

---

# 化学特講I

## (計算問題)

---

駿台化学科編



2022

---

夏期

高3・卒  
W4471 K



# 化学特講 I (計算問題)

駿台化学科編



2022 夏期 K

学内限り 駿台予備学校

## ■ 2022年度 夏期講習時間割

### <化学特講 I (計算問題)【HG】>

|      | 第1日  | 第2日 | 第3日 | 第4日 |
|------|------|-----|-----|-----|
| 1時間目 | 講義   | 講義  | 講義  | 講義  |
|      | <休憩> |     |     |     |
| 2時間目 | 講義   | 講義  | 講義  | 講義  |
|      | <休憩> |     |     |     |
| 3時間目 | 講義   | 講義  | 講義  | 講義  |
|      | <休憩> |     |     |     |
| 4時間目 | 講義   | 講義  | 講義  | 講義  |

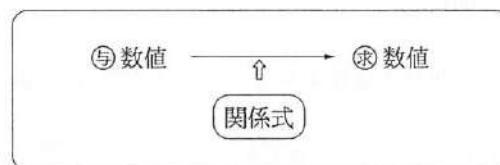
### 《夏期講習 受講にあたって》

- ・授業の実施日時・受講校舎・担当講師は、  
「設置講座日程表」等でご確認ください。  
特に、日程および時間帯は、設置期間により上記と異なる場合があります。
- ・授業の実施教室は、受講校舎の掲示でご確認ください。

## はじめに

化学の計算問題も、実に多種多様なものがあります。入試でより良い結果を得るには、できるだけ多くこれら多様な問題と向き合うことが大切であることは言うまでもありません。ただ、解く題数を多くすればするほど解けるようになり、また自信がついてくるかというとそうとも限りません。「なぜ答が出るのか」「なぜ、 $\times$ 、 $\div$  のか」「どこに向かって計算しようとするのか」…など、解くさいの判断の根拠をハッキリと意識しながら、問題と向き合わないと、ほぼ無限にある物質が登場し、一見すると多様な化学の世界の計算など征服できるわけがないのです。

そもそも計算問題というのは与えられた諸量を使って何らかの量を求める作業を要求する問題です。



そのためには、与えられた諸量と求めるべき量との間の関係を示す式が必要です。そして、その式は、

- ① 単位あたり量の定義の式
- ② 定義されたある量 ( $x$ ) と別に定義された量 ( $y$ ) がある自然現象について成り立つ関数関係式 :  $y = f(x)$

の2つに分けられます。①については、たとえば濃度の定義式、速度の定義式などです。

$$m(\text{質量モル濃度}) = \frac{\text{溶質の物質量(mol)}}{\text{溶媒の質量(kg)}}$$

$$v(\text{速度}) = \frac{d[A]}{dt}$$

ある溶液の質量モル濃度が必要なら上の定義式に従って計算することになります。しかし、この溶液の凝固点は何度かと問われれば、

$$\Delta T = K \cdot m \quad (\Rightarrow \text{p.208})$$

で示される、温度と濃度という全く別に定義された量が、凝固点降下という自然現象に関して、どうつながっているかを示す式が必要です。これが②の型の式です。したがって、いろいろな問題を解くとき、

使われる量の定義は何か

ということと、1つの自然現象において、

それらの量の間に成り立つ関係式は何か

ということをまず確認しておくことが大切です。

ところで、計算するといつても、

結局、 $\times$   $\div$   $+$   $-$  のどれかの演算をする

だけです。しかも、化学など自然科学で使われる量はすべて単位があります。だから、単位の異なる

る量は互いに + - はできないし、単位の異なる量で  $\times \div$  をしてもその単位はなくならないのですから、いろいろな量が与えられていたときそれらにどのような演算をすれば求める量にたどりつけるかは、

#### 単位をしっかりと確認

しておけばたいていの場合すぐに知ることができます。ところが、従来、化学では比例法という単位をあいまいにした計算方法がよくとられてきました。たとえば、0.1 (mol/L) の HCl 10 mL 中の HCl の物質量 (mol) を求めるとき、1 mol/L の意味を「1000 mL 中に 1 mol 含む」ととらえたうえで、10 mL なら  $\frac{10}{1000}$  倍入っていると考えて、

$$0.1 \times \frac{10}{1000} = 0.001 \text{ mol}$$

としてきました。こうすると、単位の変化をみると、0.1  $\left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$  の量に  $\frac{10 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}}$  をかけると mol が出ることになり、わけがわからなくなります。ところが、「 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$  から mol を得るには L をかけねばよい」と単純に考えれば、10 mL は  $\frac{10}{1000} \text{ L}$  ですから、

$$\begin{array}{c|c|c|c} 0.1 & \times & \left( \frac{10}{1000} \right) & = 0.001 \text{ mol} \\ \text{mol} & & \cancel{\text{L}} & \text{mol} \end{array}$$

と難なく計算できるのです。n mol の溶質を 50 g の溶媒に含む溶液の質量モル濃度などを求める場合でも、「50 g に n mol だから、1 kg = 1000 g には  $\frac{1000}{50}$  倍の溶質が含まれる」と考えて、

$$n \times \frac{1000}{50}$$

と与えることが多かったのです。しかし、この場合も数値としては正しいですが、単位がどうなったのかよくわかりません。一方、質量モル濃度は  $\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$  の単位を持つとして、

$$\begin{array}{c|c|c} \text{mol} & & \\ \hline n & | & \\ \hline 50 & \times & 10^{-3} \\ \hline \text{g} & & \text{kg} \end{array} \quad \text{または} \quad \begin{array}{c|c|c|c} n & \div & \left( \frac{50}{1000} \right) & \\ \hline \text{mol} & & \cancel{\text{kg}} & \text{mol} \\ \hline & & \parallel & \text{kg} \end{array}$$

とすれば、単位も含め、すっきりとその値が出てきます。このような単位をはっきりさせて計算する方法は、物理では日常的に行われているのに、長い間化学では比例法が主流でした。1人の人間が物理と化学で計算方法を覚えるなどということは、同じ自然科学であるのに不自然でもあります。日常的に単位をしっかりと確認して計算するようにしましょう。

さらに、化学では、原子・分子・イオンなど小さな粒子がぱく大な量集まった集団を扱います。しかも、ミクロにみればある原子と別の原子の数の関係はたいてい決まっています。したがって、ある物質の量と別の物質の量の関係は、基本的には粒子数が何個対何個であるかで示されることが多いのです。そして、私たちは、これらの数を  $1 N_A$  個をひとまとめにして、つまりモルにして数えることにしています。だから、化学で登場する物質の量はこのモル単位で与えられることが多いのです。

### モルを通して量的関係をとらえること

これを常に意識しましょう。

その他、各分野の問題については、それぞれ諸君の頭を混乱させる事がらがあるために計算法を誤ってしまうようです。それらは、各章の講義の中で克服の方法を示していきますからしっかりと学びとて下さい。

さて、この教材は、化学で登場する計算問題の全分野をおねっていきます。しかも、難問まで解く力をつけさせることを目的に構成されています。ただ、実際に講義ができる時間は限られています。そのため、基礎的な事項の解説や基本問題の解法はかなり詳しく教材中に与えてあります。これらは、

### 必ず講義の前に読み、また解いて講義

にして下さい。これらの部分についての解説は講義では重要ポイントを中心に行われることを予め了解して授業に臨んで下さい。また、残念ですが、時間の関係上、第1章と各章の一部は自習にまかせざるをえないので了解しておいて下さい。

わずか4日間でなんとしても学力をつけさせようと思って講義が行われます。私たち講師も真剣勝負で講義に臨みます。途中挫折しそうになる人もいるかもしれません、最後までくらいついで下さい。学ぶときに大切なのは最後はそのような気力なのです。

問題は、基本演習が65題、演習が22題、自習問題が86題あります。

### 基本演習と演習題を完全にマスターすれば、

基本的にどの大学の問題でも解けるようになります。

入試直前で時間がないときとか、特に計算に弱い人は、これらだけでいいですから繰り返し解いてみましょう。必ずや自信がわいてくるでしょう。なお、自習問題では、スタンダードとハイレベル(\*の印)の二つのレベルの問題をのせてあります。これらをやり切ればこれ以上やることはないという状態一萬全な状態になるでしょう。意欲のある人は挑戦してみましょう。

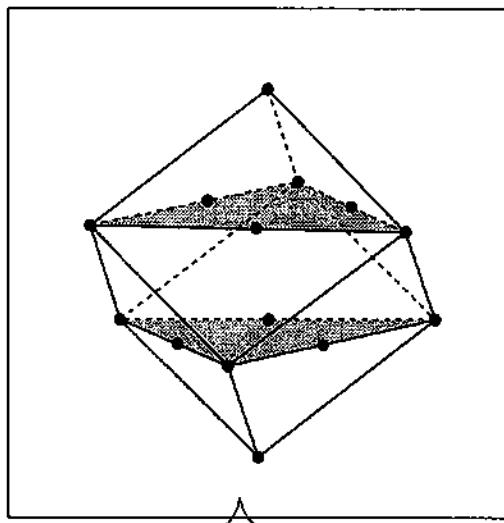
2022年夏 駿台化学科



## CONTENTS

|                                  |                       |     |
|----------------------------------|-----------------------|-----|
| 第1章 原子と構造の計算(自習)                 |                       |     |
| § 1 原子量基準の変更 .....               | 8                     |     |
| § 2 同位体 .....                    | 12                    |     |
| § 3 単位格子 .....                   | 16                    |     |
| 第2章 化学反応での変化量計算                  |                       |     |
| ↑ 第一日                            | ↓ 第二日                 |     |
| § 0 変化量計算の基本 .....               | 36                    |     |
| § 1 化合物内での元素の質量関係.....           | 37                    |     |
| § 2 濃度計算 .....                   | 39                    |     |
| § 3 中和反応 .....                   | 43                    |     |
| § 4 酸化還元反応 .....                 | 55                    |     |
| § 5 電気化学 .....                   | 62                    |     |
| § 6 気体反応 .....                   | 74                    |     |
| § 7 熱化学 .....                    | 87                    |     |
| § 8 有機化学(自習) .....               | 97                    |     |
| ↓ 第三日                            | 第3章 化学反応での速度論計算 ..... | 106 |
| 第4章 均一系での平衡量計算                   |                       |     |
| ↑ 第三日                            | ↓ 第四日                 |     |
| § 0 平衡定数計算の基本 .....              | 118                   |     |
| § 1 気体平衡 .....                   | 124                   |     |
| § 2 酸・塩基平衡 .....                 | 133                   |     |
| 第5章 溶質の二相間平衡での平衡量計算              |                       |     |
| ↑ 第四日                            | ↓ 第五日                 |     |
| § 1 分配平衡 .....                   | 166                   |     |
| § 2 気体の溶解平衡 .....                | 168                   |     |
| § 3 固体の溶解平衡 .....                | 177                   |     |
| § 4 複合系の平衡 .....                 | 191                   |     |
| 第6章 溶媒の二相間平衡での平衡量計算              |                       |     |
| § 1 純溶媒の気液平衡 .....               | 198                   |     |
| § 2 溶液中での溶媒の平衡(自習) .....         | 208                   |     |
| 解答・解説                            |                       |     |
| Part 1 演習①～④ 解答・解説(自習部分のみ) ..... | 216                   |     |
| Part 2 自習問題の解答 .....             | 227                   |     |
| Part 3 自習問題の解説 .....             | 241                   |     |

# 第1章 原子と構造の計算 (自習)



ものは見る角度を変えると  
ちがって見えるね。  
これ面心立方格子だよ！

§ 1 原子量基準の変更

§ 2 同位体

§ 3 単位格子

## § 1 原子量基準の変更

## ▶ 原子量の決め方

$$\frac{M(\textcircled{A})}{M(\textcircled{O})} = \frac{x}{\boxed{\text{基準値}}} \quad \xrightarrow{\text{現在(1961~)の約束}} \quad \frac{M(\textcircled{A})}{M(\textcircled{^{12}\text{C}})} = \frac{x}{12} \quad \xrightarrow{\text{約束}} \quad \textcircled{A} \text{の原子量の現在値}$$

任意性あり→歴史的に混乱した。

$x$  は、 $\textcircled{A}$ が原子の場合は原子量、分子の場合は分子量、イオンの場合はイオン量、化学式が示す粒子の場合は式量と呼び、分子量以下は、すべて原子量をもとに求めることができる。

## ▶ アボガドロ数

グラム量

$$\begin{array}{ll} {}^{12}\text{C} = 12 & 12\text{ g} = M(\textcircled{^{12}\text{C}}) \times N_1 \\ \text{H}_2\text{O} = 18 & 18\text{ g} = M(\textcircled{(\text{H}_2\text{O})}) \times N_2 \\ \text{Na}^+ = 23 & 23\text{ g} = M(\textcircled{(\text{Na}^+)}) \times N_3 \\ \text{NaF} = 42 & 42\text{ g} = M(\textcircled{(\text{NaF})}) \times N_4 \end{array} \left. \begin{array}{l} N_1 = N_2 = N_3 = N_4 \text{ となる。この粒子数を} \\ \text{アボガドロ数 } (N_A) \text{ と定義する。} \end{array} \right\}$$

## ▶ モル、物質量

1 mol = 1 アボガドロ数個 と定義し、モル単位で表す物質の量を物質量という。

## ▶ 原子量基準の変更

仮に、 ${}^{12}\text{C} = 12$  より  ${}^{12}\text{C} = 12 \times a$  に変更したら、原子量、分子量、イオン量、式量すべてが  $a$  倍変化するから、アボガドロ数が  $a$  倍になる。その結果、1 mol が示す粒子数が  $a$  倍になるから、1 molあたりの g など、モルあたり量がすべて  $a$  倍になる。

|  |
|--|
| ① $\frac{\text{g}}{\text{mol}}, \frac{\text{L}}{\text{mol}}, \dots, \frac{\boxed{\text{ }} \text{ }}{\text{mol}} \dots a \text{ 倍}$  |
| ② $\frac{\text{mol}}{\text{g}}, \frac{\text{mol}}{\text{L}}, \dots, \frac{\text{mol}}{\boxed{\text{ }}} \dots \frac{1}{a} \text{ 倍}$ |

化学は物質を対象とする自然科学であり、そして物質は原子の集合体であるから、化学における計算の大半は、結局は原子あたりの量と原子の個数を使って演算することである。原子あたりの量として、質量／個、体積／個などがあるが、和や差が常にとれる（加成性がある）のは質量であるから、まず、原子という小さいレベルで、その質量をどう扱うかが、化学にとって決定的に重要ななる。

ところが、原子1個の質量という単純な意味を持つ原子量の値も、歴史的にはいろいろな経緯を経て現在に至っている。1803年に初めて原子量という考え方方が使われたとき、原子の存在自体が仮説であり、原子の質量が測定できるわけはなかった。そこで、たぶん同じ個数の原子が含まれていると見なされる質量の比をもとにして、

この原子の質量が1なら、あの原子の質量は $x$ にちがいない

というように、基準原子の基準値に対する比較値で原子量が導入された。この基準のとり方には任意性があるため、その後約160年の間、1961年以降に $^{12}\text{C} = 12$ で統一されるまで、基準のとり方によって同じ元素でも原子量の値が違っているという不幸な状態が続いた。

そして、原子量に g をつけた具体的な量（グラム原子）の中に含まれる原子数をアボガドロ数と定義し、そのアボガドロ数の集団を 1 mol と呼んでいたため、アボガドロ数や 1 mol の示す具体量も、原子量の基準のとり方によって違った値となっていた。

原子量の基準をめぐる過去のこのような歴史を追体験する中で、原子量、アボガドロ数、モルがどのように定められているかを学ぶ問題がここで扱う問題である。

## 基本演習 1 —《原子量基準の変更》

$^{12}\text{C} = 24$ としたとき次の量は何倍になるか。

- (a)  $^{12}\text{C}$  の原子 1 個の質量(g)      (b) アボガドロ定数      (c) 1 L の体積中の気体の物質量  
 (d) 水素 1 mol を燃やすのに必要な酸素の物質量  
 (e) 水素 1 g を燃やすのに必要な酸素の物質量      (86 長崎大(改))

(86 長崎大(改))

(解)

|     | 基準原子            | 基準値 | グラム量 | $N_A$                       | 1 mol |  |
|-----|-----------------|-----|------|-----------------------------|-------|--|
| 現在  | $^{12}\text{C}$ | 12  | 12 g | $6 \times 10^{23}$          | Ⓐ     | $\frac{\boxed{\phantom{0}}}{\text{mol}}$ ..... 2 倍 - ①             |
| この問 | $^{12}\text{C}$ | 24  | 24 g | $6 \times 10^{23} \times 2$ | Ⓑ     | $\frac{\text{mol}}{\boxed{\phantom{0}}}$ ..... $\frac{1}{2}$ 倍 - ② |

- (a) 不変 ( $\frac{g}{\text{個}}$  は mol を含まない)
  - (b) 個 / mol は ① より 2 倍
  - (c)  $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$  は ② より  $\frac{1}{2}$  倍
  - (d)  $\frac{\text{mol(O}_2\text{)}}{\text{mol(H}_2\text{)}} = \frac{1}{2}$  は mol が分母と分子に出て打ち消し合うので不变。
  - (e)  $\frac{\text{mol(O}_2\text{)}}{\text{g(H}_2\text{)}} = \frac{1}{2}$  は ② より  $\frac{1}{2}$  倍

注 2019年度より、国際的に  $N_A = 6.02214076 \times 10^{23}$  にすると決められた。

その結果、1 mol の  $^{12}\text{C}$  の質量は、ほぼ 12 g のままであるが、12 g ピッタリとはならなくなつた。原子量の基準を  $^{12}\text{C}=12$  とすることには変更はない。

構造量  
原子量

## 演習① 一【原子量と物質量の決め方】

自習

原子量は原子の相対的質量を表す数値であり、この意味では基準の原子量の値の選び方には任意性がある。そこで、原子量の基準が仮に現在の  $^{12}\text{C} = 12$  から 120 に、つまり  $^{12}\text{C}$  の 1 mol が 12 g から 120 g に変わったとすれば、どうなるか考えてみよう。まず、モル沸点上昇は  a  。 $9.65 \times 10^4$  クーロンの電気量によって電解される物質の物質量は  b  。モル濃度は  c  ため、pH 値は  d  。また、水素と窒素からアンモニアを生成する反応における濃度平衡定数は  e  。圧平衡定数は  f  。原子量の基準の値が変わっても、このように化学量を適当に変更すれば、美しい化学の体系は保たれる。

問  a  ~  f  に適した語句を下の①~⑨から選び出し、それらの番号で解答せよ。

- ① 1 増加する    ② 1 減少する    ③ 10 増加する    ④ 10 減少する
- ⑤ 10 倍になる    ⑥  $\frac{1}{10}$  になる    ⑦ 100 倍になる    ⑧  $\frac{1}{100}$  になる
- ⑨ 変化しない

(84 京都大)

## 自習問題

構造量  
解説

\*はハイレベル

1. 原子量は、質量数 12 の炭素原子  $^{12}\text{C}$  の質量を 12 とした相対値として定められている。たとえば、質量数 1 の水素原子では  $^1\text{H} = 1.008$  である。もし、「原子量は、質量数 1 の水素原子  $^1\text{H}$  の質量を 1 とした相対値とし、 $^1\text{H} 1\text{mol}$  の質量を 1g と定める」と仮定した場合に、下のア～エの数値のうち変化するものはどれか。

- ア 水 18.00 g の物質量 (mol)
- イ 標準状態で水素 1.000 mol の占める体積 (L)
- ウ 標準状態でのメタンの密度 (g/mL)
- エ 1.000 mol/L の塩酸 20.00 mL を中和するのに必要な 2.000 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液の量 (mL)

(04 星葉大)

2.\* 原子 1 個の質量をグラム単位で表すとあまりにも小さい値となり、その取り扱いが不便である。そこで、原子の量的関係を取り扱う場合、これらの原子の相対質量を用いる方が便利である。現在、質量数 12 の炭素原子  $^{12}\text{C}$  の相対質量を 12 とし、これを基準に原子量を決めているが、この値を用いる必然性はない。

そこで、原子量の基準を  $10^3$  倍の 12000 に定めてみよう。すると、 $^{12}\text{C}$  の 1 mol は 12 g から 12 kg に変化するので、1 molあたりの粒子数で定義されるアボガドロ定数は  $10^3$  倍になる。原子量の基準のみがこのように変化したとき、我々になじみのある以下の物理量はどうなるであろうか。

次の(i)～(v)の [ ] に入れるのに最も適当なものを、〔解答群〕から選び、その記号を記せ。ただし、同じ記号を繰り返し用いてよい。また、( ) に入る数値も記せ。

- (i) モル濃度は [1] ため、水素と窒素からアンモニアを生成する反応における平衡定数は [2]。また、25°C における水のイオン積は (3) ( $\text{mol/L}$ )<sup>2</sup> となり、純水の示す pH 値は (4) となる。
- (ii) 化学反応の反応速度は単位時間に減少する反応物の変化量または増加する生成物の変化量によって定義され、物質の変化量は通常モル濃度の変化量で表されることが多い。そして、数多くの化学反応の反応速度  $v$  はモル濃度  $c$  に比例して変化し、速度定数を  $k$  とすると、 $v = kc$  で表すことができる。反応速度は [5]。そして、速度定数は [6]。また、反応の活性化エネルギーは [7]。
- (iv) ある油脂について元素分析を行って得られた原子数の比は [8]。また、分子量は [9]。この油脂のけん化価 (1gあたりけん化に必要な KOH のミリグラム数) は [10] が、燃焼熱は [11]。

〔解答群〕

(ア) 変化しない (イ)  $10^3$  倍になる (エ)  $\frac{1}{10^3}$  になる (ウ)  $10^6$  倍になる

(オ)  $\frac{1}{10^6}$  になる (カ)  $10^9$  倍になる (キ)  $\frac{1}{10^9}$  になる

(93 関西大)

## § 2 同位体

## ▶ 分子の種類

$$H = \{^1H, ^2H\}, O = \{^{16}O, ^{17}O, ^{18}O\}$$

| $H_2$ ( $\textcircled{O}-\textcircled{O}$ ) | $O_2$ ( $\textcircled{O}-\textcircled{O}$ ) | $H_2O$ (  )    |
|---|---|---|
| ① - ①                                       | ⑯ - ⑯                                       | ⑯ <sub>1</sub> - ⑯ <sub>1</sub> ⑯ <sub>1</sub> - ⑯ <sub>2</sub> ⑯ <sub>2</sub> - ⑯ <sub>2</sub> |
| ① - ②                                       | ⑯ - ⑰                                       | ⑯ <sub>1</sub> - ⑯ <sub>1</sub> ⑯ <sub>1</sub> - ⑯ <sub>2</sub> ⑯ <sub>2</sub> - ⑯ <sub>2</sub> |
| ② - ②                                       | ⑰ - ⑰                                       | ⑯ <sub>1</sub> - ⑯ <sub>1</sub> ⑯ <sub>1</sub> - ⑯ <sub>2</sub> ⑯ <sub>2</sub> - ⑯ <sub>2</sub> |
|   | ⑯ - ⑱                                       | ⑯ <sub>1</sub> - ⑯ <sub>1</sub> ⑯ <sub>1</sub> - ⑯ <sub>2</sub> ⑯ <sub>2</sub> - ⑯ <sub>2</sub> |
|   | ⑯ - ⑲                                       | ⑯ <sub>1</sub> - ⑯ <sub>1</sub> ⑯ <sub>1</sub> - ⑯ <sub>2</sub> ⑯ <sub>2</sub> - ⑯ <sub>2</sub> |
|   | ⑯ - ⑳                                       | ⑯ <sub>1</sub> - ⑯ <sub>1</sub> ⑯ <sub>1</sub> - ⑯ <sub>2</sub> ⑯ <sub>2</sub> - ⑯ <sub>2</sub> |
| 計 3 種                                       | 計 6 種                                       | 計 9 種   |

## ▶ 存在確率

$$Cl = \{^{35}Cl, ^{37}Cl\}, ^{35}Cl = \frac{3}{4}, ^{37}Cl = \frac{1}{4}$$

$$\begin{array}{ccccccccc} \text{1回目} & \text{2回目} & & & \text{同じ分子} \\ \text{目の出方} \Rightarrow & \textcircled{35} - \textcircled{35} & \xrightarrow{\textcircled{35} - \textcircled{37}} & \xrightarrow{\textcircled{37} - \textcircled{35}} & \xrightarrow{\textcircled{37} - \textcircled{37}} & & & \\ \text{出る確率} \Rightarrow & \frac{3}{4} \times \frac{3}{4} & \frac{3}{4} \times \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \times \frac{3}{4} & \frac{1}{4} \times \frac{1}{4} & & & \text{計 } 1 \end{array}$$

## ▶ 元素の原子量、分子量

$$\bar{M} = \sum M_i \cdot x_i \quad \left( \begin{matrix} M_i : i \text{ の粒子量} \\ x_i : i \text{ の存在確率} \end{matrix} \right)$$

$$^{35}Cl \approx 35, ^{37}Cl \approx 37$$

$$\cdot \bar{M}_{Cl} = 35 \times \frac{3}{4} + 37 \times \frac{1}{4} = 35.5$$

$$\cdot \bar{M}_{Cl_2} = 70 \times \frac{9}{16} + 72 \times \frac{6}{16} + 74 \times \frac{1}{16} = 71 \quad (= \bar{M}_{Cl} \times 2)$$

通常、陽子数が同じ原子は化学的性質がほとんど同じなので、同じ元素に属していると扱っている。しかし、質量やその他の中性子数の違いが反映する性質を扱うときには、同位体を区別しなくてはならない。分子などについて同位体を区別したときの各粒子の存在率を求めるには、同位体は化学反応性が同じなので、『無数の玉が入った袋の中から、玉を1個ずつ取り出しながら分子を組み立てる』という操作を考えて、確率計算にもち込めばよい。

## 基本演習 2 〈同位体比率〉

問1 天然に存在する銅には $^{63}\text{Cu}$ (相対原子質量 62.93)と $^{65}\text{Cu}$ (相対原子質量 64.93)がある。銅の原子量を 63.55 とすると $^{63}\text{Cu}$ の存在比は何%か。

(91 千葉工大)

問2 ケイ素の原子量は 28.1 である。このケイ素には、天然に $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$ の同位体が存在する。 $^{28}\text{Si}$ の存在比を 92.0 % とすると、 $^{29}\text{Si}$ と $^{30}\text{Si}$ の存在比はそれぞれ何%か。ただし、 $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$ の相対質量は、それぞれ 28.0, 29.0, 30.0 とする。

(91 筑波大)

問3 塩素原子には質量数 35 と質量数 37 の安定な同位体が存在し、天然存在比は 3 : 1 である。一酸化二塩素の中で、質量数 35 と質量数 37 の塩素原子を含む分子( $^{35}\text{Cl}^{37}\text{ClO}$ )は何%存在するか。有効数字 3 衔で答えよ。

(91 東京農工大)

(解) 問1 Cu = { $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ }

63.55 62.93 64.93

$$x \quad 1-x \quad \leftrightarrow \text{存在比}$$

$$63.55 = 62.93 \times x + 64.93 \times (1-x)$$

$$x = 0.69 \Rightarrow 69\%$$

問2 Si = { $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$ }

28.1 28.0 29.0 30.0

$$0.92 \quad x \quad y \quad \Rightarrow \quad x+y=0.08 \quad \dots \dots \dots \quad ①$$

$$28.1 = 28.0 \times 0.92 + 29.0 \times x + 30.0 \times y$$

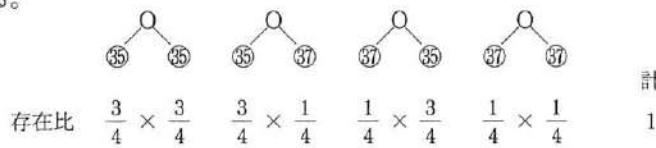
$$\therefore 2.34 = 29x+30y \quad \dots \dots \dots \quad ②$$

$$① \times 30 - ② \text{ より } x = 0.06 \Rightarrow 6.0\%$$

$$\text{これと } ① \text{ より } y = 0.02 \Rightarrow 2.0\%$$

問3  $\text{Cl}_2\text{O}$  は  $\begin{array}{c} \text{:} \\ \text{Cl} \\ \text{:} \end{array} \text{:} \begin{array}{c} \text{:} \\ \text{O} \\ \text{:} \end{array} \text{:} \begin{array}{c} \text{:} \\ \text{Cl} \\ \text{:} \end{array}$  の電子式で表される分子。

無限個存在する $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ の粒子の集団から、1回目取り出したものを a の位置、2回目取り出したものを b の位置に置くという操作を考える。各回ごとに $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ のいずれも出てくる可能性があるので、操作としては  $2 \times 2 = 4$ 通りある。ただ、(㉙, ㉛) と (㉜, ㉝) は最終的に分子として区別するときは同じものとみなされる。



同じ分子として観測される

$$\frac{3}{4} \times \frac{1}{4} \times 2 = \frac{3}{8} = 0.375 \Rightarrow 37.5\%$$

## 演習② 一【同位体比率計算】

(A) ホウ素と塩素の同位体の種類と存在比は、次の通りである。

$$^{10}\text{B} = 19.6\%, \ ^{11}\text{B} = 80.4\%, \ ^{35}\text{Cl} = 75.5\%, \ ^{37}\text{Cl} = 24.5\%$$

以下の問では、原子の質量として各質量数をそのまま用いよ。

- (1) 天然に存在する三塩化ホウ素  $\text{BCl}_3$  という分子の平均の分子量を四捨五入で小数点以下1桁まで計算せよ。
- (2) 天然に存在する三塩化ホウ素  $\text{BCl}_3$  には何種類の質量のものが考えられるか。その数を答えよ。
- (3) 天然に存在する割合が最も多いと期待される三塩化ホウ素  $\text{BCl}_3$  分子の分子量を求めよ。

(02 北海道大)

(B) 塩素の同位体比率は  $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 3 : 1$  である。さて、四塩化炭素の分子には、その中に含まれる  $^{35}\text{Cl}$  原子が0から4までの5種類がある。これらの分子の数の比率が確率的にきまると考えると、四塩化炭素分子の中で最も多く存在する種類は  $^{35}\text{Cl}$  を何個含むもので、その割合は何%か。

(85 お茶の水女大)

- (C) 自然界に存在する炭素には  $^{12}\text{C}$  98.9%，  $^{13}\text{C}$  1.1% の割合で、塩素には  $^{35}\text{Cl}$  75.8%，  $^{37}\text{Cl}$  24.2% の割合で同位体がある。次の記述のうち、正しいものはどれか。
- (1) メタノール（密度  $0.79\text{ g/cm}^3$ ）1L 中には、 $^{13}\text{C}$  を含む分子が 11g 存在する。
  - (2) 塩素ガスには、 $^{35}\text{Cl}$  を含む分子と含まない分子が 75.8 : 24.2 の割合で存在する。
  - (3) クロロホルムでは、分子量 118 の分子の数と分子量 120 の分子の数の比はほぼ 1 である。
  - (4) デンブンでは、 $^{13}\text{C}$  を含む分子の数はそれを含まない分子の数よりはるかに多い。

(88 東京工業大)

## 自習問題

\*はハイレベル

3. 水素原子の安定な同位体は<sup>1</sup>H(H)と<sup>2</sup>H(D)である。水の中に含まれる HDO のモル比は  $3 \times 10^{-4}$  である。D<sub>2</sub>O のモル比はどの値に近いか。

- (a)  $1.73 \times 10^{-2}$       (b)  $3 \times 10^{-4}$       (c)  $6 \times 10^{-4}$       (d)  $2.25 \times 10^{-6}$       (e)  $9 \times 10^{-8}$   
 (f)  $6 \times 10^{-8}$       (g)  $2.25 \times 10^{-8}$       (h)  $1.25 \times 10^{-8}$

(87 名古屋工大)

4.\* 自然界では、炭素の同位体である<sup>12</sup>Cと<sup>13</sup>Cの存在比は<sup>12</sup>C：<sup>13</sup>C = 100 : 1.10 である。また、水素の同位体である<sup>1</sup>Hと<sup>2</sup>Hの存在比は、<sup>1</sup>H：<sup>2</sup>H = 100 : 0.02 である。

問1 シクロヘキサン分子のうち、<sup>12</sup>Cと<sup>13</sup>Cだけからできている分子とそれより質量数で1だけ大きい分子の存在比は 100 : □.□ か。

問2 ある炭化水素を質量分析計で分析したところ、<sup>12</sup>Cと<sup>13</sup>Cだけからできている質量数500の分子と、それより質量数で1だけ大きい分子の存在比が 100 : 42.68 であることが分かった。この炭化水素を構成する炭素と水素の数はそれぞれいくらか。

(06(後) 東京工業大)

5.\* 水素には<sup>1</sup>H、<sup>2</sup>H、<sup>3</sup>Hの3種類の同位体が知られている。また、塩素には<sup>35</sup>Cl、<sup>37</sup>Clの2種類の同位体が知られている。一般に元素の同位体あるいは、それを含む化合物は、通常ほぼ等しい化学的性質をもつが、化合物の反応速度や平衡定数に差が生じる場合があり、これを同位体効果と呼んでいる。この効果が最も大きいのが水素の場合である。化学実験に重水素の含有率を高めた化合物を用いることがある。ここでは、重水素の存在比 90.0% (化合物全体に含まれる水素の 90.0% が<sup>2</sup>Hである)のジクロロメタン( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ の分子式をもつ化合物)にどのような同位元素を含む分子がどのような比率で存在しているかを考えてみる。

ただし、<sup>12</sup>Cの(基準)質量は12.0 存在比100%，<sup>1</sup>Hの相対質量は1.00、<sup>2</sup>Hの相対質量は2.00とし、<sup>3</sup>Hの存在比は無視する。また、<sup>35</sup>Clの相対質量は35.0 存在比75.0%，<sup>37</sup>Clの相対質量は37.0 存在比25.0%とする。

問1 下線部(1)で示す同位体の反応速度や平衡定数に対する効果が最も大きいのが水素の場合である理由を50字以内で述べよ。

問2 下線部(2)およびただし書きから考えて、このジクロロメタンの平均分子量を求めよ。

問3 上記の同位体存在比から考えて、分子量の異なるジクロロメタンが何種類存在するか答えよ。

問4 上記の同位体存在比から考えて、最も存在比の大きいジクロロメタンの分子量と存在比を求めよ。

問5 上記の同位体存在比から考えて、平均分子量に最も近い分子量を示すジクロロメタンの存在比を求めよ。

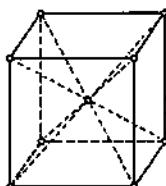
(97(後) 東京大)

## § 3 単位格子

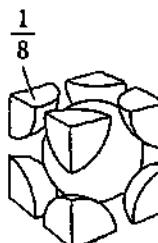
## ▶ 主な幾何計算

## ▶ 配位数

各原子は8個の原子に囲まれている。



原子は球形で互いに接触していると考え、単位格子内のみ表示



## ▶ 格子内粒子数

$$(1/8) \times 8 + 1 = 2\text{ 個}$$

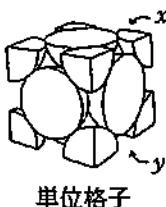
▶ 原子半径( $r$ )と一辺( $a$ )の関係

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

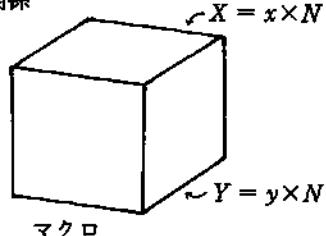
## ▶ 原子の空間充填率

$$\frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times 2}{a^3} = 0.68$$

## ▶ 単位格子内の量とマクロな量の関係



$\times N$  個



$$\frac{X}{Y} = \frac{x}{y}$$

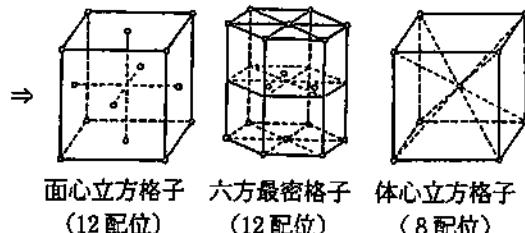
( $\text{g}/\text{cm}^3$ , 個/個など  
の比の値は一致)

## ▶ 結合の種類と結晶構造の関係

## (1) 金属結晶 …… 自由電子を媒介として陽イオンが集合

最外殻が連結して自由電子のスムーズに動ける通路をつくる

配位数の大きな構造



面心立方格子 (12配位) 六方最密格子 (12配位) 体心立方格子 (8配位)

(2) イオン結晶 ( $A_aB_b$ ) ……  $A^{b+}$  と  $B^{a-}$  が  $a:b$  の個数比で集合

例  $\text{NaCl}$  ( $\text{Na}^+ = 1.0\text{ \AA}$ ,  $\text{Cl}^- = 1.8\text{ \AA}$  ( $1\text{ \AA} = 10^{-8}\text{ cm}$ ))

## 条件

- $a:b = 1:1$  を満足 … 図1～図3
- $\oplus$  と  $\ominus$  が接觸 … 図1, 図2
- その中で配位数大 … 図2

| 配位数 | (4, 4) | (6, 6) | (8, 8) |
|-----|--------|--------|--------|
| AB  |        |        |        |

図1

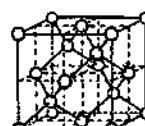
図2

図3

## (3) 共有結合性結晶 …… 共有結合が立体的に連続

配位数 = 原子価

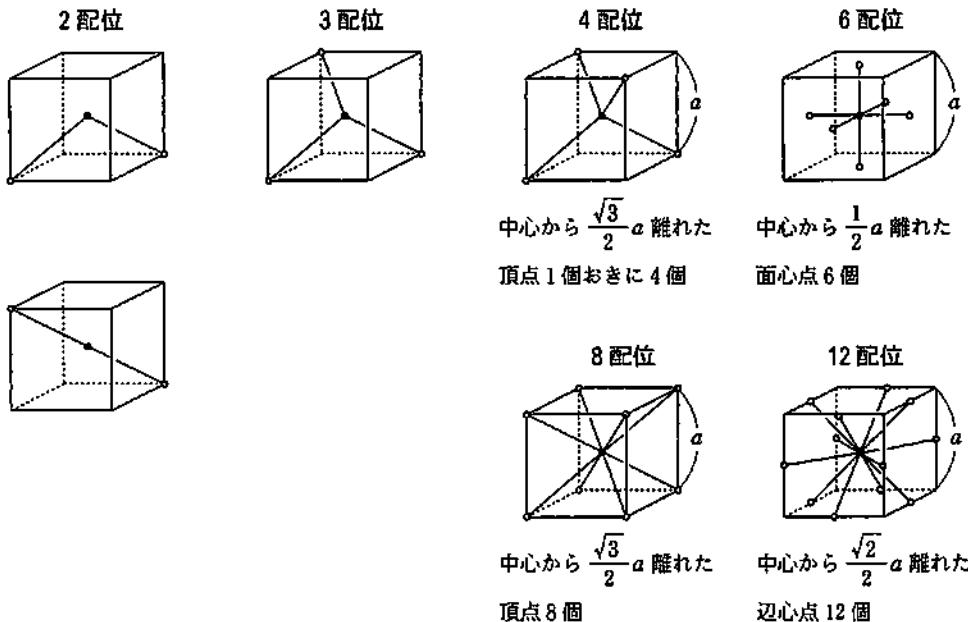
主な共有結合角 ( $90^\circ$ ,  $109.5^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $180^\circ$ ) を keep



## 1 幾何計算

① 配位数——1つの原子（イオン）は最近接で何個に囲まれているか？

物質には実にさまざまな構造が存在するが、1つの原子のまわりを最近接で囲む原子数に注目すると、1~12個しかない。そして、結晶では空間的な対称性が必要なことより、主に次のような配位数のものがあらわれる。

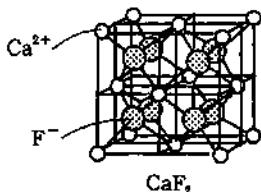


- ・最密——12, 体心——8, ダイヤ——4
- ・ $A_aB_b$  の化学式を有するイオン結晶では、それぞれの配位数を  $C_A, C_B$  とすると、A からみた総配位数と B からみた総配位数は等しくなくてはならないから、

$$C_A \times a = C_B \times b$$

の関係がある。一方の配位数は図からすぐわかるが、他方の配位数はわかりにくいとき、この関係式を使うと他方の配位数がすぐに求まる。

例  $\text{CaF}_2$  の単位格子 ( $a = 1, b = 2$ )

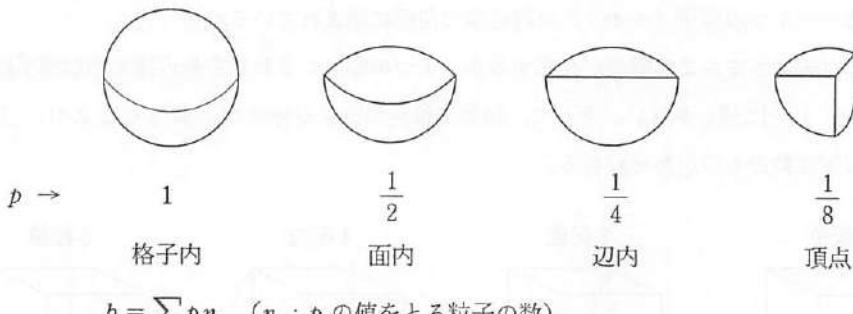


$\text{F}^-$  の配位数は 4 (図より)

$\text{Ca}^{2+}$  の配位数は  $x$

$$x \times 1 = 4 \times 2 \quad \therefore x = 8$$

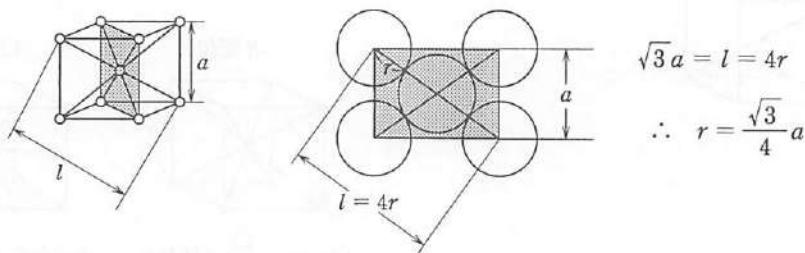
② 格子内粒子数  $b$  —— 単位格子内に何個粒子が含まれているか？



③  $r = k \cdot a$  —— 格子 1 辺の長さ  $a$  と粒子半径  $r$  との関係式は？

接触している粒子の中心を通る断面図を考えて出す。

例 体心立方格子



④ 充填率 —— 格子の空間を粒子がどれだけの割合で埋めているか？

・立方格子の場合

$$\begin{aligned} \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times b}{a^3} &= \frac{4}{3}\pi \times b \times \left(\frac{r}{a}\right)^3 \\ &= \frac{4}{3}\pi b \times k^3 \end{aligned}$$

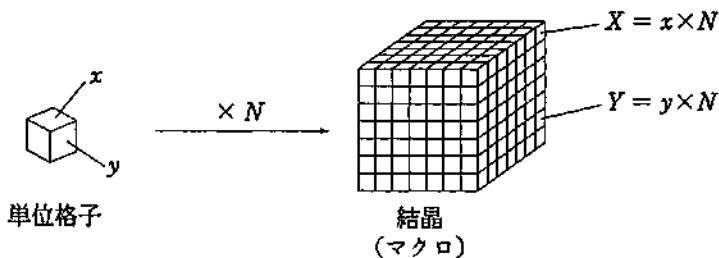
よって、②、③の計算結果の ( $b$ ,  $k$ ) が必要で、これを代入すればよい。

|          |       |     |
|----------|-------|-----|
| 面心立方(最密) | 12 配位 | 74% |
| 体心立方     | 8 配位  | 68% |
| ダイヤ格子    | 4 配位  | 34% |

→ これらの数値は覚えておいた方がよい。

## ② 単位格子内の量とマクロな量

実在する結晶を同じものになるように規則正しく次々と分割していったとき、いつかはそれ以上分割すると分割されたものが互いに異なったものになる。このようになる前の最小の単位が単位格子と考えてよい。



$$\therefore \frac{X}{Y} = \frac{x \times N}{y \times N} = \frac{x}{y}$$

つまり、単位格子の中で計算される量の中で比で表されるもの

$$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \text{ (密度)}, \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}, \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3} \text{ (充填率)}, \frac{\text{個}}{\text{個}} \text{ (原子数比)}$$

等は、結晶レベルで測定または考えられる値と必ず一致する。

$$\text{比}_{\text{結晶}} = \text{比}_{\text{単位格子}}$$

一般に  $\text{比}_{\text{マクロ}} = \text{比}_{\text{単位格子}}$  とはいえない。この等式が成り立つのは単位格子内でこれらの値が考えられているからである。

## ③ 密度計算

密度は  $\text{g/cm}^3$  の単位を有する。したがって、 $\text{cm}$  という幾何計算から出される量以外に、質量を持った量を導入しなければならない。もちろん、このようなミクロなレベルでは、原子1個の質量が問題にされる。それは、原子量  $M$  に  $\text{g}$  をつけた量を  $N_A$  で割れば出てくる。これをもとに、単位格子の質量が求まり、そして単位格子の密度が得られる。格子が単位格子であるためには、ここで出された密度の値が、私たちがマクロな結晶レベルで測定した密度の値と一致しないなければならない。よって、

|   |  |
|---|--|
| $\frac{M}{N_A} \times \underbrace{n}_{\substack{\text{個} \\ \text{単位格子}}} \times \underbrace{\frac{1}{a^3}}_{\substack{\text{cm}^3}} = d_{\text{単位格子}} = d_{\text{結晶}}$ | $M$ : 原子量<br>$N_A$ : アボガドロ数<br>$n$ : 格子内原子数<br>$a$ : 立方格子の1辺 |
|---|--|

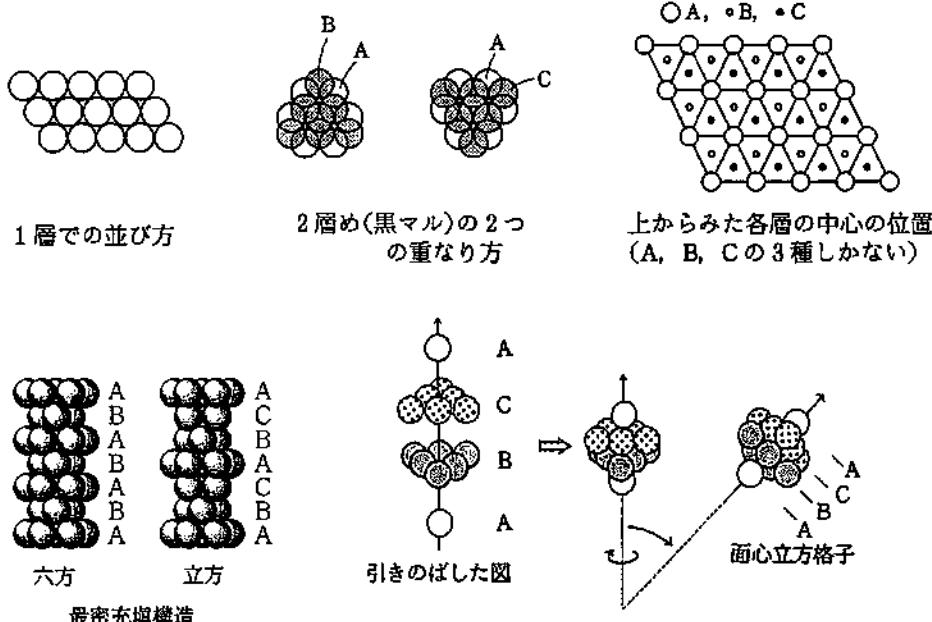
という関係が成り立っている。

## ④ 具体例

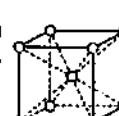
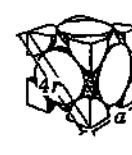
## ① 金属結晶

金属結晶中では、自由電子が多数の金属イオンをつなぎとめている。このような結合にとって、自由電子が結晶中を動きまわる道ができるだけ完備されていることが望ましい。そのためには、原子ができるだけ密に集合して、その最外殻が次々と連結する必要がある。そこで、金属結晶の多くは配位数の大きな構造（最大の12配位と8配位）をしている。

## ② 最密構造の幾何



## ③ 体心立方格子と面心立方格子

| 構造     | 配位数  | 格子一辺の長さと原子半径<br>$r = ka$  | 格子内粒子数<br>$b$                                     | 充填率<br>$\frac{4}{3}\pi\left(\frac{r}{a}\right)^3 b$               |
|--------|--|---|---|---|
| 体心立方格子 | 8  | <br>$4r = \sqrt{3}a$ | $\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$                    | $\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^3 \times 2 = 0.68$ |
| 面心立方格子 | $4 \times 3 = 12$<br>または<br>$3 + 6 + 3 = 12$<br>立方最密 | <br>$4r = \sqrt{2}a$ | $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ | $\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3 \times 4 = 0.74$ |

## 基本演習 3 〈金属結晶〉

Alの結晶は立方最密充填構造(または面心立方格子)をとっている。これについて、次の各問いに答えよ。ただし、Alの原子量は27.0、アボガドロ定数は $6.02 \times 10^{23}$ 個/mol、金属結合半径は $1.43 \times 10^{-8}$ cmとせよ。

1. 配位数はいくらか。
2. 金属原子を剛体球とみなし、互いに接触しているとして、充填率を求めよ。
3. 密度(g/cm<sup>3</sup>)はいくらか。

(解) 1. 面心立方格子では  $xy$ ,  $yz$ ,  $zx$  平面上で4個ずつ接触している。

よって、 $4 \times 3 = \boxed{12}$  配位である。

あるいは、最密構造という点から考えると、同一層で6つ、上下層でそれぞれ3つと接しているので

$$3 + 6 + 3 = \boxed{12} \text{ 配位}$$

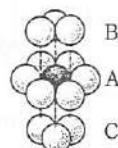
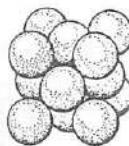
と考えてもよい。

2. 充填率の計算は立方格子で考える方が計算しやすい。

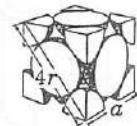
$$\text{充填率} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times b}{a^3} = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{r}{a}\right)^3 \times b$$

ここで、 $4r = \sqrt{2}a$ ,  $b = \underbrace{\frac{1}{8} \times 8}_{\text{頂点}} + \underbrace{\frac{1}{2} \times 6}_{\text{面心}} = 4$  であるから

$$\begin{aligned} \text{充填率} &= \frac{4}{3}\pi \times \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3 \times 4 \\ &= \frac{\sqrt{2}}{6}\pi = \boxed{0.740} 3 \dots \end{aligned}$$



立方最密



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

$$\therefore a = 2\sqrt{2}r$$

$$\begin{aligned} 3. d_{\text{結晶}} &= d_{\text{単位格子}} = \frac{M}{N_A} \times \frac{b}{\text{個}} \times \frac{1}{a^3} \\ &\quad \frac{g}{\text{個}} \quad \text{格子の } g \quad \frac{g}{\text{cm}^3} \\ &= \frac{27.0}{6.02 \times 10^{23}} \times 4 \times \frac{1}{(2\sqrt{2} \times 1.43 \times 10^{-8})^3} \\ &= \boxed{2.71} \frac{g}{\text{cm}^3} \end{aligned}$$

## ② イオン性結晶

組成式  $A_aB_b$  をもつイオン性結晶では、 $A^{n+}$  と  $B^{m-}$  が

(1)  $a$  個 :  $b$  個の比率で、 $(an = bm)$

(2) 最もエネルギー的に安定化するような配置で、

構造ができあがっている。

(1)の条件を満たすためには、A, B の配位数  $C_A$ ,  $C_B$  は

$$C_A \times a = C_B \times b$$

を満足している必要がある。よって、 $AB$ ,  $AB_2$  では主に次の構造がありえる。

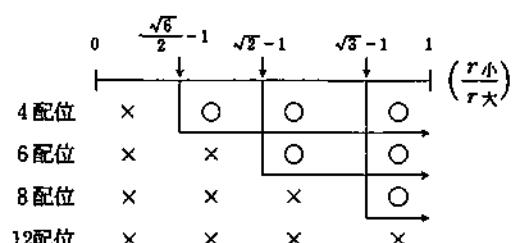
| 配位数                                 | (4, 4)                 | (6, 6)                      | (8, 8)            |
|-------------------------------------|------------------------|-----------------------------|-------------------|
| AB                                  |                        |                             |                   |
| 例                                   | $CuCl$ , $CdS$ , $HgS$ | $NaCl$ , $KCl$ , $CaO$      | $CsCl$ , $NH_4Cl$ |
| 配位数                                 | (4, 2)                 | (6, 3)                      | (8, 4)            |
| AB <sub>2</sub> or A <sub>2</sub> B |                        |                             |                   |
| 例                                   | $Ag_2O$ , $Cu_2O$      | $TiO_2$ , $PbO_2$ , $MnO_2$ | $CaF_2$ , $CdF_2$ |

(2)の条件を満たすためには、まず、 $A^{n+}$  と  $B^{m-}$  ができるだけ近くに、つまり、接触するまで近づかなくてはならない。この条件が満たされたら、次に反対符号のイオンにできるだけ多く囲まれている、つまり、配位数の大きい構造をとる必要がある。ところが、半径の小さいイオンのまわりには半径の大きなイオンをたくさん集めることはできない。つまり、 $r_{\text{小}}/r_{\text{大}}$  によっては配位数の大きい構造はとりえない。幾何計算によると具体的には下のようになる（演習団の解説参照）。よって、 $Na^+$  と  $Cl^-$  では

$$\sqrt{2} - 1 < \frac{r_{Na^+}}{r_{Cl^-}} = 0.56 < \sqrt{3} - 1$$

となるので、8配位の構造はとりえず、

6配位の構造をとっている。



## 基本演習 4 —《イオン結晶》—

塩化アンモニウムの結晶は、アンモニウムイオンが中心にあり、塩化物イオンが8つの頂点を占めている単位格子(右図)が、三次元的に規則正しく配列してできている。次の各問い合わせてください。  
ただし、 $3.87^3 = 57.96$ 、 $1.81^3 = 5.93$ 、 $1.54^3 = 3.65$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $4\pi/3 = 4.19$ とする。

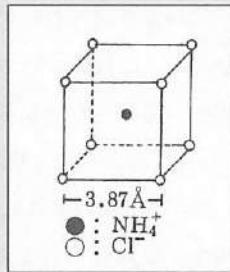
問1 塩化アンモニウムの結晶において、1個の塩化物イオンに  
もっとも接近しているアンモニウムイオンは何個か。

問2 単位格子中に含まれている塩化物イオンは何個か。

問3 塩化アンモニウムの結晶の密度を求めよ。

問4 アンモニウムイオンと塩化物イオンは相接しており、塩化物イオンの半径を $1.81\text{ \AA}$   
とするとアンモニウムイオンの半径は何\AAか。 $(1\text{ \AA} = 10^{-8}\text{ cm})$

問5 結晶の中で実際にイオンによって占められている部分は、全体積の何パーセントか。



(86 神戸薬大)

(解) 問1 求めるのは○( $\text{Cl}^-$ )のまわりの●( $\text{NH}_4^+$ )の数である。図より●のまわりの○は8個であることは明らかであるが、○のまわりの●がこの図のままでは不明である。

ところで  $A_mB_n$  で

$$\begin{cases} A の原子価 x \\ B の原子価 y \end{cases} \text{ とすると } mx = ny$$

同様に

$$\begin{cases} A の配位数 C_A \\ B の配位数 C_B \end{cases} \text{ とすると } mC_A = nC_B \quad \dots \dots \dots \quad ①$$

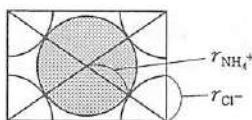
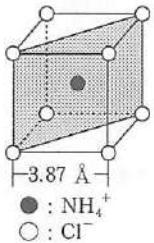
この①を使うと、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  では、 $m = n = 1$ 、図より  $C_{\text{NH}_4^+} = 8$  だから

$$1 \times C_{\text{NH}_4^+} = 1 \times C_{\text{Cl}^-} \implies C_{\text{Cl}^-} = \boxed{8} \text{ 個}$$

問2  $\frac{1}{8} \times 8 = \boxed{1}$  個

$$\begin{array}{c} \frac{53.5}{6.02 \times 10^{23}} \\ \text{g} \\ \hline \text{pair}(\text{NH}_4^+, \text{Cl}^-) \end{array} \times \frac{1}{\text{pair 数}} \times \frac{1}{\text{格子の g}} = \boxed{1.53} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

問4 対角線上で  $\text{NH}_4^+$  と  $\text{Cl}^-$  が接触している。



$$\begin{aligned} \text{対角線} &= 3.87 \times \sqrt{3} \\ &= 2(r_{\text{NH}_4^+} + r_{\text{Cl}^-}) \\ &\quad || \\ &\quad 1.81 \end{aligned}$$

$$\therefore r_{\text{NH}_4^+} = \boxed{1.54} \text{ \AA}$$

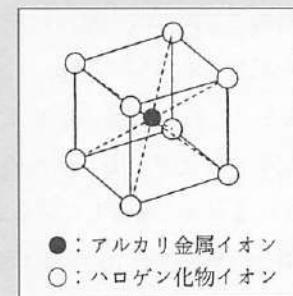
問5  $\frac{\frac{4}{3}\pi(r_{\text{NH}_4^+})^3 + \frac{4}{3}\pi(r_{\text{Cl}^-})^3}{a^3} \times 100 = \frac{4 \times 3.14 \times (1.54^3 + 1.81^3)}{3 \times 3.87^3} = \boxed{69.3} \%$

## 基本演習 5 〈イオン結晶 - 半径比〉

アルカリ金属ハロゲン化物の結晶のなかには下図のような立方体型の単位格子をもつものがある。これについて、次の2つの問い合わせに答えよ。ただし、イオンは剛体球であるとする。

問1 隣り合う異なるイオン種同士は互いに接しているものとし、またアルカリ金属イオンとハロゲン化物イオンのイオン半径をそれぞれ  $r_1, r_2$  として、立方体の1辺の長さを表せ。

問2 隣り合う異なるイオン種同士は互いに接していないければならないとした場合、KBr、CsBr のうち右図のような構造をとり得ない塩はどれか。ただし、イオン半径は  $K^+ = 0.138 \text{ nm}$ ,  $Cs^+ = 0.170 \text{ nm}$ ,  $Br^- = 0.196 \text{ nm}$  である。



(95 東京工業大(改))

(解) 問1 ○と●が剛体球（変形しない球）であり、それが接しているとすると、下図1の断面ABCDは図2のように表される。

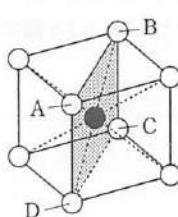


図1

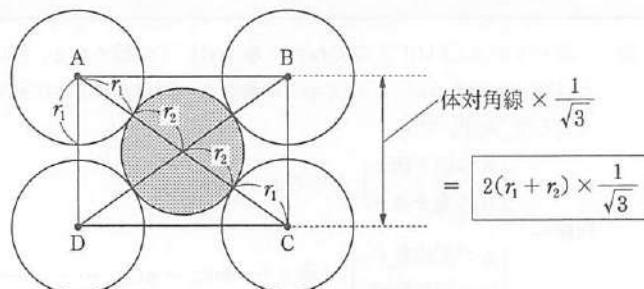
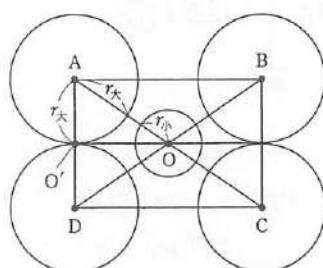


図2

問2 隣り合う異なるイオン種同士が互いに接していない状況とは、イオン半径の大きいイオン同士が接触している状況であり、その断面ABCDを示すと下図のようになる。これより接触していないときの条件が求まる。



$$\begin{aligned} \overline{AO} &> r_{K^+} + r_{Br^-} \\ \overline{AO} &= \overline{AO'} \times \sqrt{3} \\ &= r_{K^+} \times \sqrt{3} \\ \Downarrow \\ \frac{r_{Br^-}}{r_{K^+}} &< \sqrt{3} - 1 \approx 0.73 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{r_{K^+}}{r_{Br^-}} &= \frac{0.138}{0.196} \approx 0.70 < 0.73 \\ \frac{r_{Cs^+}}{r_{Br^-}} &= \frac{0.170}{0.196} \approx 0.87 > 0.73 \end{aligned}$$

以上より、KBr は8配位の構造をとると陽イオンと陰イオンが接触できないと判断できる。

### ③ 共有結合性結晶

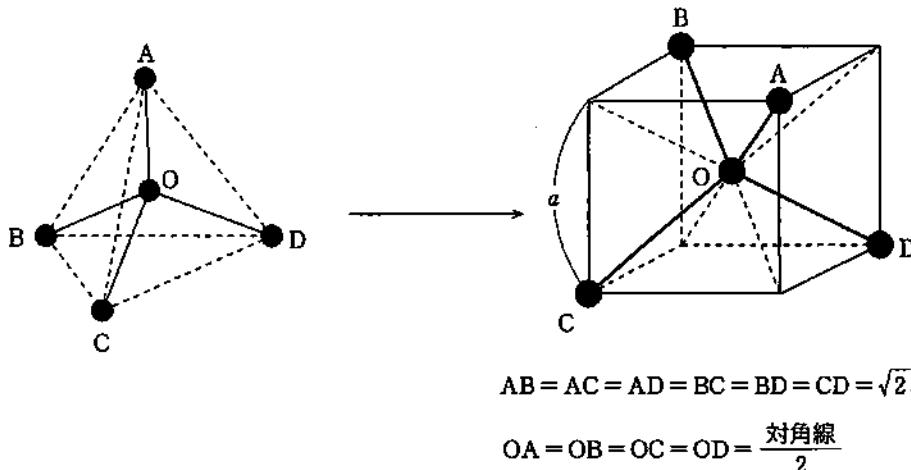
共有結合が空間的に規則正しく連続して結晶化するには、物質はたいてい高温、高圧下に置かれなくてはならない。そのため、共有結合性結晶の例は少なく、高校ではほぼ次の4つが出てくる。

例. ダイヤモンド、ケイ素、炭化ケイ素、水晶



これらは、いずれも4配位を基本とした構造である。

ところで、4配位は通常、正四面体形に描いて考える。ただ、この正四面体形のままで幾何計算をするとかなり面倒なものになる。一边  $a$  の立方体の頂点を1つおきに結ぶと、一边が  $\sqrt{2}a$  の正四面体となり、その正四面体の中心は、もちろん立方体の中心と一致し、そして、立方体での幾何計算は簡単であることに注目しよう。正四面体の幾何計算をするときは、この補助立方体を使うと極めて容易になるのである。ダイヤモンド、ケイ素などの結晶を表示するとき立方格子がよく使われる原因是このためである。

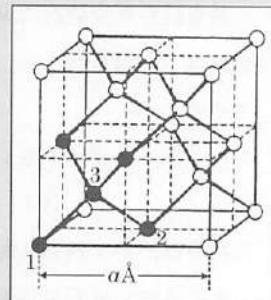


### ④ 分子結晶

$Ar$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ などの無極性分子の結晶は、分子の中心の位置に注目すると面心立方格子をとっていることが多い。ただ、多くの分子には極性があり、また、分子の形も複雑なことが多いので、それらの結晶の構造は多様である。また、分子間に水素結合が生じる場合は、それらが最大限生成するように分子が配列した構造になることが多い。水の結晶(氷)では、各分子のまわりの正四面体の頂点方向に4本の水素結合ができるように水分子が配列し、全体としてはダイヤモンド型に似た4配位の結晶構造を形成している。その結果、氷にはすき間が多く、液体の水よりも軽いという異常な現象が見られる。

## 基本演習 6 〈ダイヤ型結晶〉

ダイヤモンドをX線で調べると、図の実線(立方体)で示すような単位の結晶格子が三次元的に規則正しく配列した結晶であることがわかる(○、●ともに炭素原子を示す)。1辺の長さを  $a\text{ \AA}$  ( $1\text{ \AA} = 1 \times 10^{-8}\text{ cm}$ )として、以下の文章中の { } の中の正しいものを選び記号で記せ。また、□には数式を記せ。ただし、炭素の原子量は12.0、アボガドロ数は $6.0 \times 10^{23}$ とする。



(1) 各炭素原子は他の4個の炭素原子によって、

- ① { (ア) 体心立方 (イ) 正四面体 (ウ) 面心立方 (エ) 正八面体 } 的に囲まれ。  
 ② { (オ) イオン (カ) ファンデルワールス (キ) 共有 (ク) 配位 } 結合で結ばれている。

(2) 図で示した1と2の炭素原子の間の距離は<sup>③</sup> { (ケ)  $\frac{a}{2}$  (コ)  $\frac{a}{\sqrt{3}}$  (サ)  $\frac{a}{\sqrt{2}}$

- (シ)  $a$  } Åであり、3の炭素原子と底面との距離(高さ)は<sup>④</sup> { (ス)  $\frac{a}{4}$  (セ)  $\frac{a}{3}$  (ソ)  $\frac{a}{2}$   
 (タ)  $\frac{a}{\sqrt{3}}$  } Åであり、また1と3の炭素原子間の距離は<sup>⑤</sup> { (チ)  $\frac{a}{3}$  (ツ)  $\frac{\sqrt{3}}{4}a$   
 (テ)  $\frac{a}{\sqrt{5}}$  (ト)  $\frac{\sqrt{5}}{4}a$  } Åである。

(3) 図で示した単位の結晶格子あたりに含まれる炭素原子は<sup>⑥</sup> { (ナ) 4 (ニ) 5 (ヌ) 8  
 (ネ) 18 } 個あり、ダイヤモンドの密度は<sup>⑦</sup> □ g/cm<sup>3</sup> である。

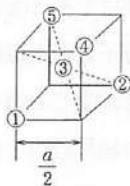
(84 富山大)

(解) (1) 非金属元素である炭素の原子間には、共有結合が生じる。特別なことがないかぎり共有結合では

$$\text{配位数} = \text{原子価}$$

であるから、炭素の単体のダイヤモンドでは配位数 = 4 の構造で炭素原子が規則正しく連結されている。 $\Rightarrow$  ① = (イ), ② = (キ)

(2) 単位格子の1/8で、①, ②, ③を含む小立方体を取り出してみる。③は①, ②, ④, ⑤で囲まれた正四面体の中心に位置するが、同時に、小立方体の中心でもある。



$$r_{\text{①-②}} = \left(\frac{a}{2}\right) \times \sqrt{2} = \frac{a}{\sqrt{2}} \Rightarrow \boxed{\text{③} = (\text{サ})}$$

$$\text{③の高さ} = \left(\frac{a}{2}\right) \times \frac{1}{2} = \frac{a}{4} \Rightarrow \boxed{\text{④} = (\text{ス})}$$

$$r_{\text{①-③}} = \left(\frac{a}{2}\right) \times \sqrt{3} \times \frac{1}{2} = \frac{\sqrt{3}}{4}a \Rightarrow \boxed{\text{⑤} = (\text{ツ})}$$

(3) 単位格子内には原子が

$$\left(\frac{1}{8}\right) \times 8 + \left(\frac{1}{2}\right) \times 6 + 1 \times 4 = 8 \text{ 個} \Rightarrow \boxed{\text{⑥} = (\text{ヌ})}$$

ある。よって、

$$\text{密度} = \frac{\frac{12}{6 \times 10^{23}} \times 8}{(a \times 10^{-8})^3} = \boxed{\frac{160}{a^3}} \quad (g/cm^3)$$

## 演習③ 一【金属結晶】

次の文を読み、空欄<sup>イ</sup> [ ] ~ <sup>タ</sup> [ ] にあてはまる適当な語句あるいは数値を記せ。

**自習** ヨ [ ] , タ [ ] については計算の過程を記し、小数点以下1桁まで求めよ。

(1) ダイヤモンドや炭化ケイ素などの結晶は、イ [ ] どうしがロ [ ] を共有することにより正四面体状に結合した巨大分子で、きわめて硬く、融点は非常に高い。

塩化ナトリウムや酸化カルシウムなどの結晶は、ハ [ ] とニ [ ] がホ [ ] 力により強く結合している。これらの結晶は一般に融点が高く硬くてもろい。

パラフィンやナフタレンなどの結晶は、ヘ [ ] どうしがト [ ] 力と呼ばれる比較的弱い力で結合しており、軟らかく、融点は低い。

金や銅などの結晶では、結晶内を動きまわることができるチ [ ] が原子の間で共有されているために、電気の良導体である。

(2) 金属の主な結晶格子の中で、立方体の各頂点と各面の中心に原子が存在するものをリ [ ] 格子と呼び、立方体の各頂点と立方体の中心に原子が存在するものをヌ [ ] 格子と呼ぶ。これら二つの格子において、任意の1個の原子が接している他原子の数と、単位格子に含まれる原子の数はそれぞれ下の表のようである。

| 結晶格子の種類 | 任意の1個の原子と接している他原子の数 | 単位格子に含まれる原子の数 |
|---------|---------------------|---------------|
| リ       | ル                   | ワ             |
| ヌ       | ヲ                   | カ             |

(3) リチウムの結晶はヌ [ ] 格子であり、単位格子の一辺の長さは  $3.5 \times 10^{-8}$  cm, 密度は  $0.53 \text{ g/cm}^3$  である。アボガドロ定数を  $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$  とすると、リチウムの原子量はヨ [ ] である。また単位格子の一辺の長さから計算すると、リチウムの原子半径はタ [ ]  $\times 10^{-8}$  cm である。

(91 群馬大)

## 演習4 一【イオン結晶】

自習

- (1) 図(a), (b), (c)において○をA粒子(原子またはイオン), ●をB粒子(原子またはイオン)とするとき, この固体結晶をつくる物質の組成式を記号A, Bを用いて示せ。  
(例; AB,  $AB_2$ 等)

