説 (1) $[\text{H}^+] = \text{価数} a \times \text{モル濃度} c [\text{mol/L}]$

$$= 1 \times 0.015 \text{ mol/L} \times 0.040 = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(6.0 \times 10^{-4})$$

$$= -(\log_{10} 2.0 + \log_{10} 3.0 + \log_{10} 10^{-4})$$

$$= -(0.3 + 0.5 - 4) = 3.2$$

(2) $[\text{OH}^-] = \text{価数} b \times \text{モル濃度} c [\text{mol/L}] \times \text{電離度} \alpha$

$$[\text{OH}^-] = 1 \times 0.030 \text{ mol/L} \times 1.0 = 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = \frac{1}{3} \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}\left(\frac{1}{3} \times 10^{-12}\right)$$

$$= -(-\log_{10} 3.0 + \log_{10} 10^{-12}) = -(-0.5 - 12) = 12.5$$

(3) HCl の物質量は、 $0.10 \text{ mol/L} \times \frac{100}{1000} \text{ L} = 0.010 \text{ mol}$

$$\text{KOH の物質量は, } 1.0 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L} = 0.010 \text{ mol}$$

よって、HCl と KOH は過不足なく中和するので、混合水溶液の $\text{pH} = 7.0$

(4) HCl の物質量は、

$$0.025 \text{ mol/L} \times \frac{20}{1000} \text{ L} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

NaOH の物質量は、

$$0.10 \text{ mol/L} \times \frac{30}{1000} \text{ L} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

よって、 $\text{H}^+ 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ と $\text{OH}^- 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ は中和するので、混合水溶液中に OH^- が $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 残り、水溶液の体積は 50 mL となる。よって OH^- のモル濃度 $[\text{OH}^-]$ は、

$$[\text{OH}^-] = \frac{2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{\frac{50}{1000} \text{ L}} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

したがって、

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}$$

$$= 2.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(2.0 \times 10^{-13})$$

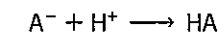
$$= -(\log_{10} 2.0 + \log_{10} 10^{-13}) = -(0.3 - 13) = 12.7$$

195 【6】 解 (1) $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ (2) 2.0×10^{-2}

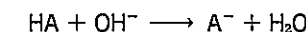
(3) $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (4) 2.7

(5) 弱酸 HA の物質量の半分を NaOH で中和することにより、弱酸 HA と弱酸の塩 NaA が 1:1 の物質量の比で混合した水溶液となり、次のように緩衝作用を示す。

この水溶液に少量の酸を加えると、次の反応が起こるので、水溶液中の H^+ の濃度はほとんど増加せず、pH もほぼ一定に保たれる。



一方、少量の塩基を加えると、次の反応が起こるので、水溶液中の OH^- の濃度はほとんど増加せず、pH もほぼ一定に保たれる。



解説

$$(2) \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{0.10 \text{ mol/L}}} = 2.0 \times 10^{-2}$$

$$(3) [\text{H}^+] = \alpha \times c \times \alpha = 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times 2.0 \times 10^{-2}$$

$$= 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$(4) \text{pH} = -\log_{10}(2.0 \times 10^{-3})$$

$$= -(\log_{10} 2.0 + \log_{10} 10^{-3}) = -(0.3 - 3) = 2.7$$