(84 東京女大(文理))

- (2)  $r_{\text{Na}^+} = 0.95 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ,  $r_{\text{Br}^-} = 1.95 \times 10^{-8} \text{ cm}$  すると, 図(b), 図(c)の構造をとったとき,  $\text{Br}^-$ に接触しているイオン数はそれぞれいくらか。

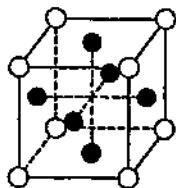


図 (a)

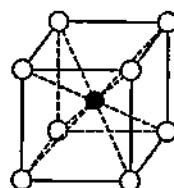


図 (b)

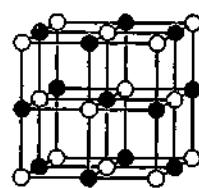


図 (c)

(類 82 名古屋市大)

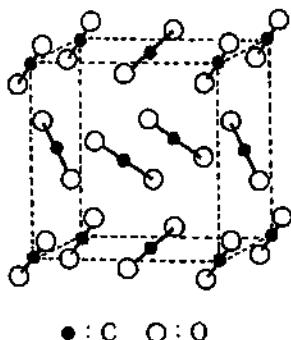
- (3)  $\text{SiO}_2$ で, SiとOの最近接原子核間距離を $r$ としたとき, OとO間の最近距離はいくらか。

(81 京都大)

## 演習5 一【分子結晶】

自習

固体状態での二酸化炭素は  $\text{CO}_2$  分子が規則正しく配列して、図のような一辺の長さが  $5.62 \times 10^{-8} \text{ cm}$  の立方体の単位格子をもつ結晶を作っている。直線形  $\text{CO}_2$  分子の中心の炭素原子の配列は面心立方格子型をとっている。



- 問1 単位格子当たりの  $\text{CO}_2$  分子の数はいくらか。
- 問2 各  $\text{CO}_2$  分子はそれぞれ何個の分子によって取り囲まれているか。
- 問3 この結晶の密度を  $\text{g}/\text{cm}^3$  単位で、有効数字3桁まで求めよ。ただし、原子量は  $\text{C} = 12.0$ ,  $\text{O} = 16.0$  とし、アボガドロ定数は  $6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$  とする。
- 問4 このような結晶を何というか。次の5つの中から選んで記号で答えよ。
- (a) イオン結晶
  - (b) 液晶
  - (c) 分子結晶
  - (d) 金属結晶
  - (e) 共有結合性結晶
- 問5 このような結晶の硬さ、融点、昇華性について一般的な特徴を45字以内で述べよ。

(92 大阪市大)

6. 次の文章を読み、設問(a)~(g)に答えよ。(原子量は O = 16, Na = 23, Cl = 35.5)

元素分析値(質量百分率)、塩素 29.0%、酸素 52.3%、ナトリウム 18.8%、が知られている分子量( $M_A$ )の化合物 A がある。A は立方格子の結晶を形成する。この結晶の密度( $d_A$ )は  $2.13 \text{ g/cm}^3$  で、一辺( $l_A$ ) $7.25 \times 10^{-8} \text{ cm}$  の単位立方格子に含まれる分子数( $Z_A$ )は 4 分子である。ナトリウムと同じ [ ] 金属の元素 X で化合物 A のナトリウムを置換した化合物 B もまた立方格子の結晶を形成する。この結晶では、 $l_B = 7.47 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ,  $d_B = 2.21 \text{ g/cm}^3$ ,  $Z_B = 4$  である。ただし、アボガドロ定数( $N$ )は  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  とする。

- (a) A の分子量  $M_A$  を  $N$ ,  $d_A$ ,  $l_A$ ,  $Z_A$  で表す式を示せ。
- (b)  $M_A$  の数値を求めよ。
- (c) A の分子式を求めよ。
- (d) 空欄にあてはまる適切な語句を記せ。
- (e)  $r = l_B/l_A$ ,  $k = d_B/d_A$  とおいて、B の分子量  $M_B$  を  $M_A$ ,  $r$  および  $k$  で表す式を求めよ。
- (f) 元素 X の原子量を求めよ。
- (g) X の元素名を記せ。

(88 埼玉大)

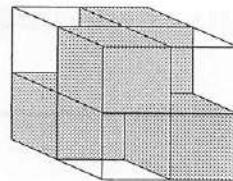
7. 次の記述は、原子 A, B からなる物質 X および原子 C, D からなる物質 Y の結晶構造に関するものである。下の 1 ~ 6 のうち、誤っているものはどれか。

物質 X の結晶構造では、原子 A が面心立方格子を作っている。

原子 B はその面心立方格子の単位格子を右図のように 8 分割した立方体のうち、灰色で示す 4 個の立方体の中心に位置している。

一方、物質 Y の結晶構造では、原子 C が体心立方格子を作っている。原子 D はその体心立方格子の単位格子を同じく右図のように 8 分割した立方体のうち、灰色で示す 4 個の立方体の中心に位置している。

また、物質 X および Y はイオン結晶で、原子 A の価電子の数が 2、原子 D の価電子の数が 1 である。

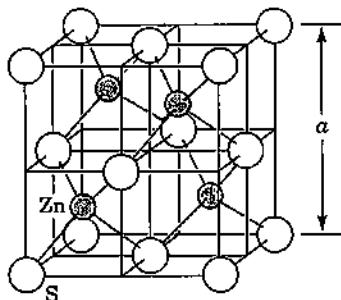


1. 原子 A は、4 個の原子 B に囲まれている。
2. 原子 C は、4 個の原子 D に囲まれている。
3. 原子 B は、原子 A からなる正四面体の中心にある。
4. 原子 D は、原子 C からなる正四面体の中心にある。
5. 原子 B の価電子の数は 6 である。
6. 原子 C の価電子の数は 6 である。

(00 東京工業大)

8. 次の文を読み、間に答えよ。

右図は化学組成が硫化亜鉛 ( $ZnS$ ) である閃亜鉛の結晶構造を示している。硫黄原子 S は 1 辺の長さ  $a$  (Å) の立方体の単位格子の各頂点と各面の中心（面心）を占める。一方、亜鉛原子 Zn は各辺を 2 等分してできる 8 つの小立方体（体積は  $\frac{a^3}{8}$ ）の中心を 1 つおきに占めている。この結晶格子において、Zn と S の両方の原子を炭素原子に置き換えるとダイヤモンドの結晶格子となる。



問1 閃亜鉛鉱の単位格子に含まれる Zn の原子数  $n_1$  および S の原子数  $n_2$  を求めよ。

問2 この結晶の密度  $d$  (g/cm<sup>3</sup>) を表す式を書け。ただし、原子量は、Zn =  $M_1$ , S =  $M_2$  とし、アボガドロ定数は  $N_A$  (mol<sup>-1</sup>) とせよ。

問3 ある Zn 原子に接して、それをとり囲む S 原子はどんな多面体を形成しているか。

問4 この Zn 原子と S 原子との距離  $r$  (Zn-S) を  $a$  で表せ。

問5 ダイヤモンドの単位格子は  $a = 3.56$  Å である。炭素原子間の共有結合距離  $r$  (C-C) を求めよ。

問6 問5で求めた距離は下記のどの化合物中における炭素原子間距離に最も近いか、その化合物を [a]～[e] の記号で選べ。また推定した理由も述べよ。

- (a) ベンゼン (b) アセチレン (c) エチレン (d) ポリエチレン  
 (e) 黒鉛 (グラファイト)

(94 関西学院大)

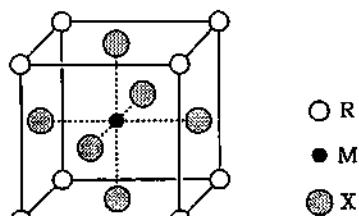
9. 次の文を読み、□に適切な式や数値を記入せよ。原子量は、O = 16.0, Ca = 40.1,

Ti = 47.9 でアボガドロ定数は  $6.02 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup> とする。

ペロブスカイト型結晶構造は、図のような立方体の単位格子からなり、R は立方体の頂点、M は立方体の中心、X は面の中心に位置している。この物質の組成式を R, M, X を用いて表すと □ $a$  となる。一つの R は □ $b$  個の X に隣接している。いま、M が  $Ti^{4+}$  (イオン半径  $0.68 \times 10^{-8}$  cm),

X が  $O^{2-}$  (イオン半径  $1.26 \times 10^{-8}$  cm) の場合を考える。

すべてのイオンを球形 (半径 = イオン半径) と仮定し、 $Ti^{4+}$  と  $O^{2-}$  が接しているとすると、R が隣接する  $O^{2-}$  の間に入るためには、そのイオン半径は □ $c$   $\times 10^{-8}$  cm より小さくなければならない。R が  $Ca^{2+}$  であるとき、その結晶の密度は □ $d$  g/cm<sup>3</sup> である。



(94 庆應義塾大(理工))

10\* 次の文を読んで、問い合わせよ。

ハロゲン化ナトリウム ( $\text{NaX}$ ) の結晶は、イオン結晶で、すべて  $\text{NaCl}$  型の結晶構造をもつ。この構造では 1 個の  $\text{Na}^+$  に最も近い  $\text{X}^-$  の数は <sup>a</sup> [ ] 個であり、1 個の  $\text{Na}^+$  に最も近い  $\text{Na}^+$  の数は <sup>b</sup> [ ] 個である。いま、 $\text{Na}^+$  と  $\text{X}^-$  とを、それぞれ 4 個ずつ含む立方体を単位格子とし、その一辺の長さ  $a$  を格子定数とする。この単位格子の体対角線<sup>注)</sup> に垂直な、イオンを含む面を考えると、面間隔 <sup>c</sup>  $\left\{ \textcircled{1} \frac{1}{4} \textcircled{2} \frac{1}{5} \textcircled{3} \frac{1}{6} \textcircled{4} \frac{1}{7} \right\} \times \sqrt{3}a$  で、<sup>d</sup> { $\textcircled{1}$   $\text{Na}^+$  と  $\text{X}^-$  とを同数個含む面が  $\textcircled{2}$   $\text{Na}^+$  のみを含む面と  $\text{X}^-$  のみを含む面とが交互に} ならんでいることがわかる。 $\text{NaF}$  と  $\text{NaI}$  の格子定数を、それぞれ  $4.62 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ,  $6.46 \times 10^{-8} \text{ cm}$  とすると、 $\text{Na}^+$  と  $\text{X}^-$  との間の最短距離は、 $\text{NaF}$  の結晶では <sup>e</sup> [ ]  $\times 10^{-8} \text{ cm}$  となり、 $\text{NaI}$  の結晶では <sup>f</sup> [ ]  $\times 10^{-8} \text{ cm}$  となる。 $\text{Na}^+$  と  $\text{X}^-$  とは静電気的な引力によって結合しているので、その結合力は両イオン間の距離の <sup>g</sup> [ ] 乗に反比例する。したがって、 $\text{Na}^+$  と  $\text{F}^-$  との間の結合力は、 $\text{Na}^+$  と  $\text{I}^-$  との間の結合力の約 <sup>h</sup> { $\textcircled{1}$  0.5  $\textcircled{2}$  0.7  $\textcircled{3}$  1.4  $\textcircled{4}$  2.0} 倍となり、 $\text{NaF}$  の方が  $\text{NaI}$  よりも融点が <sup>i</sup> { $\textcircled{1}$  高い  $\textcircled{2}$  低い} と考えられる。

注) ここでは、立方体の中心を通り 2 頂点を結ぶ直線を体対角線という。

問 文中の <sup>a</sup> [ ] ~ <sup>e</sup> [ ] に適した数値を記せ。また、文中の <sup>c</sup> { } ~ <sup>h</sup> { } について、最も適したものを見出し、その記号を記せ。

(87 京都大)

11. 水を満たした水槽に、減摩剤や化粧品などに用いられる滑石の粉末を水面に均一に浮くように散布した。次にステアリン酸 ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ) 0.0351 g をベンゼンに溶解し、全体を 100 mL とした溶液をメススピットにとり、一滴ずつ水面に滴下した。滑石はこの溶液が滴下された位置からはじかれるよう広がり、やがて少し縮むのでさらにこの溶液の滴下を数回繰り返し、収縮しなくなつたところで滴下をやめた。滴下に要したステアリン酸のベンゼン溶液は 0.331 mL であった。この操作でステアリン酸は厚さ 1 分子の層となって水面上に広がり单分子膜を形成した。この单分子膜の上に 1 cm 目盛りの方眼紙を置き、膜の境界を方眼紙上に写し取った。方眼紙よりその面積を求めた結果  $527 \text{ cm}^2$  であった。ここで、ステアリン酸 1 分子の横断面の面積を  $2.05 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  としてアボガドロ定数を求めた。(ステアリン酸の分子量 = 284)

問 1 ステアリン酸のベンゼン溶液 0.331 mL 中に含まれるステアリン酸は何 mol か。

問 2 ここでできたステアリン酸の单分子膜に含まれる分子数はいくつか。

問 3 アボガドロ定数は設定される実験の方法や精度により実験結果に若干の相違ができることがある。この実験方法によって得られた結果からアボガドロ定数はどれだけと算定されるか。単位を含めて答えよ。

(97 三重大)

12\* 炭素には、(ア)と(イ)の2種類の(ウ)があり、ともに多数の炭素原子が次々に共有結合してできた結晶である。(ア)では共有結合により3次元構造が形成されるのに対し、(イ)の共有結合は2次元構造を形成する。いずれの場合も末端の炭素は結合相手のない結合手(ダングリングボンドという)を有する。ダングリングボンドがないようにするには、空間的に閉じた多面体構造をとる必要がある。多面体の一頂点に集まる面の数は(エ)以上で、それらの面の角度の和は360度より小さい。従って、(イ)のように(オ)員環構造のみを有する場合は、空間的に閉じた多面体構造をとりえない。一般に多面体の頂点、面、稜(面の辺)の数をそれぞれE、F、Kとすると、常に  $E+F-K=2$  の関係が成り立つ。これをオイラー(Euler)の多面体定理という。このオイラーの多面体定理から、五角形と六角形よりなる任意の多面体では、含まれる五角形の数は常に(カ)になることが導かれる。

炭素だけから構成されているが、(ア)あるいは(イ)とは異なり、ダングリングボンドがなく、多面体構造を有する分子が実際に存在することがわかっている。例えば、炭素だけからなり、どの五角形も5つの六角形で囲まれ、またどの六角形も3つの五角形および3つの六角形により囲まれている多面体構造を有する分子が存在する。この場合、含まれる五角形と六角形の数の比の値は(キ)になり、五角形の数は(カ)であることから、その分子式は(ク)であることが導かれる。この炭素分子はサッカーボールと同じ形状をしており、バックミンスター・フーラー(球状巨大ドームの建築家として著名なバックミンスター・フーラーにちなんで名付けられた)と呼ばれ、多面体の各頂点に炭素原子が位置する。また、同様に空間的に閉じた多面体構造を有する一連の炭素分子が存在することもわかってきた。例えば、25の六角形の面を有する多面体構造の分子も存在する。この分子式は(ケ)となる。

問1 (ア)から(オ)に適当な言葉あるいは数字を入れよ。

問2 (カ)および(キ)に適当な数字を入れ、その理由を述べよ。

問3 (ク)および(ケ)の分子式を答えよ。

問4 バックミンスター・フーラーの炭素-炭素間の結合が、単結合と二重結合とから成り立っているとしたとき、その数をそれぞれ答えよ。

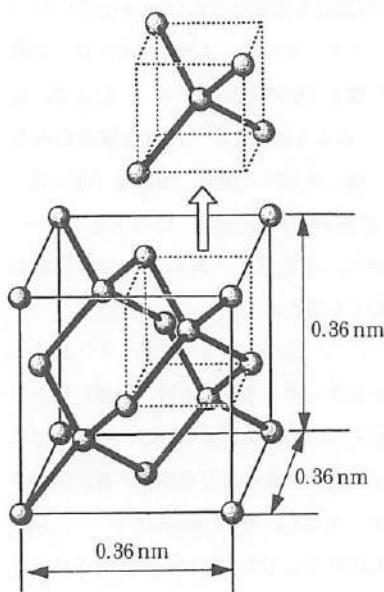
(95 大阪大)

13\* ダイヤモンドと黒鉛はいずれも炭素原子のみからなる物質であるが、色、硬さ、電気伝導性など多くの性質がたがいに異なっている。このように、同じ元素でできているのに性質の異なる物質のことを [ア] という。

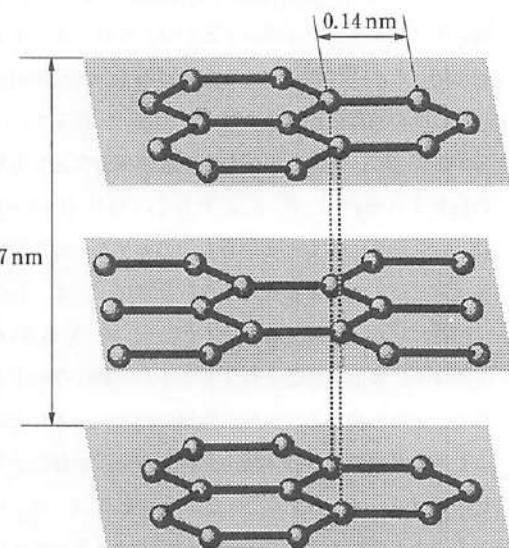
次頁図は、ダイヤモンドと黒鉛の結晶構造を表したものである。ダイヤモンドの結晶は一辺が0.36 nm の立方体を単位とする構造をもつ。炭素原子の4個の価電子はすべて、隣接する炭素原子とのC-C結合に使われ、それらすべてのC-C結合は等価である。黒鉛では、4個の価電子のうち [イ] 個がダイヤモンドと同様なC-C結合に使われ、炭素原子は正六角形の網目構造からなる平面状の層を形成する。残りの価電子は層内を自由に動き回ることができる。層と層とは、[ウ] 力によってゆるやかに結合している。このような、結晶構造や炭素原子間の化学結合の違いが、ダイヤモンドと黒鉛の間のさまざまな性質の違いを生み出している。

黒鉛とダイヤモンドは反応のしやすさも大きく異なる。黒鉛は空気中で加熱すると容易に燃焼す

るが、ダイヤモンドを燃焼させるには、酸素中で高温に加熱しなくてはならない。



ダイヤモンド



黒鉛の結晶構造

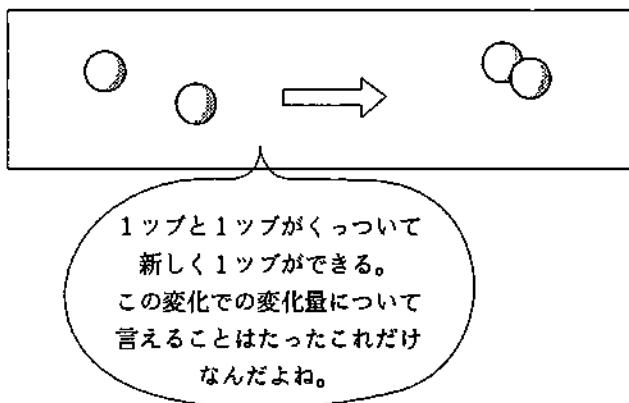
問1 文中の  ア ~  ウ に適切な語句または数字を記入せよ。

問2 下表はダイヤモンドと黒鉛の性質を比較したものである。表中の  エ ,  オ に  
は適切な語句を、 a ~  e には適切な数値を記入せよ。炭素の原子量は 12.0,  
アボガドロ定数は  $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$  とする。 $\sqrt{3} = 1.7$  とせよ。結合エネルギーは次のとおりで  
ある。C-C 結合 : 357 kJ/mol, O=O 結合 : 498 kJ/mol, C=O 結合 : 804 kJ/mol。

|   | ダイヤモンド                 | 黒鉛                     |
|---|------------------------|------------------------|
| 色   | 無 色                    | 黒 色                    |
| 電気伝導性   | <input type="text"/> エ | <input type="text"/> オ |
| 炭素原子間の結合距離 (nm)<br>(有効数字 2 けた)                        | <input type="text"/> a | 0.14                   |
| 密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )<br>(有効数字 2 けた)          | 3.5                    | <input type="text"/> b |
| 燃焼熱 (kJ/mol)<br>(有効数字 3 けた)                           | <input type="text"/> c | 394                    |
| 12.0 g 中に含まれる結合をすべて切断するのに必要なエネルギー (kJ)<br>(有効数字 3 けた) | <input type="text"/> d | <input type="text"/> e |

(03 京都大)

# 第2章 化学反応での 変化量計算



## § 0 変化量計算の基本

## § 1 化合物内での元素の質量関係

## § 2 濃度計算

## § 3 中和反応

## § 4 酸化還元反応

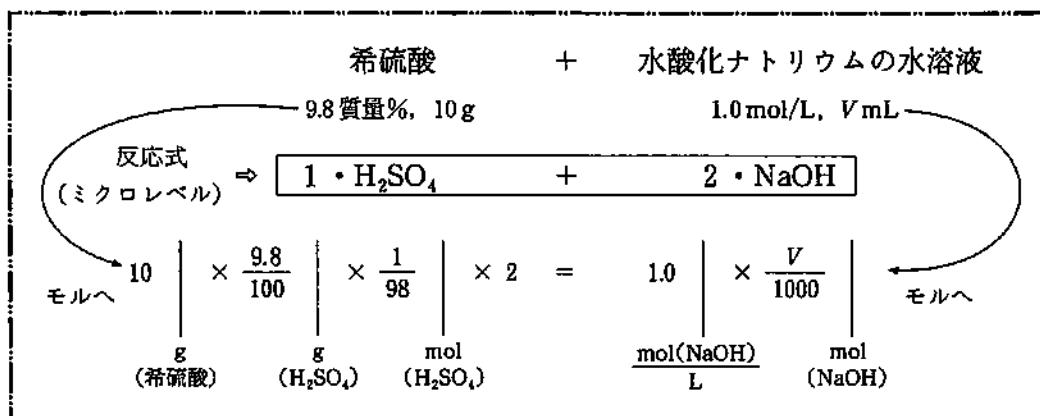
## § 5 電気化学

## § 6 気体反応

## § 7 熱化学

## § 8 有機化学（自習）

## § 0 変化量計算の基本



化学の計算の大半は、物質間で反応を起こすときの、反応物質の必要量や生成物質の生成量を求めることである。

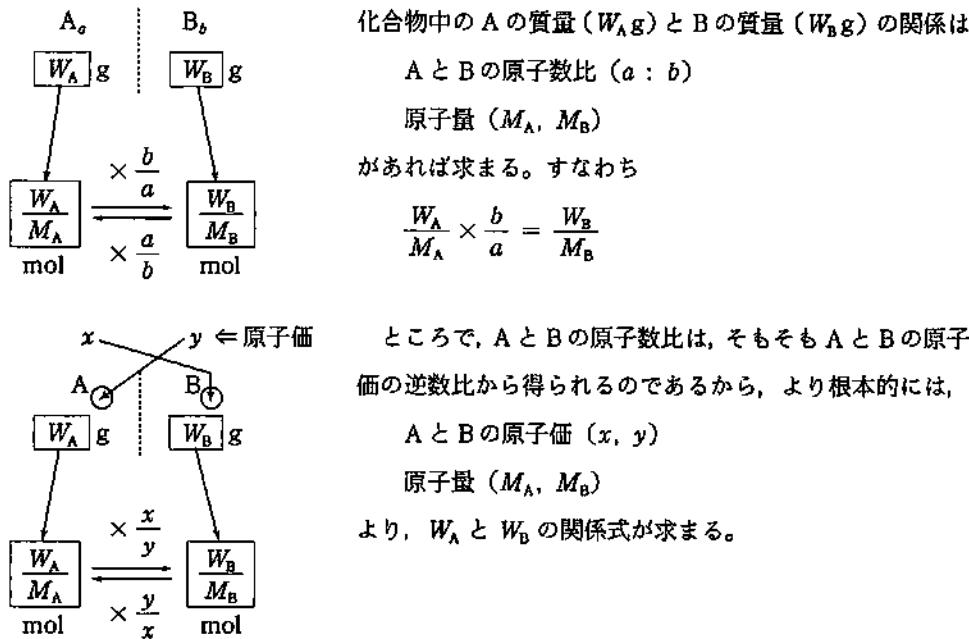
ところで、それらを求めるのに必要な量は、純物質の状態の質量(g)、体積(L)などで与えられることもあるが、混合物の状態で、濃度と質量、濃度と体積などで与えられたり、与えられ方はさまざまである。

一方、起こる変化の化学反応式が確定すれば、変化する物質の粒子数関係がその係数よりすぐにわかる。そして、化学では、粒子数は  $1 N_A$  の集団(mol)を単位に数えることにしている。そこで、化学反応での変化量計算においては、

- ① 反応式などを通じて、変化する物質の粒子数関係(モル関係)を確定する。
- ② 与えられた量から、変化する物質の物質量(mol)を求める。
- ③ ②の量を①の関係式でつなぐ。

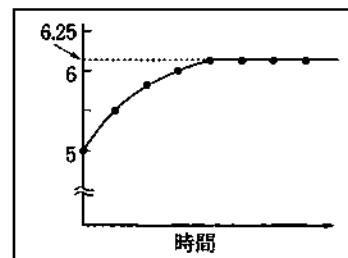
の3つの操作を行えば、必ず解を得ることができる。

## § 1 化合物内の元素の質量関係



## 基本演習 7 〈化合物内の質量関係〉

ある金属 A の 5.0 g の粉末を加熱して、その質量を測定していくと、右図のような結果が得られた。生じた物質は酸化物であり、酸素の原子量は 16 で原子価は 2 とするなら、この金属 A の原子量についてどんなことがわかるか。



(解) 生じた酸化物 6.25 g 中に A が 5.0 g, 酸素が 1.25 g 含まれている。さて、A の原子価を  $n$  とすると、酸化物の化学式は、一応



で表され、化合物中の A と O の物質量 (mol) 比は  $2:n$  である。よって、A の原子量を  $M_A$  とすると、下式が成り立つ。

$$\frac{5.0}{M_A} \times \frac{n}{2} = \frac{1.25}{16}$$

mol (A)                          mol (O)

これより、

$$M_A = 32n$$

の関係式が成り立つことがわかる。

演習6 一【変化量計算の基本】

典型元素に属するある金属の硝酸塩 1.0 g から硫酸塩 0.83 g が生じる。この金属の炭酸塩 10 g から得られる二酸化炭素は標準状態で何 L を占めるか。

(原子量は C = 12, N = 14, O = 16, S = 32, 標準状態で気体は 22.4 L/mol)

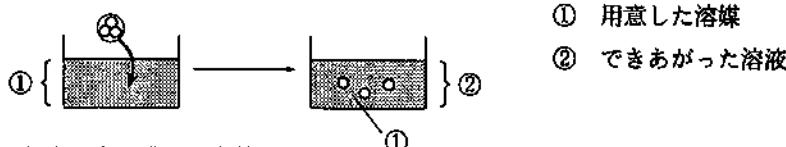
(82 東京大)

## § 2 濃度計算

### ▶ 定義

$$A \text{ の濃度} = \frac{A \text{ の量}}{\text{基準量}}$$

### ▶ 基準のとり方



### ▶ 使用頻度の高い濃度の単位と名称

| 名称   | 質量%                         |                             | 質量モル濃度                        | 容量モル濃度                       | モル分率                           |
|------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| 単位   | $\frac{g(A)}{hg(\text{全})}$ | $\frac{g(A)}{hg(\text{水})}$ | $\frac{mol(A)}{kg(\text{媒})}$ | $\frac{mol(A)}{L(\text{全})}$ | $\frac{mol(A)}{mol(\text{全})}$ |
| 使用場所 | 混合比                         | 塩の溶解度                       | 沸点上昇<br>凝固点降下                 | 浸透圧<br>平衡定数                  | 蒸気圧<br>降下                      |

(全 = 溶液全体, 媒 = 溶媒, hg = ヘクトグラム = 100 g)

### ▶ 濃度に関する計算

① 定義をもとに濃度を求める ② 別の単位に換算する

③ うすめる操作に関する必要量などを求める

の主に 3 種がある。いずれも、

① 溶液の図を描き, ② 単位を明示し, ③ 物質を明示することによって演算の方法がすぐにわかる。

反応は、原子、分子、イオンが動きまわって衝突することを通じて起こる。そのような場所は、気体か溶液である。多くの物質は固体であるから、反応はたいてい適当な溶媒に溶解させて起こす。したがって、溶液中における A の量を示す濃度に関する計算は、化学計算での基礎になる。

注 1. 質量%は、溶質の g を溶液の g で割って 100 倍したものであるから、単位はないと考えるのが普通である。しかし、溶質の質量 g(質) を溶液の質量 g(全) で割ったとき、g(質) と g(全) は異なる物質の質量であるから、単位は消えないはずである。さらに、割ったあと 100 倍することは溶液の質量を先に  $10^{-2}$  倍して hg の単位にし、その値で割ったと考えることができる。

$$\frac{W}{W_{\text{全}}} \times 100 = \frac{W}{W_{\text{全}}} \times 10^{-2}$$

$\frac{g(\text{質})}{g(\text{全})} \quad \frac{g(\text{質})}{g(\text{全})} \quad hg(\text{全})$

よって、質量%は正式には  $g(A)/hg(\text{全})$  の単位を持った濃度と考えるべきである。実際に使うときは、頭の中でざっと  $g(A)/g(\text{全})$  の単位の濃度に換算して計算してもよい。

注 2. 密度は溶液全体の質量を溶液全体の体積で割ったもの  $g/mL(\text{全})$  だから濃度ではない。

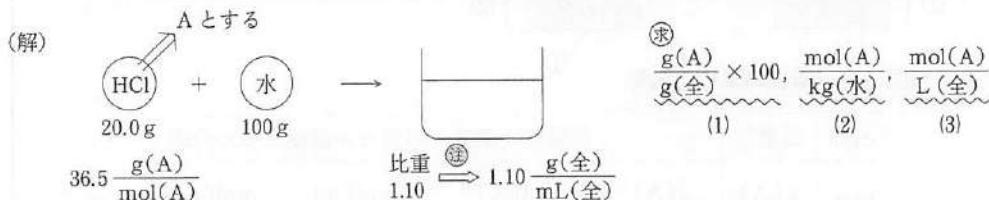
注 3. 易溶性塩の溶解度として、 $g(A)/hg(\text{全})$  つまり質量%が使われることがある。また難溶性塩の場合 mol/L がよく使われる。

基本演習 8 —《濃度の算出》—

塩化水素 20.0 g を水 100 g に溶かした溶液の比重が 1.10 であるとすれば、この塩酸の

- (1) 質量 %
- (2) 質量モル濃度
- (3) 容量モル濃度

はいくらか。分子量は HCl = 36.5 とする。



$$(1) \frac{g(A)}{g(\text{全})} \Rightarrow \frac{20.0}{20+100} \times 100 = [16.7] \%$$

$$(2) \frac{\text{mol}(A)}{\text{kg}(\text{水})} \Rightarrow \frac{20.0/36.5}{0.1} = [5.48] \text{ mol/kg}$$

$$(3) \frac{\text{mol}(A)}{\text{L}(\text{全})} \Rightarrow \frac{20.0/36.5}{120} \left| \begin{array}{c} \times (1/1.10) \\ \text{g}(\text{全}) \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} \times 10^{-3} \\ \text{mL}(\text{全}) \end{array} \right| = [5.02] \text{ mol/L}$$

② 固体や液体の比重は、通常は同体積のもとで密度が 1.00 g/mL の水を基準にして算出される。したがって

$$\text{比重} = \left( \frac{W_A}{W_{\text{水}}} \right)_{V_A = V_{\text{水}}} = \frac{d_A \times V_0}{d_{\text{水}} \times V_0} = \frac{d_A}{d_{\text{水}}} = \frac{d_A}{1} = d_A$$

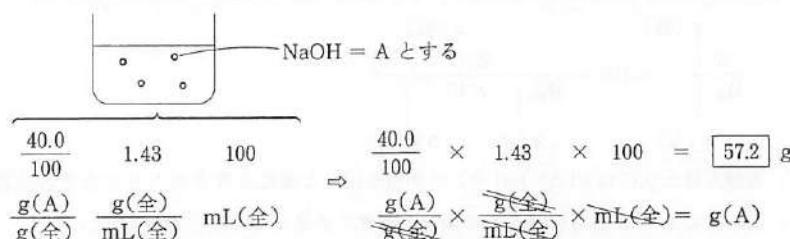
となるため、比重の数値は g/mL で与えられた密度の値と一致する。

|                 |                              |
|-----------------|------------------------------|
| $V_0$           | $V_0$                        |
| $W_A \text{ g}$ | $W_{\text{水}} \text{ g}$     |
| $d_A$<br>(g/mL) | $d_{\text{水}} = 1$<br>(g/mL) |

基本演習 9 —《濃度の算出》—

40.0 質量%の NaOH(aq)(密度 1.43 g/mL) の 100 mL には何 g の NaOH が含まれているか。

(解)



**演習⑦** —【濃度計算】—

以下の濃度に関する計算をせよ。ただし、原子量は H = 1.00, C = 12.0, O = 16.0, Na = 23.0, S = 32.0, Cl = 35.5 とせよ。

問1 濃度 98.0 質量%, 密度 1.80 g/mL の硫酸のモル濃度 [mol/L] はいくらか。

(22 靖應義塾大(医))

問2 質量パーセント濃度 98.0 % の濃硫酸(密度 1.83 g/mL)を用いて 2.00 mol/L の希硫酸を 250 mL つくるとき、必要な濃硫酸の体積 [mL] を小数第一位まで答えよ。

(22 大阪公立大)

問3 次の文の  ,  には整数值を、 には有効数字 3 衔の数値を記入せよ。

炭酸ナトリウム十水和物  g を水に溶かして、溶液の体積を 250 mL とすると、モル濃度 2.00 mol/L の炭酸ナトリウム水溶液となる。この炭酸ナトリウム水溶液の密度を 1.18 g/cm<sup>3</sup> とするとき、この 250 mL の水溶液に含まれる水の質量は  g である。また、この炭酸ナトリウム水溶液の質量モル濃度は  mol/kg である。

(22 関西大)



## 自習問題

\*はハイレベル

14. 問1 溶媒Aと溶質Bのみからなる溶液について、溶媒Aと溶質Bの分子量をそれぞれ $M_A$ ,  $M_B$ 、溶液のモル濃度と密度をそれぞれ $c$  [mol/L],  $d$  [g/cm<sup>3</sup>]とするとき、この溶液における溶質Bのモル分率を表す式を次の1~5から選び番号で答えよ。

1  $\frac{c}{1000d - M_B c + M_A c}$

2  $\frac{c}{1000d + M_A c}$

3  $\frac{M_A c}{1000d + M_A c}$

4  $\frac{M_B c}{1000d - M_B c + M_A c}$

5  $\frac{M_A c}{1000d - M_B c + M_A c}$

(18 東京電機大)

- 問2 密度1.8g/mLの95%硫酸400mLと密度1.6g/mLの70%硫酸800mLを混合すると、何%の硫酸が得られるか。

(97 大阪工大)

- 問3 液体Aは純物質であり、その分子量と密度はそれぞれ $M$ ,  $c$  (g/cm<sup>3</sup>)である。水(密度1.0g/cm<sup>3</sup>)100cm<sup>3</sup>に液体Aを40cm<sup>3</sup>を加えたら密度が $d$  (g/cm<sup>3</sup>)の溶液が得られた。このとき、モル濃度(mol/L)はどのように表すことができるか。

(08 中央大)

15. 問1 乾燥した塩化水素40.8L(20.0°C, 1.00×10<sup>6</sup>Pa)を100mLの水に溶解して塩酸を作製した。水の密度を1.00g/mL、塩化水素は理想気体の挙動を示すとして、この塩酸の質量パーセント濃度を求めよ。気体定数は $R = 8.31 \times 10^3$ Pa·L/mol·K、原子量はH=1.0, Cl=35.5である。

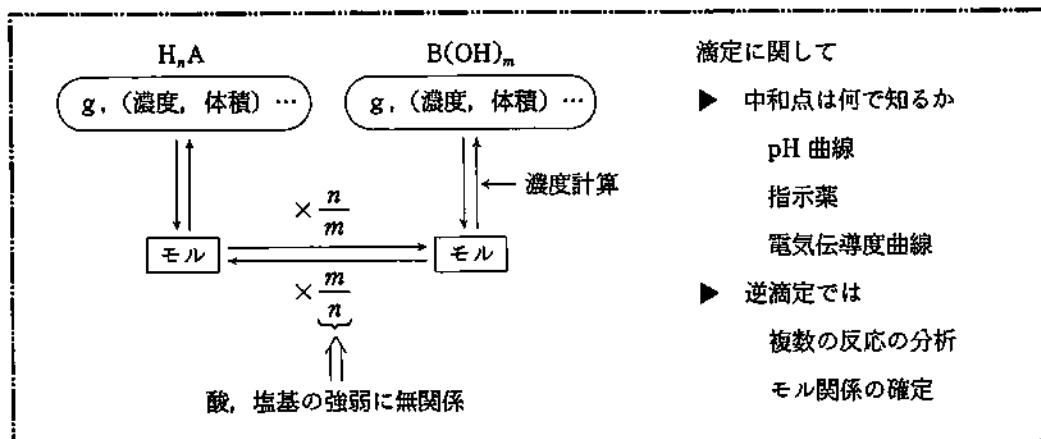
- 問2 問1の塩酸1.00mLの重さを測定すると1.19gであった。この塩酸を希釈してpH2.00の水溶液にするためには水で何倍に希釈すればよいか。ただし、希釈中のHClの電離度は1.00としてよい。

(97 奈良県医大)

16. 100cm<sup>3</sup>のメスフラスコに47.4cm<sup>3</sup>のメタノールを入れ、さらに水を加えてよく混合し、正確に100cm<sup>3</sup>とした。得られた溶液の密度は0.93g/cm<sup>3</sup>であった。混合によって、全体積はいくら変化したか。また、水とメタノールの物質量の比(モル比)は、水を1としたときいくらか。ただし、水とメタノールの密度はそれぞれ1.00g/cm<sup>3</sup>と0.79g/cm<sup>3</sup>とし、各元素の原子量は、H=1, C=12, O=16とする。

(97 東京工業大(改))

## § 3 中和反応

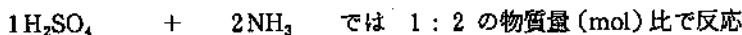
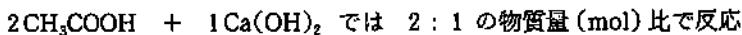


## ① 酸の強弱と完全中和点での酸、塩基の量関係

強酸に強塩基を加える場合、どちらも水中で完全に電離して  $H^+$  と  $OH^-$  を完全に出し切っているので、たとえば HCl 1 mol に対し、NaOH を 1 mol 加えると  $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$  の反応が 1 mol 起こって中和が完了することはすぐにわかる。ところが、弱酸に強塩基を加える場合、たとえば酢酸なら 2 % 程度しか電離していないため、加えるべき NaOH は電離度に応じて変化するのではないかと思う人がいる。確かにこの 2 % 電離した  $H^+$  を中和するには、それと同じだけ NaOH を加えればよい。しかし、この電離していた  $H^+$  を中和によってなくすと



の電離平衡が右へ移動し、新たな  $H^+$  が生じる。そのため、再び NaOH を加えなくてはならない。この関係は、 $CH_3COOH$  がある限り続くので、結局  $CH_3COOH$  1 mol に対し、NaOH を 1 mol 加えると中和が完了する。このように、酸塩基の中和反応の完了点に関する酸と塩基の量関係は、それらの強弱に無関係であり、普通の反応式における係数関係で知ることができる。



あるいは、酸、塩基の強弱にかかわらず、出しうる  $H^+$  と  $OH^-$  の物質量 (mol) が等しいときが中和点と考えてもよい。

## ② 滴定での諸問題

## ① 濃度計算

酸と塩基はたいてい水溶液にして使う。この場合、溶液中の酸、塩基の濃度が与えられている。この濃度から mol を出す作業が要求される。

$$\frac{mol}{L} \times L = mol, \frac{mol}{L} \times mL = m mol$$

## ② 中和点の決定

酸の水溶液に塩基を加えるともちろん中和が起こる。しかし、いつ完了したかは液をみつめていてもわからない。そこで、中和点を知る方法がいくつかある。

- pH-V曲線で急激にpHが変化するところをさがす。
- その急激にpHが変化する点で変色する色素(指示薬という)を入れ、溶液の変色を見る。
- 電気伝導度-V曲線ですべどく勾配が変化する点をさがす。

図 1

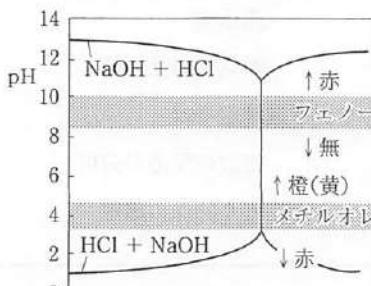


図 2



図 3



図 4

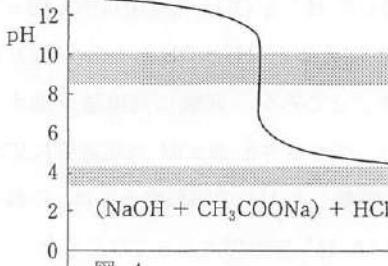


図 5



図 6

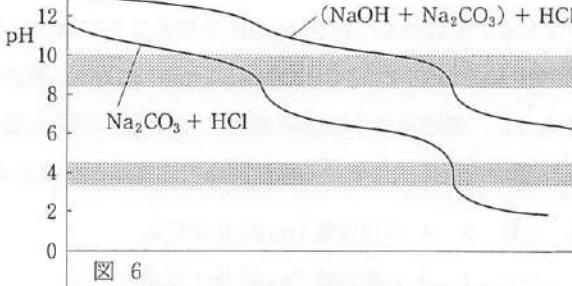
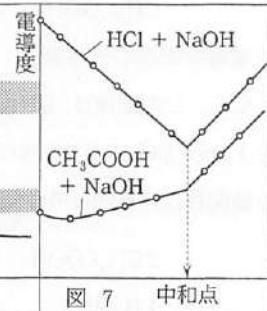


図 7 中和点



### 基本演習10 —《電気伝導度測定による中和点の判定》—

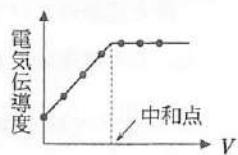
電気伝導度は、イオンの数とともに直線的に増加する。アンモニアを酢酸で滴定したときの電気伝導度の変化の様子をグラフで示せ。

(94 東京学芸大)

(解) NH<sub>3</sub>は  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$  の電離平衡で、イオンを生じているが、電離度は1%程度と非常に小さい。ここに、CH<sub>3</sub>COOHが加えられると



という反応が、加えたCH<sub>3</sub>COOHのはば100%で起こる。そこで、中和点まではこの反応で生じるイオンの増加とともに電気伝導度は増加する。



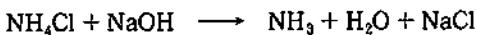
## ③ 逆滴定における反応の確定とモル関係の追跡

(1) NH<sub>3</sub>

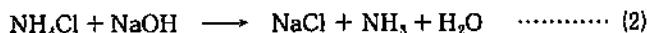
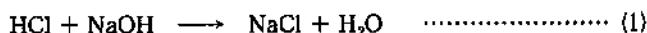
有機物中の多くの窒素は、適当な触媒の下で、硫酸とともに加熱すると (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> となる。これをアルカリ性にすると NH<sub>3</sub> が遊離してくる。また錯イオン中で M<sup>n+</sup> に強く配位している NH<sub>3</sub> も強アルカリ性で



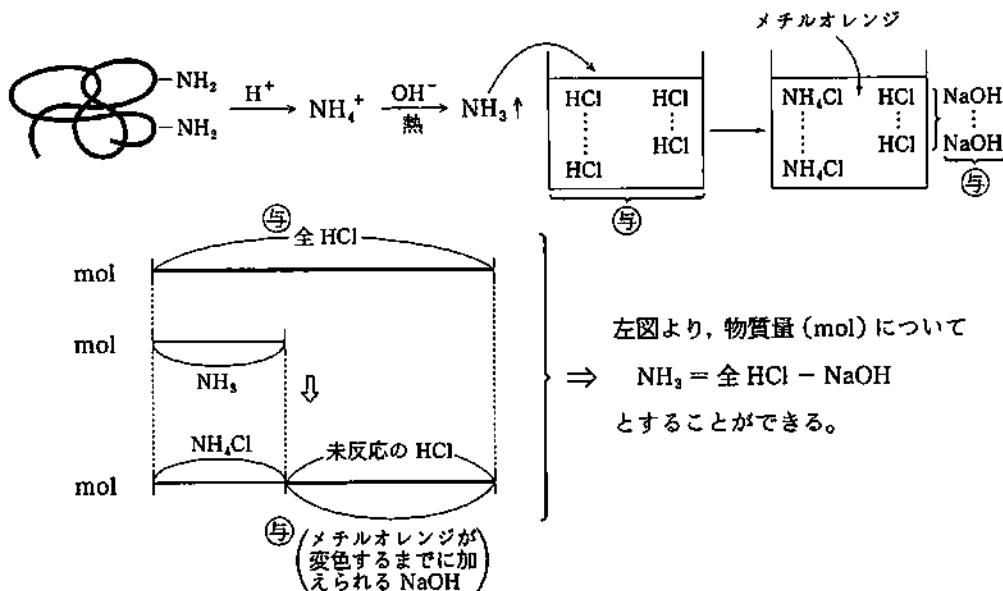
のように置換されて遊離してくる。もちろん弱塩基由来の塩 NH<sub>4</sub>Cl に NaOH を加えると、



のような反応で NH<sub>3</sub> が放出される。このようにして強アルカリ性で遊離した NH<sub>3</sub> の量を測定すれば、有機物中の N の質量%、錯イオン中の NH<sub>3</sub> 分子の数、NH<sub>4</sub>Cl 固体の純度などが求まる。ところで、NH<sub>3</sub> は水によく溶けるので、加熱して、その溶解度を減少させて、水溶液中から気体として追い出して集める。集めた NH<sub>3</sub> を純水に溶かし、HCl で滴定すれば、NH<sub>3</sub> の量が決定されるはずであるが、出てきた NH<sub>3</sub> を純水に溶かして完全に回収することは難しい。強酸たとえば HCl の水溶液に通せば、NH<sub>3</sub> は中和反応して完全に吸収される。NH<sub>3</sub> の吸収された液は未反応の HCl と NH<sub>4</sub>Cl の混合溶液である。この液を NaOH で滴定すると



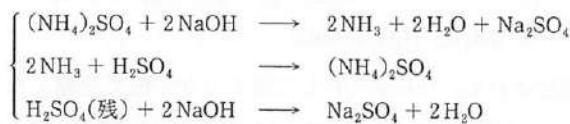
の反応が起こりうるが、前頁の図 5 に示されるように、(1)の反応が終わってから(2)の反応が起こり、また(1)の反応の終点はメチルオレンジを使えば十分正確に決定できる。そこで、まず量のわかっている塩酸を用意し、その中へ発生した NH<sub>3</sub> を完全に吸収させ、未反応の HCl を滴定から求めることによって、発生した NH<sub>3</sub> の量を決定する方法がとられる。



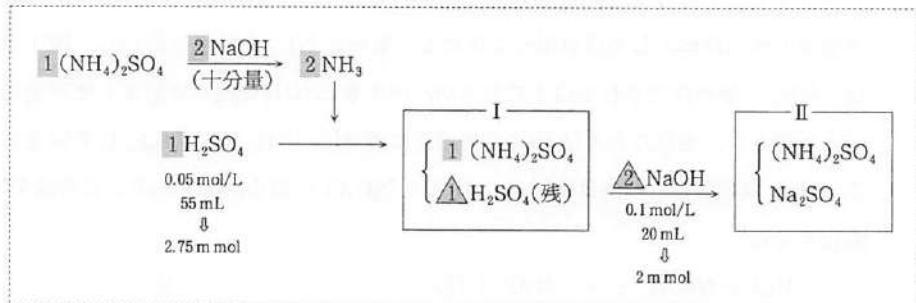
基本演習11 〈(H<sup>+</sup> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)のOH<sup>-</sup>による滴定〉

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を含む水溶液に、高濃度のNaOH水溶液を加えて加熱した。発生した気体をすべて0.0500 mol/Lの硫酸55.0 mLに吸収させた。この液にメチルオレンジを加えて0.100 mol/LのNaOH水溶液で滴定すると、20.0 mL加えた点で溶液は変色した。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>は最初何mg含まれていたか。ただし、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の式量は132である。

(解) 各ステップで起こった変化は次の通りである。



全体では、次図のような流れになる。

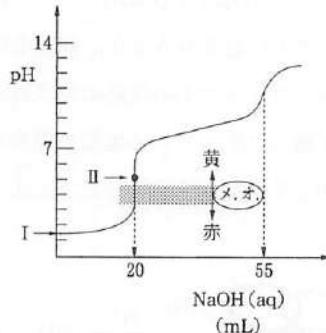


これより、物質量について

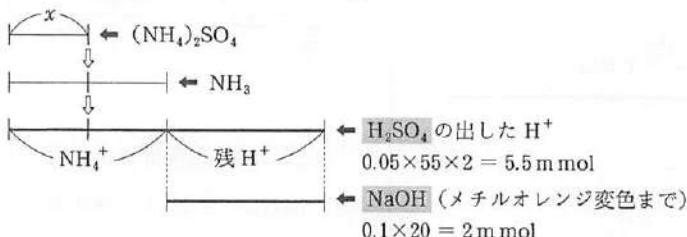
$$\begin{aligned} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 &= \frac{\text{全 H}_2\text{SO}_4 - \text{残 H}_2\text{SO}_4}{\text{NaOH}} \times 1/2 \\ &= 2.75 - 2 \times \frac{1}{2} = 1.75 \text{ mmol} \end{aligned}$$

よって、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(式量132)の質量は次の通りである。

$$1.75 \left| \begin{array}{c} \times 132 \\ \text{mmol} \quad \text{mol} \end{array} \right| = [231] \text{ mg}$$



あるいは、次のような図が書ける。

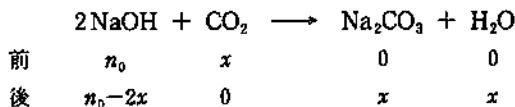


これより

$$x = (5.5 - 2) \times (1/2) = 1.75 \text{ mmol} \Rightarrow [231] \text{ mg}$$

(2)  $\text{CO}_2$ 

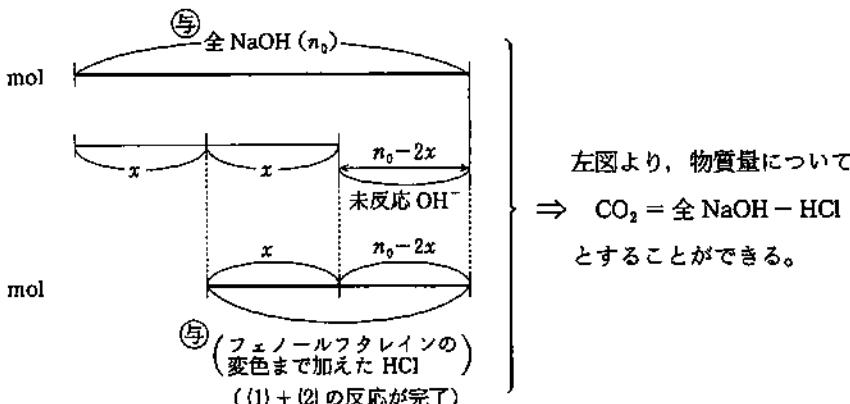
有機物を完全燃焼すると  $\text{CO}_2$  が生じる。この  $\text{CO}_2$  は酸性酸化物であるので、その量を求める1つの方法として、塩基による中和滴定を考えられる。ところが  $\text{CO}_2$  は水にあまり溶けないので、まず  $\text{CO}_2$  を溶かし、その水溶液を  $\text{NaOH}$  で滴定することはほとんどない。生じた  $\text{CO}_2$  は、まず  $\text{NaOH}$  ( $n_0$  mol) の水溶液で完全に中和されて  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  となって吸収される。



このとき、 $\text{CO}_2$  が  $x$  mol あったとすると、 $2x$  mol の  $\text{NaOH}$  が消費される。そして生じた  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $x$  mol) と未反応の  $\text{NaOH}$  ( $(n_0 - 2x)$  mol) との混合溶液を  $\text{HCl}$  で滴定する。(なお、この  $\text{NaOH}$  と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の混合物は、 $\text{NaOH}$  を空気中にさらしておくと生じるので、 $\text{NaOH}$  の固体の純度を決定するときにも扱う。) さて、この混合物へ  $\text{HCl}$  を加えると、



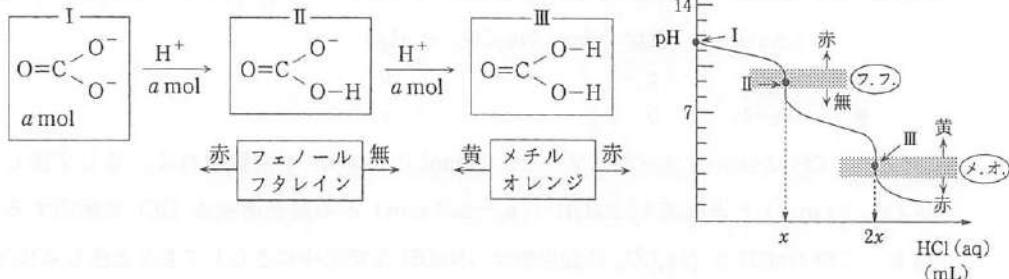
の3つの反応が起こる。(1)は中和反応、(2)と(3)は弱酸遊離反応であるので(1)の反応がまず起こる。ただ、(1)、(2)はどちらもアルカリ性領域のある程度接近した pH 領域で起こる反応であるため、(1)の反応が完全に終了しないうちに(2)の反応も始まる。そのため、図6(3ページ前)でみられるように(1)の反応の完了点ははっきりしない。しかし、(2)と(3)の境は、 $\text{pH} = 8.3$  付近で、ある程度検出できる。またこの点はフェノールフタレンの色が消える点でもあるので、フェノールフタレンの変色からも知ることができる。もちろん、反応の起りやすさは(1) > (2) であるから、(2)と(3)の境では(1)の反応は完了している。そこで、フェノールフタレンの変色までに加えた  $\text{HCl}$  の量 ( $(n_0 - 2x) + x = n_0 - x$ ) をはじめの全  $\text{NaOH}$  量 ( $n_0$ ) から差し引きすると  $\text{CO}_2$  の量 ( $x$ ) を決定することができる。



基本演習 12 —《 $\text{CO}_3^{2-}$  の  $\text{H}^+$  による滴定》—

$a \text{ mol}$  の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を含む水溶液を塩酸で滴定するとき、指示薬としてフェノールフタレンを使うときと、メチルオレンジを使うときとでは、塩酸の体積は何倍ちがうか。

(解)

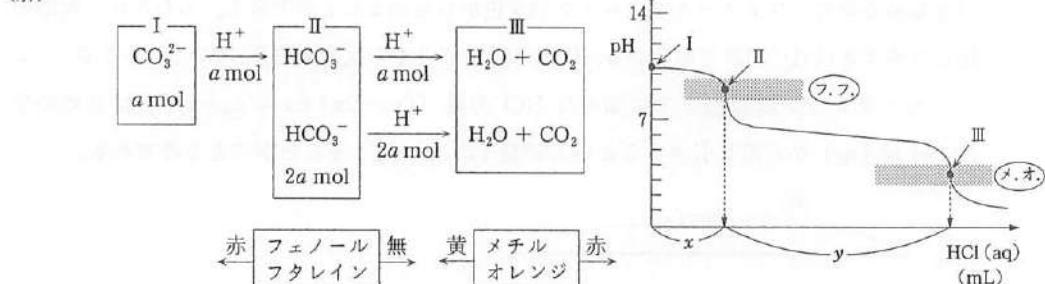


フェノールフタレンの変色点では  $\text{CO}_3^{2-}$  が  $\text{HCO}_3^-$  になっているので、これまでに  $\text{HCl}$  は  $a \text{ mol}$  加わっている。一方、メチルオレンジの変色点では、 $\text{CO}_3^{2-}$  は  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $= \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) になっている。よって、これまでには  $2a \text{ mol}$  の  $\text{HCl}$  が加わっている。よって、塩酸の体積も **2倍** ちがう。

基本演習 13 —《 $(\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-)$  の  $\text{H}^+$  による滴定》—

$a \text{ mol}$  の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と  $2a \text{ mol}$  の  $\text{NaHCO}_3$  を含む水溶液にフェノールフタレンを加えてから塩酸を滴下していくと、 $x \text{ mL}$  加えたとき溶液は無色となった。ここにメチルオレンジを加えてさらに滴下を続けると、新たに  $y \text{ mL}$  加えたとき溶液は赤色となった。 $y$  は  $x$  の何倍か。

(解)

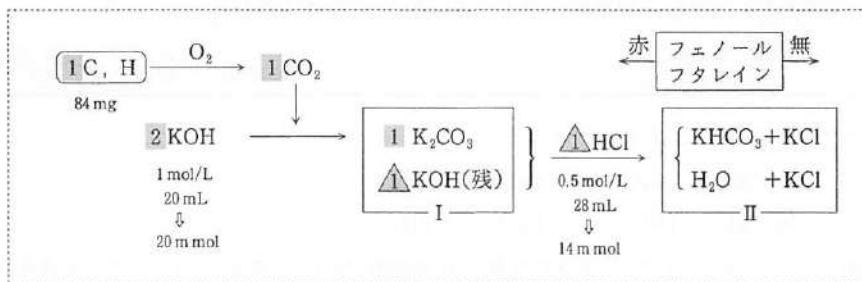


$$\begin{array}{l} \text{HCl の物質量 } a \text{ mol} \\ \text{塩酸の体積 } x \text{ mL} \end{array} \quad \begin{array}{l} 3a \text{ mol} \\ y \text{ mL} \end{array} \quad \Rightarrow \frac{y}{x} = \frac{3a}{a} = \boxed{3 \text{ 倍}}$$

基本演習 14 《(OH<sup>-</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)のH<sup>+</sup>による滴定》

84 mg の炭化水素 A を完全に燃焼して得た CO<sub>2</sub>を、1 mol/L KOH 20 mL に完全に吸収させた。この液にフェノールフタレインを加え、0.5 mol/L 塩酸で滴定したところ、溶液の色が赤から無色になるまで 28 mL の塩酸が必要であった。A の組成式はいくらか。

(解)

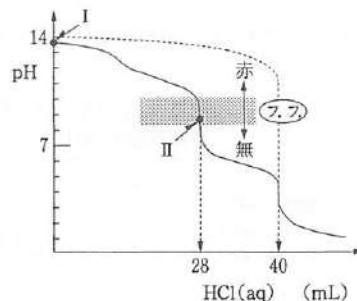


燃焼で生じた CO<sub>2</sub> が  $x \text{ mol}$  とすると、20 m mol の KOH に吸収させたあとは、

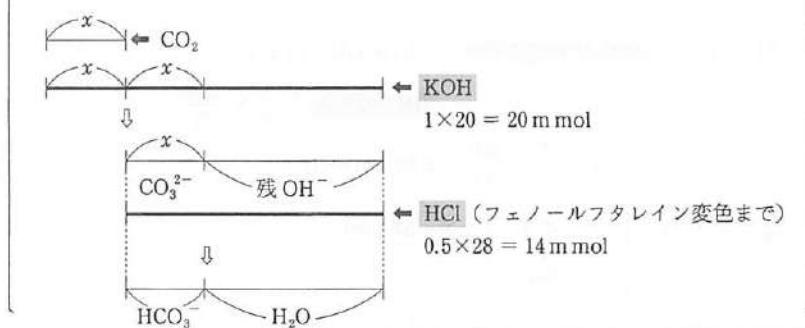
$$\begin{array}{ll} \text{K}_2\text{CO}_3 & x \text{ mmol} \\ \text{KOH(残)} (20 - 2x) & \text{mmol} \end{array}$$

となっている。この液に HCl を加えて、フェノールフタレインが無色になったとき、HCl は K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と KOH(残) の物質量の和だけ加えられている。よって、

$$14 = x + (20 - 2x) \quad \therefore x = 6 \text{ mmol}$$



あるいは、次図を書いて、これより  $x = 20 - 14 = 6 \text{ mmol}$  とすることもできる。



84 mg の炭化水素 A に含まれていた炭素の物質量は CO<sub>2</sub> の物質量と等しい。よって、

$$n_{\text{H}} = (84 - 6 \times 12) / 1 = 12 \text{ mmol} \quad \therefore \text{C:H} = 6:12 \Rightarrow \text{組成式} = \boxed{\text{CH}_2}$$

&lt;別解&gt;

CO<sub>2</sub> は結局 KHCO<sub>3</sub> になっている。よって、このときに起こった変化をまとめると、



の 2つとなる。これより、

$$\begin{array}{l} \text{KOH} \quad \text{CO}_2 \quad \text{HCl} \\ 20 = x + 14 \quad \Rightarrow x = 6 \end{array}$$

基本演習 15 《(OH<sup>-</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ↓) の H<sup>+</sup>による滴定》

空気中に含まれる二酸化炭素を分析するために、容器に標準状態で 20 L の空気と 0.005 mol/L の Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液 200 mL をとり、容器に栓をしてよく振り混ぜ、容器内の二酸化炭素をすべて Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液に吸収させた。次に Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液の上澄み液(200 mL)の 20 mL を取り出し、これを 0.01 mol/L の塩酸で中和したところ 15 mL を要した。

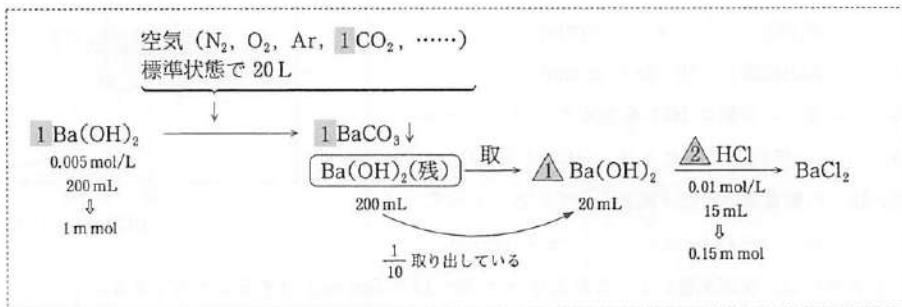
この標準状態で 20 L の空気中に含まれる二酸化炭素の体積を求めよ。

(90 京都府大)

(解) ここで起こった反応は次の 2 つである。



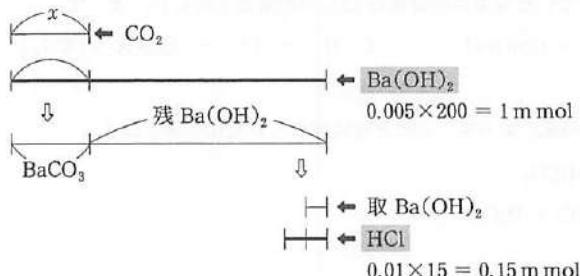
NaOH に CO<sub>2</sub> を加えたときとの決定的な違いは、炭酸塩 BaCO<sub>3</sub> が沈殿しているため、上澄み液を取り出して HCl で滴定したとき、Ba(OH)<sub>2</sub>(残) のみが反応するということである。よって、データの解析は、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> のときに比べてはるかに簡単である。



$$\begin{aligned}\text{CO}_2 \text{ のモル} &= \text{全 Ba}(\text{OH})_2 \text{ のモル} - \text{残 Ba}(\text{OH})_2 \text{ のモル} \\ &\quad \parallel \\ &\quad \text{HCl のモル} \times \frac{1}{2} \times \frac{200}{20} \\ &= 1 - 0.15 \times \frac{1}{2} \times \frac{200}{20} = 0.25 \text{ (mmol)}\end{aligned}$$

$$V_{\text{CO}_2} = 0.25 \left| \begin{array}{c} \times 22.4 \\ \text{mmol} \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} \text{L} \\ \text{mmol} \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} = 5.6 \text{ mL} \\ \text{mL} \end{array} \right|$$

なお、各物質の物質量 (mol) 関係を図示すると次のようになる。



**演習⑧ —[Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaOH の滴定]—**

固体の水酸化ナトリウムと空気中の二酸化炭素が反応すると、炭酸ナトリウムが生じる。水酸化ナトリウムと、このようにして生じた炭酸ナトリウムとの混合物を混合物Aとし、この混合物Aに含まれる炭酸ナトリウムの質量を調べるために以下の実験を行った。

## &lt;実験&gt;

混合物Aをすべて水に溶解し、メスフラスコを用いて100 mLとし、これを水溶液Aとした。次に水溶液Aをホールピペットを用いて正確に20.0 mLはかりとり、コニカルビーカーに入れた後、指示薬としてフェノールフタレン溶液を加え、塩酸を用いて中和滴定を行なった。0.100 mol/L 塩酸をビュレットを用いてコニカルビーカーに滴下したところ、32.0 mLを滴下したところで、溶液が赤色から無色に変化した。次に、このコニカルビーカー内の水溶液に指示薬としてメチルオレンジ水溶液を加え、さらに0.100 mol/L 塩酸を滴下したところ、2.00 mLを滴下したところで、水溶液が黄色から赤色に変化した。

問1 <実験>において、水溶液A 20.0 mL中の水酸化ナトリウムを中和するのに要した0.100 mol/L 塩酸の体積(mL)を答えよ。

問2 混合物Aに含まれていた炭酸ナトリウムの質量[g]はいくらか。

(原子量 H = 1.0, C = 12.0, O = 16.0, Na = 23.0)

(20 北里大)

## 自習問題

\*はハイレベル

17. 食酢中の酢酸の濃度を決定するため、次の実験を行った。

初めに食酢を（ア）を用いて正確に 10mL とり、（イ）に入れ、蒸留水を加えて全量をちょうど 100mL にした。次に、この試料溶液を（ア）で正確に 20mL とり、（ウ）に入れ、これに指示薬として（エ）溶液を 2~3 滴加えた。（オ）に入れた 0.100 mol/L 水酸化ナトリウム標準溶液で滴定したところ、水酸化ナトリウム標準溶液は 14.4 mL を要した。ただし、食酢中の酸はすべて酢酸とする。

問1 空欄（ア）～（オ）にあてはまる最も適当な語句を、解答群よりそれぞれ一つずつ選んで記入せよ。

|       |           |         |         |        |
|-------|-----------|---------|---------|--------|
| （解答群） | 駒込ビペット    | 塩化ナトリウム | メスシリンドー | 丸底フラスコ |
|       | ピュレット     | メスピペット  | 炭酸ナトリウム | メチルレッド |
|       | メチルオレンジ   | 三角フラスコ  | ホールビペット | シュウ酸   |
|       | フェノールフタイン | メスフラスコ  |         |        |

問2 終点における pH はどれくらいか。(a)～(e)の中から最も適当なものを選び、記号で答えよ。

(a) 3~5 (b) 5.5~6.5 (c) 6.5~7.5 (d) 8~10 (e) 10~12

問3 食酢中の酢酸の濃度は何 mol/L か。小数点以下 3 衡まで求めよ。

問4 希釈後の試料溶液の pH はいくらか。ただし、酢酸の電離度  $\alpha$  は 0.0125,  $\log 3 = 0.477$  とする。小数点以下 2 衡まで求めよ。

(97 福岡教育大)

18. 水酸化ナトリウム水溶液は空気中の二酸化炭素と反応し、一部炭酸ナトリウムになる。長期間放置した水酸化ナトリウム水溶液中の炭酸ナトリウム濃度は、滴定で求めることができる。表 I は、試料溶液として炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム及びそれらの混合溶液を 0.100 mol/L 塩酸により中和滴定した結果を示した。なお、解答は有効数字 3 衡で求めよ。

表 I 実験結果

|         | 試料溶液<br>(被滴定溶液)   | 指示薬Ⅰによる中和点までの滴定量 | 指示薬Ⅱによる中和点までの滴定量 | 備考                             |
|---------|---|------------------|------------------|--------------------------------|
| 滴定曲線(A) | (a) 0.0500 mol/L 炭酸ナトリウム水溶液 10.0 mL                                   | $V_1$ mL         | $V_2$ mL         | $V_2 = 2 \times V_1 = 10.0$ mL |
| 滴定曲線(B) | (b) 0.100 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 10.0 mL                                   | $V_3$ mL         |                  |                                |
| 滴定曲線(C) | (c) 0.0500 mol/L 炭酸ナトリウム水溶液 10.0 mL と 0.100 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 10.0 mL | $V_4$ mL         | $V_5$ mL         |                                |

問1 0.0500 mol/L 炭酸ナトリウム水溶液 1.000 L と 0.100 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 1.000 L を調製した。用いた炭酸ナトリウム(式量 106)及び水酸化ナトリウム(式量 40.0)の質量を求めよ。

問2 指示薬Ⅰ、指示薬Ⅱの試薬名を記せ。

問3  $V_3$  を求めよ。

問4 滴定曲線(C)において、始めに破線のように水酸化ナトリウム水溶液の中和反応が起こり、

引き続き炭酸ナトリウム水溶液の中和反応が起こると考えることができる。

(1)  $V_4$  を  $V_1 \sim V_3$  を用いて記せ。

(2)  $V_5$  を  $V_1 \sim V_3$  を用いて記せ。

問5 未知の濃度の長時間放置した水酸化ナトリウム水溶液 10.0 mL を 0.100 mol/L 塩酸で滴定した。この時、指示薬Ⅰにより確認された中和点までの滴定量は 21.0 mL であり、指示薬Ⅱにより確認された中和点までの滴定量は 31.0 mL であった。この時の炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの濃度を求めよ。

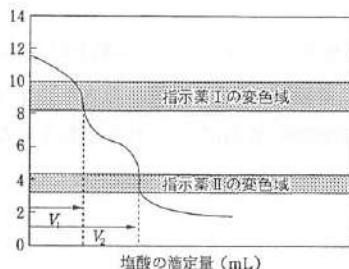


図1 滴定曲線(A)

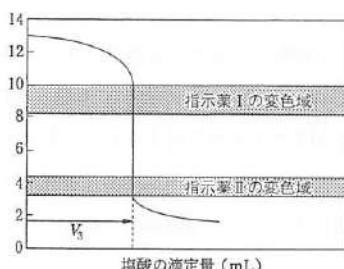


図2 滴定曲線(B)

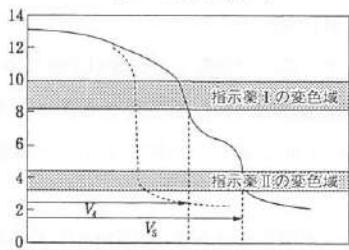


図3 滴定曲線(C)

(97 東京学芸大)

19. 次の実験操作について、下の問1および問2に答えよ。

硫酸ナトリウムと塩化ナトリウムとが溶けている水溶液がある。この水溶液 100 mL をとり、弱塩酸性にしたのち、十分な量の塩化バリウム水溶液を加えたところ白色沈殿(A)が 0.466 g 生じた。いっぽう、十分な量の水素イオンを結合させた陽イオンの交換樹脂をガラス管に充填し、この管を垂直に保ち、もとの水溶液 25 mL を管の上部よりそいで通し、さらに蒸留水を通して樹脂を十分に洗い、管の下部から流出した液を合わせてフラスコに受けた。このフラスコ中の水溶液(B)を 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、中和するのに 31 mL を要した。

問1 白色沈殿(A)の化学式と、フラスコ中の水溶液(B)に含まれるイオンを3つイオン記号で記入せよ。

問2 もとの水溶液 1 L 中に含まれていた無水硫酸ナトリウムと塩化ナトリウムの量は、それぞれ何 g か。ただし、原子量は O = 16, Na = 23, S = 32, Cl = 35.5, Ba = 137 として計算し、小数点以下第3位を四捨五入して小数点以下第2位まで求めよ。

(66 京都大)

20. 空気中の二酸化炭素を吸収して表面が炭酸ナトリウムとなった粒状の水酸化ナトリウムの純度と炭酸ナトリウムの含有率を知るために、次の操作を行った。この水酸化ナトリウム粒 10.0 g を二酸化炭素を含まない水に溶かして 1 L とした。この溶液 10 mL をメチルオレンジを指示薬として中和滴定したところ、0.1 mol/L 塩酸を 23.2 mL 要した。別に、同じ溶液 10 mL に 10% 塩化バリウム水溶液を白色の沈殿 ( $\text{BaCO}_3$ ) の生成がもはや起こらなくなるまで加えたのち、フェノールフタレインを指示薬として、同じ濃度の塩酸で沈殿が溶けないように滴定したところ、21.0 mL で中和された。

(A) 水酸化ナトリウムの純度、および(B)炭酸ナトリウムの含有率はそれぞれ何%か。解答は四捨五入により有効数字 3 けたで記せ。(式量  $\text{NaOH} = 40$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106$ )

(89 九州大)

21. 化学肥料に含まれる硫酸アンモニウム含有量(%)を求めるために以下の実験を行った。まず、化学肥料を 1.00 g はかりとり、適量の水に溶かして蒸留装置に連結した後、濃水酸化ナトリウム溶液を加えてアルカリ性とした。これに 0.5 mol/L 硫酸溶液 25.0 mL を入れた受器をつないだ。アルカリ性の試料溶液を加熱して発生するアンモニアを全部硫酸溶液中に吸収させた後、1.00 mol/L 水酸化ナトリウム標準溶液で滴定した。

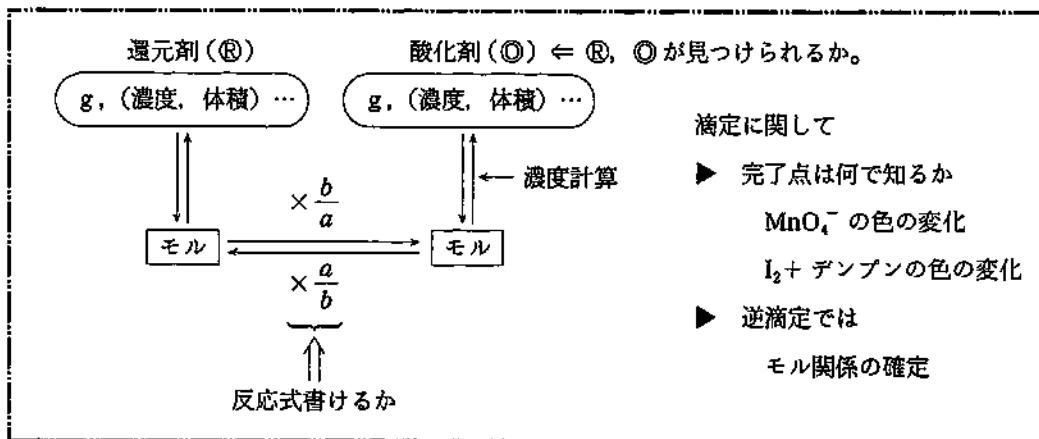
問1 アンモニア吸収用の 0.5 mol/L 硫酸溶液 500 mL を調製するために必要な濃硫酸の量を求めよ。ただし、濃硫酸の純度は 100%，密度は 1.84 g/mL とする。

問2 市販の濃硫酸は水分や不純物を含んでいるため、問1で調製した硫酸が正確な 0.500 mol/L 溶液であるとは限らない。そこで 0.5 mol/L 硫酸溶液 25.0 mL を三角フラスコにとり、これにフェノールフタレイン指示薬を数滴加えた後、1.00 mol/L の水酸化ナトリウム標準溶液で滴定したところ、24.0 mL で中和点に達した。

一方、0.5 mol/L 硫酸溶液 25.0 mL にアンモニアを吸収させた後、1.00 mol/L の水酸化ナトリウム標準溶液で滴定すると、12.0 mL で中和点に達した。化学肥料中の硫酸アンモニウム含有量(%)を求めよ。 $(\text{H}_2\text{SO}_4$  の分子量は 98 で、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  の式量は 132)

(97 香川大)

## § 4 酸化還元反応

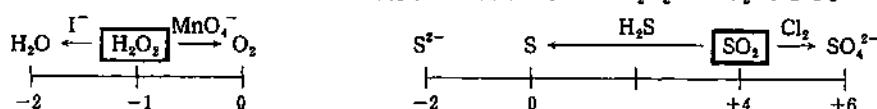


## ① 酸化剤、還元剤の判定

もちろん酸化剤、還元剤によくなる物質についてまず整理しておく必要がある。

|   | 単体  | 化合物中  |   |
|---|---|---|---|
| ◎ | M ... K, Na, Zn<br>... Fe, Cu, ...  | VIII<br>... $\text{I}^-$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$<br>$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | VI<br>... $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Cu}^+$<br>$\text{Sn}^{2+}$  |
| ○ | X ... $\text{F}_2$ , $\text{Cl}_2$ , $\text{Br}_2$<br>... $\text{O}_2$ , $\text{O}_3$ | IV<br>... $\text{Ag}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$  | VII<br>H <sup>+</sup> の存在下<br>... $\text{MnO}_4^-$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$<br>$\text{NO}_3^-$ , $\text{MnO}_2$ |

状況によって、どちらにもなりうる物質でよく出るものは  $\text{H}_2\text{O}_2$  と  $\text{SO}_2$  である。



## ② 酸化還元反応式の組み立て方

## ① 基本的手順

- (1) 酸化剤、還元剤の半反応式を書く。
- (2)  $e^-$  を消去する。 ..... イオン反応式ができる。
- (3) 対イオンを加え整理する。 ..... 化学反応式ができる。

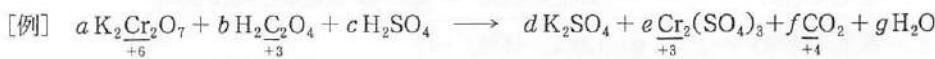
## ② 半反応式を書く

- (1) 何から何へは覚える。 .....  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$
- (2) 酸化数から  $e^-$  の出入りを書く。 .....  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$
- (3) 液性にあわせて  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  で原子のバランスをとる。 .....  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e^- + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

## ③ 反応式の係数のみを合わせる必要があるとき

(1) 酸化剤と還元剤の酸化数の変化量が等しいように係数を合わせる。

(2) 残りの係数は各元素の原子数が左右等しいことから決定する。

(1) • Cr  $+6 \longrightarrow +3$  なので Cr 1 個あたり  $-3$  の酸化数が変化する。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1 個あたり Cr は 2 個あるので  $(-3) \times 2 = -6$  の酸化数が変化する。• C  $+3 \longrightarrow +4$  なので C 1 個あたり  $+1$  の酸化数が変化する。 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  1 個あたり C は 2 個あるので  $(+1) \times 2 = +2$  の酸化数が変化する。これらをつり合わせるために  $a : b = 1 : 3$  でなければならない。そこで

までが決まる。

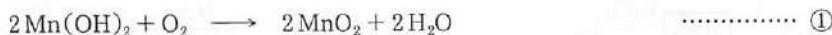
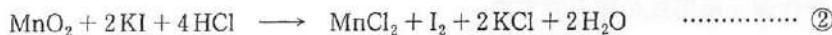
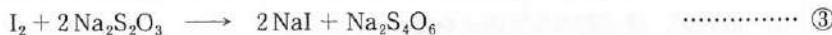
(2) K の数から,  $d = 1$ 。SO<sub>4</sub> の数から,  $c = 4$ 。H の数から,  $g = 7$ 。

## ③ 物質量 (mol) の関係を追う

酸化還元反応の終点を示す指示薬はあまりなく、主に

(1) 滴下している MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> の赤紫が消えなくなる点(2) I<sub>2</sub> + デンプンの青紫が Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の滴下で消える点

で知る。そのため、反応が何段階にもなって、モル関係を見失いがちになる。

[例] 水に溶けている O<sub>2</sub> の量を定量する。O<sub>2</sub> を直接滴定で求めることはできない。まず、十分量の Mn(OH)<sub>2</sub> と反応させて MnO<sub>2</sub> とする。生じた MnO<sub>2</sub> も直接滴定で求めることができない。ここに KI と HCl を十分量入れて、I<sub>2</sub> を生じさせる。I<sub>2</sub> なら、デンプンを指示薬にして Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で滴定することができる。わかるのは滴下した Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の量であり、求める O<sub>2</sub> は、①～③よりNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 1/4 の物質量 (mol) であることがわかる。

## ④ 濃度計算

たとえば、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の水溶液を KMnO<sub>4</sub> の硫酸酸性水溶液で滴定すると H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の mol/L が求まる。ただ、問では求めるのが H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の質量%であるときがある。このときは、算出した mol/L の値を質量%の値に変換しなければならない。ここでつまづく人がいる。（第2章 - § 2 を参照）

## ◀ 重要な半反応式 ▶

## 還元剤

|   |  |
|---|--|
| $\boxed{\text{Na}} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$  | $2 \boxed{\text{I}^-} \longrightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$                                     |
| $\boxed{\text{Zn}} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$   | $2 \boxed{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \longrightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{e}^-$       |
| $\boxed{\text{H}_2} \longrightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$  | $\boxed{\text{S}^{2-}} \longrightarrow \boxed{\text{S}} + 2 \text{e}^-$                              |
|   | $\boxed{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \longrightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{e}^-$                     |
| $\boxed{\text{Fe}^{2+}} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$  | $\boxed{\text{H}_2\text{S}} \longrightarrow 2 \text{H}^+ + \boxed{\text{S}} + 2 \text{e}^-$          |
| $\boxed{\text{Sn}^{2+}} \longrightarrow \text{Sn}^{4+} + 2 \text{e}^-$  | $\boxed{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \longrightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{CO}_2 + 2 \text{e}^-$ |
| $\boxed{\text{Cu}^+} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$   | $\boxed{\text{H}_2\text{O}_2} \longrightarrow 2 \text{H}^+ + \text{O}_2 + 2 \text{e}^-$              |
| $\boxed{\text{SO}_2} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \boxed{\text{SO}_4^{2-}} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ |  |
| $\boxed{\text{RCHO}} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \boxed{\text{RCOOH}} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$       |  |

## 酸化剤

|   |                    |
|---|--------------------|
| $\boxed{\text{Cl}_2} + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-$  |                    |
| $\boxed{\text{Br}_2} + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Br}^-$  |                    |
| $\boxed{\text{I}_2} + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{I}^-$  |                    |
| $\boxed{\text{O}_2} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$                                     | (H <sup>+</sup> 下) |
| $\boxed{\text{O}_2} + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \longrightarrow 4 \text{OH}^-$                                    |                    |
| $\boxed{\text{O}_3} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$                          | (H <sup>+</sup> 下) |
| $\boxed{\text{O}_3} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{OH}^- + \text{O}_2$                         |                    |
| $\boxed{\text{H}_2\text{O}_2} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$                           | (H <sup>+</sup> 下) |
| $\boxed{\text{H}_2\text{O}_2} + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{OH}^-$   |                    |
| $\boxed{\text{MnO}_4^-} + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \longrightarrow \boxed{\text{Mn}^{2+}} + 4 \text{H}_2\text{O}$        | (H <sup>+</sup> 下) |
| $\boxed{\text{MnO}_4^-} + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^- \longrightarrow \boxed{\text{MnO}_2} + 4 \text{OH}^-$         |                    |
| $\boxed{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$ |                    |
| $\boxed{\text{HNO}_3} + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \boxed{\text{NO}_2} + \text{H}_2\text{O}$                   | (濃)                |
| $\boxed{\text{NO}_3^-} + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \longrightarrow \boxed{\text{NO}} + 2 \text{H}_2\text{O}$              | (希)                |
| $\boxed{\text{H}_2\text{SO}_4} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \boxed{\text{SO}_2} + 2 \text{H}_2\text{O}$    | (熱濃)               |

$\boxed{\text{O}_2} \xrightarrow{\quad} \boxed{\text{H}_2\text{O}_2} \xrightarrow{\quad} \boxed{\text{H}_2\text{O}} \xrightarrow{\quad} \boxed{\text{O}_2}$

$\boxed{\text{MnO}_4^-} \xrightarrow{\quad} \boxed{\text{MnO}_2} \xrightarrow{\quad}$

$\boxed{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \xrightarrow{\quad} \boxed{\text{Cr}^{3+}}$

$\boxed{\text{HNO}_3} \xrightarrow{\quad} \boxed{\text{NO}_2} \xrightarrow{\quad}$

基本演習 16 —《H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の KMnO<sub>4</sub> による滴定》—

0.125 mol/L の H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 水溶液 20.0 mL は、硫酸酸性のもとで、KMnO<sub>4</sub> 水溶液 10.0 mL と過不足なく反応した。KMnO<sub>4</sub> のモル濃度を求めよ。

(解) • KMnO<sub>4</sub> が酸化剤、そこでショウ酸が還元剤



$$\begin{array}{ccccccccc} x & \times & 10.0 & \times 5 & = 0.125 & \times 20.0 & \times 2 & \Rightarrow x = [0.100] \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ \text{KMnO}_4 \text{ の } & & \text{KMnO}_4 \text{ の } & \text{入った e}^- & \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ の } & \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ の } & \text{出た e}^- \\ \frac{\text{mol}}{\text{L}} & & \frac{\text{m mol}}{\text{m mol}} & \frac{\text{m mol}}{\text{m mol}} & & \frac{\text{mol}}{\text{L}} & \frac{\text{m mol}}{\text{m mol}} & \end{array}$$

基本演習 17 —《H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の KMnO<sub>4</sub> による滴定》—

濃度不明の過酸化水素水 1.00 mL に水を加えて 200 mL にし、その 20.0 mL をとって、希硫酸を加え強酸性とした。これに 0.0200 mol/L の過マンガン酸カリウム溶液を、その色が消えなくなる点まで滴下したところ、12.6 mL を要した。もとの過酸化水素水の濃度を質量%で示せ。ただし、もとの過酸化水素水の密度は 1.07(g/mL) とする。(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分子量 = 34)

(解)

$$\begin{array}{ccccccccc} & + \text{水} & \longrightarrow & \text{取} & \longrightarrow & \text{KMnO}_4 \text{ aq} & \longrightarrow \\ \overbrace{1.00} & \overbrace{\frac{x}{100}} & \overbrace{1.07} & \overbrace{200} & \overbrace{20.0} & \overbrace{0.0200} & \overbrace{12.6} \\ \text{mL(全)} & \frac{\text{g(A)}}{\text{g(全)}} & \frac{\text{g(全)}}{\text{mL(全)}} & \text{mL(全)} & \text{mL(全)} & \frac{\text{mol(A)}}{\text{L(全)}} & \text{mL(全)} \end{array}$$

KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> どちらも酸化剤としてよく使われる。しかし、KMnO<sub>4</sub> は Mn の酸化数をこれ (+7) 以上あげることはできないので、酸化剤としてしか働き得ない。一方、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の O は -1 の酸化数をもっているから、O<sub>2</sub> になるときに e<sup>-</sup> を出しうる。よってこの場合、KMnO<sub>4</sub> が酸化剤で H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が還元剤となる反応が起こる。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の出した e<sup>-</sup> の mol と KMnO<sub>4</sub> に入った e<sup>-</sup> の mol が等しいことより、次式が成り立つ。

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O}_2 \text{ の出した e}^- \text{ の mol} \quad \quad \quad \text{KMnO}_4 \text{ に入った e}^- \text{ の mol} \\ \left[ \frac{x}{100} \times 1.07 \times 1.00 \right] \times \frac{20.0}{200} \times \frac{1}{34.0} \times 2 = 0.0200 \times \frac{12.6}{1000} \times 5 \\ \frac{\text{g(H}_2\text{O}_2)}{\text{g(全)}} \frac{\text{mL(全)}}{\text{mL(全)}} \text{ g} \quad \text{g} \quad \frac{\text{mol}}{\text{取 H}_2\text{O}_2} \quad \frac{\text{mol}}{\text{取 H}_2\text{O}_2} \quad \frac{\text{mol}}{\text{(KMnO}_4)} \end{array}$$

$$\Rightarrow x = [20.0] 1 \cdots (\%)$$

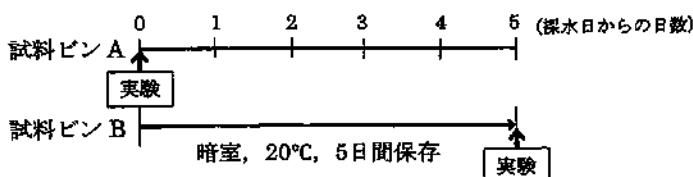
## 演習⑨ 一【酸化還元滴定】

河川の水質汚濁の指標として、以下のものが知られている。

溶存酸素量 DO[mg/L]：水中に溶けている酸素量。

生物化学的酸素要求量 BOD[mg/L]：微生物による有機物分解にともなう酸素消費量。試料水を密閉容器中に一定温度で一定時間保ったときの DO の減少量から求める。値が高いほど、汚濁が激しい。

ある河川の水質汚濁を調査する目的で、100 mL の密閉容器(共栓付き試料ビン A および B)を用いて、正確にそれぞれ 100 mL 採水し、空気が入らないように栓をして試料水とした。下図の通り、試料ビン A は採水直後、試料ビン B は暗条件下 20 ℃ で 5 日間保った後に実験を行い、それぞれの DO を求め、その減少量から BOD を算出した。

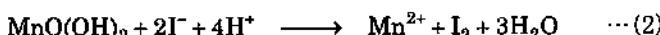


### 実験

試料ビン中の試料水に 2.0 mol/L 硫酸マンガン  $MnSO_4$  水溶液 0.5 mL と塩基性ヨウ化カリウム溶液(ヨウ化カリウム 15 % を含む 70 % 水酸化カリウム水溶液)0.5 mL を静かに注入し、栓をしたところ水酸化マンガン(II)  $Mn(OH)_2$  の白色沈殿が生じた。続いて、十分に混和すると、沈殿が試料水中のすべての溶存酸素と反応して、オキシ水酸化マンガン(IV)  $MnO(OH)_2$  の褐色沈殿に変化した(式 1)。



その後、試料ビン中に 5.0 mol/L 硫酸 1.0 mL を速やかに注入し、密栓して溶液をよく混ぜると、式(2)の反応が起こり、褐色沈殿は完全に溶解し、ヨウ素が遊離した。



この試料ビン中の溶液をすべてコニカルビーカーに移し、ヨウ素を 0.025 mol/L チオ硫酸ナトリウム  $Na_2S_2O_3$  水溶液で滴定したところ、試料ビン A で 3.65 mL、試料ビン B で 1.52 mL のチオ硫酸ナトリウム水溶液を要した。

実験に用いた河川試料水の BOD[mg/L]を求めよ。(酸素の原子量 = 16.0) (22 星葉大)

## 自習問題

\*はハイレベル

22. 過酸化水素水は、反応する相手によって異なる2つの変化を示す。大輔君と涼子さんは、このことをを利用して未知濃度の過酸化水素水の濃度を決める実験を行った。

(大輔君の方法) まず、滴定に用いる過マンガン酸カリウム水溶液の正確な濃度を求めるために、以下の操作を行った。0.100 mol/L のシュウ酸水溶液 10.0 mL をコニカルビーカーにとり、硫酸を加えて酸性にした。この溶液を約 60 °C に加熱したのち、過マンガン酸カリウム水溶液を少しずつ滴下したところ、20.0 mL を加えたとき反応が終了した。

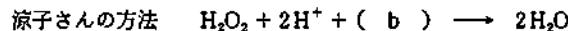
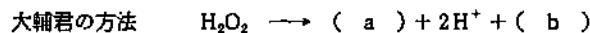
次に、過酸化水素水 10.0 mL に水を加えて 100 mL としたのち、その 10.0 mL をコニカルビーカーにとった。これを先ほどの過マンガン酸カリウム水溶液で滴定しようとしたが、過マンガン酸カリウム水溶液を入れると褐色の沈殿が生成してしまった。

(涼子さんの方法) 過酸化水素水 10.0 mL に水を加えて 100 mL としたのち、その 15.0 mL をコニカルビーカーにとり、硫酸を加えて酸性にした。これに、10% ヨウ化カリウム水溶液 10.0 mL を加えてよく混ぜ合わせたのち、0.100 mol/L チオ硫酸ナトリウム水溶液を用いて滴定したところ、26.4 mL を要した。

問1 大輔君の実験を行う際に必要なコニカルビーカー以外のガラス器具名を3つ答えよ。また、それらの器具が水で濡れている場合には、それぞれどのようにしてから使用すればよいかを書け。

問2 次に示す過酸化水素のイオン反応式の空欄( a ), ( b )をうめて反応式を完成せよ。

また、この2つの式を用いて、大輔君と涼子さんの実験における過酸化水素水の働きの違いについて50字以内で説明せよ。



問3 過マンガン酸カリウム水溶液とシュウ酸の反応は、次の化学反応式によって表される。

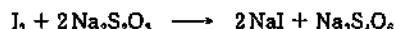


(1) この反応で、マンガンの酸化数はどのように変化するかを答えよ。

(2) 用いた過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度(mol/L)を求めよ。計算式も示すこと。

問4 涼子さんの方法で、滴定の終点を知るために加えなければならない指示薬は何か。また、そのときに見られる色の変化を答えよ。

問5 涼子さんの滴定の結果から、用いた過酸化水素水の質量パーセント濃度を求めよ。ただし、ヨウ素とチオ硫酸ナトリウムとの反応は、次のような式で表され、用いた過酸化水素水の密度は、1.0 g/cm<sup>3</sup>であるとする。計算式も示すこと。



問6 大輔君の方法で、生成した褐色の沈殿は何か。また、正しく滴定を行うために大輔君が加え忘れた試薬は何か。

問7 問3の化学反応式をもとにして、正しい条件での過マンガン酸カリウム水溶液と過酸化水素水の化学反応式を示せ。

問8 問7の化学反応式を踏まえ、今回用いた過酸化水素水を滴定する際に、その終点までに加える過マンガン酸カリウム水溶液の正しい量を求めよ。計算式も示すこと。

(00 高知大)

23\* 河川などの水質汚染の主な原因として有機物が考えられる。化学的酸素要求量 (COD) は水質汚染評価の基準であり、試料 1L 当たりに含まれる有機物を酸化するために必要な酸素の質量 (mg) である。ある河川の COD を求めるために次の操作①～④を順次行った。

操作①：試料 20.0 mL をフラスコにとり、水 80 mL と 6 mol/L の硫酸 10 mL を加え、0.1 mol/L の硝酸銀水溶液数滴を添加し、振り混ぜた。

操作②：①のフラスコに  $5.00 \times 10^{-3}$  mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液 10.0 mL を加えて振り混ぜ、直ちに沸騰水浴中で 30 分間加熱した。このとき、加えた過マンガン酸カリウムの量は、反応を完了させるために、試料水溶液中の有機物の量に比べ、過剰量であった。

操作③：水浴からフラスコを取り出し、 $1.25 \times 10^{-2}$  mol/L のシュウ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) 水溶液 10.0 mL を加えて振り混ぜ、操作②において未反応だった過マンガン酸カリウムをすべて、過剰のシュウ酸ナトリウムで還元した。このとき、二酸化炭素の発生が認められた。

操作④：この水溶液の温度を 50 ~ 60°C とし、 $5.00 \times 10^{-3}$  mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液でわずかに赤い色がつくまで滴定したところ、その滴定量は 2.09 mL であった。

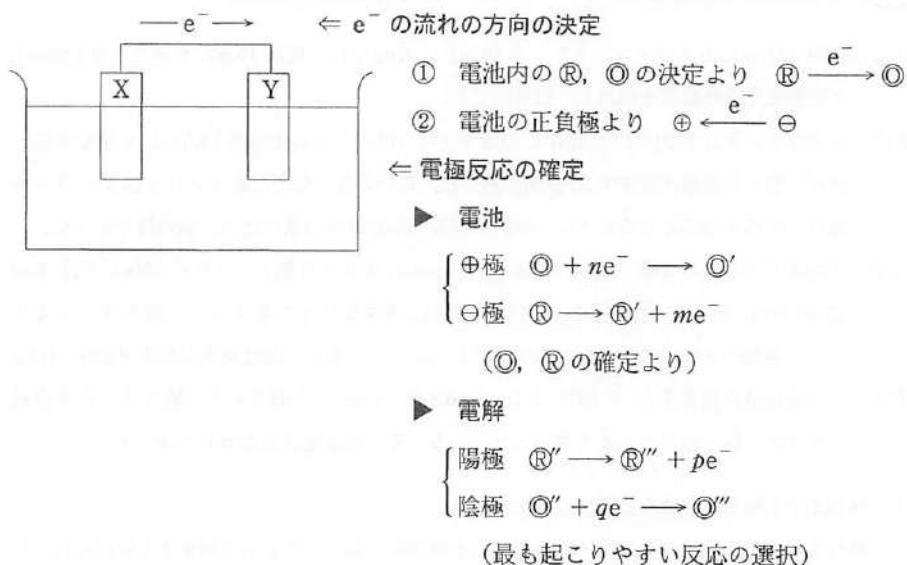
問1 操作①で硝酸銀水溶液を添加する理由を記せ。

問2 操作②における過マンガン酸イオンの反応と操作③で起こったシュウ酸イオンの反応について、電子を含むイオン反応式を記せ。

問3 上記の文章にある COD の定義 (波線部) に基づいて、この河川の COD を求めよ。O の原子量 = 16.0 とする。

(07 お茶の水女大)

## § 5 電気化学



## ▶ 変化量計算

「1つの閉回路中で流れた電気量は等しい」ことをもとに電極反応式を使ってモル計算をする。

$$\begin{array}{ll} \oplus \text{極} & n_{e^-} = n_{\textcircled{O}} \times n \quad (= \text{電流} \times \text{時間} \times \frac{1}{96500}) \\ \parallel & \\ \ominus \text{極} & n_{e^-} = n_{\textcircled{R}} \times m \end{array}$$

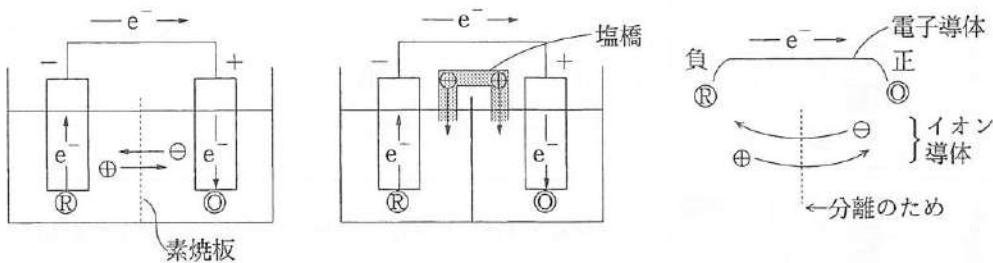
## ▶ 化学用語と電気用語

|      | 電 気                 | 化 学                    | 変換定数など                          |
|------|---------------------|------------------------|---------------------------------|
| 電気量  | クーロン                | mol(e <sup>-</sup> )   | 96500 クーロン/mol(e <sup>-</sup> ) |
| 電気流速 | クーロン/秒<br>(アンペア)    | mol(e <sup>-</sup> )/秒 |                                 |
| 電池   | 正極物質<br>負極物質<br>起電力 | 酸化剤<br>還元剤<br>発熱量      | 起電力 = 発熱量 × 定数                  |

## ① 電極反応の確定

### ① 電池

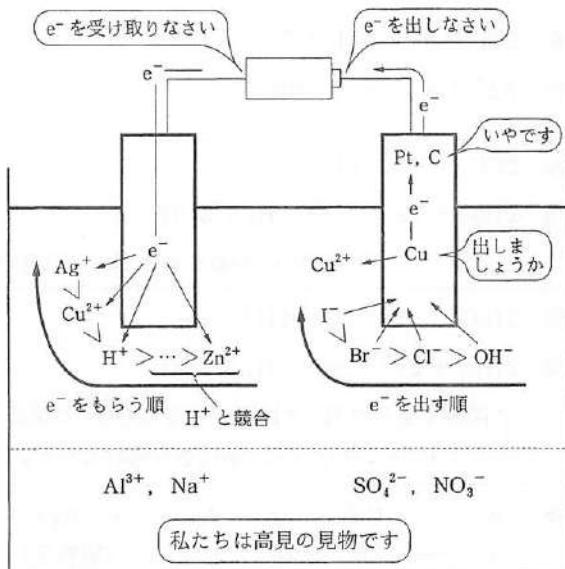
電池は、自発的に起こる酸化還元反応で生じるエネルギーを電気的エネルギーに変換して取り出す装置である。その装置は、酸化剤と還元剤を空間的に分離し、それらを電子導体とイオン導体で接続された構造をもつ。



まず、装置の一般的な仕組みをおさえよう。各電池の根本的な違いは使っている酸化剤と還元剤の違いだけである。そして、電極反応は、単に酸化剤と還元剤の各半反応式である。

### ② 電気分解

電気分解は、電池と電解槽を接続した閉回路の中で、電池の発生するエネルギーを使って、吸熱的な酸化還元反応を電解槽の各極で起こすことである。電池の“命令”的もとに無理に起こす反応なので、可能性のある反応の中で、最も抵抗の少ない反応を確定することが必要である。



陰極 …  $M_1^{m+} + ne^- \rightarrow M_1$   
 イオン化傾向 ( $\Rightarrow$  ①) の小さい金属イオンほど析出しやすい。水中には水分子由来の  $H^+$  が存在するので、 $H_2$  よりイオン化傾向の大きい金属は析出しないはずである。ただし、 $H^+$  の濃度が小さいときは  $Zn^{2+}$  ぐらいまでなら反応（析出）する可能性がある。

陽極 … ①  $M_2 \rightarrow M_2^{m+} + me^-$   
 ②  $X^{l-} \rightarrow X + le^-$   
 陽極に Pt, C 以外の金属を使うと①が起こる。Pt, C を使うと②が起こる。ただし、 $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ は何も変化しない。

### ③ イオン化傾向の順 (イオン化列)

金属の単体が水中で陽イオンとなる反応の起こりやすさの順に金属を並べたもの。

|   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |                   |    |    |    |    |    |
|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-------------------|----|----|----|----|----|
| 鉄 | 馬  | する | か  | な  | マガ | アル | マン | あ  | てつ | こ  | に  | すん | ば  | (H <sub>2</sub> ) | こ  | す  | ざる | 留  | 金  |
| K | Ba | Sr | Ca | Na | Mg | Al | Mn | Zn | Fe | Co | Ni | Sn | Pb |                   | Cu | Hg | Ag | Pt | Au |

◀ 重要な電極反応式 ▶

電池

|        |  |  |
|--------|--|--|
| ダニエル電池 |  | $\oplus \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$<br>$\ominus \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$  |
| ボルタ電池  |  | $\oplus 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$<br>$\ominus \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$  |
| 鉛蓄電池   |  | $\oplus \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$<br>$\ominus \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$ |
| 燃料電池   |  | $\oplus \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$<br>$\ominus \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$                                  |

電気分解

|         |  |  |
|---------|--|--|
| Naの合成   |  | 陽極 $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$<br>陰極 $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$   |
| NaOHの合成 |  | 陽極 $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$<br>陰極 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$<br>(H <sub>2</sub> OがあるときNaは出ない)   |
| 水の電解    |  | 陽極 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$<br>陰極 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$<br>(陽極で生じたH <sup>+</sup> と陰極で生じたOH <sup>-</sup> が反応してH <sub>2</sub> Oとなるので、結局水の電解となる。) |
| Cuの精錬   |  | 陽極 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$   $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}\downarrow$<br>$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$   (陽極泥)<br>陰極 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$                   |
| Alの合成   |  | 陽極 $\text{C} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO} + 2\text{e}^-$<br>$(\text{C} + 2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{e}^-)$<br>陰極 $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$  |

## ② 電気量の計算

### ① クーロン $\longleftrightarrow e^-$ のモル の換算

電気量は普通クーロンを単位にしている。そして、電流（速度）はクーロン/秒 = アンペアで与えられる。したがって、 $I$  アンペアで  $t$  秒流すと、

$$I \times t \text{ クーロン}$$

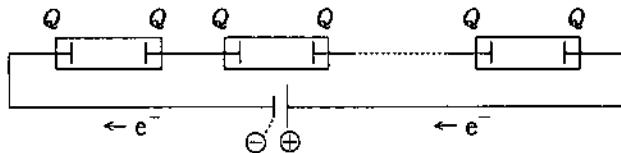
クーロン  
秒

の電気量が流れる。ところで、電極反応式で与えられるのは、 $e^-$  の物質量 (mol) と他物質の物質量 (mol) との関係である。だから、このクーロンの単位で表される電気量を  $e^-$  の物質量 (mol) に換算する量が必要である。それがファラデー定数である。

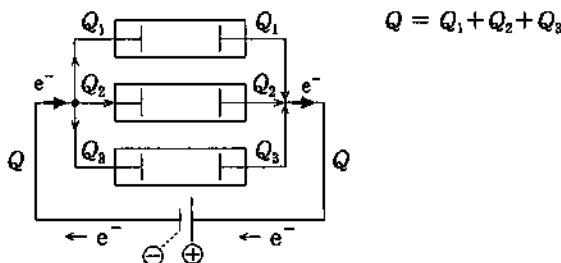
$$1F = 96500 \left( \frac{\text{クーロン}}{\text{mol}(e^-)} \right)$$

### ② 直列と並列

直列の場合、1本の回路を流れる電気量はどこもすべて同じでなければならないから、すべての極で出入りする  $e^-$  の物質量 (mol) は同じである。



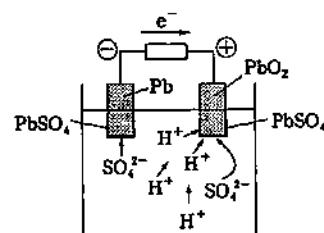
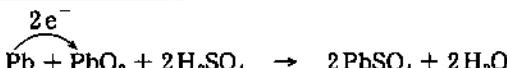
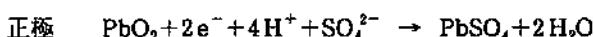
並列の場合、電気は分岐して流れるので各電解槽の陽陰極で出入りする電気量は等しいが、異なる電解槽で出入りする量は異なっている。



## ③ 電解液の濃度変化

電極で酸化または還元される物質の変化だけでなく、電解液中でいろいろな物質が変化または移動している。

### ① 鉛蓄電池

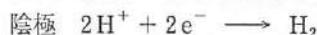
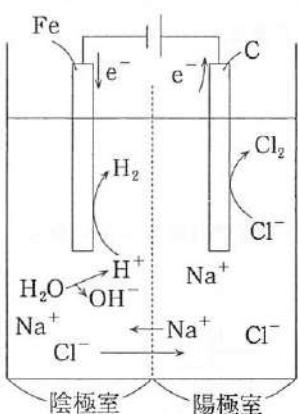


$\text{PbO}_2$  が酸化剤,  $\text{Pb}$  が還元剤であるので放電とともにそれらの量が変化していくのは当然であるが、酸化、還元を全く受けない  $\text{H}_2\text{SO}_4$  も減少し、また水も生成する。2 mol の  $e^-$  が流れると 2 mol の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  が減少し、2 mol の  $\text{H}_2\text{O}$  が生成する。これにともなって硫酸の濃度が減少する。

そこで、硫酸という酸化還元を受けない物質の濃度変化から、流れた  $e^-$  の物質量 (mol) を計算することができる。また逆に、流れた電気量から硫酸の濃度変化を追うことができる。

| 物質量<br>(mol) | $e^-$ (流れた) | $\text{H}_2\text{SO}_4$ | $\text{H}_2\text{O}$ |
|--------------|-------------|-------------------------|----------------------|
|              | 1           | -1                      | +1                   |

## ② 隔膜法による $\text{NaCl}$ 水溶液の电解

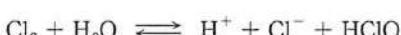


の反応が起こる。

### ・ $[\text{H}^+]$

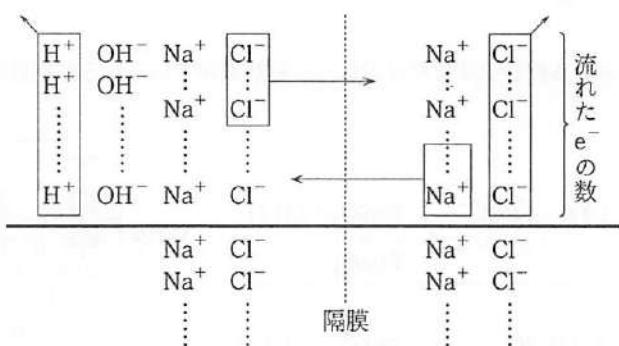
- 陰極では、 $\text{H}^+$  が  $\text{H}_2$  となって出していくが、この  $\text{H}^+$  は水の電離によって出されたものである。したがって、1 mol の  $e^-$  が流れると 1 mol の  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$  が起こり、1 mol の  $\text{OH}^-$  が生じ、水溶液の pH は上がっていく。

- 陽極では、 $\text{Cl}_2$  が生じるが、 $\text{Cl}_2$  は一部水中に溶け、またその一部が水と反応して酸性を示す。



### ・イオンの移動

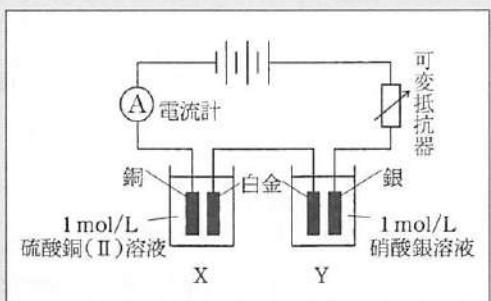
2つの極の槽を完全にしきると電気は流れない。それは、陽極では  $\text{Cl}^-$  がなくなるので陽イオン過剰になり、陰極では  $\text{OH}^-$  が生じるので陰イオン過剰になり、逆の電位差がかかるからである。これを防ぐためには、イオンの通過できる膜でしきらなくてはならない。この場合、 $\text{Na}^+$  が陽極室から陰極室へ、 $\text{Cl}^-$  や生成した  $\text{OH}^-$  の一部が陰極室から陽極室へ流れる。陽イオン交換膜を使えば、陰イオンは移動せず、 $\text{Na}^+$  のみが陽極室から陰極室に移動する。



## 基本演習 18 〈電気分解〉

次の文章を読み、1~4の問い合わせに答えよ。

電解そうXには1 mol/L 硫酸銅(II)溶液、電解そうYには1 mol/L 硝酸銀溶液を入れ、図のようにそれぞれの電極を接続し、0.50 Aの一定電流で、ある時間電気分解を行った。その結果、Yそうの陰極の重さが2.7 g増えた。



問1 電気分解を行った時間はいくらか。

問2 Xそうの陰極の重さはいくら変化したか。増加したか、減少したかも明示せよ。

問3 Xそうの陽極で発生した気体は何か。またその体積は標準状態では何mLになるか。

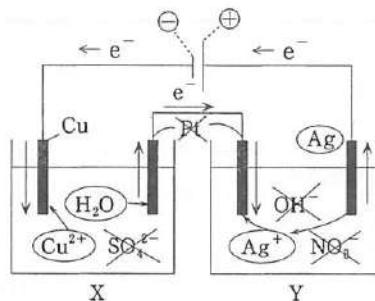
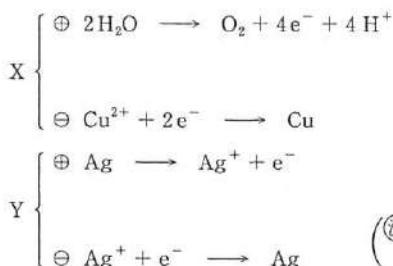
問4 Xの電解後の体積が250 mLならばpHはいくらか。

(原子量 Cu = 63.5, Ag = 108, ファラデー定数 96500 C/mol)

(82 九州大)

(解) 図の中に  $e^-$  の流れを書き込むと各極

の反応を逆に書いてしまうようなことはない。



(注) Yはほとんど無熱反応になるから、電圧の  
ほとんどはXにかかる。

問1 直列なので、すべての極で出入りした  $e^-$  の物質量は等しい。そして、 $e^-$  の物質量と各極で変化する物質の量とは上の反応式で明らかであるから、どこかの極での物質の変化量さえわかれば、すべての物質の量が決まる。この問いでは、Yの陰極での変化量が与えてある。

$$\frac{2.7}{108} \times 96500 \frac{\text{クーロン}}{\text{mol}(e^-)} = 0.5 \times \frac{(3600t)}{\text{秒}} \quad \therefore t = 1.34 \text{ 時間} \\ \text{mol(Ag)} = \text{mol}(e^-)$$

↓  
1時間20分

$$\begin{array}{ccccccc} \text{問2} & 0.025 & \times \frac{1}{2} & \times 63.5 & = & \boxed{0.79} & \text{g 増加} \\ & \text{mol} & \text{mol} & \text{g} & & & \\ & (e^-) & (\text{Cu}) & (\text{Cu}) & & & \end{array}$$

問3  $0.025 \left| \begin{array}{c} \times \frac{1}{4} \\ \text{mol(e}^-) \end{array} \right| \times 22400 \left| \begin{array}{c} \text{mL} \\ (\text{O}_2, \text{標}) \end{array} \right| = [1.4 \times 10^2] \text{ mL の } [\text{O}_2]$

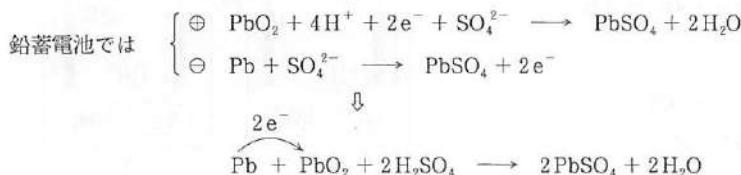
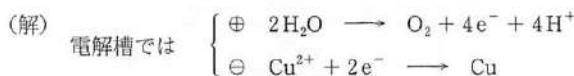
問4  $0.025 \left| \begin{array}{c} \div 0.25 \\ \text{mol(e}^-) \\ = \text{mol(H}^+) \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} = 0.1 \\ [\text{H}^+] \\ \text{mol/L} \end{array} \right| \therefore \text{pH} = [1.0]$

なお、 $\text{CuSO}_4(\text{aq})$  は加水分解で少し酸性を示すが、電解後は強酸である  $\text{H}_2\text{SO}_4$  が生じているので、溶液の  $[\text{H}^+]$  は  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の出す  $\text{H}^+$  のみを考えれば十分である。

**基本演習 19 〈鉛蓄電池〉**

鉛蓄電池を用いて白金板を電極にして硫酸銅水溶液を電気分解すると、陰極に 5.08 g の銅が析出した。鉛蓄電池には 35 質量% の硫酸 1000 g が使われたとすると電解後、硫酸の質量% はいくらか。(原子量は H = 1.0, O = 16, S = 32, Cu = 63.5)

(83 名城大)



流れた電気量は

$$\frac{5.08}{63.5} \left| \begin{array}{c} \times 2 \\ \text{mol(Cu)} \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} = 0.16 \text{ (mol)} \\ \text{mol(e}^-) \end{array} \right|$$

鉛蓄電池の放電反応での各物質の物質量(mol)比は、

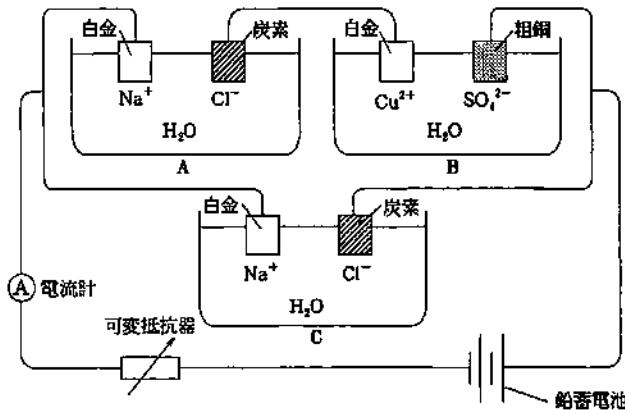
$$\text{e}^- : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : (-1) : (+1)$$

であるから、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  は  $-0.16 \text{ mol}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  は  $+0.16 \text{ mol}$  変化した。よって、電解後の濃度は

|  |  |                        |
|--|--|------------------------|
| $\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow \frac{35}{100} \times 1000$ | $-98 \times 0.16$                          | $\times 100 = [34] \%$ |
| 全体 $\Rightarrow 1000$  | $-98 \times 0.16 + 18 \times 0.16$<br>硫酸 水 | はじめ あと                 |

## 演習⑩ 一【電気化学計算】

いずれも 1.000 mol/L の濃度をもつ、 $\text{NaCl}(\text{aq})$ ,  $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ ,  $\text{NaCl}(\text{aq})$  の各水溶液 500 mL の入った容器 A, B, C を下図のような回路につなぎ一定電流を流した。



その結果、B の一方の電極は 6.35 g 重くなり、他方は 6.50 g 軽くなった。また、C の陰極では標準状態で 3360 mL の気体が発生した。B 槽中の  $\text{Cu}^{2+}$  の濃度は 0.010 mol/L 減少した。なお、粗銅の不純物は亜鉛と銀で粗銅中に均一に分散しており、Ag は放電反応を全くしなかったと考え、また、溶液の体積は常に一定とする。次の問い合わせよ。(原子量は H = 1.0, O = 16, S = 32, Cu = 63.5, Zn = 65.4)

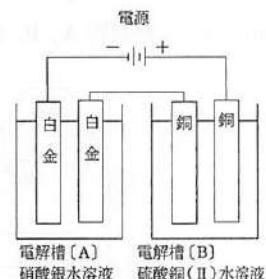
問1 粗銅中の銀の質量 % を求めよ。

問2 発生する気体がすべて溶液中から出していくとすれば、A での pH はいくらになるか。

水のイオン積  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ ,  $\log_{10} 2 = 0.30$  とする。

問3 鉛蓄電池の硫酸(密度 1.26 (g/mL)) は、最初 35 質量 % で 500 mL であった。反応後の質量 % はいくらか。

24. 図のように、電解槽 [A], [B]、および鉛蓄電池を直列につないだ。電解槽 [A] には硝酸銀水溶液、電解槽 [B] には硫酸銅(II)水溶液を入れ、電解槽 [A] の極板は白金板、電解槽 [B] の極板は銅板を用いた。電流がある時間通じたところ、電解槽 [A] の陰極板の質量が 4.32 g 増加した。この電気分解について (1)~(4) に答えよ。ただし、原子量は Cu = 64, Ag = 108 を用いよ。

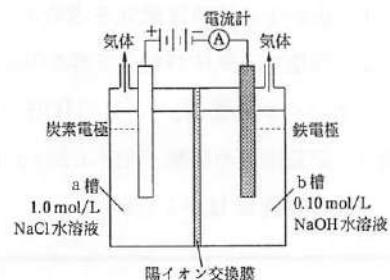


- (1) 流れた電子 ( $e^-$ ) は何 mol か。
- (2) 電解槽 [A] の陽極から発生する気体の種類と発生量 ( $cm^3$ ) を答えよ。ただし、発生量は標準状態での体積である。
- (3) 電解槽 [B] の陽極板と陰極板の質量はどのように変化するか。a ~ e の中から一つ選べ。  
 a : 両極板とも変わらない      b : 両極板とも増加する      c : 両極板とも減少する  
 d : 陽極板は変わらないが、陰極板は増加する  
 e : 陽極板は減少し、陰極板は増加する
- (4) 放電中の鉛蓄電池の負極で起こる変化を、電子  $e^-$  を含む化学反応式で書け。

(97 東海大)

25. 右図のような装置を用い、イオン交換膜の左側

(a 槽) に 1.0 mol/L の食塩水 2.0 L を、右側 (b 槽) に 0.10 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 2.0 L を入れて電気分解を行った。2.0 A の電流で電気分解をある時間行ったところ、イオン交換膜の両側の水槽から  $27^\circ C$ ,  $1.0 \times 10^5 Pa$  で合わせて 4.98 L の気体が発生した。以下の問 1 ~ 問 6 に答えよ。なお、陽イオ



ン交換膜は、陽イオンのみを通すことができる高分子の膜である。また、両極から発生した気体は、槽の水溶液には溶けないものとする。なお、気体定数は  $8.3 \times 10^3 Pa \cdot L / (mol \cdot K)$  であり、電子 1 mol の電気量は  $9.65 \times 10^4 C$  とする。発生する気体は理想気体の状態方程式に従うと仮定する。計算の結果は、問 6 を除いて有効数字 2 桁で答えること。必要であれば次の数値を用いること。 $\log 2 = 0.30$ ,  $\log 3 = 0.48$

- 問 1 イオン交換膜の左側 (a 槽) から発生した気体の分子式を記せ。
- 問 2 イオン交換膜の右側 (b 槽) から発生した気体の分子式を記せ。
- 問 3 電気分解で流れた電子の物質量 (mol) を求めよ。
- 問 4 電気分解を行った時間 (秒) を求めよ。
- 問 5 電気分解後のイオン交換膜の右側 (b 槽) の水酸化物イオンの濃度 (mol/L) を求めよ。
- 問 6 電気分解後のイオン交換膜の右側 (b 槽) の pH を小数点以下第一位まで求めよ。

(97 名古屋工大)

26. 次の文の (1) ~ (6) に適切な語、数値を記入せよ。原子量は、Ni = 59, Cu = 64, Ag = 108, フラデー定数は  $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$  とする。

純度の高い銅を得るために、現在では電解精錬法が用いられている。銅鉱石から得られた純度の低い粗銅板と純銅板をそれぞれ電極として用い、硫酸酸性の硫酸銅(II)水溶液を 0.3 V 程度の電圧をかけて電気分解する。粗銅板を (1) 極に用いると、反対の極に高純度の銅が得られる。このとき、不純物の一部は (1) 極の下に沈殿し、銅よりもイオン化傾向の (2) 不純物は (1) 極から溶け出し、溶液中に残留するので、粗銅から純度の高い銅を得ることができる。

不純物として、ニッケルと銀が含まれている粗銅を用いて、硫酸銅(II)水溶液中で、5.00 A の一定電流を流して電解精錬を行った。電極として用いた粗銅板と純銅板の質量は、電解精錬前にはそれぞれ 80.00 g と 10.00 g であった。電解精錬後の粗銅板の質量は 10.00 g、純銅板の質量は 79.12 g となった。また、生じた沈殿は (3) であり、その質量は 1.03 g であった。したがって、このとき流れた電気量は (4) クーロンであるので、通電した時間はおよそ (5) 時間である。また、この粗銅板中の銅の純度(質量パーセント)は、およそ (6) % である。

(13 関西大)

27. アルミニウムの製造に関するつぎの文章を読み、下の間に答えよ。ただし、各元素の原子量は、C = 12, O = 16, F = 19, Na = 23, Al = 27 とし、フラデー定数を  $96500 \text{ C/mol}$  とする。

ボーキサイトから精製した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に水晶石 ( $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ) を加えて溶融すると、溶融塩中で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、 $\text{Al}^{3+}$  と  $\text{O}^{2-}$  に電離して存在する。これを、炭素を陽極および陰極として電解すると、陰極でアルミニウムが融解状態で析出する。一方、陽極では、生じた酸素がただちに炭素電極と反応して二酸化炭素および一酸化炭素を発生するので、陽極の炭素電極はしだいに消耗する。

問A 融解塩電解によって、アルミニウムを 1800 g 析出させた。この電解に要した電気量を求めよ。解答は有効数字 3 術目を四捨五入して、右の形式により示せ。

問B 問Aにおいて、陽極の消耗量は、1140 g であった。発生した二酸化炭素と一酸化炭素の物質量の比を求めよ。ただし、陽極で生じた酸素は、すべて炭素電極と反応したものとする。

解答は小数点以下第 1 位を四捨五入して、右の形式により示せ。

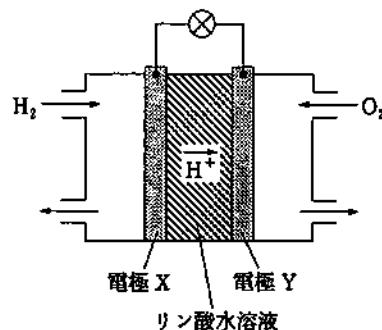
.   $\times 10^7 \text{ C}$

$\text{CO}_2 : \text{CO} = 1 :$

(02 東京工業大)

28\* 次世代のクリーンエネルギー源として研究が進んでいる燃料電池は、水素やメタンなどの燃料を燃焼させるととき放出されるエネルギーを電気エネルギーとして取り出す装置である。

図1は、水素-酸素燃料電池の原理を示したものである。白金触媒を含有する多孔質炭素板からなる電極X、Yと、電解質から構成されている。この電解質にリン酸水溶液を用いたものをリン酸型燃料電池という。電極X、Yを導線で連結し、X極に水素を、Y極に酸素を一定の割合で供給すると、X極では水素が $H^+$ イオンになり、これが電解質中を移動してY極で酸素と反応して水を生成することで発電される。



問1 この燃料電池の構成を次のように表すとき、空欄

a ~  c に適切な化学式を入れよ。

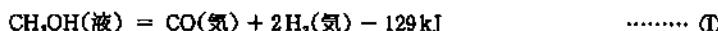
ただし、電極は省略してよい。

(-)  a |  b |  c (+)

図 1

問2 下線部(1), (2)の反応を、電子 $e^-$ を含む反応式で記せ。

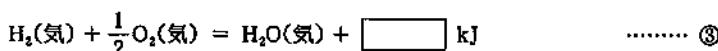
燃料電池システムの開発において、燃料に用いる水素をメタノールから製造する装置が研究されている。この水素製造装置は、以下の2つの反応を利用したものである。まず、メタノールを第1の反応装置に送り込み、式①の反応で分解してCOと $H_2$ の混合ガスを生成させる。



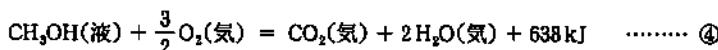
COは燃料電池の電極を劣化させてるので、水蒸気とともに第2の反応装置に送り込み、式②の反応で $H_2$ を生成させる。



上記の水素製造装置で得られた $H_2$ を燃料電池に送ると、燃料電池側では式③の反応が起こり、この反応熱を電気エネルギーに変換する。



ここで、このシステムにおける一連の反応をまとめると、式④となる。



問3 式③の  に当てはまる数値を求め、整数で記せ。

問4 この電池で、化学エネルギーがすべて電気エネルギーに変換されるものとすると、毎秒 $1.93 \times 10^3 \text{ C}$ の電気量が得られる。この電池で1秒間に生成する水の質量(g)、および水素製造装置で1秒間に消費されるメタノールの質量(g)を求める、有効数字2桁で記せ。

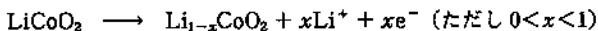
問5 この電池で発生する全エネルギー(出力)は、実際には $100 \text{ J/s}$ しかなかった。この電池のエネルギー変換効率(%)を求める、有効数字2桁で記せ。

(03 名古屋工大)

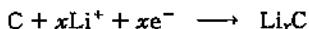
29. リチウムイオン電池に関する次の文章を読んで、問1～3に答えよ。

リチウムイオン電池は、携帯電話やデジタルカメラなどに使われる二次電池で、正極材料には  $\text{LiCoO}_2$ 、負極材料に黒鉛、電解質としてリチウム塩を含む溶液が用いられている。 $\text{LiCoO}_2$  の結晶では、塩化ナトリウム型結晶構造の塩化物イオン  $\text{Cl}^-$  の位置に酸化物イオン  $\text{O}^{2-}$  が配置し、ナトリウムイオン  $\text{Na}^+$  の位置に、リチウムイオン  $\text{Li}^+$  あるいはコバルト(III)イオン  $\text{Co}^{3+}$  が配置する。塩化ナトリウム結晶では、イオン間に働く [ア] 力により  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  が引き合っている。単位格子中の一つの  $\text{Na}^+$  に着目すると、最も近い距離にある  $\text{Cl}^-$  は [イ] 個あり、また、着目した  $\text{Na}^+$  に最も近い距離にある  $\text{Na}^+$  は [ウ] 個ある。

リチウムイオン電池の充電時には、正極材料  $\text{LiCoO}_2$  で以下の反応が起こる。



$\text{LiCoO}_2$  から  $\text{Li}^+$  が引き抜かれるとともに、同量の  $\text{Co}^{3+}$  がコバルト(IV)イオン  $\text{Co}^{4+}$  に酸化される。放電時には逆の変化が起こる。この充電と放電の際結晶格子が伸縮するため、この伸縮がリチウムイオン電池の劣化原因の一つとなる。負極材料である黒鉛は、炭素原子が強い結合でつながった網目状の平面構造をつくり、この平面どうしが [エ] 力で弱く結合した層状の構造をもつ。充電時には、[エ] 力で弱く結合した層間に  $\text{Li}^+$  が侵入し、以下の反応が起こる。



ただし、ここで C は黒鉛を表している。充放電にともない  $\text{Li}^+$  が両極間を移動するため、リチウムイオン電池はシャトルコック型電池ともよばれる。

問1 文中の空欄 [ア] ~ [エ] にあてはまる最も適切な語句または数値を記せ。

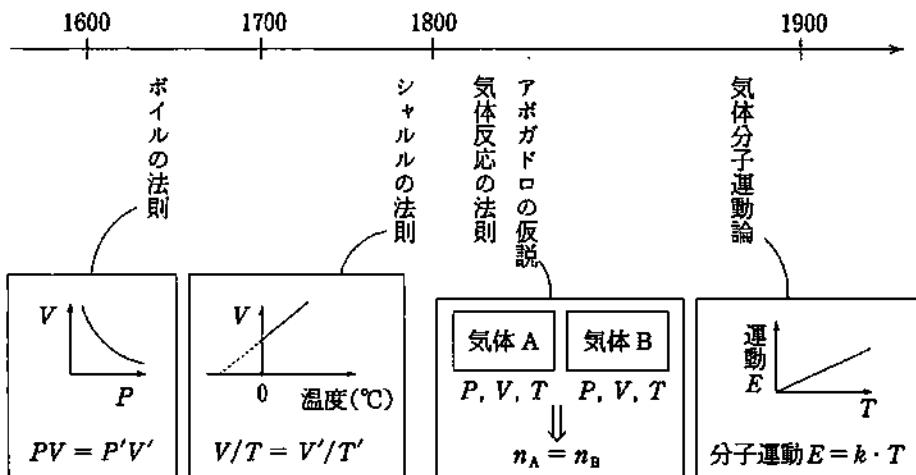
問2  $\text{LiCoO}_2$  結晶において、 $\text{Co}^{3+}$  あるいは  $\text{Li}^+$  の中心と、これに最も近い  $\text{O}^{2-}$  の中心との距離はどちらも  $d$  nm であるとして、 $\text{LiCoO}_2$  の密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )を与える式を記せ。ただし、この結晶では  $\text{Co}^{3+}$  と  $\text{Li}^+$  が均一に配置すると仮定せよ。また、 $\text{LiCoO}_2$  の式量を  $M$ 、アボガドロ定数を  $N_A$  とせよ。

問3 リチウムイオン電池を充電後に使用したところ、使用中に流れた電気量は  $1.93 \times 10^5 \text{ C}$  であった。このとき負極の質量は何 g 変化したか。増加した場合は +、減少した場合は - の符号を付け、有効数字 2 術で答えよ。(Li の原子量 = 6.9、ファラデー定数 =  $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ )

(14 名古屋大)

## § 6 気体反応

## ▶ 気体法則の歴史



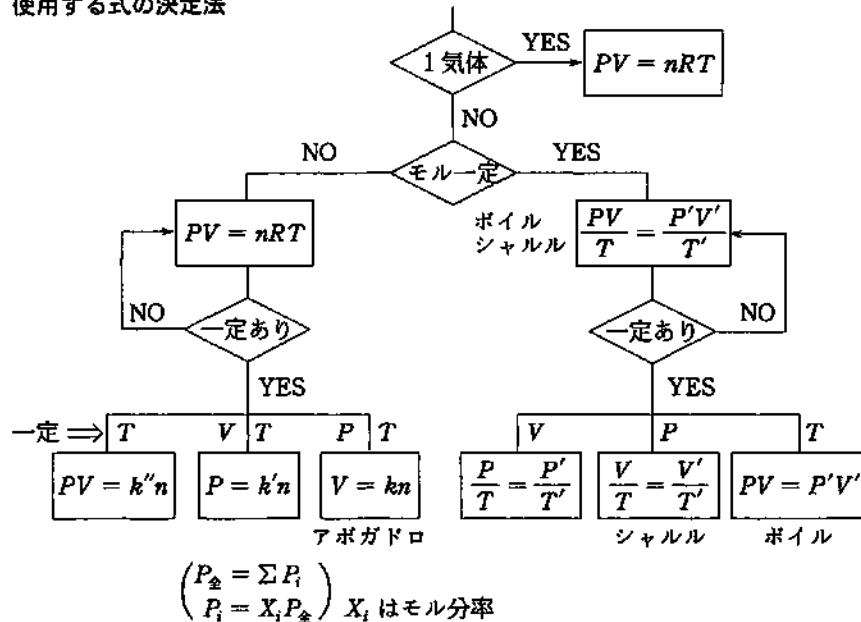
## ▶ 各法則の関係

理想気体の状態方程式

$$\frac{PV}{nT} = \frac{P'V'}{n'T'} = \dots = R$$

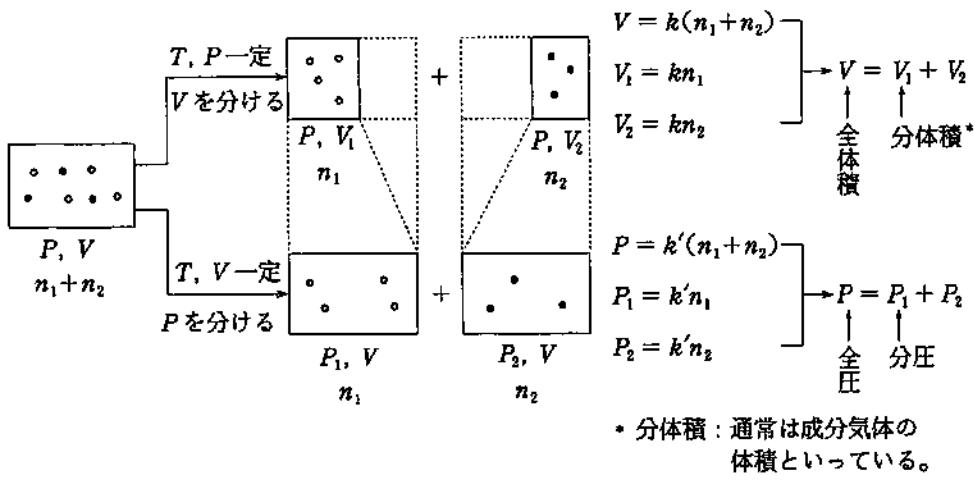
|                  |                                  |             |                               |                               |
|------------------|----------------------------------|-------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 一定 $\Rightarrow$ | $n$                              | $n, T$      | $n, P$                        | $P, T$                        |
|                  | $\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'}$ | $PV = P'V'$ | $\frac{V}{T} = \frac{V'}{T'}$ | $\frac{V}{n} = \frac{V'}{n'}$ |
|                  | ボイル・シャルル                         | ボイル         | シャルル                          | アボガドロ                         |

## ▶ 使用する式の決定法



## ▶ 混合気体

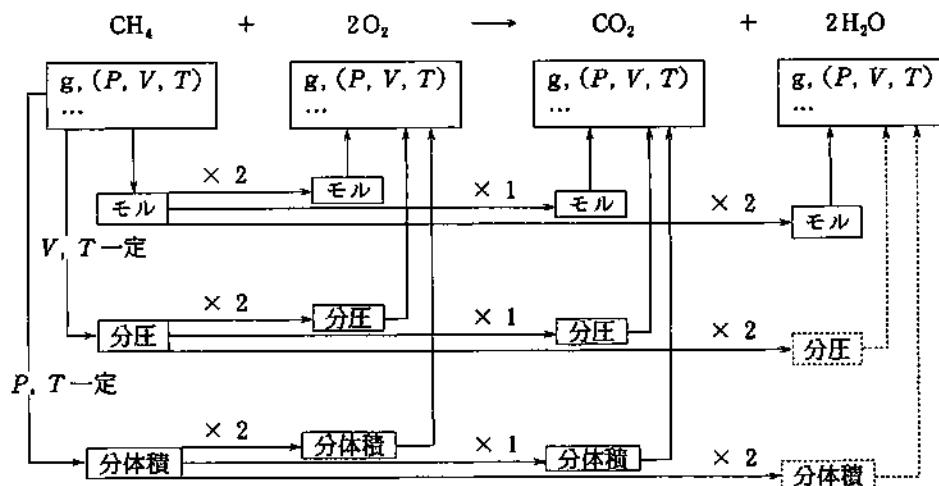
### (1) 分け方



### (2) 平均分子量

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^n M_i \cdot X_i \quad (X_i : \text{気体 } i \text{ のモル分率} = \text{体積分率} = \text{分圧分率})$$

## ▶ 気体反応での量計算



▶ 水の一部が液化した場合は蒸気圧より計算する。

気体反応でも、各気体の量が g や mol で与えられているときは、通常のモル計算で行えばよい。

気体の量が、状態量 (P, V, T) で与えられているとき、いちいちモルに変換すると計算は膨大になる。問題文に合わせて、分圧や分体積をうまく使って計算するとよい。

## ① 最も適切な式の決め方

気体の法則は、1600年代のボイルの法則から始まって、1800年代の後半にやっと理想気体の状態方程式にたどりつくというように、約200年間もかかって確立された。そこで、高校の教科書では、ほぼこの歴史に合わせて気体の法則が記述され、生徒側は、気体の法則は、たくさんあることを知るようになる。一方、固体なら“10g ある”というように単純にその量を表すことが多いのに、気体の場合“20°C, 2Pa で 3.5L ある”というように1つの気体を表すのに、3つの状態量が使われることが多く、とにかく気体の量計算ではたくさんの数値が出て、それだけでもウンザリし、計算のミスも多い。まとめると、次のような点でまず気体法則の計算はやりづらい。

- (1) 気体法則がたくさんあり、どれを使ってよいかすぐに判断できない。
- (2) 気体の量の与え方が、g, mol だけでなく、状態量 ( $P, V, T$ ) であることもあり、与え方が多様で数値も多い。

さて、理想気体の状態方程式 ( $PV = nRT$ ) はある1つの気体に関して成り立つ式であり、ボイルの法則などその他の法則は2つの気体に関して、何らかの量が同じであるために、それらが消去されて、2気体間につながった式である。したがって、問題文中に1気体しか出てこなかったら、必ず  $PV = nRT$  が使われる。一方、2気体以上が出てきて何かの量が一定の場合は、それを消去した式を使う方が賢明である。しかし、 $P, V, T, n$  の中の1つが一定の場合は4通り、2つが一定の場合は6通りあって、計10通りの式がありえる。これを覚えておいて、それに代入することなどできるものではない。次のようにすればよいであろう。

まず、モルが変化するかをチェックする。これは、多くの場合、反応や状態変化が起こったかどうかで判断できるので、問題文を少し読んだだけでわかる。そして、

$$\text{モル不变なら} \quad \frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'}$$

$$\text{モル変化なら} \quad PV = nRT$$

とまず、問題文の横にでも式をメモする。そして、この式をながめながら順に  $T, V, P$  で一定値があるかをチェックし、必要な式を導くとよい。

## [ 基本演習 20 ] —《気体法則－適切な式の決定》—

次の1.～4.の各間に答えよ。酸素の原子量は16、気体定数は  $8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  とする。

1.  $27^\circ\text{C}, 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  で酸素の密度(g/L)はいくらか。
2.  $0^\circ\text{C}, 1 \times 10^5 \text{ Pa}$  で2Lの気体は  $0^\circ\text{C}, 5 \times 10^5 \text{ Pa}$  では何Lを占めるか。
3.  $0^\circ\text{C}, 1 \times 10^5 \text{ Pa}$  で2Lの気体は  $273^\circ\text{C}, 1 \times 10^5 \text{ Pa}$  では何Lを占めるか。
4.  $25^\circ\text{C}, 1 \times 10^5 \text{ Pa}$  の気体1Lと  $25^\circ\text{C}, 1 \times 10^5 \text{ Pa}$  の気体3Lを混ぜ合わせ、 $25^\circ\text{C}, 1 \times 10^5 \text{ Pa}$  に保つと何Lになるか。

$$(解) \quad 1 \quad 1\text{気体} \longrightarrow PV = nRT \longrightarrow \frac{W}{V} = \frac{PM_{O_2}}{RT}$$

$$n = \frac{W}{M} = \frac{1.0 \times 10^5 \times 32}{8.3 \times 10^3 \times 300} = \boxed{1.3} \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$$2 \quad 2\text{気体} \xrightarrow{n\text{一定}} \frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'} \xrightarrow{T\text{一定}} PV = P'V' \quad \therefore 1 \times 10^5 \times 2 = 5 \times 10^5 \times V'$$

$$V' = \boxed{0.4} \text{ L}$$

$$3 \quad 2\text{気体} \xrightarrow{n\text{一定}} \frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'} \xrightarrow{P\text{一定}} \frac{V}{T} = \frac{V'}{T'} \quad \therefore \frac{2}{273} = \frac{V'}{273 + 273}$$

$$V' = \boxed{4} \text{ L}$$

$$4 \quad 3\text{気体} \xrightarrow{n\text{変化}} PV = nRT \xrightarrow{T, P\text{一定}} V = kn \quad \begin{array}{l} 1 = kn_1 \\ 3 = kn_2 \\ V = k(n_1 + n_2) \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} 1 = kn_1 \\ 3 = kn_2 \\ V = k(n_1 + n_2) \end{array} \right\} \rightarrow V = \boxed{4} \text{ L}$$

## ② 混合気体の扱い方

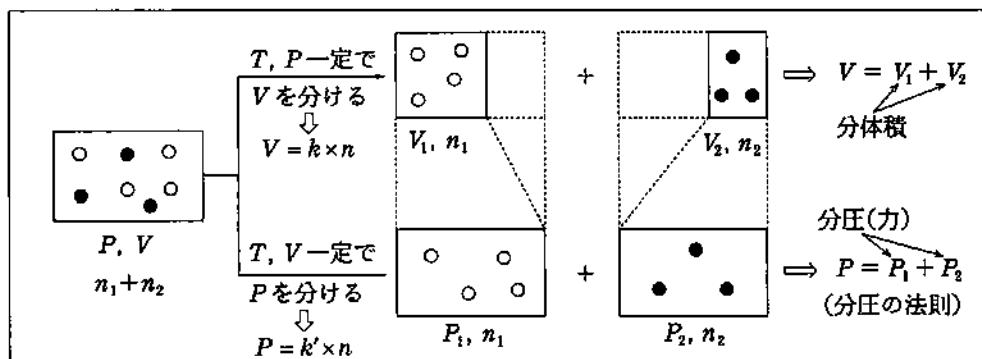
### ① 成分気体の組成

$\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_4, \text{O}_2, \dots$  等が混合した気体を扱うとき、それらの成分比が多くの場合に問題になってくる。物質量 (mol) は、物質の状態、圧、体積を変えてても変化しない量であるから、成分比としては物質量 (mol) 比を与えたり考えたりするのが最も確実であり、いろいろな計算での誤りが少ない。一方、気体の体積や圧は、条件次第でいくらでも変化しうるため、一般的に体積比や圧比を与えてもそれらの値が示す量比の意味は不明である。しかし、もし、混合気体を各成分気体に分離した状態を考え、そして、

$$T, P\text{一定で比較すると} \Rightarrow V = k \cdot n$$

$$T, V\text{一定で比較すると} \Rightarrow P = k' \cdot n$$

となるから、このような条件下で考える限り、体積比や圧力比は物質量 (mol) 比と同じことを示しているので、成分比を正しく与えていることになる。



よく、体積比が問題中で与えられるが、これらは上の条件下 ( $T, P$  一定下) で分離したときのことであって、結局、それは物質量 (mol) 比を表すことに注意しよう。

## ② 平均分子量

分子量  $M_1$  の分子が  $N_1$  個、 $M_2$  が  $N_2$  個……、 $M_n$  が  $N_n$  個集まっているとき、1個あたり平均の分子量  $\bar{M}$  は

$$\bar{M} = \frac{M_1 N_1 + M_2 N_2 + \dots + M_n N_n}{N_1 + N_2 + \dots + N_n}$$

で与えられることは、すぐにわかるであろう。さて、 $\sum N_i = N_1 + N_2 + \dots + N_n$  とすると、

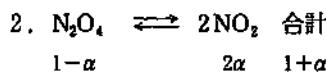
$$\frac{N_1}{\sum N_i}, \frac{N_2}{\sum N_i}, \dots, \frac{N_n}{\sum N_i}$$

はそれぞれ、分子 1、分子 2、……のモル分率または存在確率である。これらを  $x_i$  とすると

$$\begin{aligned}\bar{M} &= M_1 x_1 + M_2 x_2 + \dots + M_n x_n \\ &= \sum_{i=1}^n M_i x_i\end{aligned}$$

となる。つまり、 $\bar{M}$  は期待値で与えられる。

例 1.  $\bar{M}_{\text{air}} = M_{N_2} \times \frac{4}{5} + M_{O_2} \times \frac{1}{5}$   
 $= 28 \times \frac{4}{5} + 32 \times \frac{1}{5} = 28.8$



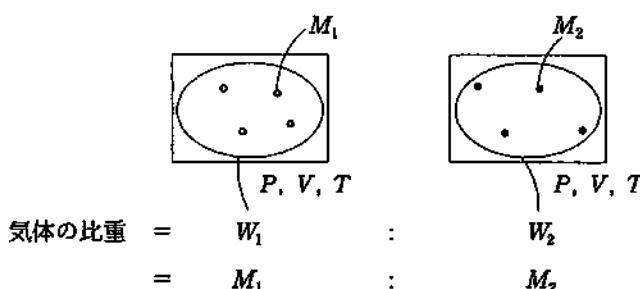
$$\bar{M} = M_{N_2O_4} \times \frac{1-\alpha}{1+\alpha} + M_{NO_2} \times \frac{2\alpha}{1+\alpha} = \frac{M_{N_2O_4}}{1+\alpha} \quad (\because M_{N_2O_4} = 2 M_{NO_2})$$

(別解) 気体の個数(物質量)が  $1+\alpha$  倍になっているので、1個あたりの質量は

$$\frac{1}{1+\alpha} \text{ 倍} \text{ なっていると考えて, } \bar{M} = \frac{M_{N_2O_4}}{1+\alpha} \text{ としてもよい。}$$

## ③ 密度、比重

- ・ 気体の密度は g/L の単位で与えられることが多い。したがって、 $PV = \frac{W}{M}RT$  の中の (W/V) を与えたことになる。
- ・ 比重は、「空気に対し何倍の比重を持つ」というような与え方をされることが多い。気体の重さを比べるとき、もちろん、P, V, T は同じ条件で比べられる。P, V, T が同じなら、その中に含まれる気体粒子数は等しい。よって比重は、1個の気体間の比重、つまり分子量比のこととをしている。



## 基本演習 21 —《混合気体 - 平均分子量、密度》—

$\text{CH}_4$  0.48 g,  $\text{O}_2$  1.92 g を混合した。次の値を求める。(原子量は H = 1.0, C = 12.0, O = 16)

(1) 平均分子量

(2) 標準状態での混合気体の密度(g/L)

(解) (1)  $\bar{M} = \sum M_i p_i$ ,  $p_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$  であるから、まず物質量(mol)を求める。

$$\begin{aligned} n_{\text{CH}_4} &= \frac{0.48}{16} = 0.03, \quad n_{\text{O}_2} = \frac{1.92}{32} = 0.06 \\ \therefore \bar{M} &= 16 \times \frac{0.03}{0.03+0.06} + 32 \times \frac{0.06}{0.03+0.06} \Leftrightarrow \begin{cases} \text{CH}_4 1 \text{ 個に } \text{O}_2 2 \text{ 個の割合で混ざっているので} \\ \text{平均 1 個は } \frac{16 \times 1 + 32 \times 2}{3} \\ \text{と考えてもよい。} \end{cases} \\ &= \frac{16+32 \times 2}{3} = \boxed{26.7} \end{aligned}$$

$$(2) \frac{\text{g}}{\text{L}} \Rightarrow \frac{0.48+1.92}{22.4 \times \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = \boxed{1.19} \left( \frac{\text{g}}{\text{L}} \right)$$

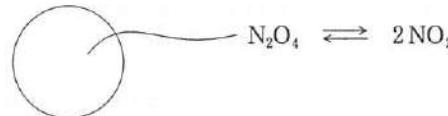
## 基本演習 22 —《分解反応 - 密度と解離度》—

25°C,  $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ において、 $\text{N}_2\text{O}_4$ が一部解離して  $\text{NO}_2$ となり、気体の密度は 3.15 g/L となった。このときの解離度を求める。

(原子量は N = 14, O = 16, 気体定数は  $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ )

(93 甲南大)

(解)



25°C,  $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 3.15 g/L

1つの混合気体について、T, P, W, V が与えられている。したがって、

$$PV = (W/\bar{M})RT \Rightarrow \bar{M} = (W/V) \cdot RT/P$$

より、 $\bar{M}$  つまり、平均分子量が求まる。また、解離度  $\alpha$  とすると、次のようにして、個数(物質量)は

|                        |                      |                |            |
|------------------------|----------------------|----------------|------------|
| $\text{N}_2\text{O}_4$ | $\rightleftharpoons$ | $2\text{NO}_2$ | 合計         |
| 1                      |                      | 0              | 1          |
| $1-\alpha$             |                      | $2\alpha$      | $1+\alpha$ |

$1+\alpha$  倍になっているので、1個あたりの相対質量  $\bar{M}$  は  $M_{\text{N}_2\text{O}_4}$  (= 92) の  $1/(1+\alpha)$  倍である。

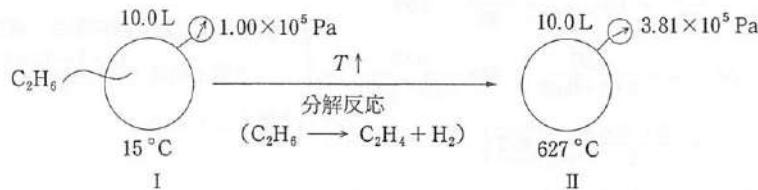
$$\bar{M} = \left( \frac{W}{V} \right) \times \frac{RT}{P} = 3.15 \times \frac{8.3 \times 10^3 \times 298}{1.00 \times 10^5} = \frac{92}{1+\alpha} \Rightarrow \alpha = \boxed{0.18}$$

## 基本演習 23 〈分解反応 - 温度、圧力変化と分解度〉

容積 10.0 L の容器に 15 °C で  $1.00 \times 10^5$  Pa の  $\text{C}_2\text{H}_6$  を封入し、627 °C で加熱すると、容器内の圧力は  $3.81 \times 10^5$  Pa になった。このとき、エタンの一部は  $\text{C}_2\text{H}_4$  と  $\text{H}_2$  に分解している。

- (1)  $\text{C}_2\text{H}_6$  の何%が分解したか。
- (2) 各気体の質量%を求めよ。(原子量は H = 1.0, C = 12)

(解)



- (1) 2つの気体についての量情報がある。温度が上がるとともに反応が起こり物質量 (mol) が変化している。いくつかの解法がありえるが、気体量が2つしかないので、 $PV = nRT$  に代入し、その式をながめながら解くことにする。

最初に入れた  $\text{C}_2\text{H}_6$  が  $n_0$  mol であったとする。

|    | $\text{C}_2\text{H}_6$ | $\longrightarrow$ | $\text{C}_2\text{H}_4$ | +           | $\text{H}_2$ | 全体              |
|----|------------------------|-------------------|------------------------|-------------|--------------|-----------------|
| I  | $n_0$                  |                   | 0                      | 0           |              | $n_0$           |
| II | $n_0(1-\alpha)$        |                   | $n_0\alpha$            | $n_0\alpha$ |              | $n_0(1+\alpha)$ |

I, II の気体全量のデータを  $PV = nRT$  に代入して

$$\text{I} \cdots 1.00 \times 10^5 \times 10.0 = n_0 \times R \times 288 \quad \dots \dots \dots \quad ①$$

$$\text{II} \cdots 3.81 \times 10^5 \times 10.0 = n_0(1+\alpha) \times R \times 900 \quad \dots \dots \dots \quad ②$$

② ÷ ① より

$$\frac{3.81 \times 10^5 \times 10.0}{1.00 \times 10^5 \times 10.0} = \frac{n_0(1+\alpha) \times R \times 900}{n_0 \times R \times 288} \quad \alpha = 0.2192 \Rightarrow [21.9] \%$$

- (2)  $\frac{\text{g}}{\text{g(全)}}$  を求める。反応が起こっても g(全) は不变だから、全体の g は  $M_{\text{C}_2\text{H}_6} \times n_0$  で表される。

$$\text{C}_2\text{H}_6 \quad \frac{M_{\text{C}_2\text{H}_6} \times n_0(1-\alpha)}{M_{\text{C}_2\text{H}_6} \times n_0} = 1 - \alpha = 0.781 \Rightarrow [78.1] \%$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 \quad \frac{M_{\text{C}_2\text{H}_4} \times n_0\alpha}{M_{\text{C}_2\text{H}_6} \times n_0} = \frac{28}{30} \times \alpha = 0.204 \Rightarrow [20.4] \%$$

$$\text{H}_2 \quad \frac{M_{\text{H}_2} \times n_0\alpha}{M_{\text{C}_2\text{H}_6} \times n_0} = \frac{2}{30} \times \alpha = 0.015 \Rightarrow [1.5] \%$$

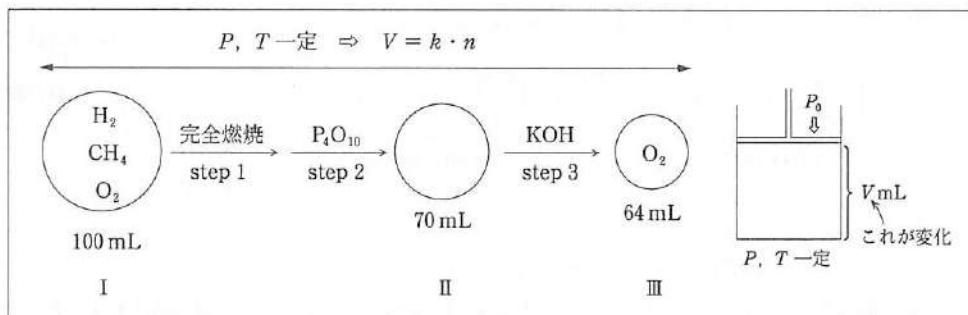
## 基本演習 24 —《燃焼反応－体積変化と組成》—

一定圧のもとで、水素、メタン、および酸素の混合気体 100 mL を完全に燃焼させ、酸化リン(V)に通したのち、もとの温度にもどして体積を測定したところ、70 mL に減少していた。さらにこの燃焼気体を水酸化カリウム水溶液に通したところ 64 mL の酸素だけが残った。燃焼前の気体中にあった水素とメタンの物質量(mol)比は次のうちどれに最も近いか。

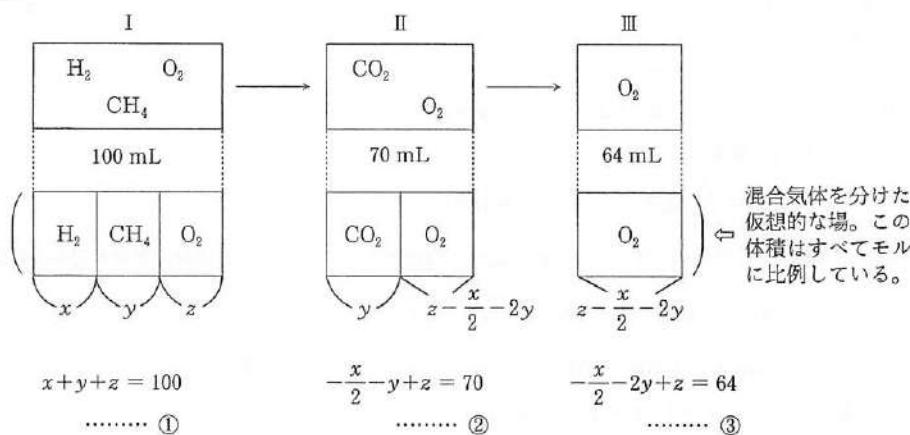
- (A) 2 : 1    (B) 3 : 1    (C) 4 : 1    (D) 5 : 1    (E) 6 : 1

(93 芝浦工大)

(解)



- step 1 では  $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ ,  $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
- step 2 では  $P_4O_{10} + 2H_2O \rightarrow 4HPO_3$  などが起こり,  $H_2O$  が吸収される。
- step 3 では  $CO_2 + 2KOH \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$  が起こり,  $CO_2$  が吸収される。
- まず、I, II, III の 3 つの気体の体積について、 $P, T = \text{一定}$  であるので  $V = k \cdot n$  が成立する。体積は物質量(mol)に比例しており、たとえば仮に、I が 100 mol なら、II は 70 mol, III は 64 mol というような感じで気体の体積をとらえることができる。
- step 1 ~ step 3 では気体の一部が変化をうける。したがって、混合気体を分離した状態を設定する必要がある。I, II, III が  $P, T$  一定なので、 $P, T$  一定で混合気体を分離した場を設ける、つまり、分体積の場で計算する。そうすると、反応におけるモル数の変化量は、気体の体積で追うことができる。



①~③より、 $x = 12$ ,  $y = 6$ ,  $z = 82$  となる。物質量(mol)比 = 分体積比 なので

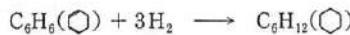
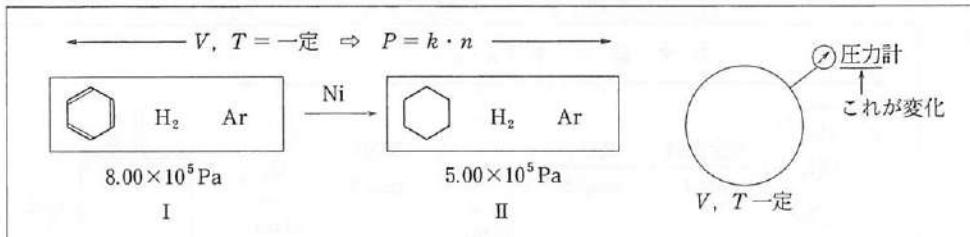
$$H_2 : CH_4 = 12 : 6 = 2 : 1 \Rightarrow \boxed{(A)}$$

## 基本演習25 —《付加反応－圧力変化と組成》—

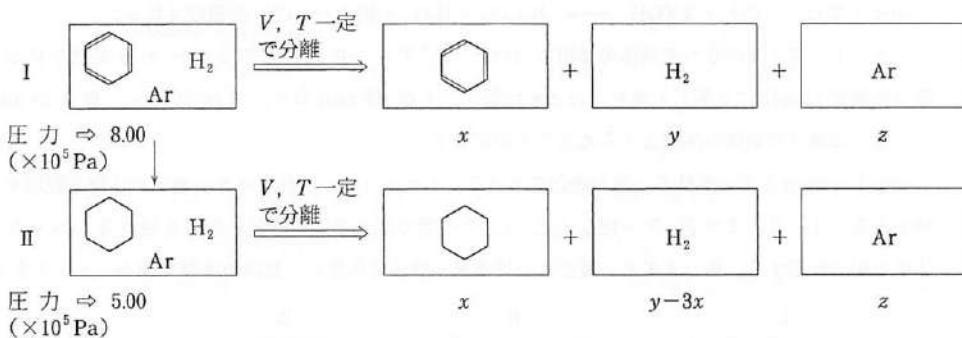
ベンゼンを一定体積の容器にいれ、さらに水素とアルゴンを加えて300°Cで全圧を $8.00 \times 10^5$ Paとした。ニッケルを触媒としてこの温度でベンゼンを完全に反応させ、すべてシクロヘキサンに変化させたところ、300°Cで全圧は $5.00 \times 10^5$ Paとなった。また、反応後の混合気体の平均分子量は41.2であった。はじめにあった混合気体中の各気体の物質量(mol)比を求めよ。原子量はH=1.0, C=12.0, Ar=40とする。

(93 甲南大(改))

(解)



○反応前後で、 $V, T = \text{一定}$ であるから、 $P = k \cdot n$ が成り立つ。そこで、混合気体も $V, T = \text{一定}$ で分離したときの場、つまり分圧の場を設けて計算することにする。(なお、300°Cではすべての物質は気体である。) 各気体の分圧を $x \times 10^5$ Paのように表すとすると、



$$\text{Iより } 8 = x + y + z \quad \dots \quad ①$$

$$\text{IIより } 5 = x + y - 3x + z = -2x + y + z \quad \dots \quad ②$$

一方、平均分子量 $\bar{M}$ は、一般に

$$\bar{M} = \sum_{i=1}^n M_i X_i \quad (X_i \text{はモル分率})$$

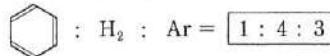
で与えられた。この場合、分圧はモル数に比例した値となっているので分圧分率がモル分率と等しくなる。

$$41.2 = M_{\text{C}_6H_{12}} \times \frac{x}{5} + M_{H_2} \times \frac{y-3x}{5} + M_{Ar} \times \frac{z}{5}$$

$$\therefore 39x + y + 20z = 103 \quad \dots \quad ③$$

$$\text{①} \sim \text{③より } x = 1, y = 4, z = 3$$

物質量(mol)比 = 分圧比 より



**演習⑪** —【気体量計算】—

問1 1.68 g の酢酸(分子量 60)を 127 ℃,  $1.0 \times 10^5$  Pa で完全に気体にしたところ、0.50 L であった。 $2\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons (\text{CH}_3\text{COOH})_2$  の平衡が存在しているとして、その圧平衡定数  $K_p [\text{Pa}^{-1}]$  を求めよ。気体定数  $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。(04(後) 山梨大)

問2 メタンと酸素のみからなる、標準状態において 8.0 L の混合気体がある。この気体中のメタンを完全燃焼したところ、気体の体積は、標準状態において 4.0 L に減少した。また、別の試験の結果から、完全燃焼後の気体中には酸素が残存していることが判明した。完全燃焼前の混合気体中に含まれていたメタンの物質量 [mol] を答えよ。なお、計算過程も示せ。

(22 香川大)

問3 2.0 L の容器 A と 3.0 L の容器 B がコックでつながれている。コック部の容積は無視できる。20 ℃のもとで、容器 A に  $1.0 \times 10^5$  Pa のエチレン(エテン)、容器 B に  $2.5 \times 10^6$  Pa の酸素を封入したのち、コックを開き 2 つの気体を混合した。

次に、この混合気体中のエチレンを完全に燃焼させた後、20 ℃のもとで放置した。

- (1) 燃焼前の混合気体におけるエチレンの分圧、また、気体の全圧は何 Pa か。
- (2) 燃焼後の気体の全圧は何 Pa か、計算過程とともに記せ。ただし、生成した液体の体積、蒸気圧、および気体の水への溶解は無視できるものとする。

(22 秋田大)

## 自習問題

\*はハイレベル

30. 図のように活栓がついた配管でつながった容器A, B, Cに気体が入っている。それぞれの容器の容積と気体の圧力を表1に示す。活栓をすべて開いて、気体を混合させた場合について、以下の(1)および(2)を求めよ。有効数字を3桁とし、計算の過程も示せ。ただし、配管の容積は無視できるものとし、容積および温度に変化はないものとする。(原子量は N = 14, O = 16, Ar = 40)

- (1) 混合後の気体の全圧
- (2) 混合後の気体を同一の分子からできていると見なした場合のみかけの分子量(平均分子量)

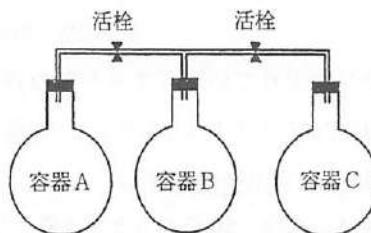


表1 容器の容積と気体の圧力

| 容器 | 気体   | 容積 [cm <sup>3</sup> ] | 圧力 [Pa]             |
|----|------|-----------------------|---------------------|
| A  | 窒素   | 50.0                  | $2.00 \times 10^5$  |
| B  | 酸素   | 20.0                  | $5.00 \times 10^5$  |
| C  | アルゴン | 10.0                  | $12.00 \times 10^5$ |

(09 弘前大)

31. 20°Cで気体の炭化水素 10.0 mL と酸素 100.0 mL の混合気体を完全燃焼させると、体積は 85.0 mL となった。これを水酸化ナトリウム水溶液中に通じると、気体の体積は 45.0 mL に減少した。この炭化水素の分子式を記せ。ただし、気体の体積はすべて 20°C,  $1.00 \times 10^5$  Pa での測定値であり、精製した水の体積は無視できるものとする。

(97 武庫川女大(薬))

- 32\* 2つの金属容器AおよびBがあり、その内容積は、それぞれ 2L および 4L である。Aには体積比 1 : 1 の窒素とエタンからなる混合ガスがつめられており、28°Cにおける全圧は  $5.0 \times 10^5$  Pa であった。Bには体積比 1 : 1 の窒素と酸素からなる混合ガスをつめた。いま、温度を 28°C に保ってAとBをパイプで接続し、十分に時間を経過させて気体を混合したのち全圧を測定したところ、 $8.33 \times 10^5$  Pa を示した。次に、パイプで接続されたA, Bを 227°Cまで昇温させ、適当な方法で混合気体中のエタンを完全燃焼させた。このとき、水は水蒸気として存在しており、また窒素は反応しなかった。パイプの容積は無視でき、気体はいずれも理想気体であると考えて、以下の問の答を有効数字2桁で求めよ。なお、気体定数は  $8.3 \times 10^3$  Pa · L/K · mol である。

- (1) 混合前、容器Aに含まれていたエタンは何 mol か。
- (2) 混合前、容器Bが 28°C で示した全圧は何 Pa か。
- (3) 両容器中に含まれていた窒素の全量は何 mol か。
- (4) 燃焼終了後、酸素は何 mol 残ったか。
- (5) 燃焼終了後、227°Cにおける全圧は何 Pa か。

(78 大分医大)

33\* 大気の組成に関し19世紀末に次のような実験が行われた。実験1および2について、以下の問いに答えよ。

実験1 大気から二酸化炭素を除き乾燥したのち、赤熱した銅網（赤熱銅網）に導き酸素を除いた。

残った気体1を容積約  $1800\text{ cm}^3$  の秤量球に集めて密度  $d_1$  を測定した。

実験2 適当な方法で合成した一酸化窒素を赤熱銅上で還元して得た気体2を同様に秤量球に集め密度  $d_2$  を測定した。

実験1および2で得られたそれぞれの気体の標準状態における密度は、 $d_1 = 1.2572\text{ g/L}$  および  $d_2 = 1.2511\text{ g/L}$  であった。

問1 実験1を行う装置の配置図を右に示す。イ

～ハに必要な器具をA～Cから選び記号で答えよ。また必要な薬品（液体）も併記せよ。  
もし不必要的箇所があれば「なし」と書け。

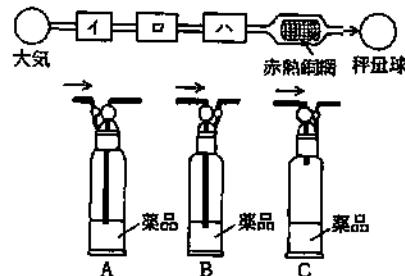
問2 実験1の下線部の化学反応式を記せ。

問3 実験2の下線部の化学反応式を記せ。

問4 実験2に用いた一酸化窒素の実験室での製法を化学反応式で示せ。

問5 実験1で二酸化炭素を除き乾燥した大気を分析すると酸素(20.9%)および窒素(78.1%)以外に未知気体が1.0% (いずれも体積パーセント) 含まれていた。この未知気体について、標準状態での密度  $d_3$  を  $d_1$  と  $d_2$  で表す式、その値 (小数点以下2桁まで)、一種類の単原子気体と考えたときの原子量 (有効数字2桁) を求めよ。

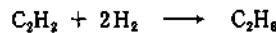
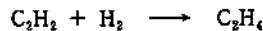
問6 以上の結果から、この未知気体は今なら何に相当する気体かを推論し、その名称と元素記号を記せ。



(88 大阪大)

34\* 次の文を読み、問1～問4の<sup>1</sup> [ ] ~ <sup>2</sup> [ ] に適した数字または式をそれぞれ記せ。

アセチレンと水素の混合気体にパラジウム触媒を作用させると、次の水素付加反応が起こる。



適量のアセチレンと水素とを混合し、混合気体の一部を少量のパラジウム触媒のみの入った反応容器に入れた。このとき(時刻  $t = 0$  分とする)、全圧は  $2.00 \times 10^2 \text{ mmHg}$  であった。アセチレンと水素は直ちに反応し始め、全圧は時間とともに減少した。なお反応中、反応容器の温度と容積は一定に保たれ、また気体はすべて理想気体の状態方程式に従うものとする。

問1 最初に調製した混合気体の組成を調べるために、適量の混合気体を十分な量の酸素を用いて燃焼させたところ、 $\text{CO}_2$  が  $0.020 \text{ mol}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  が  $0.040 \text{ mol}$  得られた。 $t = 0$  分における反応容器内のアセチレンの分圧を  $p^0$  (アセチレン)、水素の分圧を  $p^0$  (水素) とする。それぞれの値を有効数字2桁で答えよ。

$$p^0(\text{アセチレン}) = {}^1 [ ] \text{ mmHg}$$

$$p^0(\text{水素}) = {}^2 [ ] \text{ mmHg}$$

問2 反応の途中のある時刻での、エタン、エチレン、アセチレン、水素の分圧をそれぞれ  $p$  (エタン)、 $p$  (エチレン)、 $p$  (アセチレン)、 $p$  (水素) で表す。これらの間の関係を示す次の式を、 $p$  (エタン) と  $p$  (エチレン) を用いて、完成させよ。

$$p^0(\text{アセチレン}) = p(\text{アセチレン}) + {}^3 [ ]$$

$$p^0(\text{水素}) = p(\text{水素}) + {}^4 [ ]$$

問3  $t = 10$  分において、全圧は  $1.58 \times 10^2 \text{ mmHg}$  となった。このとき、混合気体の成分は、エタン、エチレン、アセチレンおよび水素であり、エタンとエチレンの物質量(mol)の比は、  
エタンの物質量 : エチレンの物質量 =  $1.0 : 19.0$

であった。この10分間に、アセチレンは何%反応したか。有効数字2桁で答えよ。

$$\text{反応したアセチレンの割合} = {}^5 [ ] \%$$

問4  $t = 20$  分において、全圧は  $1.05 \times 10^2 \text{ mmHg}$  となり、未反応のアセチレンの存在は認められなくなった。このとき、反応容器内に存在するエタンの物質量は、エチレンの物質量の何倍か。有効数字1桁で答えよ。

$$\text{エタンの物質量} = {}^6 [ ] \times \text{エチレンの物質量}$$

(88 京都大)

## § 7 热化学

変化量  
熱

### ▶ 热化学方程式 ○ 「～熱」「～E」 (kJ/mol)



$$\begin{array}{c} \vdots \\ a'A' + b'B' = c'C' + d'D' + Q' \text{ kJ} \\ \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \\ \text{mol} \end{array}$$

「～熱」「～E」  
(kJ/mol)

|      |         |
|------|---------|
| C    | $Q/c$   |
| $C'$ | $Q'/c'$ |
| :    | :       |

•  $Q \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  ← 考えているもの（主体となるもの）

・「何から何へ」をしっかりおさえる。

・反応熱……「出る熱」と定義され、生成物側に入る。出る熱だから吸熱のときは負の値となる。

|       |              |   |
|-------|--------------|---|
| 生 成 热 | 単体から化合物へ     | $\text{Na(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NaOH(s)}$ |
| 中 和 热 | 酸と塩基から塩と（水）へ | $\text{NaOH}_{\text{aq}} + \text{HCl}_{\text{aq}} \rightarrow \text{NaCl}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}$   |
| 溶 解 热 | 物質が溶解状態へ     | $\text{NaCl(s)} + \text{aq} \rightarrow \text{NaCl}_{\text{aq}}$  |
| 水 和 热 | 気体状粒子が水和状態へ  | $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{aq} \rightarrow \text{Na}^+_{\text{aq}}$                                       |
| 燃 烧 热 | 物質を完全燃焼状態へ   | $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$                                     |

・状態変化の熱…… $E_{\text{氣}} > E_{\text{液}} > E_{\text{固}}$  の順が明確なので熱の絶対値を与えることが多い。

・～エネルギー……「～するのに必要なエネルギー」と定義される。よって、その数値は、～するときに加えるべき値であるから反応物側に入る。（右辺なら  $-Q$ ）

|         |                  |  |
|---------|------------------|--|
| イオン化E   | 粒子から $e^-$ を取り去る | $\text{Na(氣)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{氣}) + e^-$                     |
| 結 合 E   | 結合を均等に切る         | $\text{C-C} \rightarrow \text{C}^\cdot + \text{C}^\cdot$                   |
| 活 性 化 E | 反応物を反応活性化する      | $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow (\text{H} \cdots \text{H})$           |
| 格 子 E   | 結晶格子をバラバラにする     | $\text{NaCl(固)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{氣}) + \text{Cl}^-(\text{氣})$ |

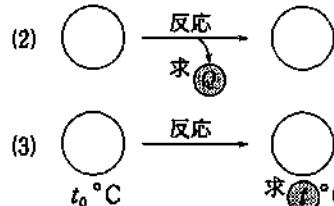
### ▶ 热化学計算の種類

$$\textcircled{1} \left. \begin{array}{l} \textcircled{1} \\ aA + bB = cC + dD + Q \text{ kJ} \\ \vdots \\ a'A' + b'B' = c'C' + d'D' + Q' \text{ kJ} \\ \text{「～熱」} \quad \text{「～E」} \\ \vdots \quad \vdots \end{array} \right.$$

$$(1) pA + qB' = \dots \dots + \text{求} \text{kJ}$$

② → ① → (1) 消去法

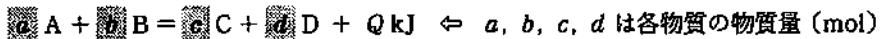
① → ② → (1) E 図法



## ① 热化学方程式

① 物質の量 (mol) に常に注目せよ。

物質の量が違えば出入りする熱量も違う。だから、熱計算のとき、まず、物質が何 mol のときの熱なのかおさえることが大切だ。热化学方程式の係数は、すべての物質の物質量 (mol) を表していることに注意せよ。



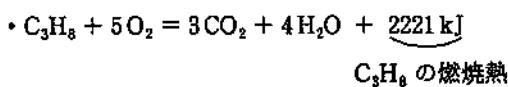
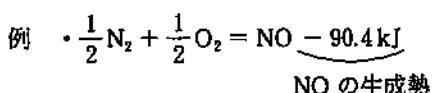
さて、類似した変化の熱は「～熱」「～エネルギー」と名づけて表にまとめられる。これらを学ぶとき、次の 2 点に特に注意せよ。

② 「何から何へ」の変化をおさえよ。

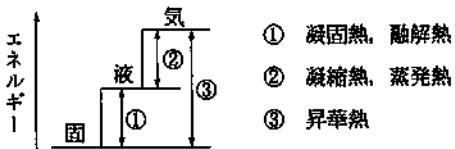
変化は何かから何かへ起こるのであるが「～熱」等の用語からは一方しかわからない。たとえば生成熱は、あるものが生成するときの熱に違いないが、何から（この場合単体から）生成するか不明である。これを確認しておかなかったら、热化学方程式を書くこともできないし、当然、熱化学計算もできない。

③ 「化学反応の熱」か、「状態変化の熱」か、「必要なエネルギー」かをおさえよ。

・化学反応の熱……化学反応が起こったときに出る熱を表す。したがって、その値は、出るときは正、入るときは負となる。当然それらは热化学方程式の生成物側に書き込まれる。



・状態変化の熱……気体、液体、固体状態のエネルギーの高低は自明であるので、高校では

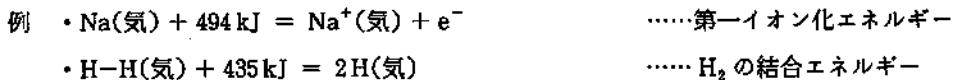


凝固熱 = 融解熱 > 0 のように、熱は正負をつけずに絶対値で表されることが多い。

・「～エネルギー」……これは、～するのに必要なエネルギー、と定義されている。

したがって、その値は、その変化の反応物側に書きこまれる。

（もちろん、生成物側に移項して -Q kJ としてもよい。）



・その他……電子親和力は、原子の電子に対する親和性をエネルギーの次元で評価したものであるから、発熱量で示される。



## ② 热化学計算

热化学に関する计算は次の3つに分類される。

- ① 与えられた热化学方程式またはkJ/molのデータから、ある变化のkJ/molを求める。
- ② 与えられた热化学方程式またはkJ/molのデータから、ある具体量の反応での热を求める。
- ③ 比热、热容量のデータなども使って、操作後の温度などを求める。

もちろん、①の型の問題が圧倒的に多いが、②、③もときどき出される。

〈①の解法〉

1. ……,  $n$  の变化のkJ/molの値を  $Q_1, \dots, Q_n$  として、これが与えられていたとする。

求める变化のkJ/molの値を  $Q$  とすると、

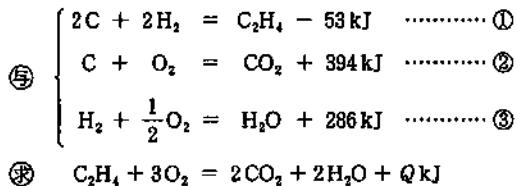
$$Q = \sum_{i=1}^n C_i Q_i$$

の作業をすれば  $Q$  が得られる。ただし、1～ $n$  の中で使わない反応の場合  $C_i = 0$  となる。そこで、与えられた式の中でどの式を使い、その式を何倍するか、つまり  $C_i$  の决定をより早くすることがこの種の問題の中心点である。ここで、1つ例題をやってみよう。

### 基本演習 26 — 「～热」の算出方法 —

エチレン、二酸化炭素、水の生成热はそれぞれ-53 kJ/mol, 394 kJ/mol, 286 kJ/molである。エチレンの燃焼热は何kJ/molか。

(解1) 与えられている热の热化学方程式を書いてみよう。

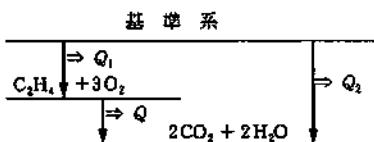


求める式の  $\text{C}_2\text{H}_4$  は①～③の中で①式にしかない。よって、①式は絶対必要。また、 $\text{C}_2\text{H}_4$  は求める式では左辺にあって与式には右辺にある。そこで①の係数  $C_1 = -1$ 。次に  $\text{O}_2$  は②、③式にあるからどちらを使ったらよいか不明。 $\text{CO}_2$  は②式にしかない。また  $\text{CO}_2$  の係数は2でなくてはならない。よって、 $C_2 = 2$ 。同様に  $\text{H}_2\text{O}$  は③式を使い、 $C_3 = 2$  となる。さて、これで与式はすべて使いきった。あと  $\text{O}_2$  はどうなっているのかは不明である。しかし、これでうまくいっていなかつたらこの問題は解けないとになる。そこで

$$Q = -(-53) + 2 \times 394 + 2 \times 286 = 1413 \text{ (kJ/mol)}$$

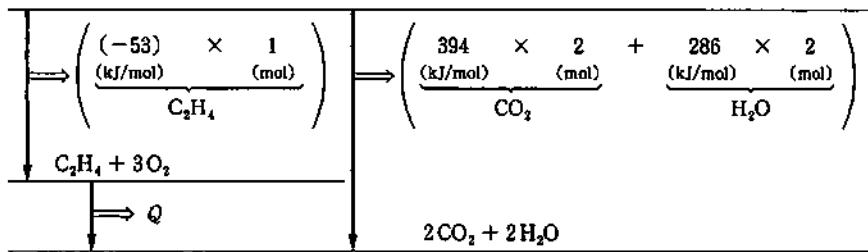
(解2) エネルギー図を書くと、結局どこか基準系をとって、そこから反応物との間のエネルギー差  $Q_1$ 、生成

物との間のエネルギー差  $Q_2$  がわかれば  $Q = Q_2 - Q_1$  で  $Q$  は得られる。



今与えられているのは生成熱の値である。そこで、基準系を単体にとってみる。反応物と生成物を構成する元素の種類と数は等しいから、それらを単体にもどしたとき全く同じ状態になる。そして、 $Q_1$  と  $Q_2$  は各化合物の生成熱  $\times \text{mol}$  ですぐに得られる。

单 体



$$Q = Q_2 - Q_1 = (394 \times 2 + 286 \times 2) - (-53) = 1413$$

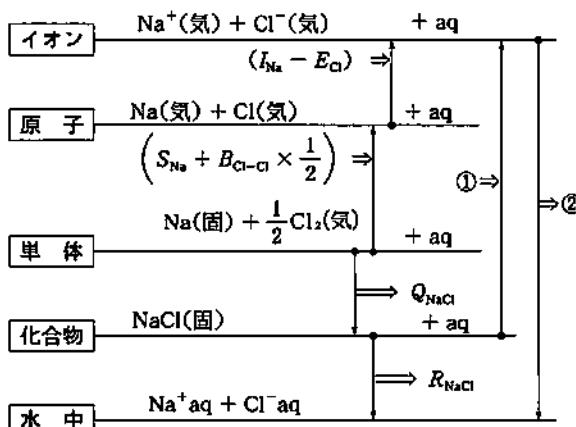
さて、解1、解2を比べて、どちらの方が速いであろうか。解1ではまず熱化学方程式をすべて書き出す必要がある点で、かなり時間的に長くかかる。さらに、もし与えられている式がもっと多かった場合、それらを使わなくてよいかどうかの check も必要である。一方、解2ではどの熱が必要で何倍すればよいのかはすぐに決定できる。だから、できるだけ解2のようにエネルギー図を使って解く訓練を積むほうがよいといえるであろう。

基準系のとり方

反応物、生成物について

- (i) 生成熱が与えられているとき……………単体
- (ii) 生成熱と溶解熱が与えられているとき………単体 + aq
- (iii) 燃焼熱が与えられているとき……………完全燃焼
- (iv) 結合エネルギーが与えられているとき………原子または関係する結合の切れた状態
- (v) イオン結晶に関する熱……………下に示すサイクル図を書く

を基準にした  
図を書く



$I_{\text{Na}}$  : Na の第一イオン化エネルギー

$E_{\text{Cl}}$  : Cl の電子親和力

$S_{\text{Na}}$  : Na(固) の昇華熱

$B_{\text{Cl-Cl}}$  : Cl-Cl の結合エネルギー

$Q_{\text{NaCl}}$  : NaCl(固) の生成熱

$R_{\text{NaCl}}$  : NaCl(固) の溶解熱  
(吸熱の場合が多い)

- ④ 矢印の方向は定義による反応の向き（左→右）を表している。

① : 格子エネルギー

② : イオンの水和熱

- ⑤ (i) このような図を使うと、熱の絶対値を求めて、正負を忘れることがある。それを防ぐには、求める式の生成物側を必ず反応物側より低い位置に書くとよい。
- (ii) 熱化学方程式がすべて与えられていて、しかも少数のときは、消去法で計算した方が速い。このようなときは、わざわざエネルギー図法で解く必要はない。

### 〈②の解法〉

混合気体を燃焼させたときの熱量を求めさせることが多い。各物質の燃焼熱が kJ/mol で与えられているから、各構成気体の mol を求めてかけて和をとればよい。

$$Q = \sum \frac{Q_i}{\text{kJ/mol}} \times n_i \quad (\text{mol})$$

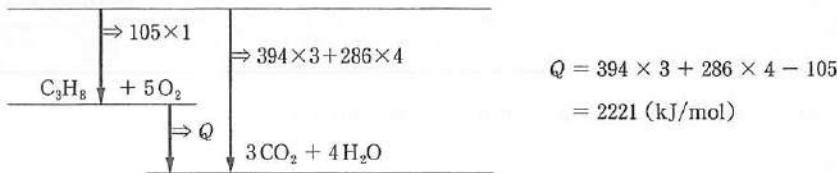
ただし、混合気体の全体積と体積分率（モル分率）などが与えてあるから、これらから、 $n_i$  を求めることができない人は計算できることになる。

### 基本演習 27 《熱量の算出》

$\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  の生成熱はそれぞれ 394, 286, 105 (kJ/mol) である。プロパンに水素を加えて、 $1 \text{ m}^3$  (標準状態) につき 42000 kJ の発熱量を示す燃料ガスをつくりたい。プロパンに対し、水素は容積で何倍必要か。整数値で答えよ。

(解) まず、 $\text{C}_3\text{H}_8$  と  $\text{H}_2$  を完全燃焼させるのだから、それらの燃焼熱が必要である。 $\text{H}_2$  の燃焼熱は水の生成熱と同じであるから、すでに与えられている。 $\text{C}_3\text{H}_8$  の燃焼熱は単体を基準にしたエネルギー図から求まる。

#### 单 体



$\text{C}_3\text{H}_8$  1 に対し  $\text{H}_2$  を  $x$  倍体積入れるとすると、体積分率 = モル分率であるからモル分率は

$$\text{C}_3\text{H}_8 \quad \frac{1}{1+x}, \quad \text{H}_2 \quad \frac{x}{1+x} \text{ となる。}$$

$$Q = 2221 \left| \times \left( \frac{1000}{22.4} \right) \times \frac{1}{1+x} \right| + 286 \left| \times \left( \frac{1000}{22.4} \times \frac{x}{1+x} \right) \right| = 42000$$

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> の  
kJ/mol      混合気体  
の全 mol      C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> の  
mol      H<sub>2</sub> の  
kJ/mol

$$x = 1.9 \cdots \Rightarrow [2] \text{ 倍}$$

## ③の解法

反応が起こった結果、発生または吸収した熱量によって、断熱容器中の物質の温度は変化する。反応後の温度を求めるには、もちろん物質の具体量が与えられているのは当然であるが、それ以外に

$$\text{① 反応熱} \quad Q \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$$

$$\text{② 系の比熱} \quad C \left( \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{度}} \right)$$

$$\text{③ 容器の熱容量} \quad C' \left( \frac{\text{J}}{\text{度}} \right)$$

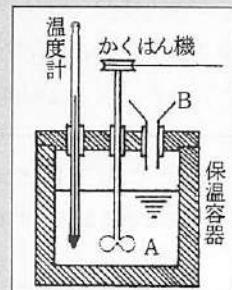
などの諸量が必要である。さて、これらの諸量の間には、

$$\boxed{\text{発生した熱} = \text{吸収した熱}}$$

の関係が成り立つ。

## 基本演習 28 —《反応後の温度の算出》—

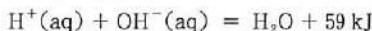
25 ℃に保たれた図のような保温容器がある。A には 0.10 mol/L の硫酸 1.0 L が入っている。B から 25 ℃の固体 KOH 5.61 g を中へ投入し、よくかきませて温度が一定になるのを確認した。何度になったか。ただし、KOH(式量 56.1)の水への溶解熱は 54 kJ/mol、強酸強塩基水溶液の中和熱は 59 kJ/mol、溶液の比熱は 4.2 J/g・度、密度は 1.0 g/mL、容器の熱容量は 400 J/度、または反応後の体積は 1.0 L とする。



(解) 容器内で、KOH の溶解による熱と硫酸との中和による熱が発生する。

$$\begin{array}{c} 5.61 \\ \hline 56.1 \end{array} \quad < 0.10 \times 1 \quad \times 2 \\ \text{mol(KOH)} \qquad \text{mol(H}_2\text{SO}_4\text{)} \end{math>$$

であるから、硫酸は過剰にある。そこで、強酸と強塩基(aq)での中和反応：



は KOH の物質量 0.10 mol 起こる。

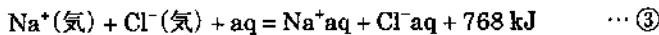
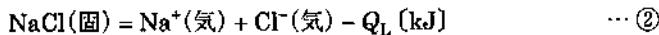
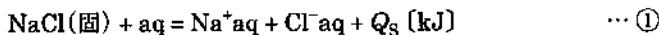
$$\text{発生した熱} = (\text{54} + \text{59}) \left| \begin{array}{c} \text{溶解} \\ \parallel \end{array} \right. \times 0.10 \left| \begin{array}{c} \text{中和} \\ \parallel \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} \text{(mol)} \\ \text{mol} \end{array} \right| \times 10^3 \left| \begin{array}{c} \text{kJ} \\ \text{kJ} \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} \text{J} \\ \text{J} \end{array} \right|$$

$$\text{吸収した熱} = \left\{ 4.2 \times 1.0 \times 1000 + 400 \right\} \left| \begin{array}{c} \left[ \begin{array}{c} \text{溶} \\ \text{液} \end{array} \right] \left( \begin{array}{c} \text{g} \\ \text{mL(\text{全})} \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} \text{mL(\text{全})} \\ \text{容器} \end{array} \right) \end{array} \right| \times \frac{\Delta T}{\text{度}} \left| \begin{array}{c} \text{J} \\ \text{J} \end{array} \right|$$

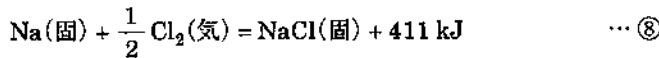
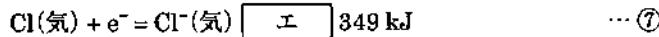
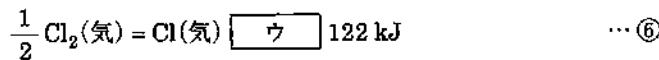
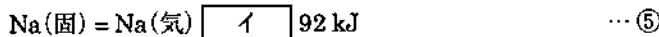
$$\Delta T = 2.45 \cdots \Rightarrow 25 + 2.5 = \boxed{27.5} ^\circ\text{C}$$

## 演習[12] 一【熱化学計算】

塩化ナトリウム NaCl の結晶を水に溶かしたときの溶解熱  $Q_S$  [kJ/mol] (式①) は、結晶をばらばらのイオンの気体にするのに必要なエネルギー  $Q_L$  [kJ/mol] (式②) と、イオンの気体が水和するときに生じる熱(式③)とに分けることができる。



また  $Q_L$  の値は、ヘスの法則を用いて、以下の熱化学方程式から求めることができる。



問1 式④～⑦の空欄ア～エに入る符号 (+, -) を答えよ。

問2  $Q_L$  と  $Q_S$  の値を求めよ。

問3 問2で得られた  $Q_S$  の値の正負から、塩化ナトリウムの水に対する溶解度は、温度を上げるとどのように変化すると考えられるか。ルシャトリエの原理にもとづいて説明せよ。

(22 電通大)

35. 次の熱を求めよ。

問1 エチレンの燃焼熱。

問2 アセチレンと水素からエタン 1 mol ができるときの反応熱。

問3 水素 1 mol と一酸化炭素 1 mol の混合気体を燃焼させたときの反応熱。

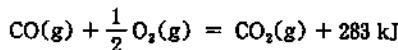
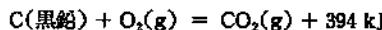
(81 昭和大)

| データの番号 | 物質                                 | 生成熱 (kJ/mol) |
|--------|------------------------------------|--------------|
| 1      | H <sub>2</sub> O (液体)              | 286          |
| 2      | CO (気体)                            | 109          |
| 3      | CO <sub>2</sub> (気体)               | 394          |
| 4      | CH <sub>4</sub> (気体)               | 75           |
| 5      | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (気体) | -226         |
| 6      | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (気体) | -54          |
| 7      | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (気体) | 84           |

36. 反応熱は、反応の経路によらず、反応の最初の状態と最後の状態で決まる。この法則を應用すると、実験では直接求めることが困難な反応の反応熱を、別の反応の反応熱から計算によって求めることができる。

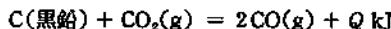
問(1) 上記の法則を何というか。法則名を書け。

問(2) 次に示す熱化学方程式を用いて、(a), (b)に答えよ。



(a) 上の熱化学方程式より、一酸化炭素の生成熱 [kJ/mol] を求めると、いくらになるか。

(b) 同様に、次の反応の反応熱 Q [kJ] を求めると、いくらになるか。

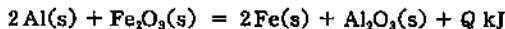


問(3) 次に示す生成熱および結合エネルギーの値を用いて、(a)～(c)に答えよ。

| 化合物          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s) | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s) | CH <sub>4</sub> (g) | CO <sub>2</sub> (g) | H <sub>2</sub> O(l) | HCl(g) |
|--------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------|
| 生成熱 [kJ/mol] | 1676                               | 824                                | 74.5                | 394                 | 286                 | 92.5   |

| 結合               | H-H | Cl-Cl |
|------------------|-----|-------|
| 結合エネルギー [kJ/mol] | 432 | 239   |

(a) アルミニウムと酸化鉄(III) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が反応して酸化アルミニウム Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と鉄が生じる反応 (テルミット反応)



の反応熱 Q [kJ] はいくらか。

(b) メタンの燃焼熱 [kJ/mol] はいくらになるか。ただし、生成する H<sub>2</sub>O は液体とする。

(c) H-Cl の結合エネルギー [kJ/mol] はいくらか。

(99 千葉工大)

37. ブタンを 0.50 g/分 の割合で燃焼させて 20°C, 400 mL の水を温めた。この時、燃焼によって発生する熱の 70% が水の加熱に使われ、水の蒸発は 100°C までは起こらないとする。また、水の比熱は 75.6 J/K・mol, 蒸発熱は 41.0 kJ/mol, 密度は 1.0 g/cm<sup>3</sup>, ブタンの燃焼熱は 2876 kJ/mol とし、原子量はそれぞれ C = 12.0, H = 1.0, O = 16.0 として、以下の問いに答えよ。

- 問1 ブタンが燃焼するときの熱化学方程式を記せ。  
 問2 5.0 分間の燃焼で発生した二酸化炭素は何 g か。  
 問3 5.0 分後の水の温度は何 °C か。  
 問4 水を 100°C まで加熱するのに必要な熱量は何 kJ か。  
 問5 水を沸騰させてもとの水量の 10% 蒸発させるには何分間加熱する必要があるか。

(02 法政大)

38. イオン結晶 1 mol を分解して、それを構成するイオンの気体にするのに必要なエネルギーを格子エネルギーという。しかし、格子エネルギーを直接測定することは困難なので、ヘスの法則を用いて間接的に求められることが多い。NaCl(固) の場合、関連する熱化学方程式は下表のとおりである。

| 熱化学方程式  | 反応熱         |
|---|-------------|
| $\text{Na(固)} = \text{Na(気)} - 89 \text{ kJ}$                                       | … ① 昇華熱     |
| $\text{Na(気)} = \text{Na}^+(\text{気}) + \text{e}^-$ [イ] 496 kJ                      | … ② ( A )   |
| $\text{Cl}_2(\text{気})$ [ロ] 244 kJ  | … ③ 結合エネルギー |
| $\text{Cl(気)} + \text{e}^- = \text{Cl}^-(\text{気})$ [ハ] 349 kJ                      | … ④ ( B )   |
| $\text{Na(固)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{気}) = \text{NaCl(固)} + 413 \text{ kJ}$ | … ⑤ 生成熱     |
| [ ]   | … ⑥ 格子エネルギー |

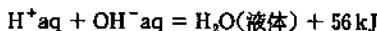
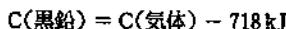
- 問1 [イ] ~ [ハ] に適合する符号を + または - で書きなさい。  
 問2 ( A ) と ( B ) に最も適合する反応熱の名称を書きなさい。  
 問3 NaCl(固) の格子エネルギーを Q (kJ/mol) として、⑥式の熱化学方程式を書きなさい。  
 ただし、Q > 0 とする。  
 問4 Q の値を求めなさい。主な計算式も示しなさい。

(02 早稲田大)

39. 右の図は、水素、炭素、酸素のかかわる化学変化と、それにともなうエネルギーの変化 (kJ/mol) をまとめたものである。図の上方はエネルギーの高い状態、下方は低い状態を、また、aq は、その物質が希薄な水溶液の状態にあることを示している。右図を参考にして、以下の間に答えよ。

|                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| $C^+(気体) + e^-$                      | $H^+(気体) + e^-$                              |
| 1088 (イ)                             | 1314 (エ)                                     |
| $C(気体)$                              | $H(気体) + H(気体)$                              |
| 718 (ウ)                              | 436  |
| $C(\text{黒鉛}) + 2H_2(\text{気体})$     | $H_2(\text{気体}) + \frac{1}{2}O_2(\text{気体})$ |
| 75                                   | 286  |
|                                      |  |
| $CH_4(\text{気体}) + 2O_2(\text{気体})$  | $H^+aq + OH^-aq$                             |
| 890                                  | 56 (ア)                                       |
|                                      |  |
| $CO_2(\text{気体}) + 2H_2O(\text{液体})$ | $H_2O(\text{液体})$                            |

問1 (イ), (ウ), (ア)と記した数値は、それぞれ



のような化学変化にともなう熱量 (あるいはエネルギー) の出入りを意味している。これらの数値は、ふつう何とよばれるか。それぞれの名称を答えよ。

問2 計算により、次の(i)～(iv)の値を整数值で求めよ。ただし、C (ダイヤモンド) の燃焼熱は、395 kJ/mol とする。

(i)  $CH_4$  分子における C-H 結合の結合エネルギー

(ii)  $CO_2$ (気体) の生成熱

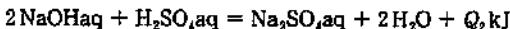
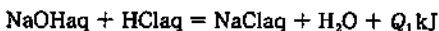
(iii) C (ダイヤモンド) の生成熱

問3 問2の計算の基礎となっている法則は何とよばれるか。

問4 (i) 水の電離反応を熱化学方程式で示せ。

(ii) 水のイオン積  $K_w = [H^+][OH^-]$  は、水の電離反応に対する平衡定数と考えてよい。温度の上昇によって、 $K_w$  の値はどのように変化するか。簡潔な説明を付して答えよ。

問5 次の2つの反応にともなって放出される熱量  $Q_1$ ,  $Q_2$  の値を推定せよ。



問6 問5で推定した  $Q_1$  を、簡単な実験によって確かめたい。必要な薬品として、水酸化ナトリウム、1 mol/L 塩酸、純水を用意した。この実験について、次の(i)～(iv)に答えよ。

(i) 1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を作るため、水酸化ナトリウムを上皿天秤ではかり取るとき、注意する点とその理由を述べよ。

(ii) 1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 50 mL と 1 mol/L 塩酸 50 mL を用いて、必要な器具を使って  $Q_1$  を得るための実験操作の手順を述べよ。

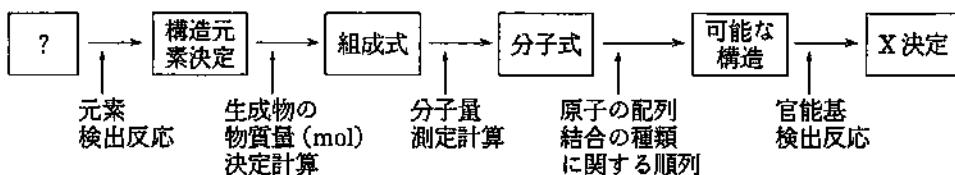
(iii) 上の実験から得られた値が推定値  $Q_1$  と大きく異なっていた場合に、考えられる理由を1つあげよ。

(iv) (ii)と同様の実験を、水酸化ナトリウム 2.0 g (0.05 mol) と 0.5 mol/L 塩酸 100 mL を用いて行った。このとき得られる値は(ii)の場合にくらべてどう変わるか。考えられる理由とともに述べよ。

(90 滋賀医大)

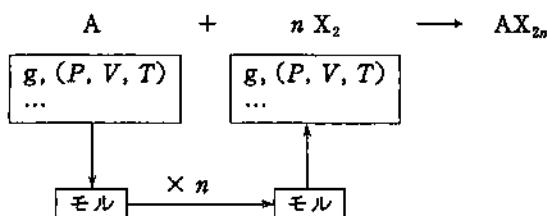
## § 8 有機化学(自習)

## ▶ X の構造決定過程の計算

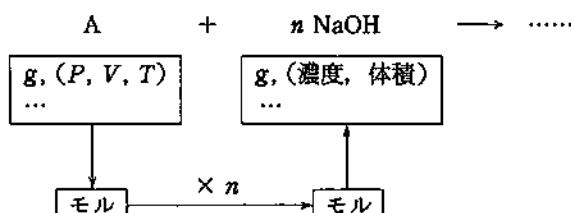


## ▶ 各種有機反応での変化量計算

- 付加 (A 1 分子中に  $n$  個の不飽和結合 ( $\pi$  結合) があるとき)

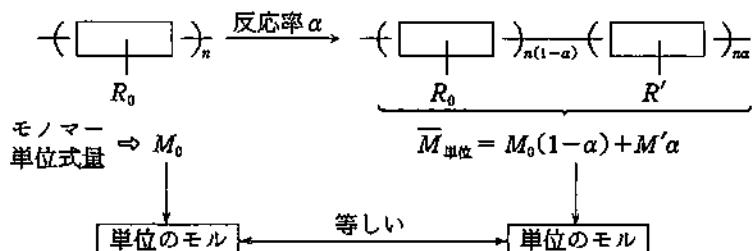


- アルカリ加水分解 (1 分子中に  $n$  ケ所加水分解されるとき)



その他の有機反応も同様にすればよい。

- 高分子化合物の反応率

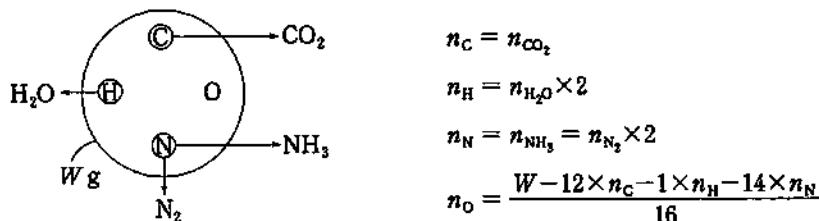


有機物質を使った計算法が一般の化学計算法と異なることは何もない。しかし、有機化学ではどのような計算が出されるかを整理し、それについて留意すべき点を述べることはそれなりに意義のあることであろう。

## ① 組成式の決定

組成式は構成元素の原子数の最も簡単な比であるから、これらの決定は構成元素の物質量 (mol) を求め、その比をとることで求まる。

構成元素の物質量 (mol) は有機物中の結合を切る反応によって生じた物質の物質量 (mol) から決定する。



## 基本演習 29 —《組成式の算出》—

C, H, O からなる化合物 24.0 mg を完全燃焼させると  $CO_2$  が 35.2 mg,  $H_2O$  が 14.4 mg 得られた。組成式はいくらか。(原子量は H=1.0, C=12, O=16)

(解)

$$\begin{aligned} n_C &= \frac{35.2}{44.0} = 0.800 \text{ m mol} \\ &\quad \left| \begin{array}{l} m \text{ mol}(CO_2) \\ = m \text{ mol}(C) \end{array} \right. \\ n_H &= \frac{14.4}{18.0} \times 2 = 1.60 \text{ m mol} \\ n_O &= \frac{24.0 - 12 \times 0.8 - 1 \times 1.6}{16} = 0.800 \text{ m mol} \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} C : H : O \\ = 0.8 : 1.6 : 0.8 \\ \Leftrightarrow = 1 : 2 : 1 \\ \boxed{CH_2O} \end{array} \right.$$

## ② 分子式の決定

組成式  $C_xH_yN_zO_u$  が与えられているとき、次式が成り立つ。

$$\text{分子式} = (C_xH_yN_zO_u)_n$$

↓

$$\text{分子量} = \text{組成式量} \times n$$

組成式量は  $12x + y + 14z + 16u$  すぐに得られるから、分子量さえわかれば  $n$  が決定し、分子式が決まる。分子量は g/mol の単位で示される数値であるから、ある質量 (g) 中に存在する分子の物質量 (mol) がわかる実験を通して求まる。

① 化学反応の量関係 —— C=C への付加,  $-OH + Na$ ,  $-COOH + OH$ , ……

② 理想気体の状態方程式 ——  $PV = nRT$  (第 2 章 § 6 参照)

③ 希薄溶液の性質 ——  $\Delta T = K \cdot m$ ,  $\Delta P = RT \cdot C$ , (第 6 章 § 2 参照)

$$\begin{array}{cccc} : & : & : & : \\ (\text{度}) & \left( \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right) & (\text{Pa}) & \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \end{array}$$

## 基本演習 30 —《分子量の算出》—

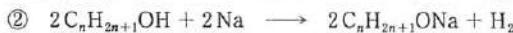
A, B の分子式を求めよ。

- ① 組成式  $\text{CH}_2\text{O}$  をもつ A 3.6 g を水 100 g に溶かした凝固点は  $-0.372^\circ\text{C}$  であった。ただし、1 mol/kg の水溶液の凝固点降下度は 1.86 度である。
- ②  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$  で表されるアルコール B 14.8 g に金属ナトリウムを完全に反応させると標準状態で水素 2.24 L が発生した。

(解) ①  $\Delta T = K \times m$

$$0.372 = 1.86 \times \left( \frac{3.6}{M_A} \left| \begin{array}{c} \\ \text{mol(A)} \end{array} \right. \div \frac{\overbrace{100}^{1000}}{1000} \left| \begin{array}{c} \\ \text{mol} \\ \hline \text{kg} \end{array} \right. \right)$$

$$M_A = 180 = (12 + 2 + 16) \times n \quad n = 6 \Rightarrow [\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]$$



$$\frac{14.8}{M_B} \left| \begin{array}{c} \times \frac{1}{2} \\ \text{mol(B)} \end{array} \right| = \frac{2.24}{22.4} \left| \begin{array}{c} \\ \text{mol(H}_2\text{)} \end{array} \right|$$

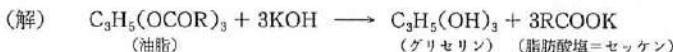
$$M_B = 74 = 12n + 2n + 1 + 16 + 1 \quad n = 4 \Rightarrow [\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}]$$

## ③ 化学反応

- ① 付加、加水分解、酸化還元（燃焼も含む）反応等における反応物、生成物の量計算の問題  
……これらは物質の間のモル関係をまず確認した上で関係式をたてて解くという通常のモル計算の方法で解ける。

## 基本演習 31 —《けん化反応》—

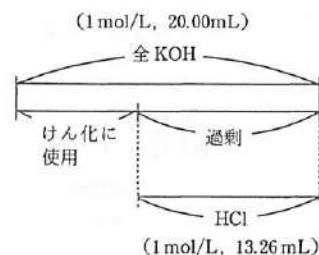
1 mol/L の KOH 水溶液 20.00 mL に、ある油脂 2.00 g を加えて加熱したところ、油脂は完全にけん化した。過剰の KOH を 1 mol/L の塩酸で滴定すると 13.26 mL が必要であった。油脂の分子量を求めよ。



この反応に使われた KOH は  $20 - 13.26 = 6.74 \text{ mL}$  分である。

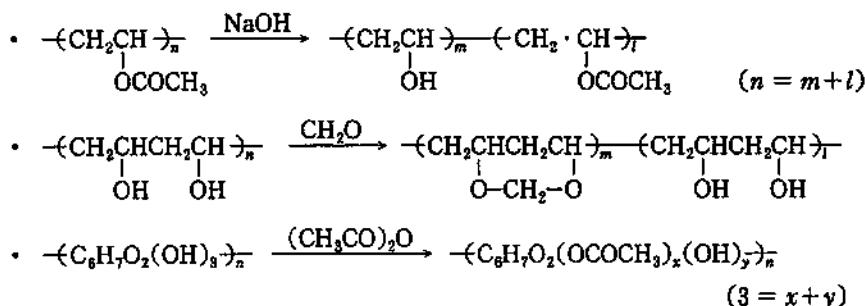
$$\frac{2.00}{M_{\text{油脂}}} \left| \begin{array}{c} \times 3 \\ \text{mol} \\ (\text{油脂}) \end{array} \right| = 1 \times \left( \frac{6.74}{1000} \right) \left| \begin{array}{c} \\ \text{mol} \\ (\text{KOH}) \end{array} \right|$$

$$\therefore M_{\text{油脂}} = [890]$$



## ② 高分子の基本単位の官能基の反応率に関する問題

……具体的には



などの反応における反応率  $\left( \frac{m}{n} \text{ とか } \frac{x}{3} \right)$  を考えさせる問題がよく出る。これらでは、モノマーと高分子の物質量 (mol) の関係が表しにくい。そこで、モノマー単位の物質量 (mol) はいかなる場合でも不变であることに注目して式を立てる。そのためには反応率を  $\alpha$  として基本単位の平均式量を表すことが必要になる。

### 基本演習32 〈高分子化合物の官能基の反応率〉

不完全けん化ポリビニルアルコール 1.00 g を完全にけん化したとき、 $2.00 \times 10^{-3}$  mol の酢酸ナトリウムが生成した。このポリビニルアルコールのけん化度はいくらか。

$$(解) \quad \text{---CH}_2\text{CH} \xrightarrow{\text{HOH}} \text{---CH}_2\text{CH} \xrightarrow{n(\text{---COOCH}_3)} \text{---CH}_2\text{CH} \xrightarrow{\text{OH}} \text{---CH}_2\text{CH} + n\alpha\text{CH}_3\text{COONa}$$

| <p>基本単位の平均式量の求め方</p> <p><math>-O-C(=O)-CH_3</math> は <math>-O-\boxed{C(=O)}-CH_2-H</math></p> <p>と書くとわかるように <math>-COCH_2-</math> の式量だけ<br/> <math>-O-H</math> より大きい。そこで <math>-OCOCH_3</math> の割合<br/>     を <math>\alpha</math> とするモノマー単位構造を</p> $\begin{array}{c} CH_2CH \\   \\ O-\boxed{COCH_2}_\alpha H \end{array}$ <p>と表すと、その平均式量は次のようになる。</p> $\bar{M} = M_{CH_2CH} + \alpha M_{COCH_2} = \underline{\underline{44+42\alpha}}$ | <p>あるいは</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th></th><th><math>CH_2CH</math><br/>OH</th><th><math>CH_2CH</math><br/><math>OCOCH_3</math></th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>式量</td><td>44</td><td>86</td></tr> <tr> <td>比率</td><td><math>1-\alpha</math></td><td><math>\alpha</math></td></tr> </tbody> </table> <p>これより、モノマー単位構造の平均式量は</p> $\bar{M} = 44(1-\alpha) + 86\alpha = \underline{\underline{44+42\alpha}}$ |                       | $CH_2CH$<br>OH | $CH_2CH$<br>$OCOCH_3$ | 式量 | 44 | 86 | 比率 | $1-\alpha$ | $\alpha$ |
|---|--|-----------------------|----------------|-----------------------|----|----|----|----|------------|----------|
|   | $CH_2CH$<br>OH   | $CH_2CH$<br>$OCOCH_3$ |                |                       |    |    |    |    |            |          |
| 式量  | 44   | 86                    |                |                       |    |    |    |    |            |          |
| 比率  | $1-\alpha$   | $\alpha$              |                |                       |    |    |    |    |            |          |

$$\therefore \frac{1.00}{44+42\alpha} \times \alpha = 2.00 \times 10^{-3} \Rightarrow \alpha = 0.096$$

単位構造       $\times \alpha$        $= 2.00 \times 10^{-3}$      $\Rightarrow$      $\alpha = 0.096$   
 のモル             $-COCH_3$  のモル  
 $= CH_3COONa$  のモル

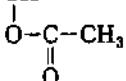
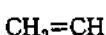
よってもとのポリビニルアルコールは  $1 - \alpha = 0.904$  の割合が OH であった。つまりけん化度は 90.4 % であった。

## 演習⑬ 一【高分子側鎖の変化量計算】

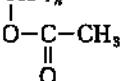
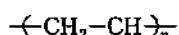
**自習** 酢酸ビニルからポリ酢酸ビニルを経て、ポリビニルアルコールをつくる反応が、すべて収率100%で進むものとする。また、ポリビニルアルコールのすべての-OH基のうちの $\frac{1}{3}$ をホルムアルデヒドと反応させて、ビニロンをつくるものとする。ビニロン100kgをつくるには、酢酸ビニルは何kgが必要か。解答は、四捨五入して有効数字3ヶタで記せ。(原子量 H = 1.0, C = 12, O = 16)

(87 京都大)

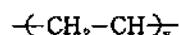
## ▶ 有機化学未学習の人ための㊂



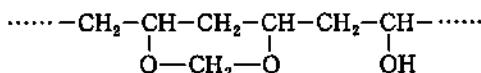
酢酸ビニル



ポリ酢酸ビニル



ポリビニルアルコール

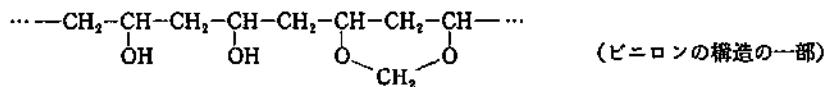


ビニロン

## 自習問題

\*はハイレベル

40. ポリビニルアルコールをホルムアルデヒド水溶液で処理してビニロンを合成した。



生成したビニロンを調べると、ポリビニルアルコールの-OH基のうち30%がエーテル結合に変化しており、平均分子量は  $8.0 \times 10^4$  であった。

このビニロン1分子中には、-O-CH<sub>2</sub>-O-の構造が平均何個含まれているか、有効数字2桁で求めよ。なお、計算に用いた式も解答欄に記入せよ。(原子量 H = 1.0, C = 12, O = 16)

(01 京都工大)

41. 分子式  $\text{C}_m\text{H}_{2m-1}\text{COOC}_n\text{H}_{2n+1}$  で示される不飽和カルボン酸エステル 5.42 g をとり、1.00 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 50 mL で完全にけん化した。過剰の水酸化ナトリウムを 1.00 mol/L の硫酸で中和したところ 7.65 mL を要した。さらに硫酸を加えて分離した不飽和カルボン酸の 1.00 g をとり、臭素を完全に付加させたところ、質量が 2.60 g となった。 $m$  および  $n$  の値を求めよ。ただし、臭素の原子量は 80 とする。

(82 東京工業大)

42. スチレンとブタジエンの共重合物である SBR の性質を変える目的で、ブタジエン由来の単位構造中の二重結合に水素添加(-CH=CH- + H<sub>2</sub> → -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)が行われている。SBR 100 g に含まれるブタジエン由来の単位構造中の二重結合をすべて水素添加するのに水素が 2.50 g 必要であった。この SBR のスチレン由来の単位構造とブタジエン由来の単位構造の物質量(mol)比がいくらであるかを求め、最も簡単な整数比で記せ。SBR の末端の構造は無視して考えよ。

(原子量 H = 1.0, C = 12, O = 16)

(17 名古屋工大)

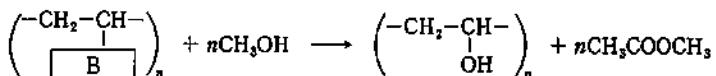
- 43.\* スチレンとジビニルベンゼンからなる共重合体 109.2 g をスルホン化した後、その質量を求める と 173.8 g であった。スルホン化する前の共重合体中のスチレンとジビニルベンゼンの物質量(mol)比を簡単な整数比(スチレン:ジビニルベンゼン =  $x : y$ )で表せ。ただし、共重合体中のスチレンに基づくベンゼン環のみがすべてスルホン化され、スルホ基はベンゼン環に対して 1 個だけ導入されるものとする。原子量は H = 1.0, C = 12.0, O = 16.0, S = 32.1 とする。

(95 同志社大)

44\* ポリビニルアルコールに関する以下の問いに答えよ。計算に際しては、ポリマー末端の原子団を無視し、有効数字2桁まで求めよ。解答には計算の道筋も簡単に述べよ。原子量は H : 1.0, C : 12.0, O : 16.0 を用いよ。

1. A, C に適當な化合物名を、B, D に化学式を入れよ。

ポリビニルアルコールを得るには、A とメタノールとを、水酸化ナトリウムなどの塩基の存在下で次式のように反応させる。



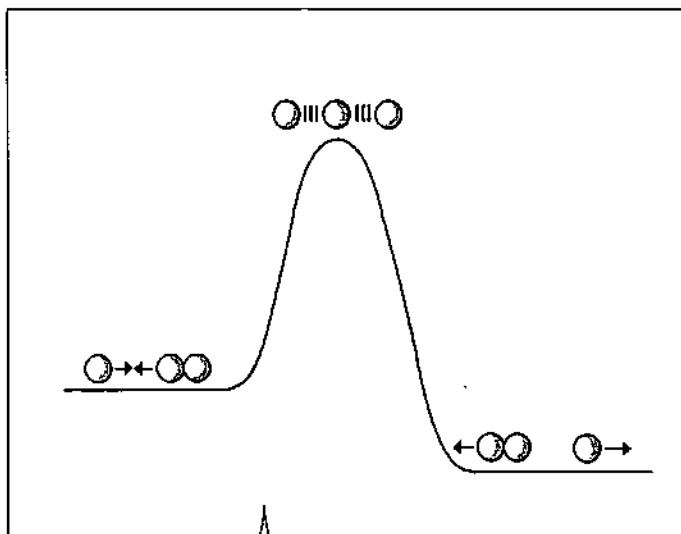
ポリビニルアルコールは水溶性であるが、紡糸後 C と反応させると、-OH 基の一部がこれと反応して、 $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \boxed{\text{D}} \end{array}$  のような構造となり、水に溶けない化学繊維が得られる。これがビニロンである。

2. 0.387 g の A を水と反応させて完全にポリビニルアルコールにした。このとき遊離する有機酸は何 mol か。また、この酸を 100 mL の水溶液としたとき、水溶液の水素イオン濃度はいくらか。ただし、この有機酸の電離定数を  $1.8 \times 10^{-5}$  (mol/L) とし、電離度が 1 より十分小さいものと近似して計算せよ。
3. 分子量 3010 の A 0.05 mol をポリビニルアルコールにするために必要なメタノールは何 g か。
4. 前問の量のメタノールでは、実際には、すべての B を -OH 基に変えることはできない。反応で得られたポリマー中に残存する B の量を知るために次のような実験を行った。ポリマー 1.00 g を 100 mL の水に溶かし、0.1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 50 mL を加えて完全にポリビニルアルコールに変化させた。これに 0.05 mol/L の硫酸 50 mL を加えた後、過剰の硫酸をアルカリで滴定した。その結果、中和点に達するのに 0.1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 30 mL が必要であった。上記の実験の結果、ポリマー 1 分子あたり平均して何個の B が未反応のまま残っていたといえるか。

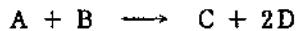
(86 東京大)



# 第3章 化学反応での速度論計算



結末だけでなく  
途中のドラマも  
見なくちゃ  
世の中面白くないね。



▶ 反応速度の定義

符号に注意

$$\begin{aligned} v_A &= -\frac{d[A]}{dt} \quad \begin{array}{l} \text{絶対量でなく} \\ \text{濃度または分圧} \end{array} \\ (\text{A の減少速度}) \quad \downarrow & \\ &\text{瞬間に考える。} \\ v_D &= \frac{d[D]}{dt} \end{aligned}$$

$-d[A] \times 2 = d[D]$

$v_A \times 2 = v_D$

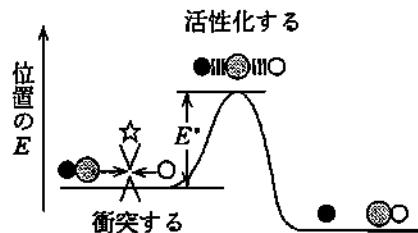
▶ 反応速度の支配する因子による表現

$$v_A = k[A]^x[B]^y \cdots \text{速度式}$$

⋮

$$k = c \cdot e^{-E^*/RT}$$

$$(v_A \text{ 大} \iff [A] \text{ 大}, E^* \text{ 小, } T \text{ 大})$$



▶ 速度論についての計算

求める量 使う式 必要な量

$$(1) \quad \textcircled{v} = -\frac{[A]_{t_2} - [A]_{t_1}}{t_2 - t_1} \quad \cdots \quad 2 \text{ 時点での濃度}$$

$$(2) \quad \textcircled{k} \approx \frac{\overline{v_A}}{[\text{A}]^x [\text{B}]^y} \quad \cdots \quad \text{平均速度と平均濃度}$$

$$(3) \quad \textcircled{E^*} \quad \begin{aligned} k_1 &= ce^{-E^*/RT_1} \\ k_2 &= ce^{-E^*/RT_2} \end{aligned} \quad \cdots \quad 2 \text{ 温度での } k$$

$$(4) \quad [\text{A}] = \textcircled{f(t)} \quad v_A = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$$

$$\text{例 } v_A = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}] \longrightarrow [\text{A}]_t = [\text{A}]_0 e^{-kt}$$

速度に関する定量的な計算問題は出題例がやや少ないこともあって、演習量が少なく、そのため難問と思っている人が多い。実際は、速度論の計算は型がほぼ完全に決まっているため、基本パターンの問題を解いておきさえすれば十分に答えられる。また、平衡定数や平衡移動についての触媒や温度等との関係をしっかり理解するためにも  $v = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$ ,  $k = c \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}$  と表されることなどは知っておいた方が絶対によい。

## ① 速度の表現



の反応において、A の減少速度  $v$  は次のように定義される。

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \quad \left( = -\frac{d[B]}{dt} \times \frac{1}{2} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} \right) \quad \dots \dots \textcircled{1}$$

一方、速度は A と B の衝突回数、活性化エネルギー、温度などに影響されるが、衝突回数は、A の濃度、B の濃度の関数である。よって、まずは、

$$v = k[A]^x[B]^y \quad \dots \dots \textcircled{2}$$

のように表すこともできる。 $k$  は速度定数というが、この中に活性化エネルギー、温度の効果が含まれている。活性化エネルギーが大きいほど速度は小さく、温度が高いほど速度は大きくなるから、活性化エネルギーと温度は  $k$  に対し正反対に影響する。それは、次の式でまとめられることがわかっている。

$$k = c \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}} \quad (E^* \text{ は活性化エネルギー}, c \text{ は定数}) \quad \dots \dots \textcircled{3}$$

速度の定量的な表現式は以上の①～③である。したがって、速度論に関する計算問題は、これらの式を使ったものである。

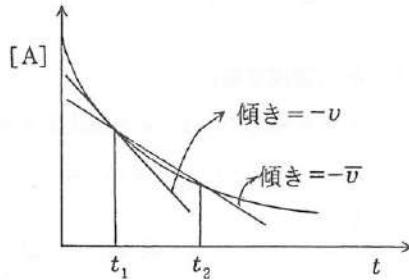
## ② 速度論計算の解法

### ① $v$ (速度)

定義より、時間  $t_1$  における  $v$  は  $[A]-t$  曲線の  $t_1$  における傾きから求まる。

ところが、たいていこのような  $[A]-t$  曲線は与えられておらず、 $t_1$ 、 $t_2$  における  $[A]_{t_1}$ 、 $[A]_{t_2}$  が与えられている。このとき、正確な  $v$  は求まらず、 $t_1 \sim t_2$  における平均速度を求ることになる。

$$\bar{v} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{[A]_{t_2} - [A]_{t_1}}{t_2 - t_1}$$



### 基本演習 33 《平均反応速度の算出》

スクロースを希硫酸を触媒にして、加水分解反応を行った。右表より、 $t=0 \sim 10$ 、 $t=10 \sim 20$ (分)の間の平均反応速度(mol/L・分)を求めよ。(98 名古屋大(改))

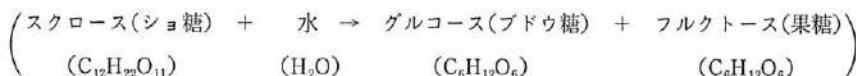
| $t$ (分) | [スクロース](mol/L) |
|---------|----------------|
| 0       | 0.440          |
| 10      | 0.406          |
| 20      | 0.375          |

(解) • 0 ~ 10

$$\bar{v} = \frac{\Delta[\text{スクロース}]}{\Delta t} = -\frac{0.406 - 0.440}{10 - 0} = [3.4 \times 10^{-3}] \text{ (mol/L・分)}$$

• 10 ~ 20

$$\bar{v} = \frac{\Delta[\text{スクロース}]}{\Delta t} = -\frac{0.375 - 0.406}{20 - 10} = [3.1 \times 10^{-3}] \text{ (mol/L・分)}$$



## 速度量

### ② $x, y$ (次数)

$k = \frac{v}{[A]^x[B]^y \dots}$  = 一定であるから、いくつかの点で  $v$  と  $[A]$ ,  $[B]$  …… を求めて、 $\frac{v}{[A]}$ ,

$\frac{v}{[A][B]}, \frac{v}{[A]^2[B]} \dots$  などをとったとき、これらの値が一定になったときの  $x, y$  の値

が正しい  $x, y$  である。ただし、与えられたデータによっては次の基本演習 34 の解説のような簡便な方法で求まることもある。

### 【基本演習 34】—《速度式の決定》

A と B が反応して C が生じる反応で、[A], [B] を変化させて C の生成する反応の速度を測定したところ右表のようになつた。 $v$  は  $[A]$ ,  $[B]$  を使ってどう表されるか。

(98 京都薬大(改))

| 実験 | [A] | [B] | $v$ |
|----|-----|-----|-----|
| 1  | 2.0 | 6.0 | 1.2 |
| 2  | 4.0 | 6.0 | 4.8 |
| 3  | 2.0 | 12  | 2.4 |

(解)  $v = k[A]^x[B]^y$  と表されるとする。

実験 1 と実験 2 で [A] が 2 倍になったとき  $v$  は 4 倍になっている。 $\Rightarrow x = 2$

実験 1 と実験 3 で [B] が 2 倍になったとき  $v$  も 2 倍になっている。 $\Rightarrow y = 1$

よって、 $v = k[A]^2[B]$  と表される。実験 1 の具体値を代入すると

$$1.2 = k \times 2.0^2 \times 6.0 \Rightarrow k = 0.050 \Rightarrow v = 0.050[A]^2[B]$$

### ③ $k$ (速度定数)

もちろん②での  $x, y$  を決定する過程で  $k$  は求まる。つまり  $v$  と  $[A]^x[B]^y \dots$  の比が  $k$  である。ところが、大ていの場合、 $x, y$  ははじめから与えられている。

だから

$$\begin{aligned} v &= -\frac{d[A]}{dt} \approx -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \bar{v} \\ &= k[A]^x[B]^y \dots \approx k \overline{[A]^x} \overline{[B]^y} \dots \end{aligned}$$

より  $k$  を求めさせることが多い。ここで  $\bar{v}$  は①で述べた  $t_1 \sim t_2$  の平均速度、 $\overline{[A]}$  は  $\frac{[A]_{t_1} + [A]_{t_2}}{2}$  で表される  $t_1 \sim t_2$  間の A の平均濃度である。

### 【基本演習 35】—《速度定数の算出》

2A  $\rightarrow$  2B + C の反応で、 $v = k[A]$  で表されることがわかっている。一定温度で A の濃度を測定すると右表のようになつた。 $k$  の値を求めよ。

(83 筑波大(改))

| $t$ (秒) | [A](mol/L) |
|---------|------------|
| 0       | 5.00       |
| 500     | 3.89       |

(解)

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \approx -\frac{3.89 - 5.00}{500 - 0} \Rightarrow k = 4.99 \times 10^{-4} \left( \frac{1}{\text{秒}} \right)$$

$$k[A] \approx k \times \frac{5.00 + 3.89}{2}$$

④  $E_1^*$  (活性化エネルギー)

$k = c_1 e^{-\frac{E_1^*}{RT}}$  で  $E_1^*$  と  $c_1$  が未知数である。そこで、2つの温度  $T_a, T_b$  における  $k$  の値  $k_a, k_b$  を③の方法で求めれば、連立方程式より  $E_1^*$  と  $c_1$  が決定できる。

$$\begin{aligned} \log_e k_a &= \log_e c_1 - \frac{E_1^*}{RT_a} \\ -) \quad \log_e k_b &= \log_e c_1 - \frac{E_1^*}{RT_b} \\ E_1^* &= \frac{R \cdot \log_e(k_a/k_b)}{\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_a}\right)} \end{aligned}$$

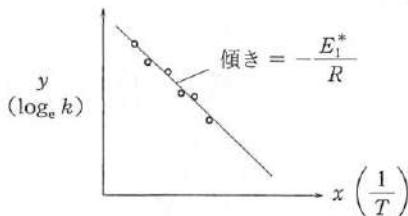
ただし、このような2点のみの測定値からの計算では、実験誤差が大きい。 $k = c_1 e^{-\frac{E_1^*}{RT}}$  を

$$\log_e k = \log_e c_1 - \frac{E_1^*}{R} \times \frac{1}{T}$$

と変形し、 $y = \log_e k, x = \frac{1}{T}$  とすると

$$y = px + q \quad \left( p = -\frac{E_1^*}{R}, q = \log_e c_1 \right)$$

のように、 $y$  は  $x$  の一次関数になる。そして、その傾き  $p$  が活性化エネルギーと関係する。そこで、いくつかの温度で、 $k$  を求めて、その  $\log_e k$  を  $y$  軸、 $\frac{1}{T}$  を  $x$  軸にとってグラフを書き、そのグラフの傾きから  $E_1^*$  を求めることもできる。こうして求めた値の方がより正確な  $E_1^*$  の値である。

基本演習 36 〈活性化  $E$  の算出〉

温度  $T_1$  および  $T_2$  での速度定数をそれぞれ  $k_1$  および  $k_2$  とすると、これらの間には、一般に次のような関係式が成り立つ。

$$\log_e \left( \frac{k_2}{k_1} \right) = -\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

ここで  $R$  は気体定数 ( $R = 8.3 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ) であり、 $E$  は活性化エネルギーである。温度を 303 K に変えて、上の反応の速度定数を求めると、その値は 293 K での値の 1.5 倍の大きさであることがわかった。この反応の活性化エネルギーは何 kJ/mol か。ただし、 $\log_e 1.5 = 0.41$  とする。

(83 大阪大)

(解)  $\underbrace{\log_e(1.5)}_{0.41} = -\frac{E}{8.3} \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{293} \right)$

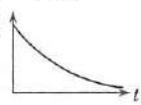
$$\therefore E = \frac{0.41 \times 8.3 \times 303 \times 293}{10} = 3.0 \times 10^4 \text{ J/mol} = \boxed{30} \text{ kJ/mol}$$

## ⑤ 半減期

速度の定義式と速度式より、濃度が時間とともにどう変化するかを示す式が得られる。



$$\left. \begin{array}{l} \text{・定義式 } v = -\frac{d[A]}{dt} \\ \text{・速度式 } v = k[A]^a[B]^b \end{array} \right\} \Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^a[B]^b \Leftrightarrow [A] = f(t) \quad \begin{array}{l} \text{解く} \\ \text{(微分方程式)} \end{array}$$



さて、半減期とは、濃度が半分になるまでの時間であるが、速度式が  $v = k[A]$  と表されるとき（つまり一次反応のとき）は初期濃度にかかわらず常に一定となる。このため、この時間（半減期）がわかっていれば、ある時間後反応物は初期量の何分の1になっているのかを知ることができるので、半減期は一次反応では特に重要な意味をもつ。

## 基本演習 37 —《一次反応の半減期》—

天然ウラン中の放射性同位体  $^{238}\text{U}$ （半減期 45 億年）と  $^{235}\text{U}$ （半減期 7 億年）の原子数の比は現在 138 : 1 であるが、45 億年前には、原子数の比はほぼ整数値 : 1 であった。

(93(後) 東京大)

(解) 放射性同位体 A の崩壊速度は  $v = k[A]$  で表される。

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

この方程式（微分方程式という）を解くと（ $\Rightarrow$  ㊪）

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt} \iff \frac{[A]_t}{[A]_0} = e^{-kt}$$

となる。すなわち、 $[A]$  は指数関数  $e^{-kt}$  に従って減少する。

この関数はまた、 $[A]_t/[A]_0 = 1/n$  つまり濃度が  $1/n$  になるまでの時間  $t_{1/n}$  は

$$\frac{1}{n} = e^{-k \times t_{1/n}} \iff \log_e n = k \times t_{1/n}$$

となるので、初期の濃度  $[A]_0$  にかかわらず常に一定であるという特徴を持つ。わかりやすさの点で  $n = 2$  つまり  $1/2$  になる

までの時間  $\Leftrightarrow$  半減期  $t_{1/2}$  を使うとグラフは右上図のように表すことができる。すなわち、

$$\frac{[A]_t}{[A]_0} = e^{-kt} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_{1/2}}}$$

と表される。よって、

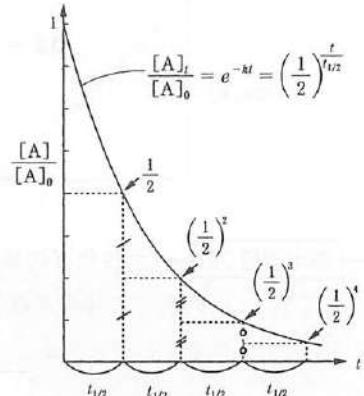
$$^{238}\text{U} \text{ は今 } \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{45}{45}} = \frac{1}{2} \text{ になっている。}$$

$$^{235}\text{U} \text{ は今 } \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{45}{7}} = \left(\frac{1}{2}\right)^{6.43} \text{ になっている。}$$

よって、45 億年前は

$$^{238}\text{U} : ^{235}\text{U} = 138 \times 2 : 1 \times 2^{6.43} \approx 276 : 90 \Rightarrow 3 : 1$$

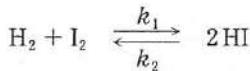
$$(2^{6.43} \approx 2^{6.5} = \sqrt{2} \times 2^6 \approx 90)$$



$$\begin{aligned} & \text{補} \quad \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{1}{[A]} d[A] = \int_0^t -k dt \\ & \Rightarrow \log_e \left( \frac{[A]_t}{[A]_0} \right) = -kt \\ & \Leftrightarrow \frac{[A]_t}{[A]_0} = e^{-kt} \end{aligned}$$

### ③ 速度と平衡

#### ① 速度定数と平衡定数



の右向き、左向きの速度はそれぞれ

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

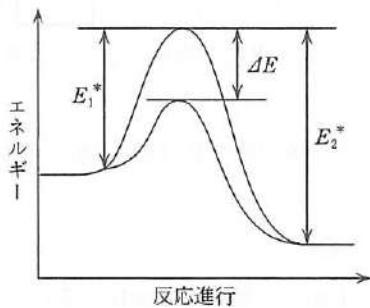
$$v_2 = k_2[\text{HI}]^2$$

と表される。平衡時の濃度を  $[\text{H}_2]_e$ ,  $[\text{I}_2]_e$  …… と表すと、平衡では  $v_1^e = v_2^e$  であるから

$$\left. \begin{array}{l} v_1^e = k_1[\text{H}_2]_e[\text{I}_2]_e \\ v_2^e = k_2[\text{HI}]_e^2 \end{array} \right\} \implies \frac{[\text{HI}]_e^2}{[\text{H}_2]_e[\text{I}_2]_e} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

の関係が得られる。これを使って、 $k_1$ ,  $k_2$  から  $K$  を求めさせるようになる。

#### ② 触媒の効果



触媒を加えたときの速度定数を  $k_1^{\text{cat}}$ ,  $k_2^{\text{cat}}$  (catalyst : 触媒) とすると

$$k_1^{\text{cat}} = c_1 e^{-\frac{E_1^* - \Delta E}{RT}} = c_1 e^{-\frac{E_1^*}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}} = k_1 e^{\frac{\Delta E}{RT}}$$

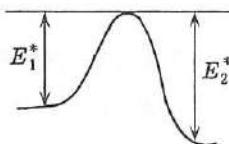
$$k_2^{\text{cat}} = c_2 e^{-\frac{E_2^* - \Delta E}{RT}} = c_2 e^{-\frac{E_2^*}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}} = k_2 e^{\frac{\Delta E}{RT}}$$

となる。つまり  $k_1^{\text{cat}}$  も  $k_2^{\text{cat}}$  もそれともとの値より  $e^{\frac{\Delta E}{RT}}$  ( $> 1$ ) 倍大きくなる。そのため右、左どちらも速くなるが、その割合が同じなので平衡はずれない。

#### ③ 温度の効果

$$k_1 = c_1 \cdot e^{-\frac{E_1^*}{RT}}$$

$$k_2 = c_2 \cdot e^{-\frac{E_2^*}{RT}}$$



と表されるから、 $T$  を大きくすると  $k_1$ ,  $k_2$  ともに増加する。ところがその変化の割合は  $-\frac{E_1^*}{R}$ ,  $-\frac{E_2^*}{R}$  で增幅されて大きくなる。だから  $E_1^* < E_2^*$  のとき、 $k_2$  の増加する割合は  $k_1$  より大きい。よって反応は左へ進行する。これは吸熱反応方向へ平衡が移動することを示している。

## 演習[14] 一【速度論の計算】

ある一定の温度での物質Xの分解反応において、Xの分解速度v [mol/(L·min)]は、Xの濃度[X] [mol/L]と反応速度定数kを用いて、 $v = k[X]$ と表される。この反応を45 °Cで進行させたとき、反応開始からの時間t [min]と[X]との関係は下表のようになった。

Xの分解反応における時間tと濃度[X]の関係(45 °C)

|             |                       |                       |                       |
|-------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| t [min]     | 0.00                  | 10.0                  | 20.0                  |
| [X] [mol/L] | $5.30 \times 10^{-3}$ | $4.00 \times 10^{-3}$ | $3.01 \times 10^{-3}$ |

下線部より、温度一定のもとで、ある瞬間におけるXの分解速度は

$$-\frac{d[X]}{dt} = k[X] \quad (1)$$

となる。式(1)を変形し、積分すると

$$\log_e \frac{[X]}{[X]_0} = -kt \quad (2)$$

が得られる。ここで、 $[X]_0$  [mol/L]はXの初濃度、eは自然対数の底である。 $[X]$ が $[X]_0$ の半分となるまでにかかる時間(半減期)を $t_{1/2}$  [min]とすると、式(2)から、 $t_{1/2} = \boxed{\phantom{00}}$  が得られる。これより、この反応では、 $t_{1/2}$ はkによって決まり、 $[X]_0$ に依存しないことがわかる。つまり、 $t_{1/2}$ を測定すればkを求めることができる。

問1 下線部に関して、45 °Cでこの反応を進行させたときのkの値を有効数字2桁で求め、単位を含めた形で答えよ。

問2 文中の空欄  $\boxed{\phantom{00}}$  にあてはまる最も適切な式を記せ。

問3 アレニウスは、比例定数A、活性化エネルギーE (J/mol)、R (J/(K·mol))、Tによって、kが、次式(3)で表されることを見いだした。

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3)$$

この反応において、Xの初濃度を変えずに温度を $T_1$  (K)から $T_2$  (K)へ変化させたとき、Xの分解速度が3倍になった。R、 $T_1$ 、 $T_2$ を用いてEを式で表せ。ただし、AとEは温度によらず一定であるとする。 (22 名古屋大)

## 自習問題

\*はハイレベル

45. 化合物 X が分解する反応を考える。反応開始後  $t$  (s) と  $(t + \Delta t)$  (s) ( $\Delta t > 0$ ) における X の濃度をそれぞれ  $c$  (mol/L) と  $(c - \Delta c)$  (mol/L) ( $\Delta c > 0$ ) とする。 $t$  (s) と  $(t + \Delta t)$  (s) の間における平均の反応速度は  アとして表され、その間の平均の濃度は  イとなる。実験的に平均の反応速度と平均の濃度を求ることにより、この分解反応の速度定数を決定することができる。

0.25 mol/L の過酸化水素水溶液 10 mL に触媒を加え、発生した酸素を水上置換によって捕集する実験を行った。反応温度を一定に保つようにし、捕集した酸素の体積を 20 秒毎に測定した。発生した酸素の物質量から、各時間における過酸化水素の濃度  $[H_2O_2]$  [mol/L] を求めた結果を表 1 に示す。ただし、酸素の水への溶解と過酸化水素水溶液の体積変化は無視できるものとする。

表 1

| 反応時間 $t$ (s)                   | 0      | 20      | 40      | 60      | 80     |
|--------------------------------|--------|---------|---------|---------|--------|
| $[H_2O_2]$ (mol/L)             | 0.250  | 0.150   | 0.090   | 0.0540  | 0.0324 |
| 時間範囲 (s)                       | 0 ~ 20 | 20 ~ 40 | 40 ~ 60 | 60 ~ 80 |        |
| 平均の分解速度<br>[mol/(L · s)]       | ウ      | エ       | オ       | カ       |        |
| 平均の分解速度<br>$(s^{-1})$<br>平均の濃度 | キ      | ク       | ケ       | コ       |        |

問 1  アおよび  イにあてはまる適切な式を  $t$ ,  $\Delta t$ ,  $c$ ,  $\Delta c$  を使って表せ。

問 2 過酸化水素の分解反応を化学反応式で表せ。

問 3 反応開始 40 秒後までに反応した過酸化水素の物質量と発生した酸素の物質量を、それぞれ有効数字 2 衔で求めよ。

問 4  ウ ~  コにあてはまる数値を有効数字 2 衔で求めよ。

問 5 反応開始後  $t$  (s) における分解速度  $v$  [mol/(L · s)] と過酸化水素濃度  $[H_2O_2]$  [mol/L] の関係を、反応の速度定数  $k$  を用いて式で表せ。また、そのように表現できる理由を実験結果に基づいて 50 字以内で述べよ。

(12 筑波大)

46. 炭素原子は [ア] が6の原子で、質量数12と13の同位体<sup>12</sup>Cと<sup>13</sup>Cが天然に存在する。それぞれの同位体の陽子の数は [イ] であるが、中性子の数は [ウ] と [エ] である。このうち<sup>13</sup>Cの同位体の天然存在比は1.07%であるから天然炭素の原子量は12より少しだくな<sup>(a)</sup>る。このような天然存在比にある炭素原子を2個持つエチレンのうち、<sup>13</sup>Cを1個だけ含む分子の割合は [オ] %となる。

炭素原子にはこの他に、質量数14の同位体<sup>14</sup>Cが天然存在比に現れないほど極微量に存在する。<sup>14</sup>Cは放射線を出して質量数が同じで [カ] の1つ大きい窒素原子に変化するため、時間とともにその存在量は減少する。しかし地球上の大気中では、宇宙線により<sup>14</sup>Cが常に生成し二酸化炭素などとして生物に供給されるため、生体中の<sup>14</sup>Cの存在比はほぼ一定に保たれている。生物が死滅し外界からの<sup>14</sup>Cの供給が断たれるとその存在量が減少するため、これをを利用して考古学的な年代測定を行うことが可能である。

このような不安定同位体が減少する過程は、過酸化水素などが分解する反応と同様に考えることができる。従って、<sup>14</sup>Cの減少速度 $\nu$ とそのときの濃度 [<sup>14</sup>C]との間には [キ] のような関係が成り立つ。<sup>14</sup>Cの濃度は生物が死滅した後約5730年で $\frac{1}{2}$ <sup>(b)</sup>に減少し、これを<sup>14</sup>C同位体の半減期とよぶ。半減期に達したときの<sup>14</sup>Cの減少速度は死滅したときの速度の [ク] になる。

- (1) [ア] から [ク] に適切な数値、式、または語句を入れよ。
- (2) 下線部(a)について、<sup>12</sup>Cの原子量を12.00、<sup>13</sup>Cの原子量を13.00として、天然炭素の原子量を有効数字4桁まで計算せよ。ただし<sup>14</sup>Cの天然存在比は無視できるものとする。
- (3) 下線部(b)について、ある貝殻の化石に含まれる<sup>14</sup>Cの濃度を測定したところ、現在の海の貝殻中のものに比べて約 $\frac{1}{8}$ であった。この化石の推定される考古学的年代として適当なものを下記から選び、その数字を記せ。
  1. 半減期の $2\sqrt{2}$ 倍
  2. 半減期の3倍
  3. 半減期の4倍
  4. 半減期の8倍
- (4) 生物が死滅したときの<sup>14</sup>Cの濃度を1とし、その濃度が年代とともに減少する様子をグラフにして示せ。グラフには必要な数値を入れること。

(02 横浜市大)

47.\* 水溶液中の過酸化水素  $H_2O_2$  の分解反応は,  $2 H_2O_2 \longrightarrow 2 H_2O + O_2$  ..... (1)

と表され, その反応速度は, 単位時間あたりの  $H_2O_2$  の分解量, または, 酸素の生成量を測定することによって求められる。 $H_2O_2$  の濃度  $[H_2O_2]$  の変化の速度は, 次式のように  $[H_2O_2]$  に比例することが実験的にわかっている。

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k[H_2O_2] \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

ここで,  $t$  は時間,  $k$  は比例定数である。この  $k$  は速度定数と呼ばれ, 反応温度によって変化し,

$$\text{絶対温度 } T \text{ との間に次の関係式(3)が成立する。} \log_e k = -\frac{E_a}{RT} + C \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

ただし,  $E_a$  は反応の活性化エネルギー,  $R$  は気体定数,  $C$  は定数である。

さて, 水溶液中の  $H_2O_2$  は常温ではほとんど分解しないが, 少量の酸化マンガン(IV)や鉄(III)イオン, または酵素であるカタラーゼなどの触媒が存在すると速やかに分解して酸素を発生する。

1. 塩化鉄(III)を触媒とし, ふたまた試験管とメスシリンダーを用いて,  $H_2O_2$  が分解して発生する酸素の量をいろいろな温度で簡単に測定する装置の概略図を示し, この装置を用いた実験法を簡潔に説明せよ。なお, 必要な器具は名前を付して適当に追加せよ。

2. 前問の装置を用いて室温付近の温度  $T_1$  とそれより高い温度  $T_2$  とで実験を行い, 酸素発生量を縦軸に, 反応時間を横軸にとって実験結果をグラフにすると, どのようにになると予想されるか。 $T_1$ ,  $T_2$  についてそれぞれ予想される結果を一つの図にまとめて定性的に描き, その差異を簡潔に説明せよ。ただし, 反応に用いた  $H_2O_2$  がすべて分解してしまうまでのグラフを描くこと。また, 両温度で用いる試薬量は同じとする。

3.  $25^{\circ}\text{C}$  で過酸化水素水に触媒として塩化鉄(III)を加え,  $H_2O_2$  の分解反応を  $H_2O_2$  量の減少で観察した。表1に各反応時間における  $[H_2O_2]$  の値を示した。このデータを用いて,  $H_2O_2$  の分解は一次反応であることを示し, 速度定数  $k$  の値を求めよ。計算過程も記せ。

4. 絶対温度  $T_1$ ,  $T_2$  における速度定数がそれぞれ  $k_1$ ,  $k_2$  あるとすれば, 活性化エネルギー  $E_a$  はどのような式で表されるか。

5. 触媒として  $H_2O_2$  分解酵素であるカタラーゼを用いた場合は, 塩化鉄(III)を触媒に用いた場合と比較して,  $H_2O_2$  分解反応の温度依存性に顕著な差異はあるか。もしもあると考えるならば, その差異について簡潔に説明せよ。

(00 慶應義塾大(医))

48.\* 多量の水中で酸の存在下一定温度でショ糖を加水分解したところ, 20分後に初期濃度の半分のショ糖が分解された。

(a) 分解反応(単位時間あたりのショ糖の分解量)は, 反応開始後時間  $t$  でのショ糖濃度を  $a$  とすると,  $-\frac{da}{dt}$  と表される。この分解速度は, その時間でのショ糖濃度に比例する事がわかっている。比例定数を  $k$  (反応速度定数と呼ばれている), ショ糖の初期濃度を  $a_0(t=0)$  とするとき,  $k$  を  $a_0$ ,  $a$ ,  $t$  で表しなさい。

(b) このまま反応が進行し, さらに20分経過すると, ショ糖は初期濃度の何パーセント残っているか答えなさい。

(85 慶應義塾大(理工))

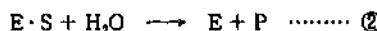
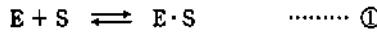
49\* (1) 一般に触媒が存在すると化学反応は速くなる。この理由は、触媒が作用すると反応の仕組みが変わって( )より小さい経路で反応が進むためである。触媒を用いた場合、反応熱は( )。触媒はその作用の仕方で( )と( )に大別できる。例えば、過酸化水素の水溶液中における分解反応の触媒として  $\text{FeCl}_3$  水溶液や  $\text{MnO}_2$  粉末を利用できるが、 $\text{FeCl}_3$  は( )、 $\text{MnO}_2$  は( )として働いている。

細胞内の化学反応の多くは触媒として酵素(Eと表記する)が関わっている。酵素が触媒として作用する物質を( ) (Sと表記する)という。Sは酵素と結合して「酵素-[ ]複合体」(E·Sと表記する)をつくる。

問1 [ ]～[ ]に最も適切な語句を記せ。

(2) Sの加水分解により生成物Pを生じる反応を、酵素Eが触媒として進める場合を考えてみよう。

図1のように、酵素Eの作用する反応ではE·Sがつくられるため、反応は式①、式②、で表される2つの段階にわけることができる。



E·Sに対して水が作用しPが生じるので、Pの生成する速度vは速度定数をkとして式③で与えられる。

$$v = k[\text{H}_2\text{O}][\text{E} \cdot \text{S}] \quad \dots \dots \dots \quad ③$$

最初に加えた酵素Eの濃度(初期濃度)をc [mmol/L]とすると、反応の進行中、酵素Eの濃度[E] [mmol/L]、E·Sの濃度[E·S] [mmol/L]の間には、式④の関係が常に成立する。ただし、mmol/L =  $10^{-3}$  mol/Lとする。

$$[\text{E}] + [\text{E} \cdot \text{S}] = c \quad \dots \dots \dots \quad ④$$

多くの酵素反応では、式①の正反応およびその逆反応はいずれも式②の反応と比べはるかに速い。したがって、式②の反応が進行中でも式①の平衡関係が成立しているとみなすことができる。

問2 式①の平衡定数をK [(mmol/L)<sup>-1</sup>]とする。Kを[E·S]、c、Sの濃度[S] [mmol/L]を用いて表せ。

問3 [E·S]をK、c、[S]を用いて表せ。

(3) 酵素による反応を水溶液中で行う場合、大過剰に存在する水の濃度[H<sub>2</sub>O] [mmol/L]は定数とみなしてよい。文章(2)で説明した酵素反応において、式③の速度定数k [(mmol/L)<sup>-1</sup>(秒)<sup>-1</sup>]と[H<sub>2</sub>O]の積は5.0(秒)<sup>-1</sup>であり、式①の平衡定数Kは0.10 [(mmol/L)<sup>-1</sup>]であった。

問4 反応溶液内のSの濃度を高めると式①の平衡が移動するため、式②の反応速度vは増大する。しかしSの濃度をいくら高めても、最大速度v<sub>max</sub>とよばれる値を超えることはない。酵素Eの初期濃度cが0.30 mmol/Lである水溶液中で、酵素EによるSの加水分解反応を行なう場合のv<sub>max</sub>を有効数字2桁で答えよ。

問5 酵素の触媒能力の目安として、vがv<sub>max</sub>の半分となるSの濃度が用いられる。酵素Eの初期濃度cが0.10 mmol/Lである水溶液では、酵素EによるSの加水分解反応のv<sub>max</sub>は0.50 [(mmol/L)(秒)<sup>-1</sup>]である。vがv<sub>max</sub>の半分となるSの濃度を有効数字2桁で答えよ。

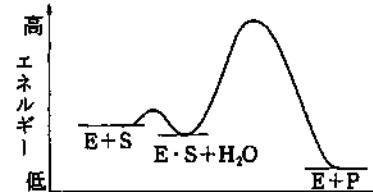


図1 酵素EによるSの加水分解反応に伴うエネルギー変化

# 第4章 均一系での平衡量計算



$$K = \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

右へ行くには、その願望 ( $[A]$ ) をもった A の  
 $a$  “人”が心を合せなくてはなりません。  
左へ行くには、B の  $b$  人が心を合せます。  
これらの思いがぶつかりあって、バランス  
状態が生まれるんですよ。

## § 0 平衡定数計算の基本

### § 1 気体平衡

### § 2 酸・塩基平衡

## 80 平衡定数計算の基本

## ▶ 化学平衡の法則(質量作用の法則)

可逆反応  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  において

$$\text{左から右への勢い} = k \times \underbrace{([A] \times [A] \times \cdots \times [A])}_{a \text{ 個}} \times \underbrace{([B] \times [B] \times \cdots \times [B])}_{b \text{ 個}}$$

$$\text{右から左への勢い} = k' \times \underbrace{([C] \times [C] \times \cdots \times [C])}_{c \text{ 個}} \times \underbrace{([D] \times [D] \times \cdots \times [D])}_{d \text{ 個}}$$

平衡では、2つの勢いは等しくなっている。

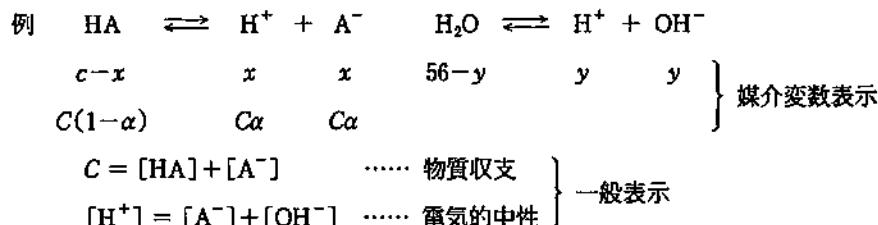
$$\therefore \frac{k}{k'} = \text{一定} = K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

▲ 事実上一定の濃度は  $K$  へ繰り込む。  
濃度に対しては一定だが でも同様の式が得られる。  
温度に対しては変化する。

▶  $K$  を使ってわかること

- ・反応の進行方向
- ・反応の最終点  $\Leftrightarrow$  平衡点での各物質の濃度

## ▶ 平衡とは無関係に成り立つ濃度関係式



## ▶ 近似法

$A = a + b$  で  $a \gg b$  のとき、 $A \approx a$  とおいて計算する方法。

平衡定数は、平衡状態で物質の濃度の間に成り立つ関係を与えたものである。したがって、任意の状態から出発したとき、①どちらに向かって反応が進行するか、②最終的にいくらの濃度になるかの2点が平衡定数を使って求めることができる。最終的な濃度がわかれば、反応がどちらに進行するかわかるはずであるので、①は②に含まれると考えてもよいが、①のみを問題にすることもあるから2つを分けて考えることにしよう。

## ① どちらに反応が進行するかの判定法



の平衡が成り立っているとき、平衡定数  $K$  とそのときの濃度の間に

$$K = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

の関係が成り立つなければならない。いま任意の状態  $[A]$ ,  $[B] \dots$  を考え、上と同じ形でその濃度の比 ( $\widetilde{K}$  と表す) をとってみたとき、その値は当然、平衡定数  $K$  に比べて 大きい、小さい、小さいの 3 つの場合がある。大きいときは、平衡状態に比べ 分母(左辺) < 分子(右辺) であるから右辺の物質を減らす、つまり左 ← 右への反応が進行する。また、小さいときはその逆であることがわかる。

|   | 平衡に比べ                  | 判定             |
|---|------------------------|----------------|
| $\widetilde{K} = \frac{\text{右}}{\text{左}} = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$ | $> K \dots$            | 左 < 右    左 ← 右 |
|   | $\leftarrow = K \dots$ | 左 = 右    変化なし  |
|   | $< K \dots$            | 左 > 右    左 → 右 |

沈殿が生じるかどうか、液滴が生じるかどうかなどではこの判定方法がよく使われる。

## 基本演習 38 —《可逆反応での反応進行方向の決定》—

$A + B \rightleftharpoons 2C$  で表される可逆反応がある。今、各物質を 1 mol ずつ混合すると、どちらの方向に反応は進行するか。100 ℃と 500 ℃について判断せよ。ただし、平衡定数は 100 ℃では 4, 500 ℃では 0.4 である。

(解)  $\widetilde{K} = \frac{[C]^2}{[A][B]}$  に  $[A] = [B] = [C] = \frac{1}{V}$  を代入する。

$$\widetilde{K} = \frac{\left(\frac{1}{V}\right)^2}{\frac{1}{V} \times \frac{1}{V}} = 1$$

100 ℃では  $\widetilde{K} = \frac{\text{右}}{\text{左}} < K = 4 \Rightarrow \boxed{\text{右へ進行}}$

500 ℃では  $\widetilde{K} = \frac{\text{右}}{\text{左}} > K = 0.4 \Rightarrow \boxed{\text{左へ進行}}$

② 平衡状態の濃度の決定、 $K$  の決定法

平衡状態では、平衡定数  $K$  と各物質の濃度間に化学平衡の法則が成立する。



$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \dots$$

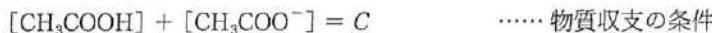
この式を使って方程式をつくり、その解を求めるというのが、平衡計算問題の基本的骨組みである。C mol/L の酢酸の水溶液を考えてみよう。この液中には



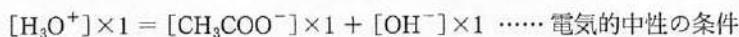
の平衡が存在し、各物質の濃度間には次の関係が成立している。

$$K_1 = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}, \quad K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

このとき  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  はどのようにしたら求まるであろうか。上の 2 つの式を使うにしても  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  以外に未知数は  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ ,  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{OH}^-]$  と 4 つある。この 2 つの式だけでは  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  を求めることはできない。そこで、他に未知の濃度間の関係式をさらに与えなくてはならない。たとえば  $\text{CH}_3\text{COOH}$  は一部  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  になっているが、それらの和は一定に保たれているので次の式が成り立つ。



さらに、水中では陽、陰イオンそれぞれの電荷の総和は必ず等しいから



が成立する。このような式を与えるなくてはならない。しかし、これでも式があと 1 つ足りない。そこで、 $K_1$ ,  $K_2$  式をもう一度ながめてみよう。この式の中の  $[\text{H}_2\text{O}]$  は 1 L 中の水分子の物質量 (mol) である。だから、もし希薄溶液ならほとんどが水分子だから少々反応してもその濃度は変化しない。そこで、

$$K_a = K_1[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K_w = K_2[\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$$

と置き直し、 $K_a$ ,  $K_w$  を与えると、未知数が 4 つになり数学的に解が決まる状態になる。かくして、

- ① 平衡定数式を工夫して与える。
- ② さらに物質や電荷の保存則をもとに濃度関係式を与える。
- ③ 連立方程式を解く。

というのが平衡定数を使った計算の基本解法となる。

## (注1) 物質収支の条件の与え方

## ① 一般的表示

ある元素に注目すると、その原子の物質量 (mol) はどんな化学変化が起こっても不变である。だから、たとえば 0.1 mol の H<sub>2</sub>S を水に溶かして 1L にしたとき、H<sub>2</sub>S の一部は電離して HS<sup>-</sup> や S<sup>2-</sup> になるけれど S 原子の全量は 0.1 mol ある。そして、H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup> 1 個にはそれぞれ 1 個の S が入っている。したがって、S について次の関係式が成り立つ。

$$[\text{H}_2\text{S}] \times 1 + [\text{HS}^-] \times 1 + [\text{S}^{2-}] \times 1 = 0.1 \text{ (mol/L)}$$

## ② 媒介変数表示

可逆な反応では、反応物が 100% 変化することではなく、平衡に至るまでに変化した量は一般には不明である。この不明な変化量、あるいは変化した割合を  $x$  や  $\alpha$  とおいて、平衡量を与えることができる。

|     | 変化量を $x$ とおく   |      |      | 変化した割合を $\alpha$ とおく                                   |            |            |
|-----|--|------|------|--|------------|------------|
|     | $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ |      |      | $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ |            |            |
| 初期量 | $C$  | 0    | 0    | C  | 0          | 0          |
| 変化量 | $-x$   | $+x$ | $+x$ | $-C\alpha$   | $+C\alpha$ | $+C\alpha$ |
| 平衡量 | $C-x$  | $x$  | $x$  | $C(1-\alpha)$  | $C\alpha$  | $C\alpha$  |

これらの与え方は、数学的には媒介変数  $x, \alpha$  を使って各物質の濃度を表す方法である。このような与え方をすると連立方程式の解として  $x$  や  $\alpha$  が求まる。この求まった  $x$  や  $\alpha$  の値を使って、知りたい物質の濃度を計算することになる。

平衡式が 1 つの場合は、 $x$  や  $\alpha$  についての  $n$  次方程式がすぐに得られるので、媒介変数表示による解法はなかなか有効であり、単純な平衡を扱った入試問題ではこの方法がよく使われる。しかし平衡式が 2 つ以上あるときは、結局媒介変数を 2 つ以上使わなくてはならなくなるから、かえってめんどうである。だから、より一般的に考えようとする大学の授業や参考書の中で、この媒介変数表示による解法がとりあげられることはほとんどない。そのような事情もあって、入試では、①, ②どちらの表示方法もよく使われている。

## [ 基本演習 39 ] —《物質収支の条件》—

次の物質  $C$  mol を水へ溶かし 1L としたときの物質収支の条件を一般的表示法で書け。

- ① 酢酸    ② シュウ酸    ③ リン酸    ④ アンモニア

(解) ①  $[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C$

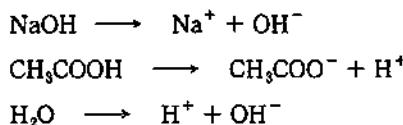
②  $\left[ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ | \\ \text{COOH} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{COO}^- \\ | \\ \text{COO}^- \end{array} \right] = C$

③  $[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = C$

④  $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = C$

## (注2) 電気的中性の条件の与え方

たとえば酢酸を  $\text{NaOH}$  で一部中和した溶液を考えよう。もともと電気的に中性である  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  が電離すると、



|               |                           |
|---------------|---------------------------|
| $\text{Na}^+$ | $\text{CH}_3\text{COO}^-$ |
| $\text{H}^+$  | $\text{OH}^-$             |

全体では、  
電気的に  
中性である！

となるが、この段階では、もちろん陽イオンの総電荷数と、陰イオンの総電荷数は等しい。このイオンの中の  $\text{H}^+$  と  $\text{OH}^-$  が中和すると陽イオンの電荷数も陰イオンの電荷数も同じだけ減少する。したがって、やはり溶液は、電気的に中性である。このように、イオンの溶液では、その中でどんなイオン反応が起こっていても電気的には必ず中性である。したがって、陽イオングループと陰イオングループの濃度の間には、ある関係式が成り立つ。上記例では次の関係式が成立する。

$$\underbrace{[\text{Na}^+] \times 1 + [\text{H}^+] \times 1}_{\text{陽イオンの持つ総電荷}} = \underbrace{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times 1 + [\text{OH}^-] \times 1}_{\text{陰イオンの持つ総電荷}} \leftarrow \text{OH}^- のイオン価数$$

## [基本演習40] —《電気的中性の条件》—

- ①  $\text{H}_2\text{S}$  の水溶液へ  $\text{NaOH}$  を加えた溶液の電気的中性の条件を書き。
- ② 雨水の中に  $\text{H}^+$  以外の主なイオンが  $[\text{NH}_4^+] = 2.0 \times 10^{-6}$ ,  $[\text{Cl}^-] = 7.5 \times 10^{-6}$ ,  $[\text{Na}^+] = 3.0 \times 10^{-6}$ ,  $[\text{NO}_3^-] = 2.8 \times 10^{-6}$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}] = 3.0 \times 10^{-6}$  (mol/L) 含まれていた。 $[\text{H}^+]$  を求めよ。

(01 富山大)

(解) ①  $[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{OH}^-]$

↑  
注目 ( $\text{S}^{2-}$  は1個あたり $\ominus$ を2個持っている)

- ② 主なイオンで電気的中性の条件を書き、そこに具体値を代入する。

$$[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] \times 2$$

$$[\text{H}^+] = 9.05 \times 10^{-6} \Rightarrow \boxed{9.1 \times 10^{-6}} \text{ mol/L (pH} \approx 4)$$

(注3)  $\text{H}^+$  収支の条件の与え方

たとえば酢酸水溶液では次の平衡



が存在している。この溶液では、生じた  $\text{H}_3\text{O}^+$  が中和反応等でなくなることはない。したがって、溶液中に存在する全  $\text{H}_3\text{O}^+$  の量は、(1) と (2) の反応で生じたものの和であると与えることができる。よって

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{全}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{CH}_3\text{COOH}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

が成立する。一方、 $\text{OH}^-$  については(2)の反応で生じたものだけが考えられるので、

$$[\text{OH}^-]_{\text{全}} = [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}}$$

と表すことができる。このように、電離して生じた  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}^+)$  や  $\text{OH}^-$  が中和等でなくなることはないような溶液を扱うときは  $\text{H}^+$  収支、 $\text{OH}^-$  収支の条件を使うことがある。

基本演習 41 —〈H<sup>+</sup>、OH<sup>-</sup>収支の条件〉—

- ① NH<sub>3</sub>水溶液でのOH<sup>-</sup>収支の条件を与えるよ。  
 ② H<sub>2</sub>SとHCl混合水溶液でのH<sup>+</sup>収支の条件を与えるよ。

$$(解) ① [\text{OH}^-]_{\text{全}} = [\text{OH}^-]_{\text{NH}_3} + [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$② [\text{H}^+]_{\text{全}} = [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{S}} + [\text{H}^+]_{\text{HS}^-} + [\text{H}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

## (注4) 近似法の基本的方法

たとえば次のような計算をしよう。

$$(100 + 0.01) \times (0.01)^2 \times (400 - 0.01) = 4.00029999$$

もし、この計算で  $100 + 0.01 \approx 100$ ,  $400 - 0.01 \approx 400$  と近似すると

$$100 \times (0.01)^2 \times 400 = 4.00000000$$

この場合の計算誤差は0.0075%である。

$$(100 + 1) \times 1^2 \times (400 - 1) = 40299$$

もし、この計算で  $100 + 1 \approx 100$ ,  $400 - 1 \approx 400$  と近似すると

$$100 \times 1^2 \times 400 = 40000$$

この場合、計算誤差は、0.74%である。つまり  $(A + x) \times (B + x) \times x^2 \times \dots$  のような計算で、 $A \gg x$ ,  $B \gg x$  のときは  $A + x \approx A$ ,  $B + x \approx B$  として計算してもそんなに大きな誤差は生じない。これが近似計算をする場合の基礎となる。

さて、 $x$  が未知数である方程式から  $x$  を求める問題、たとえば

$$(A + x) \times x^2 \div (B + x) = K$$

に近似法を適用するとどうなるであろうか。もちろん、 $x \ll A$ ,  $B$  が一見して明らかな場合もあるが、一般的には  $x$  の値が不明であるから、 $A + x \approx A$ ,  $B + x \approx B$  などとできない。そこで仮定をおいてまず近似値を求め、その値が仮定と矛盾するかどうかの check をして、近似値が使えるかどうかの判断をする。具体的には次のようにする。

①  $A \gg x$ ,  $B \gg x$  と仮定し

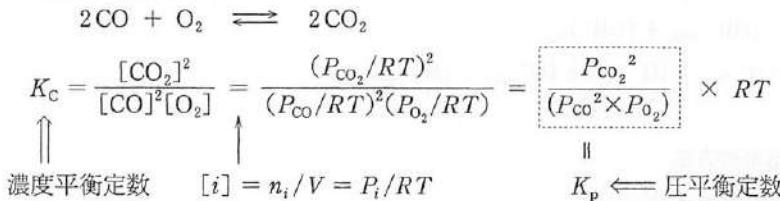
$A + x \approx A$ ,  $B + x \approx B$  として近似値  $x_1$  を計算する。

$$\frac{A \cdot x_1^2}{B} = K \quad \therefore x_1^2 = \frac{BK}{A} \quad x_1 = \sqrt{\frac{BK}{A}}$$

② もし  $x_1 \ll A$ ,  $B$  であるなら自己矛盾しないから、この近似は正当とみなせる。つまり  $x = x_1$  とする。ところが  $x_1$  がこの仮定を満足しないときは、 $x_1$  を捨てて近似計算をあきらめる。

## § 1 気体平衡

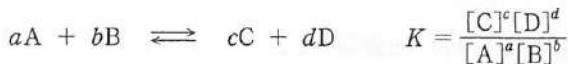
## ▶ 平衡定数式の与え方



## ▶ 他の濃度関係式

- ・平衡が 1 つの場合が多いため、媒介変数表示が有効
- ・分圧は ①  $P_i = (n_i/V)RT$ , ②  $P_i = \text{モル分率} \times \text{全圧}$  で求める。

## ① 平衡定数式の与え方



において、A ~ D がすべて気体である場合、 $[\text{A}] = \frac{n_A}{V} = \frac{P_A}{RT}$  が成り立つので、これらを上の平衡定数式に代入すると、

$$K = \frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b} = \frac{(P_{\text{C}}/RT)^c(P_{\text{D}}/RT)^d}{(P_{\text{A}}/RT)^a(P_{\text{B}}/RT)^b} = \frac{P_{\text{C}}^c \cdot P_{\text{D}}^d}{P_{\text{A}}^a \cdot P_{\text{B}}^b} \cdot (RT)^{a+b-c-d}$$

となる。今、温度は一定で、 $K$  も一定であるから、

$$K_p = \frac{P_{\text{C}}^c P_{\text{D}}^d}{P_{\text{A}}^a P_{\text{B}}^b} \quad (\text{圧平衡定数})$$

も一定である。気体では圧力は測定しやすいこともあって、この  $K_p$  を平衡定数として使う場合がかなりある。

基本演習 42 —《 $K_c$  と  $K_p$ 》—

次の気体反応の平衡について、濃度と圧の平衡定数式を書き、両定数間の関係を示せ。

- ①  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$
- ②  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$
- ③  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$

(解) ①  $K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}, \quad K_p = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2}, \quad K = K_p \cdot RT$

②  $K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}, \quad K_p = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{I}_2}}, \quad K = K_p$

③  $K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}, \quad K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}, \quad K = K_p \cdot (RT)^2$

## ② 濃度関係式の与え方

たいていの気体平衡では平衡式は1つだけ考えればよい。したがって、物質のモル関係は1つの媒介変数で簡単に与えられる。



$$\text{最初 } C_{\text{N}_2} \quad C_{\text{H}_2} \quad C_{\text{NH}_3}$$

$\text{N}_2$  が  $x \text{ mol/L}$  反応して平衡になったとすると

$$[\text{N}_2] = C_{\text{N}_2} - x$$

$$[\text{H}_2] = C_{\text{H}_2} - 3x$$

$$[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} + 2x$$

と与えられる。これを平衡定数式に代入すると  $x$  についての方程式が得られる。



$\text{N}_2\text{O}_4$  が最初  $n \text{ mol}$  あって、それが  $\alpha$  の割合で解離したとすると、

$$\text{N}_2\text{O}_4 \quad n(1-\alpha) \text{ mol} \quad \text{NO}_2 \quad 2n\alpha \text{ mol}$$

となる。これらを、体積  $V$  で割って濃度にする。

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{n(1-\alpha)}{V} \quad [\text{NO}_2] = \frac{2n\alpha}{V}$$

そして、平衡定数式へ代入すると、 $\alpha$  についての方程式が得られる。

一方、平衡定数が圧平衡定数で与えられているときは、物質の物質量 (mol) をこのように与えた上に、これを分圧へ変換する作業が必要である。分圧を求める式は

$$\textcircled{1} \quad P_i V = n_i RT$$

$$\textcircled{2} \quad P_i = X_i P \quad (X_i \text{ モル分率}, P \text{ 全圧})$$

の2通りがある。全圧が与えてあるときは②、ないときは①で求める。

$$\textcircled{1} \quad P_{\text{N}_2\text{O}_4} = n(1-\alpha) \times \frac{RT}{V}, \quad P_{\text{NO}_2} = 2n\alpha \times \frac{RT}{V} \quad \cdots \cdots \quad \text{○} \quad V, T \text{ 一定}$$

$$\textcircled{2} \quad P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \times P, \quad P_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \times P \quad \cdots \cdots \quad \boxed{\frac{P}{1+\alpha}} \quad P, T \text{ 一定}$$

|           |                                     | $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ |                                    | $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ |       |
|-----------|-------------------------------------|--|------------------------------------|--|-------|
| 初期量 (mol) |                                     | $n$  | 0                                  | $P_0$  | 0     |
| 変化量 (mol) |                                     | $-n\alpha$   | $+2n\alpha$                        | $-P$   | $+2P$ |
| 平衡量       | ① (mol)                             | $n(1-\alpha)$  | $2n\alpha$                         |  |       |
|           | ② ( $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ) | $\frac{n(1-\alpha)}{V}$                                | $\frac{2n\alpha}{V}$               |  |       |
|           | ③ (Pa)                              | $n(1-\alpha) \cdot \frac{RT}{V}$                       | $2n\alpha \cdot \frac{RT}{V}$      | $P_0 - P$  | $2P$  |
|           | ④ (Pa)                              | $\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P$                    | $\frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot P$ |  |       |

$V, T$  一定の場合、  
 $p = k \cdot n$   
つまりモル変化は  $p$  に比例的に表される。

## 基本演習 43 —《平衡量の計算》—

水素とヨウ素を密閉した反応容器に入れて一定の高温に保つと、ヨウ化水素が生じて次の平衡状態となる。



この化学平衡について次の問い合わせよ。数値は小数点以下第3位まで求めよ。 $(\sqrt{5} = 2.236)$

問1 反応容器に入れる水素を  $a$  mol、ヨウ素を  $b$  mol、平衡状態におけるヨウ化水素を  $x$  mol とし、平衡定数  $K$  を  $a$ 、 $b$ 、 $x$  で表せ。

問2  $a = 0.500$  mol、 $b = 0.500$  mol とし、500 ℃での平衡定数における水素、ヨウ素、ヨウ化水素の物質量(mol)を求めよ。ただし、500 ℃における平衡定数は  $K = 45.0$  である。

問3 反応容器に水素とヨウ素を入れる代わりに、ヨウ化水素を 1.00 mol 入れて 500 ℃に保った。平衡状態において生成する水素とヨウ素の物質量(mol)を求めよ。

(84 筑波大)

(解)

問1  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$

|               |     |     |   |                |                   |                   |     |             |
|---------------|-----|-----|---|----------------|-------------------|-------------------|-----|-------------|
| (初量)<br>(mol) | $a$ | $b$ | 0 | (平衡量)<br>(mol) | $a - \frac{x}{2}$ | $b - \frac{x}{2}$ | $x$ | (一定)<br>が成立 |
|---------------|-----|-----|---|----------------|-------------------|-------------------|-----|-------------|

↓ 濃度へ

$\frac{a - \frac{x}{2}}{V}$

$\frac{b - \frac{x}{2}}{V}$

$\frac{x}{V}$

=

$\frac{x^2}{\left(a - \frac{x}{2}\right) \times \left(b - \frac{x}{2}\right)}$

$\left(\frac{x}{V}\right)^2$   
 $\left(\frac{a - \frac{x}{2}}{V}\right) \times \left(\frac{b - \frac{x}{2}}{V}\right)$

問2 与えてあるのは  $K$ 、 $a$ 、 $b$ 、よって  $x$  が上式から求まる。

$$45.0 = \frac{x^2}{\left(0.500 - \frac{x}{2}\right)^2} \implies \sqrt{45} = \frac{x}{0.500 - \frac{x}{2}} > 0$$

$$\therefore x = \frac{3.354}{4.354} = \boxed{0.770} \text{ mol}$$

$$\text{よって, H}_2 \text{ と I}_2 \text{ は } 0.500 - 0.770 \times \frac{1}{2} = \boxed{0.115} \text{ mol}$$

問3  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$

|               |   |   |      |                |     |     |             |  |
|---------------|---|---|------|----------------|-----|-----|-------------|--|
| (初量)<br>(mol) | 0 | 0 | 1.00 | (平衡量)<br>(mol) | $y$ | $y$ | $1.00 - 2y$ | $\implies K = 45 = \frac{\left(\frac{1-2y}{V}\right)^2}{\left(\frac{y}{V}\right)^2}$ |
|---------------|---|---|------|----------------|-----|-----|-------------|--|

として解けばよい。ただし、 $1-2y = x$  とおきかえると、問2と同じ式が得られるから同じ結果が得られる。すなわち、 $\text{H}_2 = \text{I}_2 = 0.5$  mol から出発しても、 $\text{HI}$  1 mol から出発しても、同じ量の両極端であるから最終的にたどりつく状態(平衡状態)は全く同じになるはずであり、この判断より答を出すのが最も賢明な方法である。

#### 基本演習 44 —《平衡定数と平衡移動》—

ピストンつきシリンダー内に、 $0^{\circ}\text{C}$ 、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で液体の  $\text{N}_2\text{O}_4$  を  $4.60 \text{ g}$  入れ、温度を  $55^{\circ}\text{C}$ 、圧力を  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  に保ったところ、容器内はすべて気体になり、また、



で表される平衡状態になり、体積は 2.04 L となった。(原子量は N = 14, O = 16)

問1 (1)式について、圧平衡定数 $K_n$ を、解離度 $\alpha$ 、全圧 $P$ を使って表せ。

問2 55°C,  $1.0 \times 10^5$  Pa における  $\alpha$ ,  $K_p$  の値を求めよ。気体定数 =  $8.3 \times 10^3$  Pa·L/(mol·K)

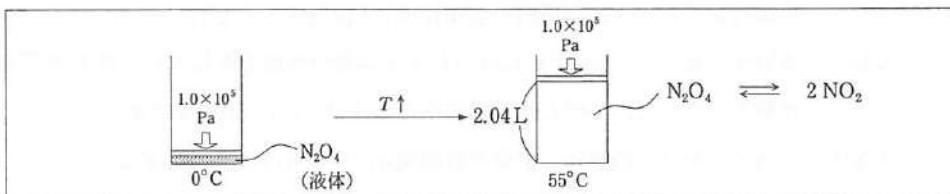
問3 55℃において、圧力を  $2.0 \times 10^5$  Pa にすると  $\alpha$  の値は  $1.0 \times 10^5$  Pa のときと比べて、

増、減、不变のいずれか。

問4 25℃では、 $K_p = 1.4 \times 10^4$  Pa であった。この解離反応は発熱、吸熱のいずれか。

(95 岐阜大(改))

(解)



$$\begin{array}{ccccccc} \text{初量} & n & 0 & n & (\text{mol}) \\ \text{変量} & -n\alpha & +2n\alpha & +n\alpha & (\text{mol}) \\ \text{平量} & \left\{ \begin{array}{l} n(1-\alpha) \\ \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P \end{array} \right. & \left\{ \begin{array}{l} 2n\alpha \\ \frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot P \end{array} \right. & \left\{ \begin{array}{l} n(1+\alpha) \\ P \end{array} \right. & (\text{mol}) \\ & & & & & & (\text{Pa}) \end{array}$$

問2 平衡での全体の量について気体法則を適用する。

$$1.0 \times 10^5 \times 2.04 = \frac{4.6}{92} (1+\alpha) \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 55)$$

$$\alpha = 0.498 \cdots \Rightarrow \boxed{0.50} \Rightarrow K_p = \frac{4 \times \left(\frac{1}{2}\right)^2 \times 1.0 \times 10^5}{1 - \left(\frac{1}{2}\right)^2} = \boxed{1.3 \times 10^5} \text{ Pa}$$

↑  
問 1 の式へ代入

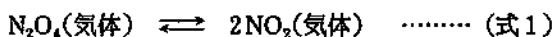
問3・ $P \uparrow \Rightarrow$  (平) は気体粒子数  $\downarrow$  へ = 左  $\downarrow$  =  $\alpha$  [減] へ

- あるいは、 $K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P$ において  $P \uparrow$  とすると  $\alpha$  [減] する。  
 (一定)

問 4

## 演習15 一【気体平衡】

常温付近において、四酸化二窒素  $N_2O_4$  と二酸化窒素  $NO_2$  の間には、式1の平衡関係が成り立つ。



気体に関する化学平衡定数では、気体混合物中の各気体のモル濃度の代わりに、それぞれの気体の分圧を用いることが多い。この場合の平衡定数を圧平衡定数という。(式1)の場合、 $N_2O_4$  および  $NO_2$  の分圧をそれぞれ、 $P_{N_2O_4}$  および  $P_{NO_2}$  とすると、圧平衡定数  $K_p$  は(式2)で表される。この圧平衡定数  $K_p$  は温度が変わらなければ一定の値を持つ。

$$K_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}} \text{ [Pa]} \quad \dots \quad (\text{式2})$$

温度と体積が調節可能な密閉容器を用いて、次のような実験を行った。

実験①：四酸化二窒素 0.05 mol を容器に入れ、体積を 2.49 L、温度を 27°C に保った。

平衡に達したとき、容器内の全圧は  $6.0 \times 10^4$  Pa を示した。

実験②：実験①の後、温度を 27°C に保ったまま容器の体積を変化させ、新たな平衡状態をつくった。このときの容器内の全圧は、 $2.0 \times 10^4$  Pa であった。

- (1) 実験①の平衡時における四酸化二窒素の解離度  $\alpha_1$  ( $0 \leq \alpha_1 \leq 1$ ) を求めよ。
  - (2) 27°C における圧平衡定数  $K_p$  [Pa] を求めよ。
  - (3) 実験②の平衡時における四酸化二窒素の解離度  $\alpha_2$  ( $0 \leq \alpha_2 \leq 1$ ) を求めよ。
- (気体定数  $R = 8.3 \times 10^3$  Pa·L/(mol·K)) (10 北里大)

## 自習問題

\*はハイレベル

50. 水素とヨウ素からヨウ化水素が生成する反応は式(1)で示される可逆反応である。



この反応に関する次の文を読み、下記の問(1)～(7)の答えを記せ。

ただし、気体はいずれも理想気体とみなし、気体定数は  $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L/K} \cdot \text{mol}$  とする。

真空にした容器に水素とヨウ素を封入し、温度を  $600\text{K}$ 、全圧を  $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  に保って反応させたところ、水素の分圧と反応時間との関係は図1のようになった。水素の分圧は、反応開始時間  $t_0$  で  $0.50 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $t_1$  で  $0.30 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $t_2$  で  $0.20 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $t_3$  で  $0.15 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、反応が平衡に達した時間  $t_e$  で  $0.10 \times 10^5 \text{ Pa}$  であった。

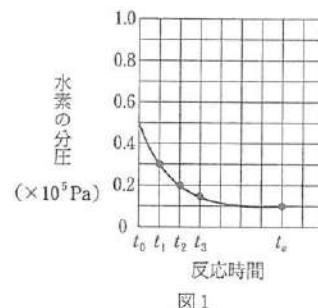


図1

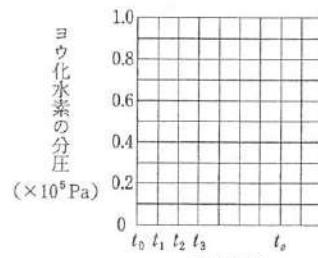
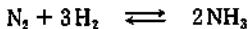


図2

- (1) この反応で生成したヨウ化水素の分圧と反応時間との関係を図2に示せ。
- (2) 平衡に達した時間  $t_e$  での水素、ヨウ素およびヨウ化水素の濃度はそれぞれ何 mol/L か。有効数字2桁で記せ。
- (3) 濃度を用いて計算した  $600\text{K}$  での平衡定数はいくらか。有効数字2桁で記せ。
- (4) 式(1)の正および逆反応の速度  $v$  および  $v'$  を、気体の濃度および速度定数を用いて表せ。ただし、水素、ヨウ素およびヨウ化水素の濃度をそれぞれ  $[H_2]$ 、 $[I_2]$  および  $[HI]$  とし、正および逆反応の速度定数をそれぞれ  $k$ 、 $k'$  とする。
- (5) 式(1)の反応の平衡定数  $K$  を、正および逆反応の速度定数  $k$ 、 $k'$  を用いて示せ。
- (6) 反応時間  $t_1$  における正反応の速度は逆反応の速度の何倍か。有効数字2桁で記せ。
- (7) 真空にした  $10\text{L}$  の容器に、水素  $0.25\text{ mol}$ 、ヨウ素  $0.01\text{ mol}$  およびヨウ化水素  $0.40\text{ mol}$  を封入した。 $600\text{K}$  で反応させるとどのような変化が起こるか。次の(a)～(g)の中から正しい内容のものを1つ選べ。
- (a) 水素およびヨウ素の濃度は増加し、ヨウ化水素の濃度は減少する。
  - (b) 水素およびヨウ素の濃度は減少し、ヨウ化水素の濃度は増加する。
  - (c) 水素およびヨウ化水素の濃度は増加し、ヨウ素の濃度は減少する。
  - (d) 水素およびヨウ化水素の濃度は減少し、ヨウ素の濃度は増加する。
  - (e) ヨウ素およびヨウ化水素の濃度は増加し、水素の濃度は減少する。
  - (f) ヨウ素およびヨウ化水素の濃度は減少し、水素の濃度は増加する。
  - (g) 水素、ヨウ素およびヨウ化水素の濃度は変化しない。

(90 同志社大)

51. 高温で窒素は水素と反応してアンモニアを生成し、次式のような化学平衡に達する。



この化学平衡を調べるために、下図に示すようなA室、B室の2つのシリンダーを連結させた装置を用いて、温度一定の条件下実験を行った。B室の内容積はピストンを動かすことによって変えることができる。また、A室とB室をつなぐバルブcを開けば、A、B室に入っている気体は十分混ざり合う。なお、バルブの付いている細管の内容積は無視できるものとする。また、気体はすべて理想気体とする。以下の実験1、2に対する各間に答えよ。

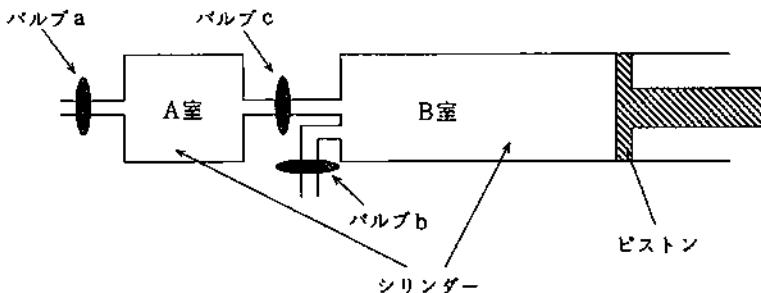


図 実験に使った装置

【実験1】すべてのバルブが閉じた状態で、A室に窒素気体が、B室にその3倍の物質量の水素気体が入っている。このときA室内とB室内の圧力は同じであった。その後、Bのピストンを固定したまま、バルブcを開いてA、B室内の気体をお互いによく混合させた。平衡に達した後のアンモニア気体の物質量は気体全体の $\frac{1}{3}$ であった。

- 問1 平衡に達した後の窒素気体、水素気体、アンモニア気体の物質量の比を求めよ。  
 问2 平衡に達した後、B室のピストンにかかる圧力はバルブcを開ける前の圧力の何倍か。  
 问3 バルブcを開ける前は、ピストンにはB室内から $1.80 \times 10^7$ Paの圧力がかかっていた。平衡における各気体の分圧をもとに、圧平衡定数

$$K_p = \frac{(p_{NH_3})^2}{p_{N_2} \cdot (p_{H_2})^3} \quad (\text{Pa}^{-2})$$

を有効数字3桁で求めよ。なお、この式で、 $p_{N_2}$ 、 $p_{H_2}$ 、 $p_{NH_3}$ は、それぞれ窒素気体、水素気体、アンモニア気体の分圧(Pa)である。

【実験2】実験1に引き続き、バルブcを閉めてからバルブbを開き、B室のピストンを押しこんで、B室内の気体を完全に外に排出した。次にバルブbを閉じてバルブcを開き、ピストンのある位置まで引いてB室にA室の気体を導入した。その後、平衡に達した後のアンモニア気体の物質量は気体全体の $\frac{1}{4}$ であった。

- 問4 この平衡における窒素気体、水素気体、アンモニア気体の物質量の比を求めよ。また、このときのアンモニア気体の物質量は、実験1の平衡におけるアンモニア気体の物質量の何%か。  
 问5 この平衡においてシリンダー内の圧力は何Paになっているか、問3の圧平衡定数をもとに計算せよ。有効数字1桁で答えよ。

(02 奈良女大)

52\* 次の間に答えよ。ただし、気体は理想気体とし、気体定数は  $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$  とする。

(I) 硫化水素は水素と硫黄との反応で生成し、高温では気相平衡が成立している。この条件下では、硫黄は  $\text{S}_2$  気体として存在し、反応は以下のように表される。



ここで各反応のモル濃度を  $[\text{H}_2]$  などで表し、その単位を  $\text{mol/L}$  とする。この可逆反応の正反応の反応速度を  $v_1$  とすると、 $v_1$  は反応速度定数  $k_1$  を用いて、 $v_1 = \boxed{\text{ア}}$  と表される。

一方、逆反応の反応速度  $v_2$  はその反応速度定数  $k_2$  を用いて、 $v_2 = \boxed{\text{イ}}$  と表される。反

応が平衡に達すると、 $\boxed{\text{ウ}} = \boxed{\text{エ}}$  であるから、平衡定数  $K$  は

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \boxed{\text{オ}} \text{ である。}$$

(II) 反応(I)の平衡定数を求めるために、体積を自由に変えることのできる容器中で実験を行った。

最初、 $2.0 \text{ mol}$  の  $\text{H}_2$  気体と  $1.0 \text{ mol}$  の  $\text{S}_2$  気体を絶対温度  $1400 \text{ K}$ 、圧力  $6.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  で混合したところ、容器の体積は  $V_0 (\text{L})$  であった。同じ温度と圧力を保ちながら反応させ、反応が平衡に達した時点で容器の体積を測定したところ、反応後の体積は反応前の体積  $V_0$  の  $87\%$  になった。

(III) 反応(I)において、平衡定数  $K$  と絶対温度  $T$  との間には次の式が成り立つことが知られており、反応熱  $Q (\text{kJ})$  を求めるのに用いられる。

表1

| $T (\text{K})$ | 1000  | 1200 | 1600 |
|----------------|-------|------|------|
| $K$            | 12600 | 370  | 5.9  |
| $\log_{10} K$  | 4.1   | 2.6  | 0.77 |

問1 文章(I)中の、空欄  $\boxed{\text{ア}}$  ~  $\boxed{\text{オ}}$  に適當な文字や式を入れよ。

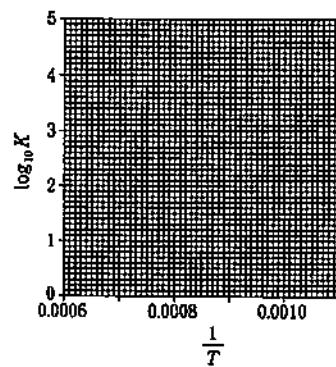
問2 文章(II)において次の1)~3)に答えよ。ただし、いずれの場合も3桁目を四捨五入し、有効数字2桁で答えよ。

- 1) 反応前の体積  $V_0 (\text{L})$  を求めよ。
- 2) 平衡に達したときの  $\text{H}_2$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  気体の物質量 (mol) を求めよ。
- 3) 絶対温度  $1400 \text{ K}$  における反応(I)の平衡定数を求めよ。また、その単位も記せ。

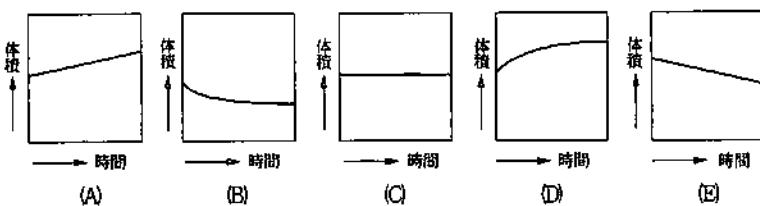
問3 文章(III)において次の1)~3)に答えよ。

- 1) 表1の結果をもとに反応(I)の正反応が、吸熱反応か発熱反応であるかを理由とともに40字以内で述べよ。
- 2) 表1で得られた結果を、縦軸に  $\log_{10} K$ 、横軸に  $\frac{1}{T}$  を目盛った右のグラフに丸 (○) 印で示せ。
- 3) グラフから求めた反応熱  $Q (\text{kJ})$  に一番近い値を次のものから選び記号で答えよ。

(A) 92 (B) 170 (C) 1800 (D) 38000



問4 反応(1)の平衡が成り立っている反応容器に更に  $H_2$  を加えた。同じ温度、圧力の条件下で全體積はどのように時間変化して平衡に達するか。下図の中から選び記号で答えよ。



(96 東北大)

53\* 化学反応速度式を化学反応式から推定することは一般には不可能であるが、平衡反応において一向方向の反応速度式が実験的に求められていれば逆方向の速度式を求めることができる場合がある。例えば、塩化ニトロシル NOCl の気体二分子解離反応  $2\text{NOCl} \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{Cl}_2$  は平衡反応であり、平衡定数  $K$  は

$$K = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2} \quad \dots \quad (1)$$

で定義される。ただし、 $[\text{NO}]$ ,  $[\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{NOCl}]$  はそれぞれ  $\text{NO}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NOCl}$  の濃度を示し、410 K において  $K = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  である。一方、正反応（左辺から右辺）の反応速度  $v_1$  は、 $\text{NOCl}$  濃度が単位時間あたりに減少する速さで定義され、

$$v_1 = k_1 [\text{NOCl}]^2 \quad \dots \quad (2)$$

となることが実験的に知られている。 $k_1$  は速度定数で、410 K においては  $k_1 = 1.20 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  である。平衡状態での逆反応（右辺から左辺）の反応速度  $v_2$  は、同様に  $\text{NOCl}$  濃度が単位時間あたり増加する速さで定義され、

$$v_2 = k_2 [\text{NOCl}]^a [\text{NO}]^b [\text{Cl}_2]^c \quad \dots \quad (3)$$

という形で表せる。

以下の計算問題においては答えだけでなく答えに至る過程もわかるように解答せよ。ただし、原子量は N = 14.0, O = 16.0, Cl = 35.5 とする。

問1 この反応の平衡定数  $K$  は温度の上昇とともに増加する。また、室温程度において、この反応の正反応は非常に遅いが、逆反応は速やかに進行する。これらのことはどういうことを意味するか、考えられることを書け。

問2 速度式(3)の  $a$ ,  $b$ ,  $c$  を求めて、 $v_2$  の具体的な式を示せ。また、410 K における速度定数  $k_2$  を求め、単位を付けて答えよ。

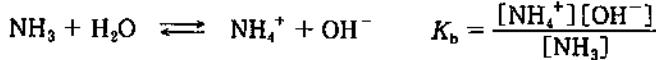
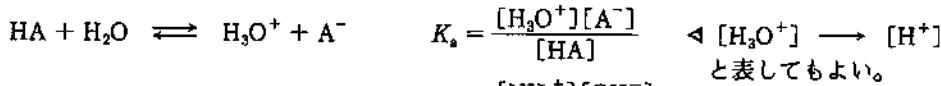
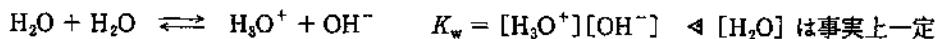
問3 1.31 g の NOCl をあらかじめ真空にした 1.00 L の容器に入れて密封し、410 K で平衡状態とした。この時容器内の NO の濃度は何  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  か。また、この平衡状態における正逆反応の反応速度  $v_1$ ,  $v_2$  はそれぞれ何  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  か。

問4 問3の平衡状態に新たに 0.1775 g の  $\text{Cl}_2$  を瞬時に導入した。この時、見かけの（正逆両方の反応を考慮した全体としての）NOCl 生成初速度は何  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  か。ただし、温度は 410 K のまま変化がないとしてよい。

(97(後) 東京大)

## § 2 酸・塩基平衡

### ▶ 平衡定数式の与え方



### ▶ 他の濃度関係式

一般表示

媒介変数表示

$$\text{物質収支} \quad C = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad [\text{HA}] = C(1-\alpha), [\text{A}^-] = C\alpha \text{ など}$$

$$\text{電気的中性} \quad [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$\text{H}^+ \text{ 収支} \quad [\text{H}^+]_{\text{全}} = [\text{H}^+]_{\text{HA}} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} \quad [\text{H}^+]_{\text{全}} = C\alpha + x$$

### ▶ 近似について

#### (1) 水の電離による $\text{H}^+$ or $\text{OH}^-$ の無視

$[\text{H}^+]_{\text{HA}} > 10^{-6}$  のとき  $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$  が無視できる。

$[\text{OH}^-]_{\text{無視}} > 10^{-6}$  のとき  $[\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}}$  が無視できる。

#### (2) 酸または塩基の電離度 ( $\alpha$ ) の無視

$\alpha < 0.05$  (程度) のとき,  $[\text{HA}] = C(1-\alpha) \approx C$

#### (3) 二種以上の酸が含まれているとき, 一方の酸の無視

$K_1 \gg K_2, K_3, \dots$  で,  $[\text{H}^+]$  を求めるときは  $K_2$  以下が無視できる。

### ▶ $[\text{H}^+]$ 計算での場合分け (塩基<sub>aq</sub> は $[\text{H}^+] \longrightarrow [\text{OH}^-]$ とすればよい)

$$\text{酸}_{\text{aq}} \text{ 強酸} \quad C > 10^{-6} \text{ なら} \quad [\text{H}^+] = C$$

$$\text{弱酸} \quad \alpha < 0.05 \text{ なら} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{CK_a}$$

$$\text{強酸} + \text{弱酸} \quad \text{弱酸の寄与を無視する。} \quad [\text{H}^+] = C_{\text{強}}$$

$$\text{二価の弱酸} \quad \text{二段階目を無視する。} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{CK_1}$$

酸 ( $C_a$  mol/L,  $V_a$  mL) + 塩基 ( $C_b$  mol/L,  $V_b$  mL)

$$\cdot \text{ まず薄まる} \quad C_a = C_a^{\circ} \times (V_a / (V_a + V_b)) \quad C_b = C_b^{\circ} \times (V_b / (V_a + V_b))$$

$$\cdot \text{ 中和する} \quad C_a > C_b \text{ なら} \quad C_b \text{ の塩と } C_a - C_b \text{ の酸}$$

$$C_a = C_b \text{ なら} \quad C_a = C_b \text{ の塩}$$

$$C_a < C_b \text{ なら} \quad C_a \text{ の塩と } C_b - C_a \text{ の塩基}$$

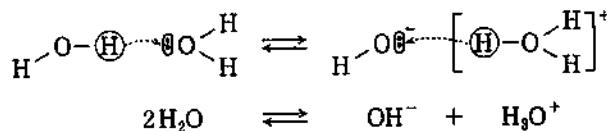
$$\cdot \text{ 酸(残)が強酸のとき} \quad [\text{H}^+] = C_a - C_b$$

弱酸のとき  $K_a$  を使って解く。以下 本文を参照。

## ① 平衡定数式の与え方

## ① 水の電離反応

水分子間では  $\text{H}^+$  をやりとりする次の平衡が存在する。



よって、次の関係式が成り立つ。

$$K = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad \dots \quad ①$$

ところで、水 1L 中では、この反応を起こしている  $\text{H}_2\text{O}$  分子はほぼ  $10^{-7} \text{ mol}$  以下であるが、1L 中には約 1000 g の水つまり  $1000/18 \approx 56 \text{ mol}$  の  $\text{H}_2\text{O}$  分子がある。よって、この電離平衡があっても、事実上、

$$[\text{H}_2\text{O}] \approx \frac{1000}{18} = \text{一定}$$

が成り立つ。そこで、①式をまとめなおすと

$$\text{一定} = K[\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$$

となる。そして、この左辺の定数を水のイオン積といい  $K_w$  で表す。

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (w : \text{water}) \quad \dots \quad ②$$

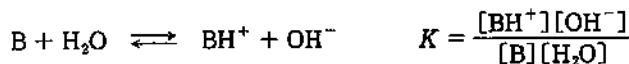
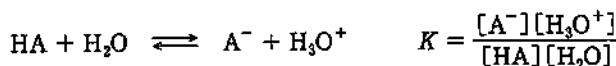
このようにして、水の平衡定数式は、普通は①式よりむしろ②式で表している。なお、水中では水素イオンはすべて  $\text{H}_3\text{O}^+$  となっているので、便宜上  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}^+]$  として

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

と表すことも多い。また②式は、水に溶質が溶けっていても、それが希薄なら  $[\text{H}_2\text{O}] \approx \frac{1000}{18}$  となるから常に成り立つ。

## ② 酸、塩基の電離反応

酸を HA、塩基を B とする。水中での酸、塩基の電離反応は



となる。我々が使用するのは、普通希薄溶液であるから、この反応でなくなった  $\text{H}_2\text{O}$  も少ないなので①で述べたのと同じようにして  $[\text{H}_2\text{O}] \approx \frac{1000}{18} = \text{一定}$  とみなせる。よって

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K[\text{H}_2\text{O}] = \text{一定}$$

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = K[\text{H}_2\text{O}] = \text{一定}$$

となる。このように、酸と塩基の電離定数は一般に  $[H_2O]$  をなくした  $K_a$  (a: acid),  $K_b$  (b: base) を使って表す。なお、ここでも  $[H_3O^+] = [H^+]$  としてよいから、 $[H_3O^+]$  を  $[H^+]$  で書いている場合も多い。

## 基本演習 45 —《酸、塩基の電離の平衡定数式》

次の酸、塩基の電離反応の平衡定数式を書け。

- ① CH<sub>3</sub>COOH      ② NH<sub>3</sub>  
 ③ H<sub>2</sub>S(第一電離定数を  $K_1$ 、第二を  $K_2$  とせよ。)

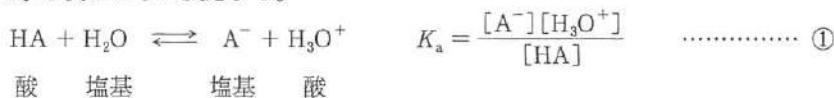
$$(解) \quad ① \quad K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{以下 } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}^+] \text{ としてもよい。}$$

$$\textcircled{2} \quad K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$③ \quad K_1 = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]}, \quad K_2 = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-]}$$

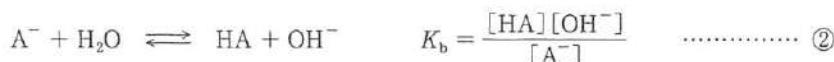
- ### ③ 酸とその共役塩基の電離定数の関係

酸 HA は水と次のように反応する。



酸 HA は水に  $H^+$  を与えると  $A^-$  という塩基を生じる。この塩基を酸 HA の共役塩基という。

$A^-$  はほんの少しだが、 $H_2O$  と次の反応をする。



同じ溶液中の反応だから、 $[A^-]$ ,  $[HA]$  の値は①式, ②式でそれぞれ同じ値である。①×②より

$$K_a K_b = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_w \quad \dots \quad (3)$$

となる。つまり酸の電離定数とその共役塩基の電離定数との積は水のイオン積に等しい。この関係は弱酸と強塩基からできる塩の水溶液の pH を計算するときに必ず使う関係であるので知っておいた方がよい。

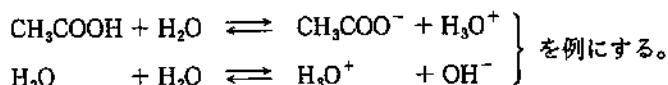
### 基本演習 46 —《共役酸、塩基の平衡定数の算出》

$K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$  として、

- ① 酢酸の  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$  (mol/L) とすると、酢酸イオンの  $K_b$  はいくらか。  
 ② アンモニアの  $K_b = 1.7 \times 10^{-5}$  (mol/L) とすると、アンモニウムイオンの  $K_a$  はいくらか。

$$(解) \quad ① \quad 5.6 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)} \quad ② \quad 5.9 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}$$

## ② 濃度関係式の与え方



## ① 物質収支の条件

- ・一般的表示  $[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C$
- ・媒介変数表示  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C(1-\alpha)$ ,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C\alpha$   
 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C - x$ ,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = x$

## ② 電気的中性の条件

$$1 \times [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times [\text{CH}_3\text{COO}^-] + 1 \times [\text{OH}^-]$$

③  $\text{H}^+$  収支の条件

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_t = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{CH}_3\text{COOH}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

①～③で、 $\text{H}_2\text{O}$  の電離を無視するときは①のみを使う。その際、媒介変数表示を使うことが多い。

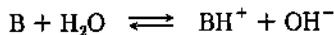
## ③ 水溶液中のイオン平衡を扱う際の前提——pHなどについて

## ① pH

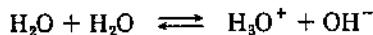
水溶液中のイオン平衡を考えるとき、溶媒である水分子自らが、酸 HA に対しては



塩基 B に対しては



さらに



のような反応を起こすため、 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$  を考えることがどうしても必要になる。ところで  $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = K_w$  という関係があるから、どちらか一方が決まれば他方も決まる。それで、 $[\text{H}_3\text{O}^+]$  の方を、使いやすい形にして使うことにしている。濃度は一般に  $10^{-x}$  のように表すから、pH を

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \iff \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

と定義した。なお、水溶液中では  $\text{H}^+$  はすべて  $\text{H}_3\text{O}^+$  となっているから、アレニウスの酸の定義に従って  $\text{HA} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}^+$  と書いたときの  $\text{H}^+$  は、すべて  $\text{H}_3\text{O}^+$  と同じことを意味している。そのため  $[\text{H}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]$  と書くことも許される。

## ② pH の範囲

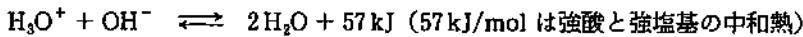
2 (mol/L) の  $\text{HClO}_4$  水溶液では、 $\text{HClO}_4$  は強酸だから完全電離するとするなら  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  = 2 (mol/L) である。

$$\therefore \text{pH} = -\log 2 = -0.30$$

となる。つまり、pH は負の値となる。pH は 0 ~ 14 で考えることが多いが必ずしもこの範囲だけに限らないことに注意すること。

## ③ 中性の定義

中性は  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$  で定義される。25°C では  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$  であるから中性では  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  で  $\text{pH} = 7$  となる。しかし  $K_w$  は、温度によって当然変化する。すなわち、



この反応は発熱反応だから、温度が上がると吸熱の方向、すなわち電離の方向へ平衡がずれ、 $K_w$  が増加するのである。そのため中性の pH は 25°C 以上では、 $\text{pH} \leq 7$ 、25°C 以下では、 $\text{pH} \geq 7$  となる。たとえば 100°C では

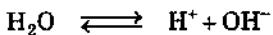
$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{5.18 \times 10^{-13}} \\ &= 7.20 \times 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 6.14 \end{aligned}$$

| °C  | $K_w (\text{mol/L})^2$ |
|-----|------------------------|
| 10  | $0.30 \times 10^{-14}$ |
| 20  | $0.69 \times 10^{-14}$ |
| 25  | $1.02 \times 10^{-14}$ |
| 30  | $1.48 \times 10^{-14}$ |
| 40  | $3.02 \times 10^{-14}$ |
| 100 | $51.8 \times 10^{-14}$ |

となる。

### 基本演習 47 〈水のイオン積とは〉

純粋な水は一部が電離してオキソニウムイオン  $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$  と水酸化物イオン  $\text{OH}^-$  を生じ、次のような平衡状態にある。



この反応の平衡定数を  $K_w$  で表わすと、 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$

$K_w$  は 10°C で  $0.30 \times 10^{-14}$ 、25°C で  $1.02 \times 10^{-14}$ 、50°C で  $5.59 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$  である。

水のイオン化に関する記述のうち正しいものはどれか。

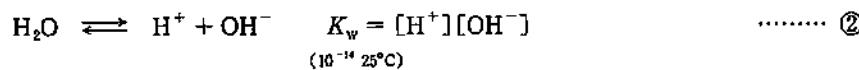
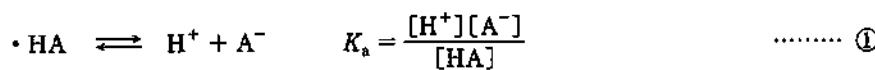
- (a) 温度の上昇にともなって、純水の pH 値は大きくなる。
- (b) 温度の上昇にともない、 $[\text{H}^+]$  と  $[\text{OH}^-]$  の値が増加することにより、このイオン解離反応は発熱反応である。
- (c) 温度の上昇にともない  $[\text{H}^+]$  と  $[\text{OH}^-]$  の値は増加するが、両者の値は等しいため、純水は常に中性である。
- (d)  $[\text{H}^+]$  と  $[\text{OH}^-]$  の値は温度変化に依存しないが、 $\text{H}_2\text{O}$  が  $\text{H}_2$  と  $\frac{1}{2}\text{O}_2$  に分解する反応の割合が増加するため、見かけ上  $K_w$  の値が増加する。

(83 富山医薬大)

(解) (c) ((a)は 大きく → 小さく、(b)は 発 → 吸、(d)液体の水温を上げるぐらいでは  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  に分解しない)

#### ④ 酸の水溶液の $[H^+]$

### [1] 一価の酸 (C mol/L)



$$\bullet [H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad \dots\dots \text{④}$$

一般には、 $[H^+] = x$  とおいて、上の①～④の 4 つの式から  $[HA]$ 、 $[A^-]$ 、 $[OH^-]$  を消去して、 $x$  についての方程式を導いて解けばよい。しかし、

$[H^+] > 10^{-6}$  では

②より  $[\text{OH}^-] < 10^{-8}$  なので、④で  $[\text{H}^+] \approx [\text{A}^-]$

強酸では

ほぼ完全電離するので、 $K_a$ ：事実上無限大、 $[HA] = 0$

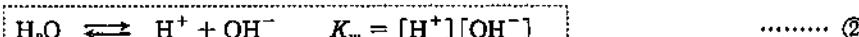
弱酸では

電離している分子は少ないので、③で C は [HAI]

等が盛り立つ。そこで、このような関係を使って、近似的に解を求めていくことが多くなる。

### (1) 強 酸

(以下で [ ] は省略、あるいはその可能性大を意味する)



$$C = \boxed{\phantom{00}} + [A^-] \quad (\leq [A^-]) \quad \dots \quad ③$$

$$\bullet [H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (\doteq [A^-]) \quad \dots \dots \quad (4)$$

強酸では、酸はほぼ完全電離すると考えてよいから、 $K_a = \dots \dots \dots$  ① という式は不要になり、また、 $[HA] = 0$  としてよいから、③より  $C = [A^-] \dots \dots \dots$  ③' となる。

また、 $C > 10^{-8}$  なら  $[\text{OH}^-] < 10^{-8}$  となるため、 $[\text{H}^+] \approx C$  となる。つまり、酸の出した  $\text{H}^+$  のみを考慮すればよい。

$C$  が  $10^{-7}$  付近のときのみ正確に解かなくてはならない。

(j)  $C \geq 10^{-6}$  のとき

③より  $C = [A^-] \geq 10^{-6}$ 。そこで、④より  $[H^+] > 10^{-6}$  となる。よって、②より

$$[\text{OH}^-] < 10^{-8}$$

よって④より

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + \boxed{[\text{OH}^-]} \doteq \boxed{C}$$

$$\begin{matrix} \vee \\ 10^{-6} \end{matrix} \quad \begin{matrix} \wedge \\ 10^{-6} \end{matrix}$$

(ii)  $10^{-6} \geq C \geq 10^{-9}$  のとき

$$\text{④より } [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] - [\text{A}^-] = [\text{H}^+] - C$$

これを②へ代入すると

$$[\text{H}^+] ([\text{H}^+] - C) = K_w$$

$$[\text{H}^+] = \boxed{\frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_w}}{2}}$$

(iii)  $C \leq 10^{-9}$  のとき

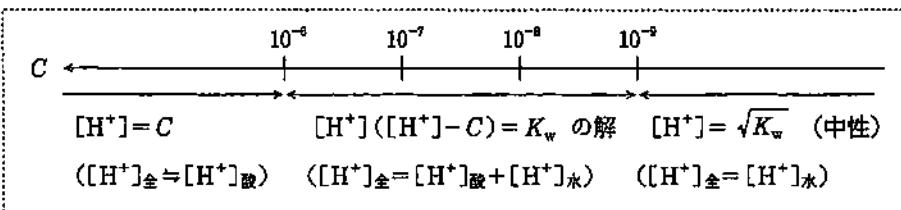
$$\text{④より } [\text{H}^+] > [\text{OH}^-] \text{ であるから、②より } [\text{H}^+] > \sqrt{K_w} = 10^{-7}$$

$$\text{④より } [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] - \boxed{[\text{A}^-]} \doteq [\text{H}^+]$$

$$\begin{matrix} \vee \\ 10^{-7} \end{matrix} \quad \begin{matrix} \wedge \\ 10^{-9} \end{matrix}$$

よって、②より

$$[\text{H}^+] \doteq \boxed{\sqrt{K_w}}$$



## (2) 弱 酸

- $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^- \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \dots \dots \dots \quad \text{①}$
- $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad \dots \dots \dots \quad \text{②}$
- $C = [\text{HA}] + \boxed{[\text{A}^-]} \quad (\doteq [\text{HA}]) \quad \dots \dots \dots \quad \text{③}$
- $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + \boxed{[\text{OH}^-]} \quad (\doteq [\text{A}^-]) \quad \dots \dots \dots \quad \text{④}$

近似を一切考えないとすると、 $[\text{H}^+] = x$  について次のようにして方程式が得られる。

④と②より

$$[\text{A}^-] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = x - \frac{K_w}{x} \quad \dots \dots \dots \quad \text{④}'$$

これを③に代入して

$$[\text{HA}] = C - [\text{A}^-] = C - x + \frac{K_w}{x} \quad \dots \dots \dots \quad \text{③}'$$

④', ③'を①へ代入して

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x \times \left( x - \frac{K_w}{x} \right)}{C - x + \frac{K_w}{x}}$$

これを整理すると、次の3次方程式となる。

$$x^3 + K_a x^2 - (K_w + CK_a)x - K_a K_w = 0$$

この式を解くのは難しい。このような事情もあって、通常は近似的に解く。

仮定1.  $[H^+] > 10^{-6}$

この仮定が成り立てば  $[OH^-] < 10^{-8}$  なので、

$$[A^-] = [H^+] - [OH^-] \approx [H^+] = x \quad \dots \dots \dots \quad ④''$$

$$[HA] = C - [A^-] \approx C - x \quad \dots \dots \dots \quad ⑤''$$

これより、 $x$  は次の2次方程式の解で与えられる。

$$K_a \approx \frac{x^2}{C - x}$$

仮定2.  $C \gg x$

弱酸は電離度が小さいので、たいていこの仮定が成り立つ。よって、

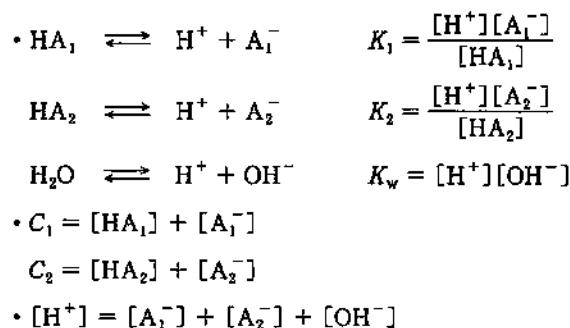
$$K_a \approx \frac{x^2}{C} \Rightarrow x = \sqrt{CK_a}$$

2つの仮定の下で得られた近似解は、 $C$  と  $K_a$  をかけ合わせて  $\sqrt{\quad}$  をとるだけであるから、非常に簡便である。ただ、使うにあたって上の2つの仮定を満足しているかのcheckが必要である。

$$x = \sqrt{CK_a} > 10^{-6} \text{ なら仮定1はOK}$$

$$\frac{x}{C} < 0.05 \quad \text{なら仮定2はOK}$$

## [2] 酸の混合溶液



これらの式を使って一般的に解こうとしても大変である。ところが、幸いなことに多くの場合、近似的に扱うことができる。

今、水溶液中の  $[H^+]_{\text{全}}$  は、 $HA_1$ ,  $HA_2$ ,  $H_2O$  の 3つから出たものの和である。

$$[H^+]_{\text{全}} = [H^+]_{HA_1} + [H^+]_{HA_2} + [H^+]_{H_2O}$$

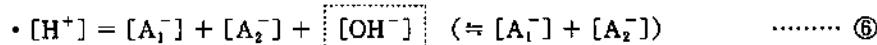
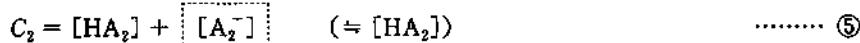
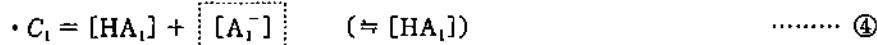
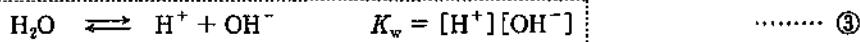
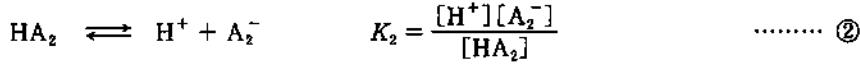
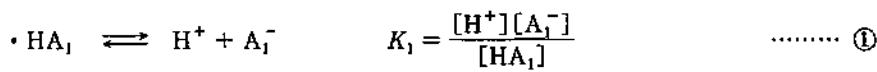
まず、 $[H^+] > 10^{-6}$  なら  $[H^+]_{H_2O} = [OH^-] < 10^{-8}$  なので、 $[H^+]_{H_2O}$  は無視しうる。

次に、もし、 $K_1 \gg K_2$  なら  $[H^+]_{HA_1} \gg [H^+]_{HA_2}$  となるから、 $[H^+]_{\text{全}} \approx [H^+]_{HA_1}$  つまり、より強い酸の出すものだけを考えればよい。

### (1) 強酸 + 弱酸

$K_1 \gg K_2$  ので、強酸の出す  $H^+$  のみ考えればよい。しかも、強酸は完全電離するので、その濃度 ( $C_1$ ) がたいてい  $[H^+]_{\text{全}}$  となる。

### (2) 弱酸 + 弱酸



•  $[H^+] > 10^{-6}$  とすると  $[OH^-] < 10^{-8}$ 。よって、⑥より

$$x = [H^+] \doteq [A_1^-] + [A_2^-] \quad \dots \dots \dots \quad ⑥'$$

• 弱酸なので  $[HA_1] \gg [A_1^-]$ ,  $[HA_2] \gg [A_2^-]$ 。よって、④, ⑤より

$$C_1 \doteq [HA_1] \quad \dots \dots \dots \quad ④'$$

$$C_2 \doteq [HA_2] \quad \dots \dots \dots \quad ⑤'$$

⑥', ④', ⑤' と ①, ② より、次の近似解が得られる。

$$C_1 K_1 + C_2 K_2 = [H^+] ([A_1^-] + [A_2^-]) = x^2$$

$$\therefore x = \sqrt{C_1 K_1 + C_2 K_2}$$

(3) 2価の弱酸 ( $K_1 \gg K_2$ )

|   |                                      |         |
|---|--------------------------------------|---------|
| $\cdot H_2A \rightleftharpoons HA^- + H^+$  | $K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$   | ..... ① |
| $HA^- \rightleftharpoons A^{2-} + H^+$      | $K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$ | ..... ② |
| $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$        | $K_w = [H^+][OH^-]$                  | ..... ③ |
| $\cdot C = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$      |                                      | ..... ④ |
| $\cdot [H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$ |                                      | ..... ⑤ |

水の電離による寄与、第2段階の電離による寄与はたいてい無視できる。よって、 $\underline{\underline{K_1}}$ の電離定数をもつ1価の弱酸と考えて計算することができる。

[3]まとめ

塩基の水溶液は全く同様にして扱うことができる。ただし、求まるのは  $[OH^-]$  である。  
以上をまとめると次のようになる。

|          |                | 強 酸   | 弱 酸   | 弱酸( $C_2$ )<br>+ 強酸( $C_1$ ) | 弱酸+弱酸                      | 2価の弱酸<br>( $K_1 \gg K_2$ )     |
|----------|----------------|---|---|------------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| $[H^+]$  | よく使う式          | $C$   | $\sqrt{CK_1}$<br>$\left( \frac{x}{C} = \alpha = \sqrt{\frac{K_1}{C}} < 0.05 \right)$<br>のとき | $C_1$                        | $\sqrt{C_1 K_1 + C_2 K_2}$ | $\sqrt{CK_1}$                  |
|          | 特殊な<br>使う<br>式 | $\cdot K_w = x(x-C)$<br>を解く<br>$\cdot \sqrt{K_w}$ | $K_a = \frac{x^2}{C-x}$<br>を解く  |                              |                            | $K_1 = \frac{x^2}{C-x}$<br>を解く |
|          |                | 強 塩 基   | 弱 塩 基   | 弱塩基+強塩基                      | 弱塩基+弱塩基                    | 2価の弱塩基                         |
| $[OH^-]$ | よく使う式          | $C$   | $\sqrt{CK_b}$<br>( $\alpha < 0.05$ )  | $C_1$                        | $\sqrt{C_1 K_1 + C_2 K_2}$ | $\sqrt{CK_1}$                  |
|          | 特殊な<br>使う<br>式 | $\cdot K_w = x(x-C)$<br>を解く<br>$\cdot \sqrt{K_w}$ | $K_b = \frac{x^2}{C-x}$<br>を解く  |                              |                            | $K_1 = \frac{x^2}{C-x}$<br>を解く |

**演習16** —【酸(aq)の[H<sup>+</sup>]計算】—

次の水溶液の [H<sup>+</sup>] (mol/L) を求めよ。

- (1)  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L の HCl
- (2)  $2.0 \times 10^{-7}$  mol/L の HCl
- (3) 0.10 mol/L の CH<sub>3</sub>COOH       $K_a = 2.0 \times 10^{-5}$  (mol/L)
- (4) 0.10 mol/L の H<sub>2</sub>S                 $K_1 = 1.0 \times 10^{-7}$  (mol/L),  $K_2 = 1.0 \times 10^{-14}$  (mol/L)
- (5)  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L の CO<sub>2</sub>       $K_1 = 5.0 \times 10^{-7}$  (mol/L),  $K_2 = 5.0 \times 10^{-11}$  (mol/L)
- (6) 0.010 mol/L の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (第一電離は完全電離,  $K_2 = 1.0 \times 10^{-2}$  (mol/L) とし, 第二電離の電離度を  $\alpha$  として求めてみよ。)

(すべて出題校多数)

演習17 一【塩基(aq)の[H<sup>+</sup>]計算】

次の水溶液の [H<sup>+</sup>] を求めよ。K<sub>w</sub> = 1.0 × 10<sup>-14</sup> (mol/L)<sup>2</sup> とする。

- (1) 0.010 mol/L の NaOH
- (2) 0.10 mol/L の NH<sub>3</sub> K<sub>b</sub> = 2.0 × 10<sup>-5</sup> (mol/L)
- (3) 0.10 mol/L の CH<sub>3</sub>COONa 酢酸の K<sub>a</sub> = 2.0 × 10<sup>-5</sup> (mol/L)

(すべて出題校多数)

## 自習問題

\*はハイレベル

54. 強酸である塩酸 HCl は、水溶液中で次式のように完全に電離している。



また、電気的な中性を保つため、塩酸中の陽イオンと陰イオンの濃度には、次のような関係が成立している。

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad \dots \dots \dots \quad ②$$

塩酸濃度が比較的高いときには、②式は、 $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-]$  とみなせる。このため、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  の塩酸の場合、pH は  アとなる。しかし、塩酸が希薄になると水の電離を考慮する必要がある。

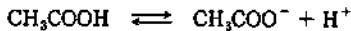
②式から、塩酸における水のイオン積  $K_w$  は、 $[\text{H}^+]$  と  $[\text{Cl}^-]$  をもちいて、次の式で表すことができる。

$$K_w = \boxed{\text{イ}} \quad \dots \dots \dots \quad ③$$

①式から、 $[\text{Cl}^-]$  は塩酸濃度と等しく、また  $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2 (25^\circ\text{C})$  であるので、③式から希薄な塩酸の水素イオン濃度を求めることができる。たとえば、 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  の塩酸の  $[\text{H}^+] = \boxed{\text{ウ}}$  mol/L となる。 $(\sqrt{5} = 2.24$  とする。)

(09 秋田大)

55. 塩酸のような強酸は水溶液中では完全に電離しているのに対し、酢酸のような弱酸は、水溶液中で一部の分子だけが電離し、大部分は分子のままで溶けている。電離していない分子と電離によって生じたイオンの間には、次の平衡が成立している。



この時それぞれの物質の濃度を  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ ,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ ,  $[\text{H}^+]$  で表し、化学平衡の法則を適用すると、平衡定数  $K_a$  は電離定数と呼ばれ、次式で定義される。

$$K_a = (\text{①})$$

酢酸の全濃度を  $c [\text{mol/L}]$  とし、電離度を  $\alpha$  とすると  $K_a$  は次式で表される。

$$K_a = (\text{②})$$

電離度が非常に小さい場合には、 $1 - \alpha \approx 1$  とおけるので、次の近似式が得られる。

$$\alpha = (\text{③})$$

純粋な水も水分子がわずかに電離して、イオンを生じている。 $\text{H}^+$  イオンと  $\text{OH}^-$  イオンの濃度を  $[\text{H}^+]$  と  $[\text{OH}^-]$  で表すと、水のイオン積  $K_w$  は次式で表される。

$$K_w = (\text{④})$$

$25^\circ\text{C}$  での  $K_w$  の値は、(⑤) であるが、この値は温度が上昇するにつれて増加する。

問1 文中の①～⑤にあてはまる適当な式、または数値を単位をつけて記入せよ。

問2  $25^\circ\text{C}$  での酢酸の  $K_a$  を  $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  として、 $0.10 \text{ mol/L}$  の酢酸水溶液の電離度を求める。ただし、 $\sqrt{180} = 13$  とする。

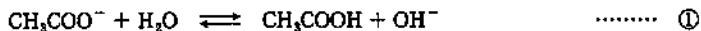
問3 この酢酸水溶液の  $25^\circ\text{C}$  での pH を求めよ。ただし、 $\log 1.3 = 0.1$  とする。

問4 同じ濃度の  $0.10 \text{ mol/L}$  塩酸の  $25^\circ\text{C}$  での pH を求めよ。

問5 丈夫な容器内に純粋な水を半分まで入れて密封し加熱したところ、約120°Cで $K_w$ の値が25°Cの100倍になった。この時の水のpHを求めよ。  
(97 高知大)

56.  $1.00 \times 10^{-2}$  mol/L の酢酸ナトリウム水溶液のpHは、酢酸の電離定数 $K_a$ および水のイオン積 $K_w$ を用いて計算することができる。次の文を読んで、問1~6に答えよ。ただし、水溶液中の各物質のモル濃度は〔 〕で表す。

$\text{CH}_3\text{COONa}$ は水に溶解すると完全に解離して  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  と  $\text{Na}^+$  になり、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  の一部は  $\text{H}_2\text{O}$  と反応して次式の平衡が成立している。



$$\textcircled{1} \text{式の平衡定数 } K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

この $K$ は、 $K_a$ および $K_w$ を用いると次のように表される。

$$K = \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}]} \times \boxed{\text{A}}$$

ここで、①式の平衡状態では  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{ア}]$  である。しかも、①式の平衡は左に大きく傾いているので、 $[\text{CH}_3\text{COONa}]$  は  $[\text{イ}]$  とみなすことができる。ここで、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  の濃度を  $x$  mol/L とする。

これらから、①式で生成する  $\text{OH}^-$  の濃度が求まり、 $[\text{H}^+]$  は  $K_a$ 、 $K_w$  および  $x$  を用いて次のように表される。

$$[\text{H}^+] = \boxed{\text{B}}$$

これより、この水溶液のpHは次式で表される。

$$\text{pH} = \boxed{\text{C}}$$

問1 酢酸の電離定数 $K_a$ および水のイオン積 $K_w$ を表す式を書け。

問2  $\boxed{\text{A}}$  を $K_a$ および $K_w$ を用いて表せ。

問3  $[\text{ア}]$  および  $[\text{イ}]$  に適切な化学式またはイオン式を記せ。

問4  $\boxed{\text{B}}$  を $K_a$ 、 $K_w$ および $x$ を用いて表せ。

問5  $\boxed{\text{C}}$  を $K_a$ 、 $K_w$ および $x$ を用いて表せ。

問6  $1.00 \times 10^{-2}$  mol/L の酢酸ナトリウム水溶液のpHを有効数字3桁で求めよ。ただし、

$K_a = 1.80 \times 10^{-5}$  mol/L、 $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$  (mol/L) $^2$ 、 $\log 2 = 0.301$ 、 $\log 3 = 0.477$  を用いよ。

(99 金沢大)

57. 強酸である硫酸は水溶液中で下記の式1と式2のように2段階で電離する。硫酸は強酸なので第1段目の電離(式1)は完全におこるが、第2段目の電離(式2)は、希硫酸の濃度が極めて低い場合を除けば、完全に電離がおこるわけではない。濃度が  $1.00 \times 10^{-2}$  mol/L の硫酸水溶液に関して、式1の電離は完全におこり電離度は1であり、式2では電離平衡が成り立ち、その電離定数は  $1.00 \times 10^{-2}$  mol/L とする。 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\log_{10} 2 = 0.30$



問1  $\text{HSO}_4^-$  の電離度  $\alpha$  を小数点以下第2位まで記せ。

問2 この硫酸水溶液のpHを小数点以下第2位まで記せ。

(08 東京慈恵会医大)

58. 水に対する気体の溶解度は、温度の上昇とともに  し、圧力が高くなると  する。水に溶けにくい気体では、一定温度で一定量の水に溶ける気体の物質量はその気体の圧力に  する。これを  の法則という。混合気体の溶解度は、各成分気体の分圧に  する。

問1 空欄  に入る適切な語句を記せ。

問2 ある温度で、 $3.5 \times 10^5 \text{ Pa}$  の窒素 4.5 L と  $2.8 \times 10^5 \text{ Pa}$  の酸素 2.0 L を 8.0 L の容器に入れた。この容器内の混合気体の示す圧力は何 Pa か。有効数字2桁で求めよ。

問3 ある標高での気温は  $20^\circ\text{C}$ 、気圧は  $1.009 \times 10^5 \text{ Pa}$  であった。空気中の酸素と窒素の体積比を  $1.0 : 4.1$  とすると、その標高にある湖水 1 L に溶解している酸素の質量は何 mg か。有効数字2桁で求めよ。ただし、 $20^\circ\text{C}$ 、 $1.000 \times 10^5 \text{ Pa}$  で酸素は水 1 L に  $1.36 \times 10^{-3} \text{ mol}$  溶けるとし、原子量 O = 16.0 とする。また、空気には窒素と酸素以外は含まれていないものとする。

問4 大気中の炭酸ガスは雨水に溶け、炭酸となっている。炭酸は  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$  のように電離している。炭酸の第二段階の電離からもたらされる  $\text{H}^+$  の量を無視した場合、水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  を第一段階の平衡定数  $K_1$  および溶ける炭酸ガスの濃度  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  とで表せ。

問5 前問をもとに大気が雨水と平衡にあるとしたときの雨水のpHを有効数字3桁で求めよ。  
ただし、雨水には他の酸、塩基は溶けていないものとし、雨水に溶ける炭酸ガスの濃度  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  は大気中の炭酸ガス分圧 ( $4.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) に比例するものとする。

また、その比例定数を  $6.00 \times 10^{-7} (\text{mol/L})/\text{Pa}$ 、および炭酸の第一段階の平衡定数  $K_1$  を  $3.00 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  とする。必要であれば  $\log 7.2 = 0.857$  を用いよ。

(08 東邦大)

59. ともに1価のカルボン酸である酢酸と酪酸の電離定数をそれぞれ  $K_{\text{Ac}}$ 、 $K_{\text{Bu}}$  とすると、それらの値は  $K_{\text{Ac}} = 1.75 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  および  $K_{\text{Bu}} = 1.51 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  である。いま酢酸  $0.20 \text{ mol/L}$  と酪酸  $0.10 \text{ mol/L}$  とをともに含む水溶液があるものとして、以下の問い合わせよ。

必要なら、 $\log 2 = 0.3010$ 、 $\log 3 = 0.4771$ 、 $\log 7 = 0.8451$  を用いよ。

問1 この水溶液中の酢酸と酪酸の電離度をそれぞれ  $a$  および  $b$  とすると、酢酸の電離定数  $K_{\text{Ac}}$  と  $a$ 、 $b$  の間にはどのような関係が成立するか。

問2  $a$ 、 $b$  が 1 に比べて十分小さいとすると、 $a$ 、 $b$  の間にはどのような比例関係が成立するか。

$a$  の  $b$  に対する比、 $\frac{a}{b}$  を電離定数の記号  $K_{\text{Ac}}$  および  $K_{\text{Bu}}$  を用いて式表現せよ。

問3 酢酸の電離度  $a$  はいくらか。

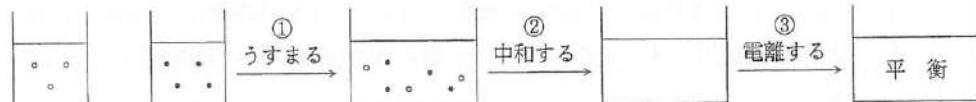
問4 溶液の水素イオン濃度はいくらか。

問5 溶液のpHはいくらか。

(98 廣應義塾大(医))

## ⑤ 酸と塩基の混合水溶液

酸 aq と塩基 aq を混合すると中和反応が起こり塩が生じる。混合後、酸が残っていればたいてい酸性、塩基が残っていればたいてい塩基性となる。この溶液の  $[H^+]$  を求めるとき、①うすまる、②中和する、③電離する の順に分けて考えると計算しやすい。



$$C_a^0 \text{ mol/L} \quad C_b^0 \text{ mol/L}$$

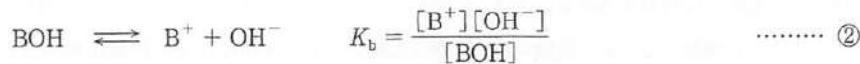
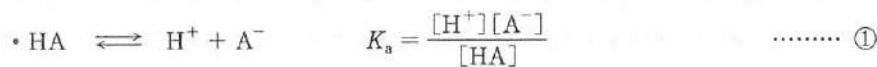
$$V_a \text{ mL} \quad V_b \text{ mL}$$

$$C_a = C_a^0 \times \frac{V_a}{V_a + V_b}$$

$$C_b = C_b^0 \times \frac{V_b}{V_a + V_b}$$

|             | 塩           | 残                 |
|-------------|-------------|-------------------|
| $C_a > C_b$ | $C_b$       | $(C_a - C_b)$ の酸  |
| $C_a = C_b$ | $C_a = C_b$ | なし                |
| $C_a < C_b$ | $C_a$       | $(C_b - C_a)$ の塩基 |

中和後、溶液中では、一般に次の関係が成り立っている。



$$\cdot C_a = [HA] + [A^-] \quad \dots \dots \dots \quad ④$$

$$C_b = [BOH] + [B^+] \quad \dots \dots \dots \quad ⑤$$

$$\cdot [B^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad \dots \dots \dots \quad ⑥$$

これらの関係式を使って一般解を出すことは、やはり難しい。しかし、たいていは多くの近似が成り立つことを使えば、かなり容易に  $[H^+]$  や  $[OH^-]$  を求めることができる。

### [1] 強酸+強塩基 (例として HCl + NaOH を取りあげる)

$$\begin{cases} \text{強酸であるので} & \text{①式不要, また } [HCl] = 0 \\ \text{強塩基であるので} & \text{②式不要, また } [NaOH] = 0 \end{cases}$$

これより以下の式がえられる。

$$\cdot K_w = [H^+][OH^-] \quad \dots \dots \dots \quad ③$$

$$\cdot [Cl^-] = C_a \quad \dots \dots \dots \quad ④'$$

$$\cdot [Na^+] = C_b \quad \dots \dots \dots \quad ⑤'$$

$$\cdot [Na^+] + [H^+] = [Cl^-] + [OH^-] \quad \dots \dots \dots \quad ⑥$$

- $C_a > C_b$  のとき、酸が残るから酸性。しかも、たいてい  $[H^+] > 10^{-6}$  なので

$$\begin{aligned}[H^+] &= [Cl^-] + \boxed{[OH^-]} - [Na^+] \\ &\approx [Cl^-] - [Na^+] = \boxed{C_a - C_b} \iff \text{残の強酸濃度}\end{aligned}$$

- $C_a = C_b$  のとき、塩のみの液となる。 $\textcircled{4}'$ ,  $\textcircled{5}'$  と  $\textcircled{6}$ , さらに  $\textcircled{3}$  より

$$[H^+] = [OH^-] = \boxed{\sqrt{K_w}} \iff \text{中性}$$

- $C_a < C_b$  のとき、塩基が残るから塩基性。しかも、たいてい  $[OH^-] > 10^{-6}$  なので

$$\begin{aligned}[OH^-] &= [Na^+] + \boxed{[H^+]} - [Cl^-] \\ &\approx [Na^+] - [Cl^-] = \boxed{C_b - C_a} \iff \text{残の強塩基濃度}\end{aligned}$$

## [2] 弱酸+強塩基 (例 CH<sub>3</sub>COOH + NaOH)

|                                     |          |
|-------------------------------------|----------|
| • $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$   | ..... ①  |
| $K_w = [H^+][OH^-]$                 | ..... ③  |
| • $C_a = [HA] + [A^-]$              | ..... ④  |
| $C_b = [Na^+]$                      | ..... ⑤' |
| • $[Na^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$ | ..... ⑥  |

- $C_a > C_b$  のとき

①式を基本に解くのであるが、この式中の  $[A^-]$  は⑥式より次のように表される。

$$[A^-] = [Na^+] + [H^+] - [OH^-] \quad \dots \textcircled{6}'$$

弱酸が残っているから酸性と考えてよいが、 $H^+$  は中和によってさらに少なくなっているはずである。よって、第2項の  $[H^+]$  は

$$[H^+] = 10^{-4} \sim 10^{-7} (\text{mol/L})$$

程度となっているであろう。そこで、第3項の  $[OH^-]$  は

$$[OH^-] = 10^{-10} \sim 10^{-7} (\text{mol/L})$$

程度である。一方、私たちが中和滴定するとき、 $C_a$ ,  $C_b$  は  $1 \sim 10^{-2} \text{ mol/L}$  程度を使う。

このようなことから、⑥'式で  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$  は第1項の  $[Na^+] = C_b$  に比べて無視できるほど小さいと予想できる。よって、

$$[A^-] = [Na^+] + \boxed{[H^+]} - \boxed{[OH^-]} \approx [Na^+] = C_b \quad \dots \textcircled{6}''$$

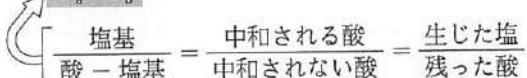
これを④へ代入すると、

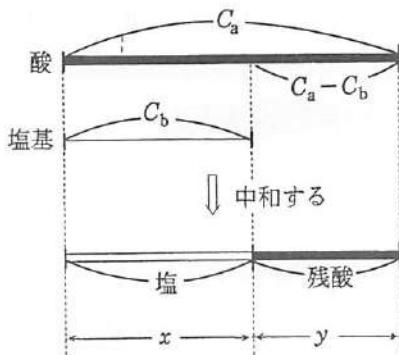
$$[HA] = C_a - [A^-] \approx C_a - C_b \quad \dots \textcircled{4}'$$

④', ⑥"を①へ代入すると、 $[H^+]$  が求まる。

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$\approx \frac{C_b}{C_a - C_b} \times [H^+]$$





つまり、中和前で考えると、

**加える塩基と過剰量の酸のモル比**

あるいは、酸から考えると、

**中和される酸と中和されない酸のモル比**

さらに、中和後の溶液を考えると、

**生じた塩と残っている酸のモル比**

を  $K_a = \dots$  の式に代入することで  $[H^+]$  が求まる。

- $C_a = C_b = C_s$  のとき



のような中和反応が完了する。よって  $\text{CH}_3\text{COONa}$  の水溶液として扱えばよい。つまり、弱塩基  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  の  $C_b$  (mol/L) の水溶液の  $[\text{OH}^-]$  を求める問題と考える。

( $K_b$  は、 $K_a \cdot K_b = K_w$  より  $K_b = K_w / K_a$  より求まる。)

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{C_s \cdot \frac{K_w}{K_a}} \iff \begin{array}{l} \text{A}^- = \text{弱塩基} \\ \text{の水溶液と} \\ \text{みなす} \end{array}$$

- $C_a < C_b$  のとき

もちろんこのとき強塩基が過剰なのでアルカリ性であり



また、中和点を越えているので加水分解で  $\text{A}^-$  からもどって生じた  $\text{HA}$  はほとんどないと考えてよいから、

$$C_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \approx [\text{A}^-]$$

よって、⑥より

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] - [\text{A}^-] \\ &\approx [\text{Na}^+] - [\text{A}^-] \\ &\approx [C_b - C_a] \iff \text{残の強塩基濃度} \end{aligned}$$

[3] 弱塩基+強酸 (例 NH<sub>3</sub>+HCl)

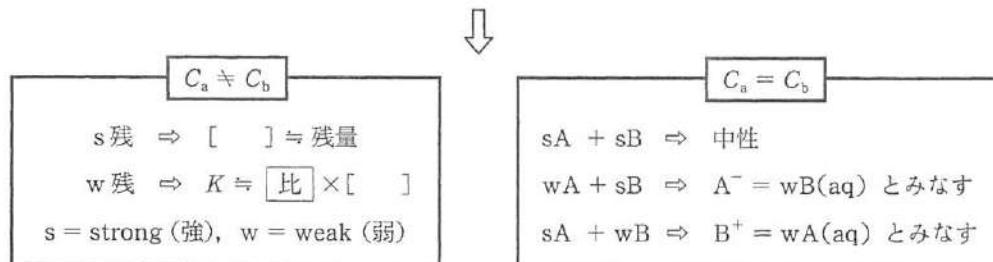
- $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}, K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$
- $C_b = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$
- $C_a = [\text{Cl}^-]$
- $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$

弱酸+強塩基と全く同様にして  $[\text{OH}^-]$  が求まる。

- $C_b > C_a \quad K_b = \frac{C_a}{C_b - C_a} \times [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = \boxed{\frac{C_b - C_a}{C_a} \times K_b}$
- $C_b = C_a = C_s \quad \text{NH}_4\text{Cl}$  の水溶液  $\Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{C_s \cdot \frac{K_w}{K_b}}$   $\Leftrightarrow$   $\text{NH}_4^+$  = 弱酸の水溶液とみなす
- $C_b < C_a \quad [\text{H}^+] = \boxed{C_a - C_b} \Leftrightarrow$  残の強酸濃度

## [4] まとめ

|                          | 強酸+強塩基                                      | 弱酸+強塩基   | 弱塩基+強酸  |
|--------------------------|---|--|---|
| $C_a > C_b$              | $[\text{H}^+] = C_a - C_b$                  | $[\text{H}^+] = \frac{C_a - C_b}{C_b} \cdot K_a$   | $[\text{H}^+] = C_a - C_b$                        |
| $C_a = C_b$<br>$(= C_s)$ | $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w}$ | $[\text{OH}^-] = \sqrt{C_s \cdot \frac{K_w}{K_a}}$ | $[\text{H}^+] = \sqrt{C_s \cdot \frac{K_w}{K_b}}$ |
| $C_a < C_b$              | $[\text{OH}^-] = C_b - C_a$                 | $[\text{OH}^-] = C_b - C_a$                        | $[\text{OH}^-] = \frac{C_b - C_a}{C_a} \cdot K_b$ |



[ ] は酸性のとき  $[\text{H}^+]$ , 塩基性のとき  $[\text{OH}^-]$

演習18 一【酸(aq)+塩基(aq)の[H<sup>+</sup>]計算】

次の水溶液の [H<sup>+</sup>] を求めよ。

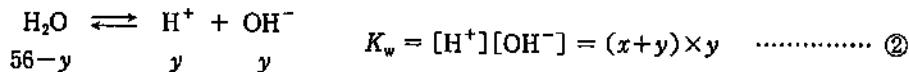
酢酸の  $K_a = 2.0 \times 10^{-5}$  (mol/L), NH<sub>3</sub> の  $K_b = 2.0 \times 10^{-5}$  (mol/L)。

- (1) 0.10 mol/L HCl 10 mL + 0.10 mol/L NaOH 9.9 mL
- (2) 0.10 mol/L CH<sub>3</sub>COOH 10 mL + 0.10 mol/L NaOH 4 mL
- (3) 0.10 mol/L CH<sub>3</sub>COOH 10 mL + 0.10 mol/L NaOH 20 mL
- (4) 0.10 mol/L CH<sub>3</sub>COOH 10 mL + 0.10 mol/L CH<sub>3</sub>COONa 20 mL
- (5) (4)～ 0.10 mol/L の HCl 1 mL 加える
- (6) 0.10 mol/L の NH<sub>3</sub> 20 mL + 0.10 mol/L HCl 10 mL

(すべて出題校多数)

## 補足説明（媒介変数表示による解法）

すでに、物質収支の条件についての説明のところで述べたように、入試では、この条件を変化量に注目して媒介変数表示法で与えることが多い。そこで、その表示法による解法を、まとめて示しておくことにする。授業では、あまり触れることはできないが、とても大切なところなので必ず自習しておいて下さい。

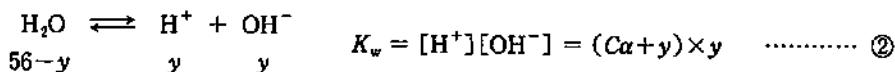
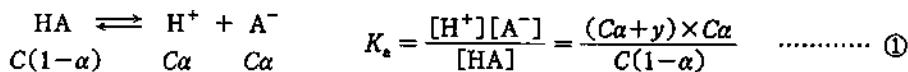
1. 弱酸の水溶液の  $[H^+]$ 

まず  $[H^+] = x+y$  で、 $x \gg y$  多くの場合成り立つから  $\dots \dots \dots$  (近似 1)

$$K_a \approx \frac{x^2}{C-x}$$

次に弱酸では、多くの場合  $c \gg x$  が成り立つから  $\dots \dots \dots$  (近似 2)

$$K_a \approx \frac{x^2}{C} \quad \therefore x \approx \sqrt{CK_a} \Rightarrow [H^+] = x+y \approx x = \sqrt{CK_a}$$



まず、 $[H^+] = Ca+y$  で、 $Ca \gg y$  がほとんどの場合成り立つから  $\dots$  (近似 1)

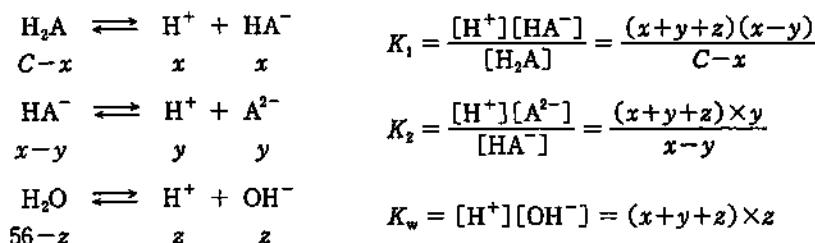
$$K_a \approx \frac{Ca \cdot Ca}{C(1-\alpha)} = \frac{Ca^2}{1-\alpha}$$

次に弱酸では、多くの場合  $\alpha \ll 1$  であるから  $\dots \dots \dots$  (近似 2)

$$K_a \approx Ca^2 \quad \therefore \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

$$[H^+] = Ca+y \approx \sqrt{CK_a}$$

- ㊂ 近似 1 は、結局  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$  の平衡を無視することであるが、多くの問題では、はじめからこの平衡を無視して文章がつくられている。

2. 二価の弱酸の水溶液の  $[H^+]$ 

まず、 $[H^+] = x+y+z$  で水の電離によるもの  $z$  を無視できる ..... (近似 1)

次に、第一の電離から生じる  $HA^-$  は少ないうえに、第一の電離で生じた  $H^+$  が第二の電離を押さえるため  $y$  は  $x$  に比べかなり小さい。そこでこれも無視する ... (近似 2)

$$K_1 \approx \frac{x^2}{C-x}$$

さらに、 $H_2A$  は弱酸なので  $c \gg x$  であるから ..... (近似 3)

$$K_1 \approx \frac{x^2}{C} \quad \therefore x = \sqrt{CK_1} \quad \therefore [H^+] \approx x = \sqrt{CK_1}$$

つまり、電離定数  $K_1$  を持つ 1 価の弱酸と同様な扱いで  $[H^+]$  が求まる。

なお、 $[A^{2-}]$  は第二電離によってのみ生じるから、 $K_2$  を使わないと求まらない。

$$[H^+] = x+y+z \approx x$$

$$[HA^-] = x-y \approx x$$

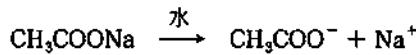
であるから

$$K_2 \approx [A^{2-}]$$

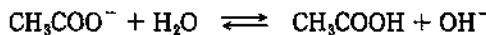
となる。

3. (弱酸+強塩基) による塩の水溶液の  $[\text{OH}^-]$ 

$C_s \text{ mol/L}$  の  $\text{CH}_3\text{COONa}$  の水溶液を例にする。まず  $\text{CH}_3\text{COONa}$  は  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  と  $\text{Na}^+$  によるイオン性結晶であるから、水に溶けると次のようにイオンに分かれて溶解する。



$\text{Na}^+$  は  $\text{H}_2\text{O}$  と水和するだけであるが、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  は弱酸由来の陰イオンであるから、水と反応して、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  と  $\text{OH}^-$  を生じさせる。



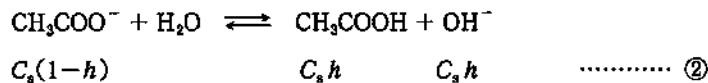
このときの平衡定数は

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

と表されるが、ここで  $[\text{H}_2\text{O}] \approx 1000/18 \approx 56 (\text{mol/L})$  であって一定である。よって、実際は、平衡定数式は

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \dots \dots \dots \quad ①$$

と表される。この反応の進行度を  $h$  とすると



となる。そして、水の電離による  $\text{OH}^-$  を  $y \text{ mol/L}$  とし、②を①へ代入すると

$$K_b = \frac{C_s h \cdot (C_s h + y)}{C_s(1-h)}$$

が得られる。ここで

$$C_s h \gg y \quad \dots \dots \dots \quad (\text{近似 } 1)$$

$$1 \gg h \quad \dots \dots \dots \quad (\text{近似 } 2)$$

とすると、

$$K_b = C_s h^2$$

$$[\text{OH}^-] = C_s h = \sqrt{C_s K_b}$$

なお、 $K_b \times K_w = K_a$  の関係がある。

#### 4. 弱酸の一部を強塩基で中和した溶液の $[H^+]$

HA は  $C_A^{\circ}$  mol/L,  $V_A$  mL, NaOH は  $C_B^{\circ}$  mol/L,  $V_B$  mL とする。混合後、体積が  $(V_A + V_B)$  mL になることによって、

$$HA \quad C_A = C_A^0 \times \frac{V_A}{V_A + V_B} \text{ mol/L}$$

$$\text{NaOH} \quad C_B = C_B^0 \times \frac{V_B}{V_A + V_B} \text{ mol/L}$$

になる。その後中和が起こることによって、

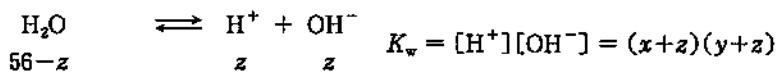
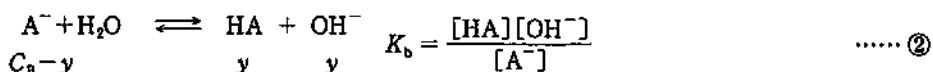
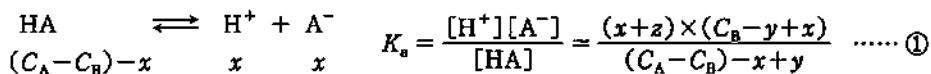
HA       $C_A - C_B$     mol/L

NaA       $C_B$       mol/L

からなる混合溶液になる。

この液では、未反応の酸 HA の電離と生じた  $A^-$  の加水分解反応が起こる。

### 《解法 1》



ここで、 $K_a \cdot K_b = K_w$  となるから、 $K_b$  の式は考えなくてよい。

さて、 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$  の電離は、すでに中和された結果生じた  $\text{A}^-$  が大量に存在しているため、かなり押さえられる。  $\therefore (C_A - C_B) \gg x$  ..... (近似 1)

また、 $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$  の電離は、まだかなり残っている HA のため押さえられる。∴  $C_A \gg y$  ..... (近似 2)

よって、

$$[\text{HA}] = (C_A - C_B) - x + y \doteq C_A - C_B$$

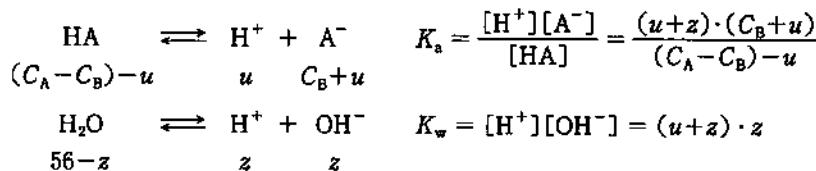
$$[A^-] = C_B - y + x \approx C_B$$

$$\therefore K_a = \frac{[H^+] \times C_B}{C_A - C_B} \Rightarrow [H^+] = \frac{C_A - C_B}{C_B} \times K_a$$

残っている酸が電離しているからこそ、溶液はわずかに酸性であるが、その電離している量はわずかなので、 $[HA]$ ,  $[A^-]$ を評価するときは、電離していないと考えてよいのである。

## (解法2)

解法1では、結局塩の加水分解反応の平衡 ( $K_b = \sim$ ) は考えなくてよかった。そこで、①、②をまとめて次のようにおく。 $(x - y = u)$



ここで、

$$C_A, C_B \gg u \quad \dots \dots \dots \text{ (近似1)}$$

よって、

$$K_a \approx \frac{C_B}{C_A - C_B} \times [\text{H}^+] \Rightarrow [\text{H}^+] \approx \frac{C_A - C_B}{C_B} \times K_a$$

となる。入試問題では、このように誘導していることが多い。

なお、ここでは  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の一部を  $\text{NaOH}$  等で中和したという設定であったが、できた液は、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  と  $\text{CH}_3\text{COONa}$  の混合溶液である。したがって、 $\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{aq}}$  と  $\text{CH}_3\text{COONa}_{\text{aq}}$  を混合した場合の  $[\text{H}^+]$  も全く同様の方法で求めることができる。ただし、このときの酸の濃度は上式の  $C_A - C_B$  に相当して、塩の濃度  $C_s$  は  $C_B$  に相当する。

## 自習問題

\*はハイレベル

60.  $25^{\circ}\text{C}$  で、 $A\text{ mol/L}$  の塩酸  $1\text{ L}$  に  $B\text{ mol/L}$  の水酸化ナトリウム水溶液  $v\text{ L}$  を滴下するとき、水溶液中の各イオン濃度に関して次式が成立する。ただし、[C] の記号は溶液中の C の濃度を示し、その単位は  $\text{mol/L}$  である。また、塩酸、水酸化ナトリウムおよびそれらの塩の電離度は 1 とする。

$$[\text{Cl}^-] = (-1) \dots \dots \dots \quad \textcircled{1}$$

$$[\text{Na}^+] = (2) \dots \textcircled{2}$$

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \quad \dots \dots \dots \text{③}$$

$$[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] \quad \dots \dots \dots \text{④}$$

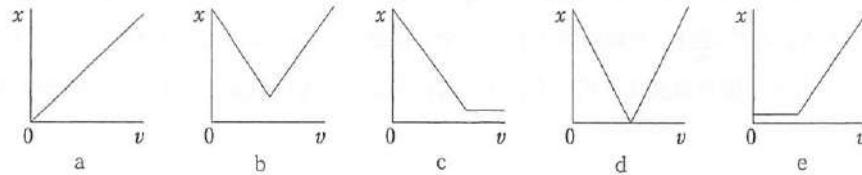
当量点に至るまで、つまり  $v < (3)$  では水溶液は酸性であり、 $[\text{OH}^-]$  の値は  $[\text{H}^+]$  の値に比べて極めて小さいので、④式は次の⑤式で近似できる。

すなわち、 $[H^+]$  ≒ ( 6 ) である。

問1 ( 1 )~( 3 ) および ( 6 ) に入れるべき数式を書け。

問2 [ 4 ], [ 5 ] に入れるべき化学記号を書け。

問3  $[H^+]$  と  $[OH^-]$  の和  $x$  と滴下量  $v$  の関係を近似的に表したものは次のグラフのどれか。



(88 摄南大)

61.\* あるカルボン酸 ( $\text{RCOOH}$ ) を水に溶かすと、(1)式に示す電離平衡が生じる。

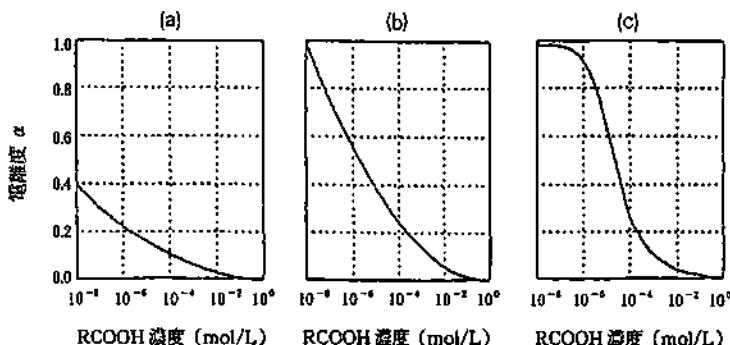


温度一定の条件では、電離定数  $K_a$  (mol/L) はカルボン酸の濃度によらず一定である。このカルボン酸の 0.10 mol/L 水溶液の電離度  $\alpha$  は、25°C で 0.010 であった。このカルボン酸は水に完全に溶解し、会合体は形成しないものとする。

問1 このカルボン酸 0.10 mol/L 水溶液の 25°C における pH を求めよ。

問2 このカルボン酸 0.10 mol/L 水溶液を水で100倍に薄めた。この溶液中の 25°C におけるカルボン酸の電離度  $\alpha$  を求めよ。また、その計算過程も示せ。

問3 25°C の水溶液中において、このカルボン酸濃度の対数と電離度  $\alpha$  の関係はどのようになるか。以下の(a)～(c)のグラフの中から選べ。

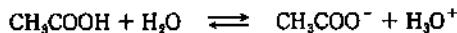


問4 このカルボン酸 0.40 mol/L 水溶液 50 mL に、0.20 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 50 mL を加えて、緩衝液 100 mL をつくった。この際に起こる化学反応式を示し、この緩衝液の 25°C における pH を求めよ。また、その計算過程も示せ。

問5 この緩衝液に少量の酸を加えても、pH はほとんど変化しない。その理由を50字以内で説明せよ。

(99 東北大)

62. (I) 弱酸である酢酸は、水溶液中では以下のように電離している。



この平衡の平衡定数  $K$  は

$$K = \boxed{\text{A}}$$

で表される。さらに、 $\text{H}_2\text{O}$  のモル濃度  $[\text{H}_2\text{O}]$  は、電離によってあまり変化しないとみなし、かつ  $\text{H}_3\text{O}^+$  を  $\text{H}^+$  と書くと、

$$K_a = \boxed{\text{B}} = K [\text{H}_2\text{O}]$$

と表すことができる。この  $K_a$  を酢酸の電離平衡定数という。

ある温度において、酢酸濃度  $c$  (mol/L) の変化にともなう水素イオン濃度や電離度  $\alpha$  ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ) の変化を調べたところ、次の表が得られた。なお、この温度における  $K_a$  の値は  $1.8 \times 10^{-5}$  mol/L である。

|                  |        |       |       |
|------------------|--------|-------|-------|
| 酢酸濃度 $c$ (mol/L) | 1.0    | 0.050 | 0.010 |
| 水素イオン濃度 (mol/L)  | C      | D     | E     |
| 電離度 $\alpha$     | 0.0042 | 0.019 | F     |

問1 文中の  $\boxed{\text{A}}$  と  $\boxed{\text{B}}$  にあてはまる式を、それぞれ記せ。

問2 酢酸の電離度  $\alpha$  を、電離平衡定数  $K_a$  と濃度  $c$  で表せ。ただし、 $\alpha$  は 1 に対して十分に小さいとして、 $1 - \alpha \approx 1$  と近似せよ。

問3 表中の空欄 C, D にあてはまる数値を、それぞれ求めよ。

問4 表中の空欄 E, F にあてはまる数値を、それぞれ求めよ。ただし、 $\alpha$  は 1 に対して十分に小さいとして、 $1 - \alpha \approx 1$  がなりたつものとし、必要ならば、 $\sqrt{2} = 1.4$  を用いよ。

問5 1.0 mol/L の酢酸を水で 100 倍に希釈した。このとき pH はいくら変化したか。次の(ア)～(イ)のうちから正しいものを選び、記号で答えよ。

- (ア) 約 2 大きくなる      (イ) 約 1 大きくなる      (ウ) 変わらない  
 (エ) 約 1 小さくなる      (オ) 約 2 小さくなる

問6 濃度不明の水酸化ナトリウム水溶液 200 mL に、1.0 mol/L の酢酸 50 mL を加えた。この混合溶液に、0.50 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下したところ、12 mL で中和点に達した。もとの水酸化ナトリウム水溶液の濃度は何 mol/L であったか。

(II) 1.0 L 中に 0.10 mol の酢酸と 0.080 mol の酢酸ナトリウムを含む水溶液の pH は  $\boxed{\text{G}}$  になる。この酢酸と酢酸ナトリウムの混合溶液 1.0 L に、10 mol/L の塩酸 2.0 mL を加えてよくかきませた。このとき、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx \boxed{\text{H}}$  mol/L,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx \boxed{\text{I}}$  mol/L となるから、この混合溶液の pH は  $\boxed{\text{J}}$  となる。一方で、例えば pH 7.0 の純水 1.0 L に 10 mol/L の塩酸 2.0 mL を加えると、pH は  $\boxed{\text{K}}$  となる。これら二つの結果を比べてみると、この酢酸-酢酸ナトリウム混合溶液の作用として、酸を加えたときの  $\boxed{\text{L}}$  を小さくすることがあげられる。このような作用をもつ水溶液を一般に  $\boxed{\text{M}}$  という。これは菌の培養液や注射液など、幅広い用途に利用されている。

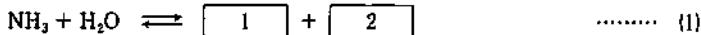
問7 文中の  $\boxed{\text{G}}$  ～  $\boxed{\text{K}}$  にあてはまる数値を、それぞれ求めよ。ただし、酢酸の電

離平衡定数は  $1.8 \times 10^{-5}$  mol/L とし、塩酸は水溶液中では完全に電離しており、塩酸を加えたときの体積変化は無視できるものとする。また、酢酸-酢酸ナトリウム混合溶液中の水素イオン濃度が、酢酸や酢酸ナトリウムの濃度より十分に小さいものと近似せよ。なお、必要に応じて、 $\log 2 = 0.30$ 、 $\log 3 = 0.48$ 、および  $\log 7 = 0.85$  を用いよ。

問8 文中の  L と  M にあてはまる適切な語句を、それぞれ答えよ。

(02 広島大)

63\* アンモニアは水に溶解すると、その一部は水分子と反応して次の平衡が成り立つ。



このため、アンモニア水は塩基性を示す。いま、温度  $25^\circ\text{C}$  で  $n_1$  mol のアンモニアと  $n_2$  mol の塩化アンモニウムを加えて得られる全体で 1 L の水溶液の pH を考えよう。アンモニアの電離定数を  $K$  とすると、

$$K = \boxed{3} = 1.7 \times 10^{-5} (\text{mol/L}) \quad \dots \quad (2)$$

と表される。水のイオン積を  $K_w$  とすると、

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

である。また、水溶液全体では電荷はゼロでなければならないので、

$$\boxed{4} = [\text{Cl}^-] = n_2 (\text{mol/L}) \quad \dots \quad (4)$$

が成り立つ。さらに、窒素原子はアンモニアまたはアンモニウムイオンの形で存在するので、

$$\boxed{5} = n_1 + n_2 (\text{mol/L}) \quad \dots \quad (5)$$

である。濃度に対する連立方程式(2)～(5)を全ての濃度が正であるという条件のもとで解けば、水素イオン濃度および pH が正確に求められる。しかし、実際は多くの場合、ある化学種の濃度が他の化学種の濃度よりもはるかに小さいとして、計算を簡略化することができる。

また、式(1)の平衡において、右向きの反応速度は  $k_1 [\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]$  で、左向きの反応速度は  $k_2 [\boxed{1}][\boxed{2}]$  で与えられるとすれば、 $k_1$ 、 $k_2$  および  $K$  の間には、

$$K = \boxed{6} \quad \dots \quad (6)$$

の関係がある。

問1  1、 2 には適切な化学式を、 3 ~  6 には適切な式を入れよ。

問2 下線部において、 $n_1 = 0.010$  mol のとき、ちょうど pH = 9 の溶液を作るには、 $n_2$  をいくらにしなければならないか。有効数字 2 けたで答えよ。

(99 京都大)

64. 水溶液中における二価の酸  $H_2A$  の電離平衡は、次の(1)式と(2)式で表される。



(1)式および(2)式の電離平衡における電離定数は、それぞれ  $K_1$  および  $K_2$  である。成分のモル濃度を  $[HA^-]$  のように表すと、 $K_1$  と  $K_2$  はそれぞれ次式で表される。

$$K_1 = \boxed{①} \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$K_2 = \boxed{②} \quad \dots \dots \dots (4)$$

平衡状態における分子種  $HA^-$  の存在比を  $f$  とすると、 $f$  は次式で表される。

$$f = \frac{[HA^-]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} \quad \dots \dots \dots (5)$$

この式は、 $K_1$ 、 $K_2$ 、 $[H^+]$  を用いると、次のようになる。

$$f = \frac{1}{\boxed{③} + 1 + \boxed{④}} \quad \dots \dots \dots (6)$$

(6)式は、 $f$  が水溶液中の水素イオン濃度  $[H^+]$  に依存して大きく変化することを示す。すなわち、 $[H^+]$  が非常に小さくなると、 $f$  の値は  $\boxed{⑤}$  に近づき、 $[H^+]$  が非常に大きくなると  $\boxed{⑥}$  に近づく。ある  $[H^+]$  のときに  $f$  は最大になり、このときの  $[H^+]$  は、電離定数 ( $K_1$ 、 $K_2$ ) を用いて  $\boxed{⑦}$  と表される。

さて、マレイン酸とフマル酸とは  $\boxed{⑧}$  異性の関係にあり、表のように両者の電離定数  $K_1$ 、 $K_2$  は異なる。

表 マレイン酸とフマル酸の電離定数 (25°C)

|       | $K_1$ (mol/L)        | $K_2$ (mol/L)        |
|-------|----------------------|----------------------|
| マレイン酸 | $1.8 \times 10^{-2}$ | $1.5 \times 10^{-6}$ |
| フマル酸  | $1.4 \times 10^{-3}$ | $7.9 \times 10^{-5}$ |

マレイン酸の場合、pH が 3.8 のとき  $f$  は最大で、その値は  $\boxed{⑨}$  に近く、フマル酸の  $f$  の最大値よりも大きい。これは、マレイン酸では分子種  $HA^-$  において分子内で水素結合が形成されるためであり、その結果、フマル酸に比較して、第一段目の電離は [⑩ ア 起こりにくく、イ 起こりやすく]、第二段目の電離は [⑪ ア 起こりにくく、イ 起こりやすい]。

問1 文中の  $\boxed{\quad}$  に、適切な式、語句または数値を記入せよ。また { } のうちからは適したものを見出し、その記号を答えよ。

問2  $H_2A \rightleftharpoons A^{2-} + 2H^+$  の反応の平衡定数は、 $K_1$ 、 $K_2$  を用いると、どのように表されるか。

問3 下線部の分子種の構造式を書け。

問4 純粋な水や、酸・塩基の濃度の小さい水溶液では、温度が一定であれば、水のイオン積  $K_w$  は定数として扱われる。

(1) 定数としてよい理由を述べよ。

(2) 25°C での  $K_w$  はいくらか。

(02 滋賀医大)

65. 次の文章を読み、問1～5に答えよ。原子量は H = 1.0, C = 12.0, O = 16.0, Na = 23.0。

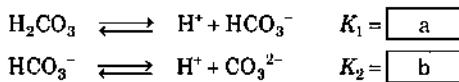
アメリカやアフリカにある塩湖の泥中に存在するトロナ鉱石は、主に炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水和水からなり、炭酸ナトリウムを工業的に製造するための原料や洗剤として用いられる。

トロナ鉱石 4.52 g を 25 ℃ の水に溶かし、容量を 200 mL とした。この水溶液にフェノールフタレンを加えてから、1.00 mol/L の塩酸で滴定したところ、変色するまでに 20.0 mL の滴下が必要であった(第一反応)。次に、メチルオレンジを加えてから滴定を続けたところ、変色するまでにさらに 40.0 mL の塩酸の滴下が必要であった(第二反応)。以上の滴定において、大気中の二酸化炭素の影響は無視してよいものとする。また、ここで用いたトロナ鉱石は炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水和水のみからなるものとする。

問1 第一反応および第二反応の化学反応式をそれぞれ記せ。

問2 第一反応の終点における pH は、0.10 mol/L の炭酸水素ナトリウム水溶液と同じ pH を示した。この pH を求めたい。炭酸水素ナトリウム水溶液に関する以下の文章中の  a ~  e にあてはまる式、 f にあてはまる数値を答えよ。ただし、水溶液中のイオンや化合物の濃度は、例えば  $[Na^+]$ 、 $[H_2CO_3]$  などと表すものとする。

炭酸の二段階電離平衡を表す式とその電離定数は



である。ただし、25 ℃において、 $\log_{10} K_1 = -6.35$ 、 $\log_{10} K_2 = -10.33$  である。

炭酸水素ナトリウム水溶液中の物質量の関係から

$$[Na^+] = \boxed{c}$$

の等式が成立する。また、水溶液が電気的に中性であることから

$$\boxed{d}$$

の等式が成立する。以上の式を、 $[H^+]$  と  $[OH^-]$  が  $[Na^+]$  に比べて十分小さいことに注意して整理すると、 $[H^+]$  は  $K_1$ 、 $K_2$  を用いて、

$$[H^+] = \boxed{e}$$

と表される。よって、求める pH は  f となる。

問3 下線部のトロナ鉱石に含まれる炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水和水の物質量の比を求めよ。

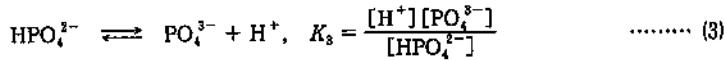
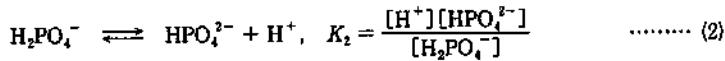
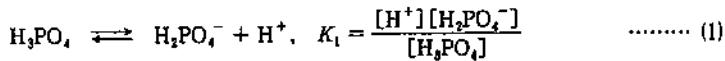
問4 下線部の水溶液の pH を求めよ。

問5 健康なヒトの血液は中性に近い pH に保たれている。この作用は、二酸化炭素が血液中の水に溶けて電離が起こることによる。血液に酸(H<sup>+</sup>)を微量加えた場合と塩基(OH<sup>-</sup>)を微量加えた場合のそれについて、血液の pH が一定に保たれる理由を、イオン反応式を用いて簡潔に説明せよ。

(20 東京大)

66. 次のリン酸に関する記述を読み、(ア)～(イ)に適する数値を求めよ。数値は有効数字3桁で答えよ。必要ならば、 $\log 7.08 = 0.850$ 、 $\log 6.31 = 0.800$ 、 $\log 4.47 = 0.650$ 、 $\log 2 = 0.301$ 、 $\log 5 = 0.699$ を用いよ。

リン酸は3価の酸であり、その電離平衡および電離定数は次式のように表される。



ただし、 $K_1 = 7.08 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 $K_2 = 6.31 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 、および $K_3 = 4.47 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$ とする。

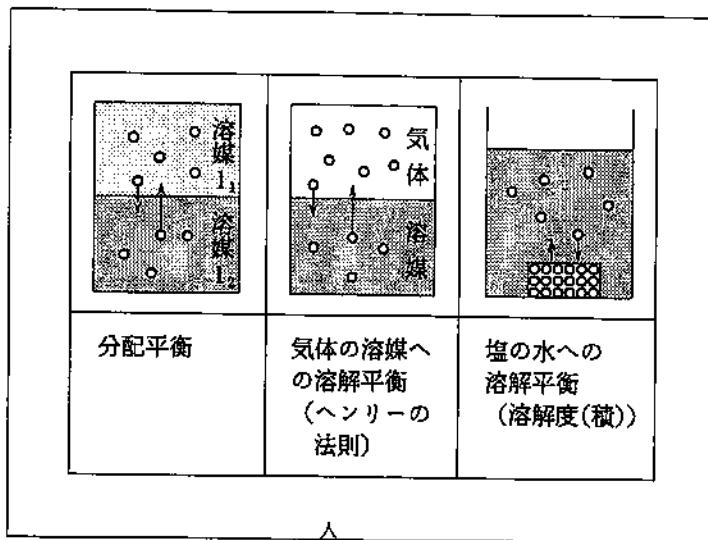
問1 濃度Cのリン酸水溶液のpHを測定したところ、2.00であった。このリン酸水溶液では、 $K_2$ と $K_3$ の値は、 $K_1$ の値に比べて極めて小さい。したがって、(2)と(3)式の電離は無視でき、(1)式の電離平衡のみを考えればよいので、 $[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ とみなせる。ただし、このときの電離度 $\alpha$ は、1に対して無視できない。これらのこと考慮して、電離度 $\alpha$ を求めるとき、 $\alpha$ は [ア] となり、リン酸濃度Cを求めるとき、Cは [イ] mol/Lとなる。

問2 この濃度Cのリン酸水溶液に、少しずつ塩基を加えていくと、(1)、(2)、(3)の電離平衡が段階的に起こる。したがって、 $[\text{H}^+] = K_1$ としたとき、 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}_3\text{PO}_4]$ となる。同様に、さらにリン酸水溶液に塩基を加えて、pHを [ウ] にすると、 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}]$ となり、pHを [エ] にすると、 $[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{PO}_4^{3-}]$ となることがわかる。

問3 この濃度Cのリン酸水溶液10.0mLを完全に中和するのに必要なNaOH量は、pH2.00の塩酸10.0mLを完全に中和するのに必要なNaOH量の [オ] 倍である。ただし、塩酸は完全に電離しているものとする。

(94 岡山大)

# 第5章 溶質の二相間平衡 での平衡量計算



溶質が2相の間を行ったり来たりしている平衡もいろいろあるね。

## § 1 分配平衡

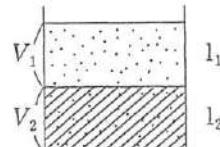
## § 2 気体の溶解平衡

## § 3 固体の溶解平衡

## § 4 複合系の平衡

## § 1 分配平衡

- $A(l_1) \rightleftharpoons A(l_2) \quad K = \frac{[A(l_2)]}{[A(l_1)]}$
- $A$  の全量 =  $l_1$  層の  $A$  の量 +  $l_2$  層の  $A$  の量  
 $= [A(l_1)] \times V_1 + [A(l_2)] \times V_2$



酸塩基反応のような均一溶液では、体積が同じであるため物質収支の条件が  $C = [HA] + [A^-]$  のように濃度の和で与えられるが、二相間平衡では、二層の体積がいろいろとれるため濃度の和ではなく、絶対量の和で物質の収支の条件を与えることになる点に注意しよう。一方、濃度の単位として mol/L 以外に、g/L, g/mL などを使っても  $K = \sim$  の式は成り立つので、それらを使ってもよい。この平衡は有機物などを分液ロートを使って抽出するとき何回操作を繰り返したらよいかなどを検討する際に使う。

## 基本演習 48 —《抽出回数》—

水に溶けているある物質  $X$  を、水と混ざり合わない有機溶媒  $A$  で抽出する際、二相間で  $X$  が分配平衡状態にあったとき、各相での  $X$  の濃度  $[X(\text{水})]$ ,  $[X(A)]$  の間には  $\alpha = [X(\text{水})]/[X(A)] = \text{一定}$  の関係がある。

問1  $w_0$  g の  $X$  を含む水溶液  $v$  mL を、 $A$  の  $s$  mL で抽出すると、 $w_1$  g が水中に残った。 $w_1$  を  $w_0$ ,  $\alpha$ ,  $v$ ,  $s$  を使って表せ。

問2 下線部の操作を  $n$  回繰り返したとき、水層に残る  $X$  の質量  $w_n$  は何 g か。

(97 鹿児島大(改))

(解) 問1  $X(A) \rightleftharpoons X(\text{水})$  の平衡が存在するとき

$$K = \alpha = \frac{[X(\text{水})]}{[X(A)]} \quad \dots \dots \textcircled{1}$$

が成り立つ。また、物質収支の条件

$$w_0 = w_1 + w_1^A \quad (w_1^A \text{ は } A \text{ 層での質量}) \quad \dots \dots \textcircled{2}$$

が成り立つ。濃度の単位として  $\frac{g}{mL}$  をとって  $[X(\text{水})]$ ,  $[X(A)]$  を計算し、それを①へ代入する。

$$\alpha = \frac{[X(\text{水})]}{[X(A)]} = \frac{\frac{w_1}{v}}{\frac{w_1^A}{s}} = \frac{w_1}{w_1^A} \underset{\substack{\uparrow \\ \textcircled{2} \text{を使う}}}{=} \frac{sw_1}{v(w_0 - w_1)}$$

$$\text{これより, } w_1 = \left[ \frac{v\alpha}{s+v\alpha} \cdot w_0 \right]$$

問2  $w_1$  g を含む液で同じ操作をしたとき水に残る量を  $w_2$  g とすると全く同様な計算ができるから

$$w_2 = \frac{v\alpha}{s+v\alpha} w_1$$

よって  $n$  回後は  $w_n = \left[ \left( \frac{v\alpha}{s+v\alpha} \right)^n \cdot w_0 \right] g$  となる。

## 自習問題

67\* 互いにまざり合わずに 2 液層をなしている二つの液体に他の物質が溶けるとき、その物質が両液層中で同じ分子として存在するなら、一定の温度ではその物質の両液層中の濃度の比は一定である。水と四塩化炭素とは互いにまざり合わずに 2 液層をなす。これに  $25^{\circ}\text{C}$  でヨウ素を溶かすと、水に対するヨウ素の濃度 ( $C_1$ ) と、四塩化炭素に対するヨウ素の濃度 ( $C_2$ ) との比は 85、すなわち  $k = C_2/C_1 = 85$  である。

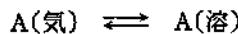
問 1 100 mL 中に 100 mg のヨウ素を含む水溶液がある。これに 20 mL の四塩化炭素を加えてよく振り混ぜた後、静置して水層と四塩化炭素層に分離すると水層に残っているヨウ素は何 mg か。ただしこの時の温度は  $25^{\circ}\text{C}$  とする。

問 2 問 1 の四塩化炭素 20 mL のかわりに、10 mL の四塩化炭素で 2 回、問 1 の操作を繰り返したとき水層に残っているヨウ素は何 mg か。

(94 札幌医大)

## § 2 気体の溶解平衡

## ▶ 平衡定数式の与え方



$$K = \frac{[A(\text{溶})]}{[A(\text{気})]} \quad \begin{array}{l} [A(\text{気})] = P_A / RT \\ \downarrow \\ [A(\text{溶})] = \frac{K}{RT} \cdot P_A = k \cdot P_A \end{array}$$

$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$

(ここで,  $k = \frac{K}{RT}$ )

[A(溶)] の単位の変換

$$\frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad \begin{array}{l} \xrightarrow{\frac{\text{g}}{\text{L}}} [A(\text{溶})]' = [A(\text{溶})] \times M_A = k' \cdot P_A \\ \xrightarrow{\frac{\text{g}}{\text{L}}} [A(\text{溶})]'' = [A(\text{溶})] \times 22.4 = k'' \cdot P_A \\ \xrightarrow{\frac{\text{L}(\text{標準状態})}{\text{L}}} [A(\text{溶})]''' = [A(\text{溶})] \times \frac{RT}{P_A} = \frac{K}{RT} \cdot P_A \cdot \frac{RT}{P_A} \\ \xrightarrow{\frac{\text{L}(\text{標準状態})}{\text{L}}} = K \end{array}$$

## 結論

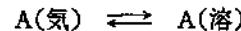
$$[A(\text{溶})] = k \cdot P_A \quad \dots \quad \frac{\text{mol}}{\text{L}}, \frac{\text{g}}{\text{L}}, \frac{\text{L}(\text{標準状態})}{\text{L}}$$

$$[A(\text{溶})] = K \quad \dots \quad \frac{\text{L}(\text{平衡温・圧})}{\text{L}}$$

## ▶ 他の濃度関係式

## 一般表示

## 媒介変数表示



$$n_{\text{全}} = n_{\text{気}} + n_{\text{溶}}$$

$$n_0 - x \quad x$$

$$W_{\text{全}} = W_{\text{気}} + W_{\text{溶}}$$

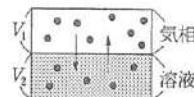
$$W_0 - x \quad x$$

$$V_{\text{全}} = V_{\text{気}} + V_{\text{溶}}$$

$$V_0 - V \quad V$$

(注) 体積表現のときは、必ず  $P$ ,  $T$  が同じ条件で使うこと。

## ① 平衡定数式の与え方

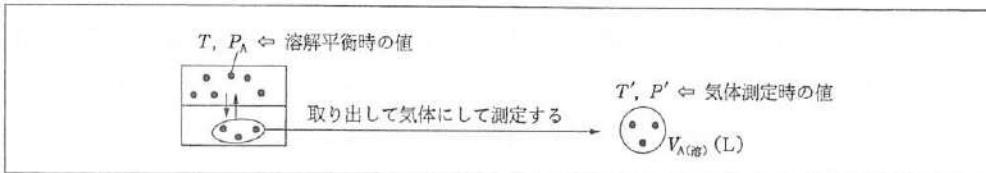


と表される。これは分配平衡の式と同じである。ただ気体の溶解平衡のときは、気体が液相にどれだけ溶解したかに注意が払われ、まず  $[\text{A(溶)}] = K \cdot [\text{A(気)}]$  と変形される。さらに、気体は濃度より分圧で量を表す ( $[\text{A(気)}] = P_A / RT$ ) ことが多い。そこで、上式は

$$[\text{A(溶)}] = k \cdot P_A \quad \left( \frac{\text{mol}}{\text{L(溶)}}, \frac{\text{g}}{\text{L(溶)}} \dots \right) \dots \text{モル, g 表現}$$

と表されることが多い。つまり気体の溶解度 (mol/L, g/L, ...) はその分圧に比例する。

ところで、溶液中の A は、もともと気体であったので、溶解している A を再び気体として集めたときの体積でその溶解量を与えることもある。ただし、このとき、圧力と温度をいくらにして気体の体積を測定したものであるかが問題になる。



〈Case 1〉 標準状態で測定する。

$$V_{\text{A(溶)}}^{\text{(標準)}} = n_{\text{A(溶)}} \times 22.4 \text{ (L)}$$

〈Case 2〉 平衡圧、平衡温度で測定する。

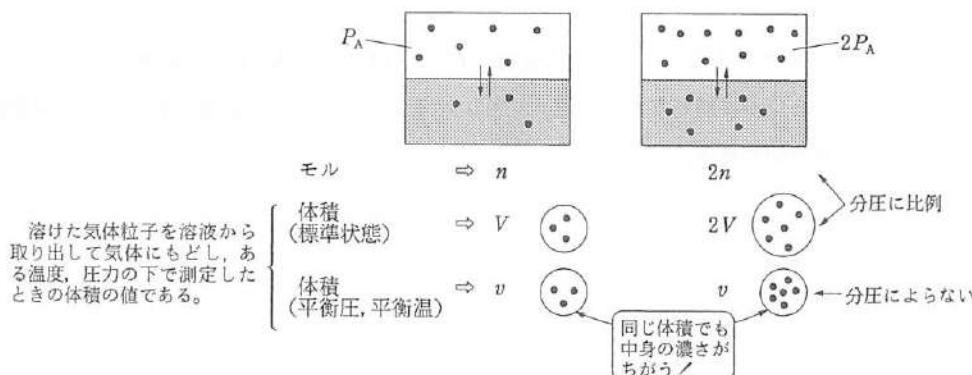
$$V_{\text{A(溶)}}^{\text{(平衡)}} = n_{\text{A(溶)}} \times \frac{R \times T}{P_A} \text{ (L)}$$

ここで、 $n_{\text{A(溶)}} = k' \times P_A$  であることより

$$V_{\text{A(溶)}}^{\text{(標準)}} = k' \times P_A \times 22.4 = k'' \times P_A \quad \dots \text{分圧に比例する。}$$

$$V_{\text{A(溶)}}^{\text{(平衡)}} = k' \times P_A \times \frac{R \times T}{P_A} = k' \times R \times T \quad \dots \text{分圧によらない。}$$

のように、溶解した気体の体積は、標準状態に換算して表すと分圧に比例するが、溶解平衡時の圧力と温度で表すと分圧によらず一定であるという一見矛盾した結論が得られる。



## ② 物質収支の条件

- 例えは、大気中で  $\text{CO}_2$  が水に溶解する場合、 $\text{CO}_2$  は無限にあると考えてよいから、 $\text{CO}_2$  が溶解することによって  $P_{\text{CO}_2}$  は変化しない。だから  $P_{\text{CO}_2}$  の値を与えれば  $[\text{A(溶)}]$  はすぐに求まるので、別に物質収支の条件を考えることはない。
- しかし、密閉系で実験を行うと、気体が溶解することによって  $[\text{A(気)}]$ 、 $P_A$  が変化する。このとき、物質収支の条件が当然問題になる。

もちろん、気体は溶けているか溶けていないかのいずれかであるから、

$$\text{全} = \text{溶} + \text{不溶} \quad \dots \dots \dots \quad ①$$

の関係式を考えればよいだけである。

まず、気体の量を mol や g で ① の式を与えたときは、

$$n_{\text{A(全)}} = n_{\text{A(溶)}} + n_{\text{A(気)}} \quad \dots \dots \dots \quad ②$$

$$W_{\text{A(全)}} = W_{\text{A(溶)}} + W_{\text{A(気)}} \quad \dots \dots \dots \quad ③$$

と容易に与えられる。ただ、実際に計算すると、 $PV = nRT$  等を使う必要があるため計算がかなりめんどうで、計算途中でリタイアしたり、計算ミスをしたり、たとえ正解に至っても時間を多くとっているため他の問題を解く時間を圧迫することが多い。

一方、問題で与えられているデータは体積であることが多いので体積について ① の式を与えると、

$$V_{\text{A(全)}} = V_{\text{A(溶)}} + V_{\text{A(気)}} \quad \dots \dots \dots \quad ④$$

と、この場合もこの式自体は容易に与えられる。ただし、気体の体積について和をとるときは、すべてが同じ温度と圧力の下で測定された体積でなくてはならない。

しかし、問題文で与えられたデータからすぐに得られる体積は、

全体、溶、気のいずれかは必ず温度、圧力の条件が異なっている。

そこで、すべての体積を

同じ温度、圧力にそろえる作業

が必要となる。その際、 $PV = P'V'$ 、 $PV/T = P'V'/T'$  等の式を使うのであるが、温度や圧力のデータが多く出ているので、図を描くなどして間違ひなくこれらの式に代入することが必要となる。

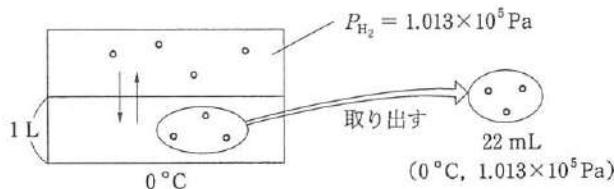
②～④のいずれを使うにしろ、体積からモル、体積から体積等への変換作業が必ず必要となり、ここをいかに誤りなくかつ速く切り抜けるかということに意識を集中して、問題演習をすることが大切である。

## 基本演習 49 —《気体の溶解量 — 平衡圧がわかっているとき》—

水素は  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  で、 $1\text{ L}$  の水に  $22 \text{ mL}$  溶ける。次の各問いに答えよ。

- (1)  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $6 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  で、 $2\text{ L}$  の水に溶ける水素は何 mol か。
- (2)  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $3 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  で、 $1\text{ L}$  の水に溶ける水素の体積は、 $0^{\circ}\text{C}$ ,  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  下で測定するといくらか。また、 $0^{\circ}\text{C}$ ,  $3 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  で測定するといくらか。
- (3) 水素と酸素の物質量比が  $1 : 2$  の混合気体を  $1\text{ L}$  の水に接触させて、 $0^{\circ}\text{C}$ ,  $9 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  に保ったとき、水素は何 g 溶けるか。

(解)  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  の下で水  $1\text{ L}$  に溶ける  $\text{H}_2$  の量は  $22 \text{ mL}$  である。これを図で表すと右図のようになる。



- (1) 上図を見れば、 $P_{\text{H}_2} = 6 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  にすれば溶けるツブの数は  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  時の 6 倍になるので、水  $1\text{ L}$  に溶けた  $\text{H}_2$  は水中から取り出して  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  で測定すると  $22 \times 6 \text{ mL}$  となることがわかる。本問では、水は  $2\text{ L}$  なので、この 2 倍である。よって、

$$n_{\text{H}_2(\text{水})} = \frac{22 \times 6 \times 2}{22400} = [1.2 \times 10^{-2}] \text{ mol}$$

- (2)  $P_{\text{H}_2} = 3 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  にすれば溶けるツブの数は  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  時の 3 倍になるので、水  $1\text{ L}$  に溶けた  $\text{H}_2$  は水中から取り出して  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  で測定すると  
 $22 \times 3 = [66] \text{ mL}$

である。これを 平衡時の圧力 =  $3 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  で測定すれば、ボイルの法則より体積は  $1/3$  倍になるから

$$66 \times \frac{1}{3} = [22] \text{ mL}$$

となる。すなわち、平衡圧の下での体積で表せば  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  の下と  $3 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  の下での体積は同じであり、 $22 \text{ mL}$  となる。

- (3)  $P_{\text{H}_2} = 9 \times 1.013 \times 10^5 \times (1/3) = 3 \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  であり、溶けるツブの数は  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  時の 3 倍となる。よって、水  $1\text{ L}$  に溶けた  $\text{H}_2$  は水中から取り出して  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  で測定すると  $22 \times 3 = 66 \text{ mL}$  である。

$$\frac{66}{22400} \left| \begin{array}{c} \times 2 \\ \text{mol} \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} \text{g} \\ (\text{H}_2(\text{溶})) \end{array} \right| = [5.9 \times 10^{-3}] \text{ g}$$

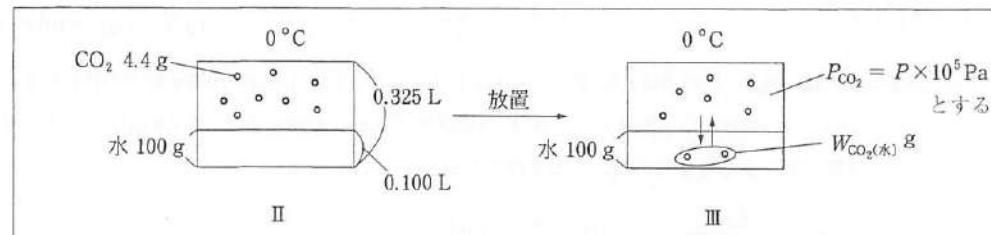
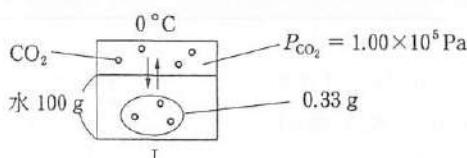
基本演習50 〈気体の溶解量 - 平衡圧が不明のとき〉

$\text{CO}_2$  は  $0^\circ\text{C}$ ,  $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  で水  $100 \text{ g}$  ( $100 \text{ mL}$ ) に  $0.33 \text{ g}$  溶ける。 $4.4 \text{ g}$  の  $\text{CO}_2$  を  $100 \text{ g}$  の水を含む  $0.325 \text{ L}$  の容器に入れ,  $0^\circ\text{C}$  で飽和状態に達するまで放置すれば何 g の  $\text{CO}_2$  が溶けるか。また、この時容器内の  $\text{CO}_2$  の圧力は何 Pa か。ただし水および水溶液の体積は常に  $100 \text{ mL}$  で、 $\text{CO}_2$  の分子量は  $44.0$ 、気体定数  $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  とする。

(81 芝浦工大)

(解) 溶解度のデータを図示す

ると右図のようになる。



I と IIIとの比較から

$$W_{\text{CO}_2(\text{水})} = 0.33 \times P \quad \dots \dots \dots \quad ①$$

また、 $\text{CO}_2$  の質量について 全 = 溶 + 不溶 の関係より

$$4.4 = W_{\text{CO}_2(\text{水})} + W_{\text{CO}_2(\text{気})} \quad \dots \dots \dots \quad ②$$

の 2 つの式が成り立つ。さて、水溶液の体積は  $100 \text{ mL}$  であるから、IIIでの気相の体積は

$$0.325 - 0.100 = 0.225 \text{ L}$$

である。よって、気相(溶けない  $\text{CO}_2$ )の質量  $W_{\text{CO}_2(\text{気})}$  は  $PV = nRT$  より

$$P \times 10^5 \times 0.225 = \frac{W_{\text{CO}_2(\text{気})}}{44} \times 8.3 \times 10^3 \times 273$$

$$W_{\text{CO}_2(\text{気})} = 0.44 \times P \quad \dots \dots \dots \quad ③$$

①, ③を②に代入して

$$4.4 = (0.33 + 0.44) \times P$$

$$P = 5.71 \dots \Rightarrow P_{\text{CO}_2} = [5.7 \times 10^5] \text{ Pa} \quad \dots \dots \dots \quad ④$$

④を①に代入して

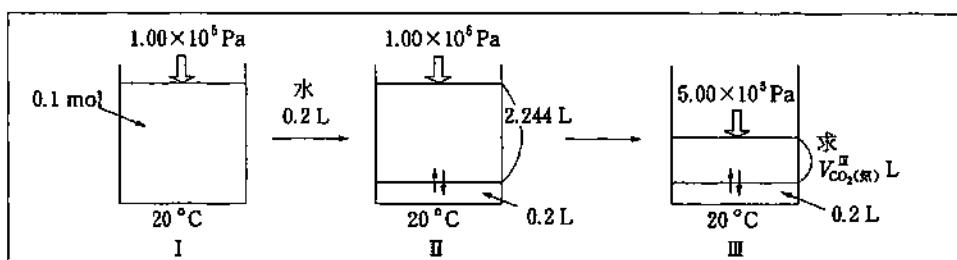
$$W_{\text{CO}_2(\text{水})} = 0.33 \times 5.71 = 1.88 \dots \Rightarrow [1.9] \text{ g}$$

## 基本演習 51 〈気体の溶解量 - 溶解量の確定より〉

二酸化炭素 0.100 mol を純水 0.200 L と一緒に容器に入れ、20 °C, 1.00 × 10<sup>5</sup> Pa 下で放置したところ、二酸化炭素が水に溶解し飽和水溶液となった。残った二酸化炭素の気体の体積は、20 °C, 1.00 × 10<sup>5</sup> Pa 下で 2.244 L であった。さらにこの容器中の二酸化炭素と水を 20 °C, 5.00 × 10<sup>5</sup> Pa に保ったまま放置したところ、二酸化炭素がさらに水に溶解して新たな飽和水溶液となった。この時残った二酸化炭素の気体の体積は、20 °C, 5.00 × 10<sup>5</sup> Pa 下で何 L か。ただし、この系でヘンリーの法則が成立し、気体は理想気体とみなし、また水の蒸気圧は考えないものとする。気体定数は 8.3 × 10<sup>3</sup> Pa·L/(mol·K)。

(89 東京農工大)

(解)



本問は III の状態での気体の体積  $V_{CO_2(気)}^{\text{III}}$  を求めるのであるが、そのために必要な「20 °C, 1.00 × 10<sup>5</sup> Pa で ~ L 溶ける」というような溶解度の値が直接的には与えられていないので、まず、その溶解度の値を I と II より求める必要がある。まず、Iにおいて  $V = nRT/P$  より、

$$V_{CO_2(\text{全})}^{\text{I}} = 0.100 \times 8.3 \times 10^3 \times 293 / 1.00 \times 10^5 = 2.432 \text{ L}$$

の  $CO_2$  があった。II で  $V_{CO_2(\text{気})}^{\text{II}} = 2.244 \text{ L}$  となったのは、この体積の差が水に溶けたからである。

$$V_{CO_2(\text{全})}^{\text{I}} = V_{CO_2(\text{気})}^{\text{II}} = V_{CO_2(\text{水})}^{\text{II}} + V_{CO_2(\text{気})}^{\text{II}}$$

$$V_{CO_2(\text{水})}^{\text{II}} = 2.432 - 2.244 = 0.188 \text{ L}$$

となる。すなわち、20 °C, 1.00 × 10<sup>5</sup> Pa で水 0.2 L に溶けた  $CO_2$  の体積は

$$20^\circ\text{C}, 1.00 \times 10^5 \text{ Pa 下で測定すると } 0.188 \text{ L} \quad \dots \dots \dots \quad ①$$

である。よって、III のとき、つまり 20 °C, 5.00 × 10<sup>5</sup> Pa にしたとき溶けるツブの数は II の 5 倍であるから、水 0.2 L に溶けた  $CO_2$  の体積は

$$20^\circ\text{C}, 1.00 \times 10^5 \text{ Pa 下で測定すると } 0.188 \times 5 \text{ L} \quad \dots \dots \dots \quad ②$$

$$20^\circ\text{C}, 5.00 \times 10^5 \text{ Pa 下で測定すると } 0.188 \text{ L} \quad \dots \dots \dots \quad ②'$$

である。

今、 $CO_2$  は、20 °C, 5.00 × 10<sup>5</sup> Pa 下にあるから、 $CO_2$  の全体積  $V_{CO_2(\text{全})}^{\text{III}}$  は  $V_{CO_2(\text{全})}^{\text{I}}$  の 1/5 倍で、

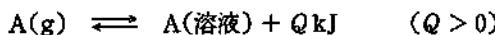
$$V_{CO_2(\text{全})}^{\text{III}} = V_{CO_2(\text{全})}^{\text{I}} \div 5 = 2.432 \div 5 = 0.486 \text{ L}$$

である。そして、②' より、そのうちの 0.188 L が水に溶けている。よって、このとき気相の体積  $V_{CO_2(\text{気})}^{\text{III}}$  は

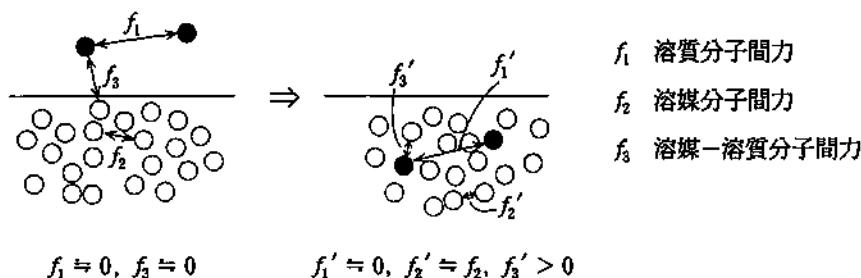
$$V_{CO_2(\text{気})}^{\text{III}} = V_{CO_2(\text{全})}^{\text{III}} - V_{CO_2(\text{水})}^{\text{III}} = 0.486 - 0.188 = \boxed{0.298} \text{ L}$$

## ③ 溫度と溶解度

気体分子が溶解しても、溶液の体積はほとんど変化しない（ある場合は減少する）。これは溶媒分子間の距離がほとんど変化しないことを示している。だから、溶媒分子間で引き合う度合もあまり変化しないので、溶媒分子間のエネルギー変化もあまりない。ところが気体分子は、気体状態ではほとんど引き合うことなく存在している。そこで、気体分子が溶解したとき、まわりの溶媒分子と近くで引き合うので、エネルギー的には安定になる。よって、気体の溶解は全体的には発熱反応となる。

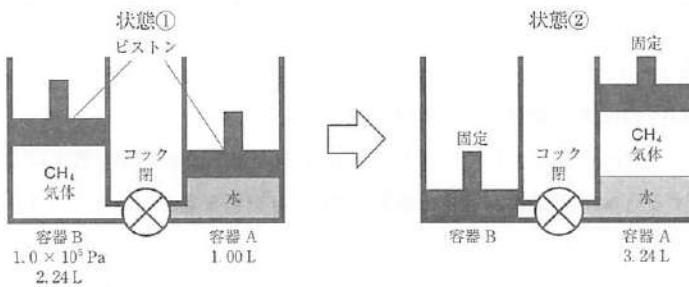


一般に温度を上げる（熱を加える）と吸熱する方向へ平衡が移動した。よって、気体の溶解平衡は温度を上げると左へ移動する。つまり溶解度は減少する。



## 演習19 —【気体の溶解平衡】—

水へのメタン  $\text{CH}_4$  の溶解について考える。温度  $27^\circ\text{C}$  で、下図の状態①のように、液体の水  $1.00\text{ L}$  を満たした容器 A と気体のメタンを圧力  $1.0 \times 10^5\text{ Pa}$  で  $2.24\text{ L}$  満たした容器 B を連結した。次に、つないでいるコックを開いて容器 B から容器 A にメタンをすべて押し込み、コックを閉じた。続いて容器 A のピストンの位置を調整して、容器 A 内の体積を  $3.24\text{ L}$  とした(下図の状態②)。この状態で、ピストンを固定して容積一定となった密閉容器をよく振ってメタンを水に溶解させ、溶解平衡の状態にしたところ、容器 A 内の圧力は  $p\text{ [Pa]}$  となった。容器 A 内の圧力  $p\text{ [Pa]}$  を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、 $27^\circ\text{C}$ 、 $1.0 \times 10^5\text{ Pa}$ において、メタンは標準状態( $0^\circ\text{C}$ 、 $1.0 \times 10^5\text{ Pa}$ )に換算して水  $1.00\text{ L}$  に  $3.0 \times 10^{-2}\text{ L}$  溶解するとする。計算にあたっては状態②で容器 A の内部以外の場所に残った気体は無視でき、また、気体はすべて理想気体として扱うことができ、水の蒸気圧は無視できるものとする。



(22 東北大(改))

## 自習問題

\*はハイレベル

68. 次の文章で、 a ~  e の中に入る最も適切な数値を記入せよ。なお、アボガドロ定数は  $6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、気体定数は  $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K}$ 、原子量 C = 12, O = 16 とする。

$20^\circ\text{C}$ ,  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  で水  $1.0 \text{ mL}$  に二酸化炭素は  $0.87 \text{ mL}$ 、酸素は  $0.031 \text{ mL}$  溶ける。いま、体積比で 2 : 3 の二酸化炭素と酸素の混合気体が、 $20^\circ\text{C}$ ,  $5.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  で水に接している。この水  $10 \text{ mL}$  に溶けている二酸化炭素は  a g であり、また、その分子数は  b 個である。同様に、酸素は  c g であり、分子数は  d 個である。さらに、水に溶けている二酸化炭素と酸素の量を  $0^\circ\text{C}$ ,  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  の気体に換算した場合の体積比は  e となる。

(97 近畿大(生物理工))

- 69\*. 溶媒に対する溶解度があまり大きくない気体では、一定温度で一定量の溶媒に溶解する気体の物質量は、その気体の圧力に比例し、混合気体ではその気体の分圧に比例するという法則が知られている。この法則にもとづいて、空気の水への溶解の問題について考える。ただし、空気は、窒素と酸素の物質量 (mol) の比で 4 : 1 の混合気体とし、理想気体として扱えるものとする。また、水の蒸発、蒸気圧、および体積変化の影響は無視できるものとする。

$7^\circ\text{C}$ ,  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa} (= 1 \text{ atm})$  において、 $1.0 \text{ mol}$  の理想気体の体積は  $23 \text{ L}$  とし、また、水  $1.0 \text{ L}$  に溶解する気体の物質量は、窒素と酸素が単独に存在する場合、それぞれ  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ,  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  であるとする。

$7^\circ\text{C}$ ,  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa} (= 1 \text{ atm})$  で十分に大きな体積をもつ空気中に水  $1.0 \text{ L}$  をおき、空気の水への溶解が平衡となるのを待った。このとき、水に溶解している空気の質量は、 ア g である。この水  $1.0 \text{ L}$  と  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa} (= 1 \text{ atm})$  の空気  $0.092 \text{ L}$  を物質の出入りのないピストンつきの容器に入れた。このとき容器内に存在する窒素と酸素の全物質量は、それぞれ  イ mol,  ウ mol となる。

温度を  $7^\circ\text{C}$  に保ったまま、ピストンを動かし、窒素と酸素の水への溶解が新たな平衡に達するまで放置したところ、容器の圧力が  $x \times 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  ( $= x \text{ atm}$ ) となり、気体として存在する窒素と酸素の物質量 (mol) の比は 5 : 1 となった。下線部①の法則により水に溶解している窒素と酸素の物質量がそれぞれ  $x$  を用いてあらわせること、容器内に存在する窒素と酸素の全物質量が変化しないこと、気体として存在する窒素と酸素の物質量の比などの条件を考えると、 $x$  についての方程式を立てることができる。この方程式を解くと  $x = \text{エ}$  と求められる。この  $x$  の値を用いて、圧力変化後の気体部分の体積を求める  オ L となる。

問1 下線部の法則名を記せ。

問2 塩化水素は下線部の法則にしたがわない。その理由を 15 字以内で説明せよ。

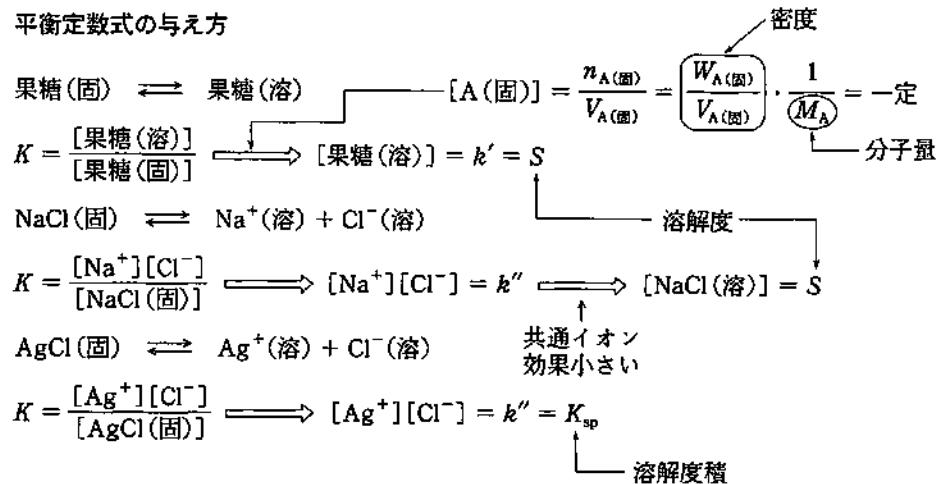
問3 一般的に気体の液体に対する溶解度は、温度が高くなるほど小さくなる。この現象を気体分子の運動の観点から 30 字以内で説明せよ。

問4  ア ~  オ に入る数値を有効数字 2 術で求めるとともに、その導出過程を記せ。

(06(後) 名古屋大)

### § 3 固体の溶解平衡

#### ▶ 平衡定数式の与え方



・分子性固体と易溶性塩は  $S = [A(\text{溶})]$  で与えることが多い。

・難溶性塩は共通イオンによって溶解度が大きく変化するので

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

のような式を使って計算する。

#### ▶ 他の濃度関係式

分子性固体と易溶性塩

一般表示

媒介変数表示

$$W_{\text{全}} = W_{\text{固}} + W_{\text{溶}} \quad W_{\text{固}} = x, \quad W_{\text{溶}} = W_{\text{全}} - x$$

なお、結晶水が含まれているときは水についても上式が成り立つ。

難溶性塩

はじめの量

沈殿量

$$[\text{Ag}^+]_{\text{全}} = [\text{Ag}^+]_{\text{固}} + [\text{Ag}^+]_{\text{溶}}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{溶}} = [\text{Ag}^+]_0 - x$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{全}} = [\text{Cl}^-]_{\text{固}} + [\text{Cl}^-]_{\text{溶}}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{溶}} = [\text{Cl}^-]_0 - x$$

なお、

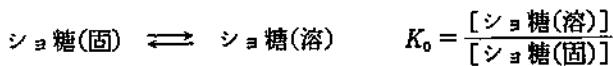
易溶性塩では、温度変化による溶解量の変化

難溶性塩では、共通イオン濃度変化による溶解量の変化

がよく問われる。

## ① 平衡定数式の与え方

ショ糖を水に溶かしていくと、いつかはそれ以上溶けなくなり、加えたショ糖はすべて沈殿してしまう。これは、平衡定数からは次のようにして説明される。

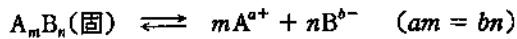


平衡状態では、 $[\text{ショ糖(溶)}]/[\text{ショ糖(固)}]$  が一定であるので  $[\text{ショ糖(固)}]$  が 2 倍になれば  $[\text{ショ糖(溶)}]$  も 2 倍になると思える。ところが、一般に、不均一系の平衡では、物質の濃度は各相ごとに考えなくてはならないので、ショ糖(固) の濃度は

$$[\text{ショ糖(固)}] = \frac{n_{\text{ショ糖(固)}}}{V_{\text{ショ糖(固)}}} \quad \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$$

となる。そして、ショ糖(固) は結晶であるので、この mol/L の値は単位格子から求まる値であり、一定値をとる。したがって、平衡でのショ糖の溶解濃度  $[\text{ショ糖(溶)}] = K$  となり、これもまた一定値となるのである。

塩の溶解平衡でも  $[\text{塩(固)}]$  は一定である。



$$K_0 = \frac{[\text{A}^{a+}]^m [\text{B}^{b-}]^n}{[\text{A}_m\text{B}_n(\text{固})]} \longrightarrow [\text{A}^{a+}]^m [\text{B}^{b-}]^n = K$$

しかし、塩では、陽イオンと陰イオンの濃度の積が一定であるのだから、 $\text{A}^{a+}$  または  $\text{B}^{b-}$  のイオンを放出する別の電解質を加えると、溶解度は変化する。つまり、共通イオンの効果によって塩の溶解度は変化する。

ただし、易溶性塩の場合  $K'$  の値が大きいので、共通イオンの効果は小さく、たいていの問題では無視をする。その結果、

$$[\text{NaCl(溶)}] = 36 \text{ (g/hg(水))}$$

のように与えられることが多い。

一方、難溶性塩、たとえば  $\text{AgCl}$  では、 $K = 10^{-10} (\text{mol/L})^2$  と  $K$  の値が非常に小さいため、共通イオンの効果は非常に大きい。たとえば、純水に対しては、 $\text{AgCl}$  は  $10^{-5} \text{ mol/L}$  溶けているが、 $0.1 \text{ mol/L}$  の  $\text{HCl}$  水溶液では  $10^{-9} \text{ mol/L}$  しか溶けることができない。そこで、難溶性塩の場合は、一般に

$$K = [\text{A}^{a+}]^m [\text{B}^{b-}]^n$$

の式を使って計算が行われる。 $K$  の値は溶解平衡にあるときの各イオンの濃度、つまり溶解度の積になっているので、 $K = K_{sp}$  と表して (solubility product) 溶解度積と一般には呼ばれている。

## ② 易溶性塩

### ① 溶解平衡時の計算

(i) 平衡定数 =  $S$  としてよい。よって、平衡定数式は

$$S = [A]$$

と表すことができる。ただ、溶解度の問題では、濃縮、希釀、冷却、加熱などの操作がされるため、どの段階で溶解平衡が成り立っていてこの式が適用できるのかをしっかり判断するところから始めなくてはならない。

また、 $S$  の単位として g/hg(媒) または g/hg(全) (= 質量%) のどちらかがとられるので、単位をとりちがえないようにしよう。(hg = 100 g)

(ii) 物質の収支の条件は、分配平衡、気体の溶解平衡等と同様に不均一系であるから

$C = [HA] + [A^-]$  のような濃度の和では表されない。溶質、溶媒それぞれについて、

全量 = 析出(沈殿)した量 + 残っている(上澄液での)量

で与えられる。ただ、この種の問題では何 g 結晶が析出するかがよく問題にされる。したがって、析出した結晶の量を  $x$  g とし、これを媒介変数にして上澄液の溶媒、溶質、溶液の量を表すとよい。結晶水のない結晶の場合、沈殿した溶質の質量 =  $x$  であり、それ故、溶媒の量は一定であるから溶媒について物質収支を考えることはない。しかし結晶水をともなうときには、析出した  $x$  g 中の溶質と溶媒の量を分けて考えなくてはならない。

例  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  結晶  $x$  g 中で

$$\text{CuSO}_4 = 159.5 \Rightarrow \text{CuSO}_4 \quad x \times \frac{159.5}{159.5+90.0} \text{ g}$$

$$5\text{H}_2\text{O} = 18.0 \times 5 = 90.0 \quad 5\text{H}_2\text{O} \quad x \times \frac{90.0}{159.5+90.0} \text{ g}$$

このようにして上澄液の溶媒、溶質を  $x$  で表して上澄液中の A の濃度 (g/hg(水), g/hg(全)) を  $x$  の関数として求め、それが  $S$  に等しいとすると  $x$  についての方程式ができる。

### ② 結晶が生成するかどうかの判断

任意の塩の濃度を  $[A]$  とすると、 $S$  を平衡定数とみなすことができるから、結晶ができるかどうかは

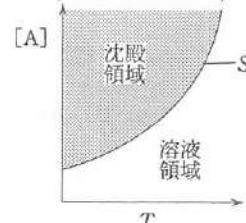
$[A] > S$  結晶できる

$[A] = S$  飽和

$[A] < S$  結晶できない。結晶あるときは結晶が溶ける

で判断できる。

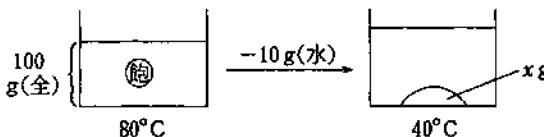
この濃度は最終的には存在しない。



基本演習 52 —〈結晶の析出量〉—

硝酸ナトリウムの水 100 g に対する溶解度は 80°C で 148 g, 40°C で 105 g である。80°C の飽和溶液 100 g を 90 g に濃縮し、さらに 40°C に冷却したときに析出する結晶は何 g か。  
(芝浦工大(改))

(解)



40°C, 80°C で  $[A] = S$  が成り立つ。

40°C での上澄液の  $[A]$   $\left(\frac{g}{hg\text{(水)}}\right)$  を求めるためには、まず溶質と溶媒の初期 (80°C) 量が必要である。  
80°C の飽和溶液では

$$[A] = 148 \quad \left| \begin{array}{c} \\ \frac{g}{hg\text{(水)}} \end{array} \right. = \frac{148}{100+148} \quad \left| \begin{array}{c} \\ \frac{g}{g\text{(全)}} \end{array} \right.$$

が成り立っている。よって、80°C の NaNO<sub>3</sub>(A) の飽和溶液には、

$$A \quad \frac{148}{248} \quad \left| \begin{array}{c} \times 100 \\ \frac{g}{g\text{(全)}} \end{array} \right. \quad \left| \begin{array}{c} g \\ g \end{array} \right. = 59.7 \text{ g}, \text{ 水 } 100 - 59.7 = 40.3 \text{ g}$$

が含まれている。この液から水を 10 g 蒸発させ、さらに冷却して 40°C にしたとき、x g の A が析出したことすると上澄液について次式が成り立つ。

$$S = [A] = \frac{59.7}{(40.3)} \quad \left| \begin{array}{c} g(A) \\ -x \\ \text{前} \end{array} \right. \quad \left| \begin{array}{c} -10 \\ \text{後} \end{array} \right. \quad \left| \begin{array}{c} \times 10^{-2} \\ hg\text{(水)} \end{array} \right. = 105 \left( \frac{g(A)}{hg\text{(水)}} \right)$$

$$x = \boxed{27.9} \text{ g}$$

④ 濃度を  $\frac{g}{hg\text{(水)}}$  から  $\frac{g}{g\text{(水)}}$  へ先に変換 (暗算でできる) した上で式を立ててもよい。

$$S = \frac{105}{1} \left( \frac{g(A)}{hg\text{(水)}} \right) = \frac{105}{100} \left( \frac{g(A)}{g\text{(水)}} \right)$$

$$S = \frac{59.7}{40.3} \quad \left| \begin{array}{c} -x \\ \text{前} \end{array} \right. \quad \left| \begin{array}{c} -10 \\ \text{後} \end{array} \right. = \frac{105}{100} \left( \frac{g(A)}{g\text{(水)}} \right)$$

あるいは、濃度をさらに  $\frac{g}{g\text{(全)}}$  に変換して式を立ててもよい。

$$\frac{g(A)}{g\text{(全)}} \Leftrightarrow \frac{59.7}{100} \quad \left| \begin{array}{c} -x \\ \text{前} \end{array} \right. \quad \left| \begin{array}{c} -10-x \\ \text{後} \end{array} \right. = \frac{105}{205}$$

ただし、この方式は計算時間がかかることや、溶媒と溶質を分けて考えていないので立式の段階で勘ちがいして式を立て誤ることが多いようだ。

## 基本演習 53 —〈結晶水をもつ結晶の析出量〉—

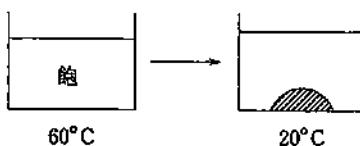
(1) 60°Cで、水 150 g に硝酸銀を飽和させ、これを 20°C まで冷却すると結晶が何 g 析出するか。

(2) 硫酸銅(II)の 60°C での飽和溶液 200 g を、20°C に冷却すると何 g の  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  が析出するか。ただし、式量は  $\text{CuSO}_4 = 160$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 18$ 。

| 溶解度(g/hg(水))    |      |      |
|-----------------|------|------|
| 温度(°C)          | 20°C | 60°C |
| $\text{AgNO}_3$ | 68   | 82   |
| $\text{CuSO}_4$ | 20   | 40   |

(解)

(1)



60°C, 20°C で  $[A] = S(T)$  が成り立つ。

この場合、水は析出しないので

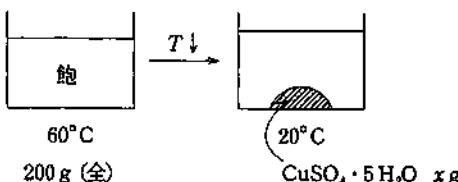
上澄液の濃度差 × 水の量

が析出する結晶の質量となる。

$$\frac{(82-68)}{\text{hg(水)}} \times \frac{1.5}{\text{hg(水)}} = \boxed{21} \text{ g}$$

このように結晶水がない場合すべてが飽和溶液のときは、このような簡単な濃度計算で結晶の量を求めるることもできる。

(2)



60°C の飽和溶液 200 g には、 $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  は次の量があった。

$$200 \times \frac{40}{140} = 57 \text{ g の } \text{CuSO}_4$$

$$200 - 57 = 143 \text{ g の水}$$

20°C まで冷却したとき  $x$  g の結晶が析出し、上澄液は 20°C での飽和溶液になっている。ただ、このとき、結晶には溶媒も含まれていることに注意すべきである。すなわち、 $\text{CuSO}_4 = 160$ ,  $5\text{H}_2\text{O} = 90$  であるから、 $x$  g 中の  $\frac{160}{160+90}$  が  $\text{CuSO}_4$  で、 $\frac{90}{160+90}$  が水である。

$$[A] = \frac{57 - x \times \frac{160}{250}}{143 - x \times \frac{90}{250}} = \frac{20}{100} \left( \frac{g(A)}{g(\text{水})} \right)$$

前                    後

$$x = \boxed{50} \text{ g}$$

平衡量  
溶解度

演習20 一【易溶性塩の溶解平衡】

自習

硫酸ナトリウムの溶解度は下表のとおりである。また、硫酸ナトリウム結晶は  $32.4^{\circ}\text{C}$  以下では、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、以上では  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  であることが知られている。

いま、 $40^{\circ}\text{C}$  での硫酸ナトリウムの飽和溶液 100 g がある。これについて以下の設問に答えよ。原子量は H = 1, O = 16, Na = 23, S = 32 とする。

| 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 0   | 20   | 40   | 60   | 80   | 100  |
|----------------------------|-----|------|------|------|------|------|
| 溶解度 (g/100 g 水)            | 4.5 | 19.0 | 48.1 | 45.2 | 43.2 | 42.2 |

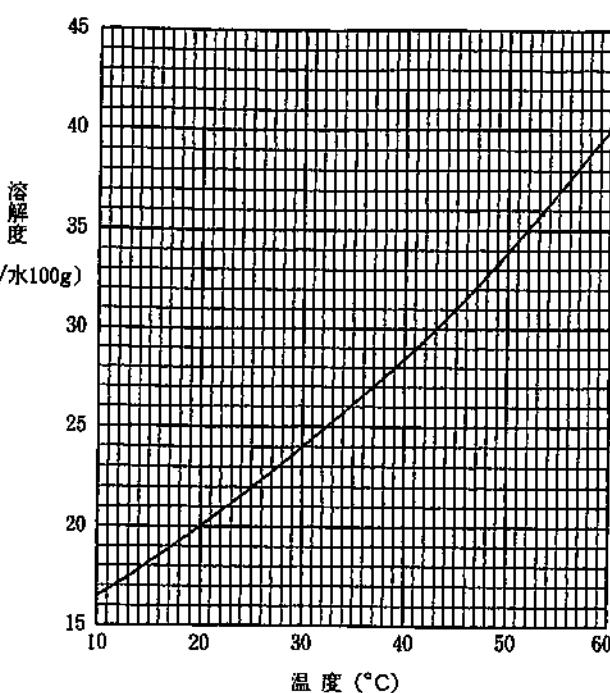
- (1)  $20^{\circ}\text{C}$  に冷やすと何 g の結晶が析出するか。有効数字 2 けたの数字で答えよ。
- (2)  $80^{\circ}\text{C}$  に熱したとき何 g の結晶が析出するか。有効数字 2 けたの数字で答えよ。ただし、蒸発によって水は失われないものとする。

## 自習問題

平衡量  
塩浴鋼

\* はハイレベル

70. 固体の溶解度は、溶媒 100 g に溶けることのできる溶質の最大質量 (g) の数値で表す。右図は水に対する無水硫酸銅(II) の溶解度曲線を示す。今、  
 60°C で 180 g の水に 60 g の無水硫酸銅(II) と少量の塩化ナトリウムが溶けている混合溶液がある。この混合溶液を冷却し純粋な硫酸銅(II) 五水和物の結晶を得たい。ただし、この溶液中で無水硫酸銅(II) の溶解度は少量の塩化ナトリウムの存在によって影響を受けないものとする。  
 (原子量 H = 1.0, O = 16, S = 32, Cu = 64 とする)



無水硫酸銅(II)の溶解度曲線

- (1) 溶解度の差を使って、少量の不純物を含む溶液から純物質を析出させる精製操作を何というか。
- (2) この混合溶液を冷却していったとき、初めて結晶が析出するのは何 °C のときか。
- (3) 初めの混合溶液を 60°C に保ったまま、水を蒸発させていったとき、初めて結晶が析出するのは何 g のときか。
- (4) 問(3)で得られた 60°C の飽和溶液を 30°C に冷却すると結晶は何 g 析出するか。
- (5) 問(3)で得られた 60°C の飽和溶液を冷却していったとき、結晶が 50 g 析出るのは何 °C になったときか。

(05 中央大)

## ③ 難溶性塩

難溶性塩の溶解平衡の量関係は

$$K_{sp} = [A^{a+}]^m[B^{b-}]^n \quad \left( \begin{array}{l} K_{sp} : \text{溶解度積} \\ sp = \text{solubility product} \end{array} \right)$$

で与えられる。この  $K_{sp}$  を使う問題は

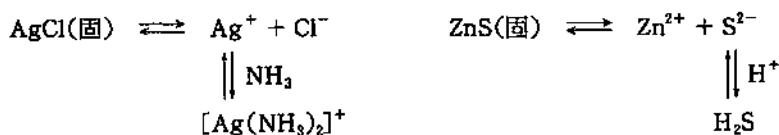
- ① 溶解平衡が成立しているときの塩の溶解量やイオン濃度を計算する問題
- ② ある状態での塩の沈殿が生じるかどうかの判定をする問題

に大別される。①は平衡時における濃度の計算という通常の平衡計算問題である。易溶性塩の場合、②を問題にすることはそれほど多くないが、難溶性塩の場合、 $[H^+]$ ,  $[OH^-]$ ,  $[NH_3]$  などで塩の溶解性が大きく変化するため、このことがよく問題にされる。

## ① 平衡時の量計算

平衡定数式は上式で与えられる。物質の収支は、全量 = 沈殿の量 + 溶解量 で与えられるが、難溶性塩の場合、ほとんどが沈殿しているので 全量 = 沈殿の量 となる。だから、沈殿がいくら起こったかというようなことは問題にならない。少ないながらもどれだけ溶解したのかが問題にされる。そこで、

- ① 溶解した塩の量を  $x$  (mol/L) とし、これを媒介変数として各イオン濃度を与えて、式に代入して解く。
- ② 一方のイオンの濃度が最初から与えてあるときは上式より他方のイオンはすぐに求まる。
- ③ 難溶性の塩の溶解では以下の例のように、陽イオンに配位子を加えて錯イオンにして陽イオンを減少させたり、弱酸の陰イオンに  $H^+$  を加えて陰イオンを減少させたりして、塩の溶解量を増加させることが多い。このような例では、錯イオンの生成平衡や、酸塩基平衡がからむため一見かなり複雑な問題になる。しかし、たいてい何かの物質の量を定数として与えて問題を簡単に操作がされている。その点に十分注意すれば決して難しい問題ではないことがわかる。



## ② 沈殿が生じるかどうかの判断

|                                 |          |
|---------------------------------|----------|
| $[A^{a+}]^m[B^{b-}]^n > K_{sp}$ | ……沈殿生じる  |
| $[A^{a+}]^m[B^{b-}]^n = K_{sp}$ | ……飽和     |
| $[A^{a+}]^m[B^{b-}]^n < K_{sp}$ | ……沈殿生じない |

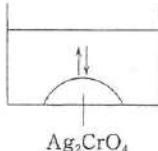
## 基本演習 54 〈溶解平衡時のイオン濃度の算出〉

- (1) 25 ℃において、 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の水に対する溶解度は  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  である。 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の溶解度積を求めよ。
- (2) 60 mL の 0.20 mol/L  $\text{AgNO}_3$  水溶液に 0.1 mol/L  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  水溶液 40 mL を加えて  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の沈殿を作った。上澄液での  $[\text{Ag}^+]$ ,  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  の濃度はいくらか。

(84 神戸大)

(解)

(1)



$$\begin{array}{ll} t=0 & w \\ t=\infty & w-x \\ & (\text{平衡}) \end{array}$$

$$\begin{aligned} \text{求} \quad K_{sp} &= [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \\ &= (2x)^2 \times x \\ &= 4x^3 = 4.0 \times 10^{-12} \\ &\uparrow \\ &1.0 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

- (2) 2つの液を混合すると沈殿が生じることは間違いないであろうが、念のため沈殿が生じることを確かめておこう。混合によって各液は薄まることになるから、各イオン濃度は減少する。

$$[\text{Ag}^+]_0 = 0.2 \times \frac{60}{60+40} = 0.12$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}]_0 = 0.1 \times \frac{40}{60+40} = 0.04$$

$$[\text{Ag}^+]_0^2 [\text{CrO}_4^{2-}]_0 = (0.12)^2 \times 0.04 > 4 \times 10^{-12} = K_{sp} \Rightarrow \text{沈殿が生じる。}$$

そこで

の反応が、 $y \text{ mol/L}$  起こった所で平衡に達したとする。このとき

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_0 - 2y \\ [\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{CrO}_4^{2-}]_0 - y \\ K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = ([\text{Ag}^+]_0 - 2y)^2 ([\text{CrO}_4^{2-}]_0 - y) \end{array} \right.$$

が成り立つので、これを解けば  $[\text{Ag}^+]$ ,  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  が求まる。しかし難溶性の塩では、少ない方のイオンはほぼ完全に沈殿してしまうのであるから、まず完全に沈殿し、そこからほんの少し、 $x \text{ mol/L}$ , 再溶解して平衡に達したと考えた方が式を立てやすいし、近似法も容易に使うことができる。

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 & \rightleftharpoons & 2\text{Ag}^+ & + & \text{CrO}_4^{2-} & & K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \\ t=0 & 0 & 0.12 & & 0.04 & & \downarrow \\ \text{完全沈殿} & 0.04 & 0.04 & & 0 & & = (0.04+2x)^2 \cdot x = 4 \times 10^{-12} \\ & & (0.12-0.04 \times 2) & & & & \text{ここで } x \ll 0.04 \text{ と仮定し} \\ \text{平衡} & 0.04-x & 0.04+2x & & x & & 0.04+2x \approx 0.04 \end{array}$$

とすると

$$x = 2.5 \times 10^{-9} \ll 0.04 \text{ オッケー!}$$

$$\therefore [\text{Ag}^+] = 0.04 + 2x = 0.040$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = x = 2.5 \times 10^{-9}$$

## 基本演習 55 —《選択沈殿の条件》—

$\text{H}_2\text{S}$ は弱酸であるため、 $\text{pH} \leq 6$ では、ほとんどの  $\text{H}_2\text{S}$  分子は水中で電離しない。そして、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  下で飽和させると  $0.1 \text{ mol/L}$  溶ける。さて、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  をいずれも  $0.01 \text{ mol/L}$  含む液へ  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  の  $\text{H}_2\text{S}$  を飽和させながら通じて、 $\text{pH}$  を変化させていった。次の問い合わせよ。ただし、 $\text{CuS}$ 、 $\text{NiS}$  の溶解度積はそれぞれ  $10^{-35}$ 、 $10^{-21} (\text{mol/L})^2$  であり、また、 $[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]/[\text{H}_2\text{S}] = 10^{-22} (\text{mol/L})^2$  が成り立つ。

問1  $\text{pH}=1$  で  $\text{CuS}$ 、 $\text{NiS}$  のどちらかが沈殿している。どちらかいえ。

問2  $\text{pH}=1$  で沈殿しなかったイオンは  $\text{pH}$  がいくらになると沈殿し始めるか。またそのとき、他方のイオンの濃度はいくらか。

(解)

$$\text{問1 沈殿生否の判定 } \Rightarrow \frac{[\text{M}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \stackrel{\text{与}}{=} \frac{K_{\text{sp}}}{0.01}$$

よって  $[\text{S}^{2-}]$  が必要である。これは、電離平衡で決まる。

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 10^{-22}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{与} \\ \text{pH} = 1 \longrightarrow [\text{H}^+] = 10^{-1} \\ \text{飽和} \longrightarrow [\text{H}_2\text{S}] = 10^{-1} \end{array} \right. \text{を代入すると } [\text{S}^{2-}] = 10^{-21}$$

$$\therefore [\text{M}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 10^{-2} \times 10^{-21} = 10^{-23} \left\{ \begin{array}{l} > K_{\text{sp}}^{\text{CuS}} = 10^{-35} \rightarrow \text{沈殿生じる} \\ < K_{\text{sp}}^{\text{NiS}} = 10^{-21} \rightarrow \text{沈殿生じない} \end{array} \right.$$

$$\text{問2} \cdot \text{沈殿が生じ始める} \Leftrightarrow \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_{\text{sp}}^{\text{NiS}} = \frac{10^{-21}}{0.01}$$

↓

$$\therefore [\text{S}^{2-}] = 10^{-19} \text{ のときという条件になる。}$$

このときの  $[\text{H}^+]$  は

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 10^{-22}$$

から求める。

$$\left. \begin{array}{l} \text{ここで } [\text{S}^{2-}] = 10^{-19} \\ \text{pH} < 6 \text{ とすると } [\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \end{array} \right\} \text{これを代入する} \quad \left. \begin{array}{l} [\text{H}^+] = 10^{-2} \\ \text{pH} = [2] < 6 \text{ OK} \end{array} \right\}$$

・  $\text{CuS}$  はもちろん



の状態で沈殿している。

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}^{\text{CuS}}}{10^{-19}} = 10^{-35} \quad \therefore [\text{Cu}^{2+}] = \boxed{10^{-16}} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$$

## 演習[2] 一【難溶性塩の溶解平衡】

(I) 0.10 mol/L の  $\text{CaCl}_2$  水溶液 10 mL に 0.10 mol/L の  $\text{AgNO}_3$  水溶液 20 mL を加え、 $\text{AgCl}$  の沈殿を生成させ溶解平衡の状態とした。つづいて  $4.0 \times 10^{-5}$  mol/L の  $\text{AgNO}_3$  水溶液 10 mL を加えた後の  $\text{AgCl}$  の飽和水溶液中の  $[\text{Ag}^+]$  を有効数字 2 術で求めよ。 $\text{AgCl}$  の  $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-10}$  (mol/L)<sup>2</sup>,  $\sqrt{5} = 2.24$  とする。 (19 東京理科大)

(II) 沈殿反応を利用した定量法を沈殿滴定という。いま、 $\text{Cl}^-$  と  $\text{CrO}_4^{2-}$  をいずれも  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L ずつ含む溶液に、 $\text{Ag}^+$  の水溶液を滴下する滴定を考える。ただし、 $\text{Ag}^+$  溶液の滴下による体積変化は無視できる。この滴定において、 $\text{AgCl}$  および  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  が沈殿し始めるときの  $\text{Ag}^+$  濃度は、溶解度積の値 ( $\text{AgCl}$   $2.0 \times 10^{-10}$  (mol/L)<sup>2</sup>,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$   $4.0 \times 10^{-12}$  (mol/L)<sup>3</sup>) を用いて、それぞれ  A mol/L および  B mol/L と算出される。

したがって、 $\text{Ag}^+$  溶液を滴下すると、まず  ア イオンが塩を生成し、白色沈殿が生じ始める。さらに過不足なく反応する物質量を滴下した当量点においては、 ア イオンはほぼ全て塩となって沈殿する。このことから、当量点は、 ア の塩の飽和水溶液と考えることができるので、 $[\text{Ag}^+] = \boxed{\text{C}}$  mol/L が算出される。このとき、もう一方の  イ イオンによる塩は沈殿していないが、滴下を続けるとまもなく新たな暗赤色沈殿が生じて終点となる。この滴定はモール法とよばれ、 イ イオンを指示薬に用いて、 ア イオン濃度を測定するものである。 A ~  C に有効数字 2 術の数値、 ア,  イ に化学式を記入せよ。 $(\sqrt{2} = 1.4)$  (22 福岡大)

(III)  $[\text{M}^{2+}]$  が  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L の水溶液中に、硫化水素が全濃度  $C = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$  で  $0.10 \text{ mol/L}$  溶けている液の水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  を

$$(i) [\text{H}^+] = 3.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L} \quad (ii) [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

としたとき、硫化物 MS の沈殿が(i)では生じず、(ii)では生じるのは、 $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  のうちでどれか。当てはまるものすべてを選べ。ただし、 $\text{H}_2\text{S}$  の電離定数は  $K_1 = 9.6 \times 10^{-8}$  mol/L,  $K_2 = 1.3 \times 10^{-14}$  mol/L であり、溶解度積  $K_{\text{sp}}$  は、 $\text{FeS}$   $5.0 \times 10^{-18}$ ,  $\text{NiS}$   $2.0 \times 10^{-21}$ ,  $\text{SnS}$   $1.1 \times 10^{-27}$  (mol/L)<sup>2</sup> とする。 (22 星葉大(改))

## 自習問題

\*はハイレベル

71. 0.0100 mol/L の希硫酸に  $\text{CaSO}_4$  を飽和させた。 $\text{CaSO}_4$  の溶解度積

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 2.50 \times 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

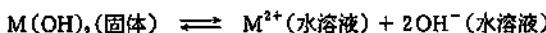
であるとき、

- (1) 飽和溶液中の  $\text{Ca}^{2+}$  のモル濃度 (mol/L) はいくらか。
- (2) 飽和溶液 1.00 L 中に溶けている  $\text{CaSO}_4$  は何 g か。

いずれも有効数字 3 術で答えよ。(原子量は Ca = 40.1, S = 32.1, O = 16.0,  $\sqrt{2} = 1.4142$ )

(90 同志社大)

72. 水に難溶性の固体  $\text{M(OH)}_2$  の溶解平衡は次式で表される。



ある温度でこの平衡定数  $K$  は  $4.0 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$  である。水に溶けた  $\text{M(OH)}_2$  は完全に電離している。

問1 平衡定数  $K$  を各物質の濃度を用いた式で記せ。ただし、濃度は [ ] で表せ。

問2  $\text{M(OH)}_2 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol}$  に水を加え、全量を 1.0 L にしたとき、 $\text{M}^{2+}$  イオンの濃度は何 mol/L になるか。

問3  $\text{M}^{2+}$  イオン  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  を含む水溶液が 1.0 L ある。これに水酸化ナトリウム (式量 40) を何 g 以上加えると、 $\text{M(OH)}_2$  の沈殿が析出するか。ただし、水酸化ナトリウムを加えることによる水溶液の体積変化はないものとする。 (97 明治薬大)

73\* 次の文中の [ ] に適當な数値、用語、式等を記入せよ。

塩化銀は飽和水溶液中で式(1)の平衡状態にある。

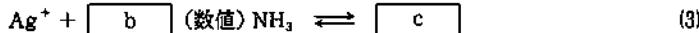


このとき銀イオンのモル濃度  $[\text{Ag}^+]$  と塩化物イオンのモル濃度  $[\text{Cl}^-]$  との積は一定で、その値は式(2)であたえられる。

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.2 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2 \quad (2)$$

式(2)から、塩化銀の飽和水溶液 1 L 中の銀イオンの物質量は、[ a ] (数値) mol となる。

この溶液にアンモニア水を加えると、銀イオンはアンモニアと反応して、式(3)の平衡が成り立つようになる。



このときの平衡定数  $K$  は式(4)で表され。

$$K = [ d ] (\text{式}) \quad (4)$$

その値は  $1.5 \times 10^7 (\text{mol/L})^{-2}$  である。

いま、溶液中の遊離のアンモニアの濃度を 1 mol/L に保ったとき、このアンモニア水溶液 1 L 中に溶解しうる塩化銀の物質量を求めてみる。このとき溶解しうる塩化銀の濃度は塩化物イオン濃度に等しく、また、それは [ e ] (名) イオン濃度と [ f ] (名) イオン濃度の和に相当する。式(2)と式(4)から、溶解しうる塩化銀の物質量は、およそ [ g ] (数値) mol となる。

(93 東京電機大)

74\*  $\text{Ag}^+$  は  $\text{F}^-$  以外のハロゲン化物イオンと難溶性の塩を生成する。塩化物イオン  $\text{Cl}^-$  水溶液に  $\text{Ag}^+$  を滴下すると次の反応式(1)のように  $\text{AgCl}$  の白色沈殿を生ずる。この難溶性の塩の溶解度積は  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2$  であるものとする。難溶性の塩を構成するそれぞれのイオンは溶解度積で与えられる濃度まで溶けうる。



一方、 $\text{Ag}^+$  は  $\text{CrO}_4^{2-}$  とも難溶性の塩を生成する。 $\text{CrO}_4^{2-}$  水溶液に  $\text{Ag}^+$  を滴下すると次の反応式(2)のように  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の赤色沈殿を生ずる。この難溶性の塩の溶解度積は  $[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \times 10^{-12} \text{ (mol/L)}^3$  であるものとする。



水溶液中の  $\text{Cl}^-$  の濃度を定量するために  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  を指示薬として、 $\text{AgNO}_3$  で滴定する方法がある。この方法について考察してみる。

まず、指示薬を入れずに濃度  $a \text{ (mol/L)}$  の  $\text{NaCl}$  水溶液  $b \text{ (mL)}$  を濃度  $c \text{ (mol/L)}$  の  $\text{AgNO}_3$  で滴定する場合を考える。このとき  $\text{AgNO}_3$  の滴下に伴い白色沈殿が生じる。 $\text{Cl}^-$  の物質量と同じ物質量の  $\text{Ag}^+$  が滴下されたとき終点となる。しかし、この方法では終点の判定が困難である。

そこで、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  を加えて滴定を行う場合を考える。 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  と濃度  $a \text{ (mol/L)}$  の  $\text{NaCl}$  の混合水溶液  $b \text{ (mL)}$  を濃度  $c \text{ (mol/L)}$  の  $\text{AgNO}_3$  で滴定する。 $\text{AgNO}_3$  を滴下すると、まず  $\text{AgCl}$  の白色沈殿が生じ、 $\text{Cl}^-$  がほぼ無くなった時点から  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の赤色沈殿が生じる。この赤色沈殿が生じ始めた時点を終点とする。このとき、水溶液内の  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  の濃度は  $d \text{ (mol/L)}$  となっているものとする。 $\text{Cl}^-$  の物質量と同じ物質量の  $\text{AgNO}_3$  が滴下されれば、この方法で  $\text{Cl}^-$  の濃度決定が正確にできることになる。ここでは  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  は  $\text{Cl}^-$  の濃度を決定するための指示薬として用いていることになる。この方法では終点の判定が比較的容易である。

ところで、加えた  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  の濃度により、 $\text{Cl}^-$  の物質量と異なる物質量の  $\text{Ag}^+$  が滴下されたとき、赤色沈殿が生じ始めことがある。この場合は  $\text{Cl}^-$  の濃度決定が正確にできないことになる。正確にできるかどうか評価するために、終点において水溶液中に溶解している  $\text{Cl}^-$  の濃度を  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  を入れない場合と入れる場合について以下の問で比較してみる。

問1 下線部(1)について、この終点における  $\text{AgNO}_3$  の滴下液量を  $a$ ,  $b$ ,  $c$  を用いて表せ。

問2 下線部(1)について、この終点において水溶液中に溶解している  $\text{Cl}^-$  の濃度を求めよ。

問3 下線部(2)について、この終点において水溶液中に溶解している  $\text{Cl}^-$  の濃度を  $d$  を用いて表せ。

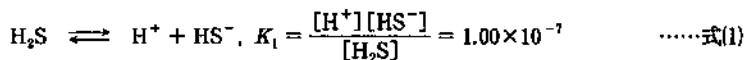
問4 下線部(1)と(3)について、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  を入れない場合と入れた場合で、それぞれの終点において水溶液中に溶解している  $\text{Cl}^-$  の濃度は等しくなる。この時、指示薬の濃度  $d \text{ (mol/L)}$  はどのような値か。

問5  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  を入れる場合、終点において水溶液中に溶解している  $\text{Cl}^-$  の濃度は指示薬の濃度  $d \text{ (mol/L)}$  により変化する。 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  を入れない場合と入れる場合のそれぞれの終点での  $\text{Cl}^-$  の濃度の違いと指示薬の濃度  $d \text{ (mol/L)}$  との関係について述べよ。

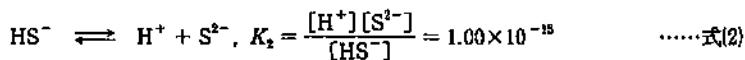
(08 和歌山県医大)

75\* 水溶液中のイオン種の沈殿および溶解の化学平衡に関し、以下の文章の空欄にあてはまる化学種適當な語句、記号および数字を入れよ。ただし、[ ] は濃度を表し mol/L である。難溶性の塩が  $A_mB_n \rightleftharpoons mA^{n+} + nB^{m-}$  である時、 $K_{sp} = [A^{n+}]^m[B^{m-}]^n$  の値を溶解度積といい、CdS、Tl<sub>2</sub>S および ZnS のそれぞれの  $K_{sp}$  の値は、 $1.00 \times 10^{-29}$ 、 $4.00 \times 10^{-22}$  および  $1.00 \times 10^{-23}$  である。

- (1) Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> および Fe<sup>3+</sup> イオンを含む弱酸性溶液に硫化水素 (H<sub>2</sub>S) を通じると沈殿するイオンは  ア  であり、このろ液から H<sub>2</sub>S を除き NH<sub>3</sub> 水溶液を加えると赤かっ色の沈殿が得られる。この塩基性のろ液に H<sub>2</sub>S を通じると  イ イオンが沈殿する。沈殿は溶解するイオンの濃度の積が溶解度積より  ウ  なった時生じる。
- (2) 沈殿物 CdS と Tl<sub>2</sub>S を水に溶かした時、それぞれ C<sub>1</sub> および C<sub>2</sub> だけ溶けた。CdS および Tl<sub>2</sub>S の溶解度積は文字式で  エ  および  オ  と表される。
- (3)  $1.00 \times 10^{-2}$  mol/L の Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液および TlNO<sub>3</sub> 溶液から CdS および Tl<sub>2</sub>S の沈殿を生じさせるために必要な [S<sup>2-</sup>] は、それぞれ  カ  および  キ  mol/L 以上である。上の同じ濃度の Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液から、Cd<sup>2+</sup> イオンを 99.9% 沈殿させるには、 ク  mol/L の [S<sup>2-</sup>] が必要である。
- (4) 通常、H<sub>2</sub>S は水に 0.1 mol/L 溶ける。H<sub>2</sub>S は弱酸であり、水溶液中で次のように 2段階に電離する。



および



ただし、 $K_1$  および  $K_2$  はそれぞれの反応に相当する電離定数である。上記の反応式より、 $[S^{2-}]$  は  $[H^+]$  の関数で表され、以下の式が導かれる。S を含んだ全ての化学種の濃度 C は、 $C = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$  で表されるので、式(1)と(2)を用いて  $[S^{2-}]$  は

$$[S^{2-}] = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2} \times \boxed{\text{ケ}} \quad \dots\text{式(3)}$$

となる。したがって、C = 0.100 mol/L の溶液中で溶液の pH が 2.00 および 10.00 の時、 $[S^{2-}]$  はそれぞれ  $1.00 \times 10^{-19}$  および  コ  mol/L となる。

- (5)  $1.00 \times 10^{-2}$  mol/L の Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液に C = 0.100 mol/L になるように H<sub>2</sub>S を溶解し、pH を 2.00 および 10.00 に調整すると溶液中に存在する Cd<sup>2+</sup> イオンの濃度は、それぞれ  サ  および  シ  mol/L となる。

(86 東京農工大)

## § 4 複合系の平衡

平衡定数の関係するハイレベルな問題では、分配平衡+電離平衡、気体の溶解平衡+電離平衡、塩の溶解平衡+錯イオン生成平衡、……など、2つ以上の性格の異なった平衡を含んだ素材が扱われることが多い。

このような複合の平衡系の問題では、平衡定数式( $K = \sim$ )がいくつも出てきて、また、扱うべき化学種もたくさん出てくるので実に複雑そうで、実際、何の条件もつけずに解こうとすると非常に難しい。ところが、現実の問題の中では、

- ① ある化学種の濃度をいきなり定数として与えてしまうとか、
- ② 1つの平衡定数式を考えなくてもよいという条件を与えてしてしまうとか、
- ③ 何らかのトリックで解が出るように工夫されている。

だから問題の指定をよく読んでそれに従っていけば、複雑そうに見える問題も、意外と簡単に答が出ることが多い。ひとことで言えば、

- ◎ 見かけにビビらず、問題文にハリついて解く

という、たくましい根性があれば攻略できる。ただ、その各問ごとのトリックは出題者の意向によって何通りにも設定できることが多いので、そのようなタイプの問題を何題解いてみても、自分がわかっているのかどうかハッキリせず、自信が持てるようにならない。そこで、このような複合系の問題では、まず、次のようにするとよい。

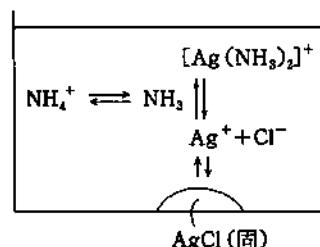
- ① 右図のような各平衡のかかわりがわかる図を描いてみる。
- ② その問では、どこの平衡を無視するのかを確認してそこにXをつける。

たとえば、問題文に  $[NH_3] = 1 \text{ mol/L}$  とあれば、  
 $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3$  の平衡は考えないという宣言である！

そこで  $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3$  などとXを入れる。そして、あとは

- ③ 問題の指示に沿って、 $K = \sim$  の物質収支の条件、電気的中性の条件を書いていく。
- ④ そして解く。

こうした作業を続けていけば、その問は、どのような特殊条件をかませたために解けたのかがハッキリわかり、別の展開方法の問題との関係もよくわかり、解法に自信がもてるようになるであろう。

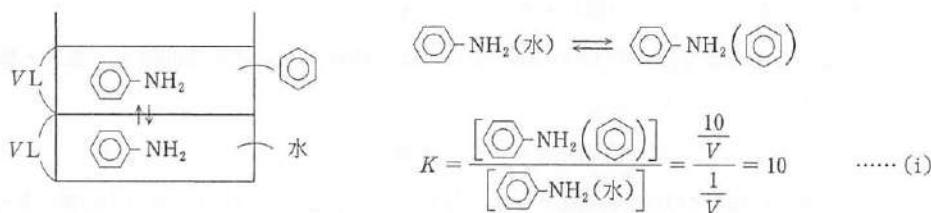


## 基本演習 56 —《分配平衡 + 電離平衡》—

同体積の水とベンゼンの混合液に少量のアニリンを加えて、よくふりませて静置した。その後、ベンゼン層と水層に溶解しているアニリン量(非電離型)を分析したところ物質量比で 10 : 1 であった。次に、1000 mL の水と 100 mL のベンゼンとの混合液にアニリンの塩酸塩(式量 129.5)15.54 g を加え、同様の操作を行った後、ベンゼン層を分析したところ 0.465 g のアニリン(分子量 93)が検出された。アニリンの塩酸塩の加水分解の平衡定数を求めよ。ただし、塩酸アニリンはベンゼン層には溶けないものとせよ。

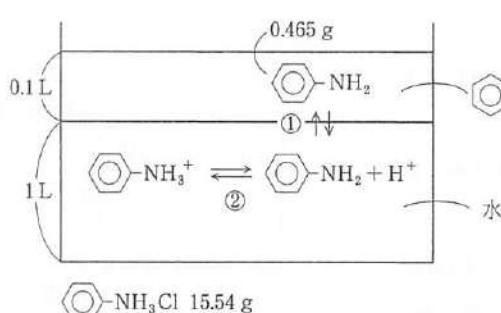
(77 京都工織大)

(解) • まず、水と  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  の二相間でのアニリン  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$  の分配平衡のデータより、



つまり、分配係数  $K$  は 10 であることがわかる。

• 次に、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$  についての平衡は下図のように表される。まず、①の平衡については上式(i)が成

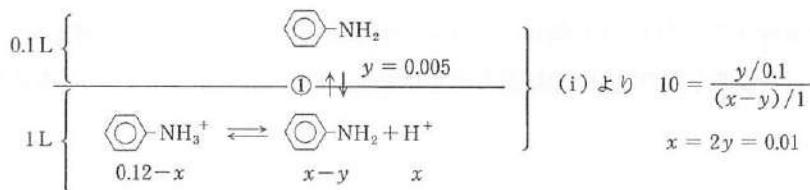


り立つ。次に②の平衡については

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]} \quad \dots\dots (ii)$$

が成り立ち、ここで求めるのはこの平衡定数  $K_a$  である。

•  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$  15.54 g は  $15.54 / 129.5 = 0.12 \text{ mol}$  である。また、ベンゼン中の  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  0.465 g は  $0.465 / 93 = 0.005 \text{ mol}$  である。今、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$  0.12 mol の  $x$  モルが②の電離をし、生じた  $x$  モルの  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  中の  $y$  モルがベンゼン層へ移動して平衡になったとする。



よって、

$$K_a = \frac{(x-y)/1}{(0.12-x)/1} = \frac{0.01 \times 0.005}{0.11} = \boxed{4.5 \times 10^{-4}} \text{ mol/L}$$

## 基本演習 57 〈溶解平衡 + 電離平衡〉

安息香酸(HA)の水への溶解度はpHに依存し、次のような平衡がなりたっている。



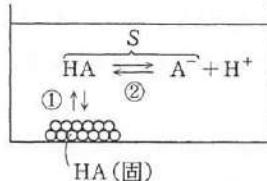
あるpHにおいて溶液中に溶けている安息香酸のモル濃度Sは

$$S = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

で与えられる。[HA]および[A<sup>-</sup>]はそれぞれ水に溶けている安息香酸および安息香酸イオンの濃度である。pH5.0における安息香酸の溶解度(mol/L)を求めなさい。ただし、pH2では溶解度は $2.6 \times 10^{-2}$  mol/Lであり、 $K_a = 6.2 \times 10^{-5}$ (mol/L)とする。

(92 名古屋市大)

(解)



$$\textcircled{1} \quad \text{HA(固)} \rightleftharpoons \text{HA(水)} \quad K_1 = \frac{[\text{HA(水)}]}{[\text{HA(固)}]} \quad \cdots (1)$$

$$\textcircled{2} \quad \text{HA(水)} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{水}) + \text{A}^-(\text{水}) \quad K_a = \frac{[\text{H}^+] [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \cdots (2)$$

さて、本問では、pH = 5における安息香酸の溶解度Sを求めるのであるが、このSは本問にもあるように、一般に

$$S = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad \cdots \cdots \cdots (3)$$

で与えられる。まず、分子状態(HA)で溶解している濃度[HA(水)]は、(1)式より、

$$[\text{HA(水)}] = K_1 [\text{HA(固)}]$$

であるが、固体結晶中で分子は規則正しく配列しており、単位体積あたりに存在するHA分子の数、つまり[HA(固)]は一定である。よって、

$$[\text{HA(水)}] = \text{一定} \quad (S_o \text{と表す}) \quad \cdots \cdots \cdots (4)$$

となる。一方、[A<sup>-</sup>]は(2)式をみればわかるように[H<sup>+</sup>]で変化するが、本問では、[H<sup>+</sup>]は与えてある(pH = 2, 5を通じて)。そこで、(2)式を変形して

$$[\text{A}^-(\text{水})] = K_a [\text{HA(水)}] / [\text{H}^+] = K_a S_o / [\text{H}^+] \quad \cdots \cdots \cdots (5)$$

以上の(4), (5)を(3)式へ代入する。

$$S = S_o + K_a S_o / [\text{H}^+] = S_o (1 + K_a / [\text{H}^+]) \quad \cdots \cdots \cdots (6)$$

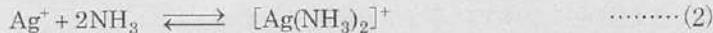
$$\text{pH} = 2 \text{ のとき } S = 2.6 \times 10^{-2} = S_o (1 + 6.2 \times 10^{-5} / 10^{-2}) \approx S_o \quad \cdots \cdots \cdots (7)$$

$$\text{pH} = 5 \text{ のとき } S = S_o (1 + 6.2 \times 10^{-5} / 10^{-5}) = S_o \times 7.2 \approx 2.6 \times 10^{-2} \times 7.2 = \boxed{0.19} \text{ mol/L}$$

㊂ 本問では、[H<sup>+</sup>]を求めるのではなく、[H<sup>+</sup>]を与えてしまうために、このような誘導が可能であった。もし、「 $10^{-5}$  mol/LのNaOH(aq)に安息香酸はいくら溶けるか」という問い合わせなら、扱いはもっと複雑になる。

## 基本演習 58 〈塩の溶解平衡 + 錯イオン生成平衡〉

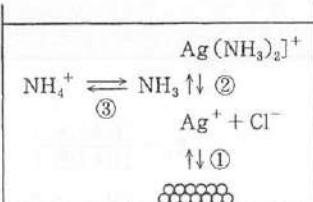
AgCl は、NH<sub>3</sub>(aq) に錯イオンを生成して溶解する。



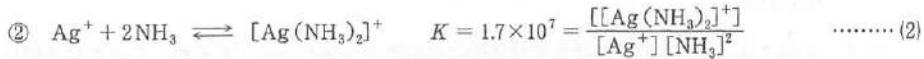
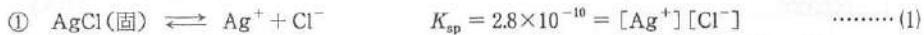
平衡状態で [NH<sub>3</sub>] = 1.0 mol/L であるとき、AgCl の溶解度(mol/L)を求めよ。ただし、AgCl の溶解度積は  $2.8 \times 10^{-10}$  (mol/L)<sup>2</sup> で、(2)式の平衡定数は  $1.7 \times 10^7$  (mol/L)<sup>-2</sup> である。

(90 京都大(改))

(解)



この溶液には少なくとも左図のような 3 つの平衡がある。  
(水の電離まで含めると 4 つある。) ところが、本問では、平衡状態で [NH<sub>3</sub>] = 1.0 mol/L であるとしてある。このことによつて、③の平衡は考えないという操作がほどこされている。



ここで、AgCl が S (mol/L) 溶けて平衡状態にあるとすると、Cl<sup>-</sup>について

$$S = [\text{Cl}^-] \quad \dots \dots \dots (3)$$

と表される。一方、溶けた Ag<sup>+</sup> は Ag<sup>+</sup> 以外に [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> としても存在している。したがって、

$$S = [\text{Ag}^+] + [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] \quad \dots \dots \dots (4)$$

さて、この(4)式の [Ag<sup>+</sup>] は(1)と(3)より S で表される。

$$[\text{Ag}^+] = K_{sp}/[\text{Cl}^-] = K_{sp}/S \quad \dots \dots \dots (5)$$

一方、[[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>] は(2)式のバランスから決まるのであるが、この中の [NH<sub>3</sub>] = 1.0 と与えられている。さらに、[Ag<sup>+</sup>] は(5)式より S で表される。よって、

$$[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = K \cdot [\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2 = K \cdot K_{sp}/S \quad \dots \dots \dots (6)$$

(5), (6) を(4)へ代入して

$$S = \frac{K_{sp}}{S} + \frac{K_{sp} \cdot K}{S}$$

$$S = \sqrt{K_{sp}(1+K)}$$

ここで、K<sub>sp</sub>, K の具体値を代入すると、

$$S = \sqrt{2.8 \times 10^{-10}(1+1.7 \times 10^7)}$$

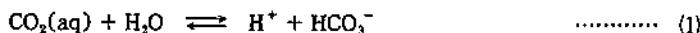
$$\approx \sqrt{48} \times 10^{-2} \Rightarrow \boxed{6.9 \times 10^{-2}} \text{ mol/L}$$

## 自習問題

\*はハイレベル

- 76\* 次の文を読んで、 [ ] に適した化学反応式、化学式あるいは数式を、また( )には数値を記せ。ただしチの数値は有効数字二桁で解答せよ。

純水を空気中に放置すると、空気中の二酸化炭素は吸収され、溶解する。溶解した二酸化炭素  $\text{CO}_2(\text{aq})$  の一部は電離し、下の(1)式および(2)式に示すように炭酸水素イオンおよび炭酸イオンを生じる。



これに炭酸カルシウムを投入すると、(3)式の反応が起こり、炭酸カルシウムが溶解する。



この溶液を  $25^\circ\text{C}$  で大気中に長時間放置したところ、炭酸カルシウムはすべて溶解し平衡に達した。このとき、水中に存在する炭素化合物のうち、大気から吸収された  $\text{CO}_2$  によるものの量を求めてみよう。

水中の二酸化炭素の平衡濃度は  $25^\circ\text{C}$  で  $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  であり、その電離に関する平衡定数  $K_1$ 、 $K_2$  および水のイオン積  $K_w$  は、

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} = 4.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \quad \dots \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.7 \times 10^{-11} \text{ mol/L} \quad \dots \quad (5)$$

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L}) \quad \dots \quad (6)$$

である。さらに、この水溶液は電気的に中性であるため、陽イオンの総電荷数と陰イオンの総電荷数は等しいことを考慮すると、溶液中の各種イオンの濃度間には次の関係が成立する。

$$[\text{H}^+] + (\square)[\text{Ca}^{2+}] = [\boxed{\text{ハ}}] + [\boxed{\text{ニ}}] + 2[\boxed{\text{ホ}}] \quad \dots \quad (7)$$

(4)～(7)式の関係から、平衡状態におけるカルシウムイオン濃度は、 $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_w$ 、 $[\text{H}^+]$  および  $[\text{CO}_2(\text{aq})]$  を用いて、(8)式のように表すことができる。

$$[\text{Ca}^{2+}] = \boxed{\text{ヘ}} \quad \dots \quad (8)$$

さらに、水中に存在する炭素化合物の全濃度  $C_T$  は、

$$C_T = [\boxed{\text{ト}}] + [\boxed{\text{ニ}}] + [\boxed{\text{ホ}}]$$

により与えられる。

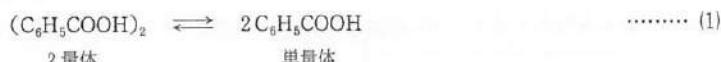
さて、平衡に達したときの溶液の pH は 8.0 であった。以上の関係式を用いると、水中に存在する炭素化合物のうち大気に由来する量は、水 1 L あたり (チ) mol となる。

(91 京都大)

77. 次の文を読み、下記の問い合わせ（問1～問3）に答えよ。

ベンゼンと水、1-ペンタノールと水は、互いに混じり合わず二液層になる。一般に互いに混じり合わない二液層をつくる溶媒に、どちらの溶媒にも溶ける溶質を少量加え、一定温度でよく振り混せて各層への溶解が平衡状態になったとする。このとき二液層中に溶けている溶質分子の状態が同一のものに関して、二液層における濃度比は、温度が一定である限り一定である。

ベンゼンと水の同体積の混合溶媒に、いずれの溶媒にも溶ける安息香酸を少量加え、一定温度でよく混合すると、安息香酸の各層への溶解が完全に進み平衡状態になった。このとき、安息香酸はベンゼン層中のみで、単量体と二量体が式(1)で表される平衡になっている。また、安息香酸は水層中のみで電離している。



上の下線部で示されている状態のとき、各層中の電離や会合していない安息香酸のモル濃度を  $[C_6H_5COOH]_{(水)}$  と  $[C_6H_5COOH]_{(ベンゼン)}$  とすると、二液層中の安息香酸の濃度比は式(2)のようになる。この二液層は混じり合わないものとする。

また、同様のことが1-ペンタノールと水の一定混合比の混合溶媒に、溶質としてフェノールを加えた場合についてもいえる。二液層中のフェノールのモル濃度比は式(3)で示される。ただし、フェノールは、二液層中で電離や二量体などへの会合はしていないものとする。また、二液層は混じり合わないものとする。

$$\frac{[C_6H_5COOH]_{(水)}}{[C_6H_5COOH]_{(ベンゼン)}} = 0.700 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\frac{[C_6H_5OH]_{(水)}}{[C_6H_5OH]_{(1-\text{ペンタノール})}} = 0.0625 \quad \dots\dots\dots (3)$$

問1 文中の下線部で示されている状態のとき、ベンゼン層中の安息香酸は式(1)の平衡にある。

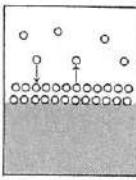
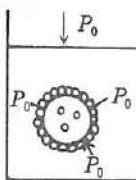
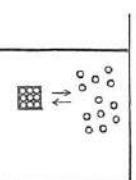
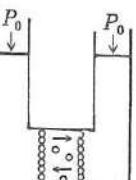
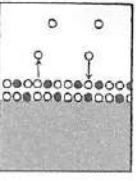
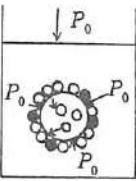
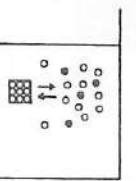
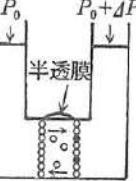
この平衡反応の平衡定数を単位をつけて記せ。ただし、文中の下線部の状態のとき、各層別々にして滴定実験により求めた安息香酸の濃度は、水層  $1.76 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  とベンゼン層  $5.94 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  であった。また、水層における安息香酸の電離度は0.169とする。

問2 安息香酸分子の二量体の構造式を示せ。ただし、二量体となるのに必要な結合は点線で表記すること。また構造式中のベンゼン環は  $C_6H_5-$  として表せ。

問3 濃度  $0.400 \text{ mol/L}$  のフェノール水溶液  $500 \text{ mL}$  からフェノールを抽出するために、1-ペンタノール  $100 \text{ mL}$  ずつで2回抽出すると、もとの  $500 \text{ mL}$  の水溶液中に何 g のフェノール（分子量 94）が残っているか記せ。

(02 東京慈恵会医大)

# 第6章 溶媒の二相間平衡 での平衡量計算

|             | 気液平衡<br>(表面)   | 気液平衡<br>(液内部)  | 固液平衡   | 液液平衡  |
|-------------|--|--|--|---|
| 純<br>溶<br>媒 | <br>$P_{A,v}$   | <br>$T_{b,p.}$                              | <br>$T_{f,p.}$  |                        |
| 溶<br>液      | <br>$P_{A,v}$<br>$\Delta P$<br>$\nwarrow$<br>$P_{A,v}$ | <br>$T_{b,p.}$<br>$\nearrow$<br>$T_{b,p.}$ | <br>$T_{f,p.}$<br>$\Delta P$<br>$\nwarrow$<br>$T_{f,p.}$ | <br>$\Delta P$<br>半透膜 |

$(v : \text{vapor} \cdot \text{蒸気})$   $(b.p. : \text{boiling point} \cdot \text{沸点})$   $(f.p. : \text{freezing point} \cdot \text{凝固点})$

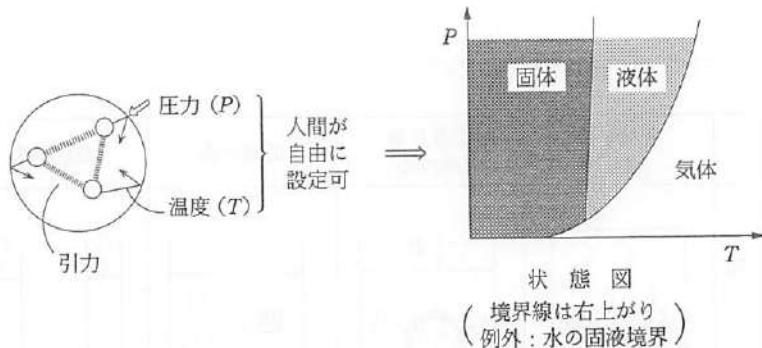
溶媒が2相の間を行ったり来たりして、バランスがとれているときに、溶質を入れると“オジャマ虫”になるね。溶液中の溶媒にちょっとてこ入れしてやらないとバランスが保てないね。

## § 1 純溶媒の気液平衡

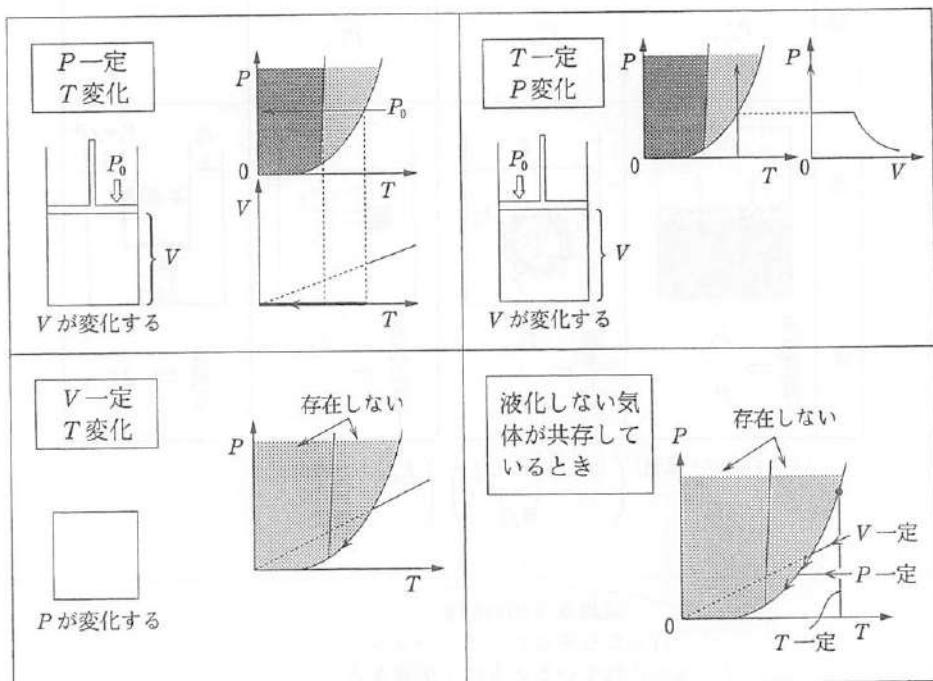
## § 2 溶液中での溶媒の平衡(自習)

## § 1 純溶媒の気液平衡

## ▶ 状態図



## ▶ 状態変化



## ▶ 気液平衡

気液平衡は、状態図での気液境界の条件下で実現するが、上図からも明らかなように、このときの気相の圧は、温度が決まれば各物質に固有の値を示す。この圧のことを蒸気圧 ( $P_{A,v}$ ) という。これが一定であるのは平衡定数式からも導くことができる。

$$\text{平衡定数式 } P_A = P_{A,v} \text{ (蒸気圧)}$$

$$\text{その他の関係式 } n_{\text{全}} = n_{\text{氣}} + n_{\text{液}}$$

## ① 平衡定数の与え方

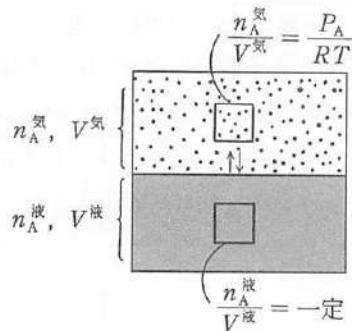
純溶媒 A を密閉容器に空間を残して入れると,



の平衡が生じ,

$$K = \frac{[A(\text{気})]}{[A(\text{液})]}$$

が成立する。ここで  $[A(\text{気})]$  は  $\frac{n_{\text{A}}^{\text{気}}}{V^{\text{気}}}$  (mol/L)



であるが、 $P_A V^{\text{気}} = n_{\text{A}}^{\text{気}} RT$  より  $\frac{P_A}{RT}$  と表すことができる。一方、 $[A(\text{液})]$  は  $\frac{n_{\text{A}}^{\text{液}}}{V^{\text{液}}}$  つまり 1L 中の純溶媒 A の mol である。たとえば水の場合、1L は 1000 g であるから、 $[\text{H}_2\text{O}(\text{液})] = \frac{1000}{18} = 55.6$  (mol/L) となり一定である。よって、T が一定なら

$$\left. \begin{aligned} [A(\text{気})] &= \frac{P_A}{RT} \\ [A(\text{気})] &= K[A(\text{液})] = \text{一定} \end{aligned} \right] \rightarrow P_A = \text{一定} = P_{A,v} (P_{A,v}: \text{蒸気圧}, v = v \text{ apor 蒸気})$$

となる。つまり気液平衡ができたとき、A の気相での分圧は一定値になる。この一定値を蒸気圧という。この蒸気圧は平衡定数の役割を果たしている。したがって混合気体を冷却していくと、A が一部液化していることが明らかなときは、混合気体中の A の分圧は、気相の体積に無関係に、一定の値 = 蒸気圧であるとすることができる。

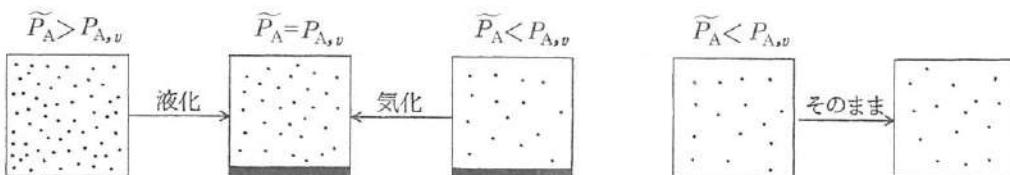
## ② 気化、液化の判定

ある温度での A の平衡圧である蒸気圧が  $P_{A,v}$  であるとする。今系内の A の圧が  $\widetilde{P}_A$  であるとき、平衡状態をめざし系内で次のような変化が起こる。

$\widetilde{P}_A > P_{A,v}$  … 過剰の気体が液化し、 $\widetilde{P}_A = P_{A,v}$  となったところで気液平衡ができる。

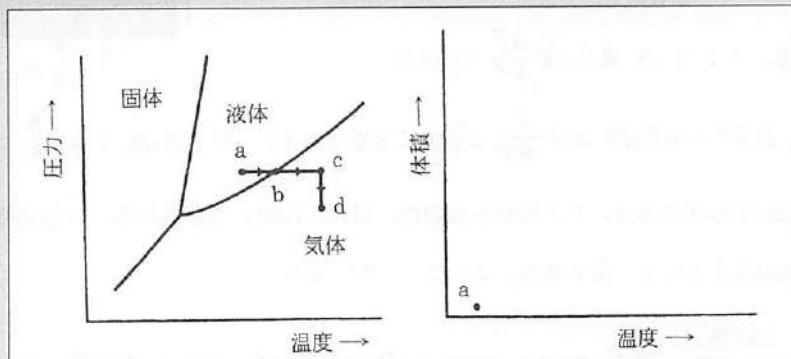
$\widetilde{P}_A = P_{A,v}$  … 気液平衡が存在し、何も起こらない。

$\widetilde{P}_A < P_{A,v}$  で  $\begin{cases} \cdot \text{液体が存在する} \cdots \widetilde{P}_A = P_{A,v} \text{ めざして気化が起こる。} \\ \cdot \text{液体がない} \cdots \text{何も起こらない。} \end{cases}$



## 基本演習 59 —《状態図の使い方》—

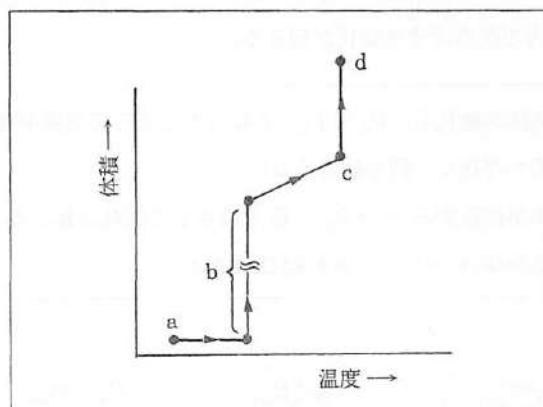
一定量のある物質を温度、圧力を独立に変えられる容器にとり、図に示すように、 $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$  の経路で変化させた。温度に対する体積の変化の様子の概略を、右図の a 点を出発点として図示せよ。またグラフ上に b, c, d を書き入れよ。ただし、液体状態においては、温度、圧力による体積の変化は無視できるものとする。



(95 横浜国大)

(解)

- ・  $a \sim b$  は液体： 体積は小さく、 また温度による変化は無視できる。
- ・  $b$  点すべての液体が気体に変化： 体積が約 1000 倍（常温では）増加。
- ・  $b \rightarrow c \rightarrow d$  はすべて気体状態： $PV = nRT$  をもとに  $V, T$  の関係を考えればよい。
- ・  $b \rightarrow c$  では、  $n, P$  一定  $\Rightarrow V = k \cdot T$
- ・  $c \rightarrow d$  では、  $n, T$  一定  $\Rightarrow PV = k'$  よって、  $P \downarrow$  で  $V \uparrow$  する。



## 基本演習 60 〈蒸発平衡を含む混合気体の扱い方 1〉

図のようなピストン付の容器に、水素と少量の水を入れて 27°C に保つと、水は気液平衡の状態になり器内の圧力は  $1.000 \times 10^5 \text{ Pa}$  になった。次に器内の温度は変えずにピストンを押して、気体部分の体積をちょうど半分にした。27°C における水の蒸気圧を  $0.036 \times 10^5 \text{ Pa}$  として、このときの器内の圧力は何 Pa か。ただし、水素の水への溶解は考えないものとする。

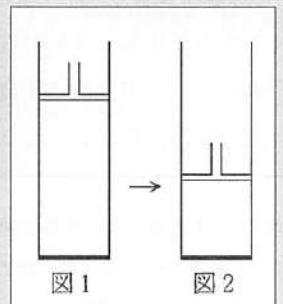
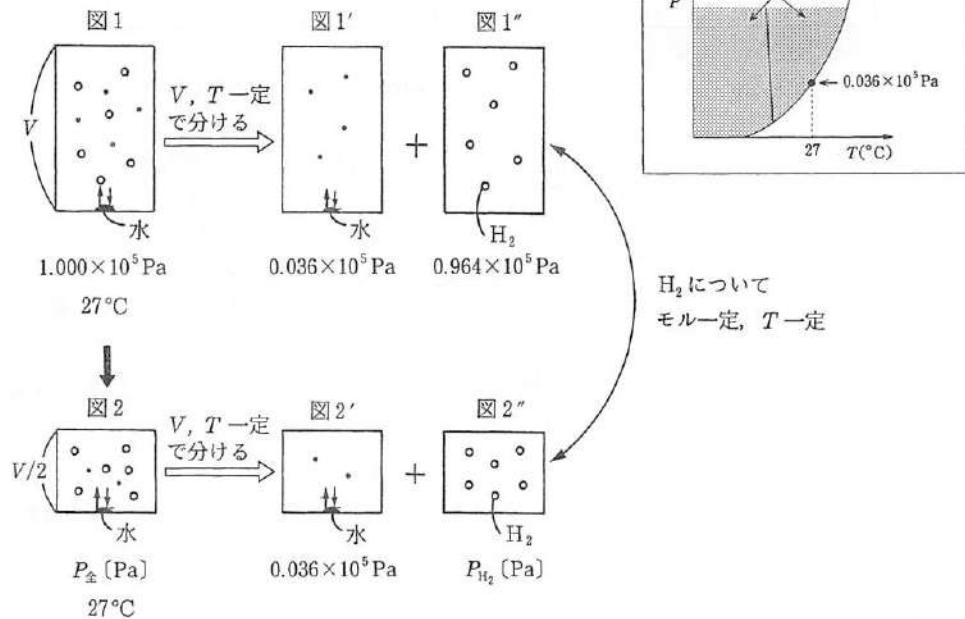


図 1

図 2

(解) いずれの状態でも、容器内では  $\text{H}_2\text{O}(\text{液}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{気})$  の平衡が存在するので、このときの水蒸気の圧(分圧)は水の蒸気圧  $0.036 \times 10^5 \text{ Pa}$  である。求めなくてはならないのは図 2 の全圧である。よって、このときの水素の分圧がわかれればよい。これを求めるために分圧の考え方沿って、混合気体を下図のように分離して表してみよう。



H<sub>2</sub>のみに分離された状態 図 1'', 図 2'' に注目すると、この 2 つでモル一定, T 一定であるので、  
 $PV = P'V'$  が成り立つ。よって、

$$0.964 \times 10^5 \times V = P_{\text{H}_2} \times \frac{V}{2} \Leftrightarrow P_{\text{H}_2} = 1.928 \times 10^5 \text{ Pa}$$

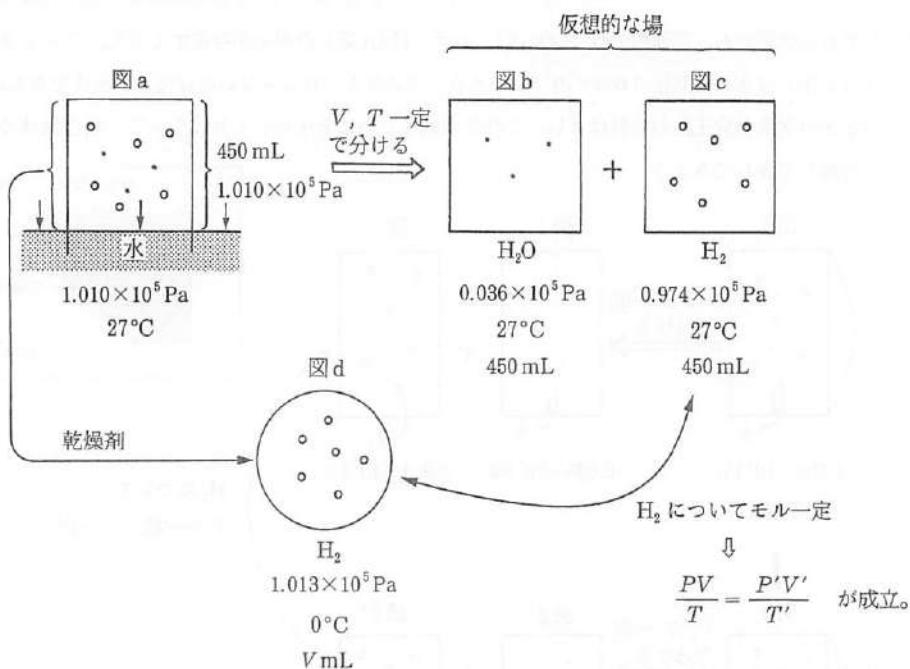
これより、図 2 での全圧は

$$\text{図 2} = \text{図 2}' + \text{図}'' = (0.036 + 1.928) \times 10^5 = 1.964 \times 10^5 \text{ Pa}$$

## 基本演習61 〈蒸発平衡を含む混合気体の扱い方2〉

水素気体を圧力  $1.010 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 温度  $27^\circ\text{C}$  で水上置換によって捕集したところ,  $450 \text{ mL}$  であった。この気体を完全に乾燥すると, 標準状態( $0^\circ\text{C}$ ,  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ )で何 mL の体積を占めるか。ただし, 水の蒸気圧は  $27^\circ\text{C}$  で  $0.036 \times 10^5 \text{ Pa}$  である。

(解) 水上置換では, 水素は図 a のように集められる。そこで, 気相には  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  が蒸気圧分だけ存在している。これを  $V$ ,  $T$  一定で仮想的に分離すると図 b, 図 c のようになる。一方, 図 a の気体を乾燥し,  $0^\circ\text{C}$ ,  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  におくと図 d のようになる。



ここで,  $\text{H}_2$  のみ入っている図 c と図 d を比べてみると, もちろん物質量 (mol) は同じであるから,

$$\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'}$$

が成り立つ。具体値を代入すると

$$\begin{aligned} &\text{図 c} \quad \text{図 d} \\ \frac{0.974 \times 10^5 \times 450}{300} &= \frac{1.013 \times 10^5 \times V}{273} \\ V = 393.7 \cdots &\Rightarrow 394 \text{ mL} \end{aligned}$$

## 基本演習 62 〈液化点の判定方法〉

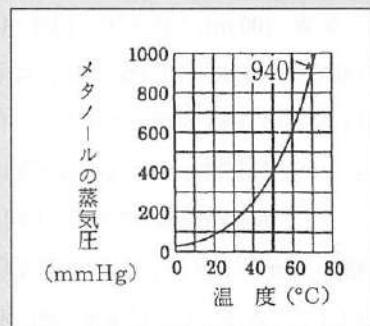
容器を任意に調節できる密閉容器内にヘリウム 0.80 mol とメタノール 0.20 mol の混合気体を入れ、  
 $760 \text{ mmHg} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $70^\circ\text{C}$  に保った。

(1)  $760 \text{ mmHg}$ ,  $70^\circ\text{C}$  における混合気体の体積は

L である。 $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

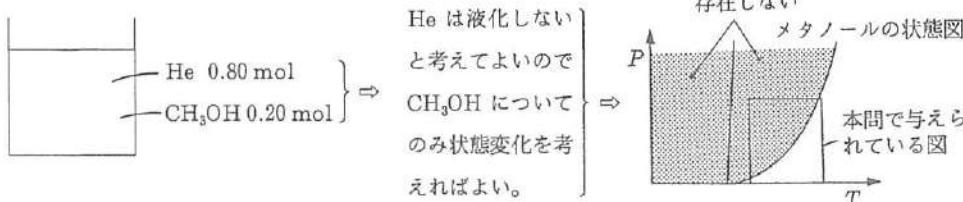
(2) この混合気体を  $760 \text{ mmHg}$  に保ったまま、容器全体を徐々に冷却すると最初に液体のメタノールが生じるのは約  ℃ である。

(3) この混合気体を  $70^\circ\text{C}$  に保ったまま、次第に加圧していくと最初に液体のメタノールが生じるのは  mmHg のときである。



(95 神奈川大)

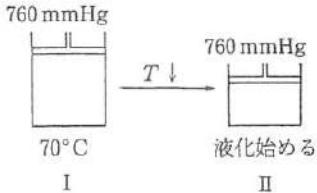
(解)



(1)  $760 \text{ mmHg} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $70^\circ\text{C}$  では明らかに  $\text{CH}_3\text{OH}$  は気体。よって、全体積は、 $PV = nRT$  より、

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0.80+0.20) \times 8.3 \times 10^3 \times (273+70)}{1.013 \times 10^5} = 28.1 \dots \Rightarrow \boxed{28} \text{ L}$$

(2)



I → II では  $\text{CH}_3\text{OH}$  は気体のままであり、気体の  $\text{CH}_3\text{OH}$  は 0.20 mol である。よって、メタノールの分圧は

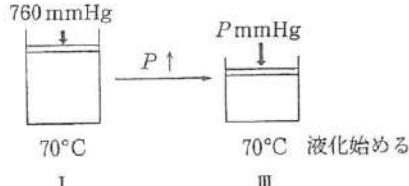
$$\begin{aligned} P_{\text{CH}_3\text{OH}} &= \text{モル分率} \times \text{全圧} \\ &= \frac{0.20}{0.80+0.20} \times 760 \\ &= 152 \text{ mmHg} \end{aligned}$$

この圧力のままで  $T \downarrow$  していくことになるので、これは右の状

態図の a 点から b 点への変化である。よって液化し始める温度は

b 点の温度であり、グラフより約  ℃ である。

(3)



I → III では  $\text{CH}_3\text{OH}$

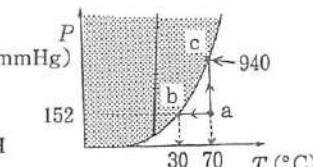
は気体のままである。

ただ、全圧は変化する。よって、

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{0.20}{0.80+0.20} \times P = \frac{P}{5}$$

ここでは、 $T$ 一定で  $P \uparrow$  しているから、図上の a 点から c 点への変化である。液化を始めるのは c 点の圧力になったときであるから、次式が成り立つ。

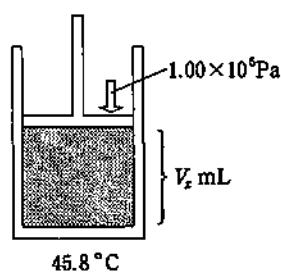
$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{P}{5} = 940 \text{ (mmHg)} \Rightarrow P = \boxed{4.7 \times 10^3} \text{ mmHg}$$



平衡量  
演習

演習② 一【蒸発平衡】

水素  $100\text{ mL}$  ( $45.8^\circ\text{C}$ ,  $1.00 \times 10^5\text{ Pa}$ ) と酸素  $x\text{ mL}$  ( $45.8^\circ\text{C}$ ,  $1.00 \times 10^5\text{ Pa}$ ) を混合してたえず一定圧力 ( $1.00 \times 10^5\text{ Pa}$ ) を保ったピストン付シリンダー内で反応させた。反応は水の生成する方向に完全に進行したものとして、反応完結後  $45.8^\circ\text{C}$ ,  $1.00 \times 10^5\text{ Pa}$  での気体の体積を  $V_x\text{ mL}$  とする。飽和水蒸気圧は  $45.8^\circ\text{C}$  で  $0.10 \times 10^5\text{ Pa}$  である。 $x$  の値を  $3$ ,  $50$ ,  $80$  とした時の反応完結後の気体の体積  $V_3$ ,  $V_{50}$ ,  $V_{80}$  を求めよ。なお水素や酸素の水への溶解は無視できる程少なく、また気体はすべて理想気体として扱えるものとする。(有効数字3桁)

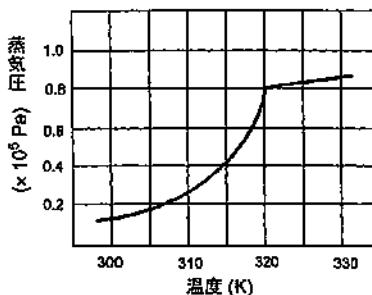


(83 金沢大)

## 自習問題

\*はハイレベル

78. 容積  $800\text{ cm}^3$  の容器に物質 A を一定量入れ、容積を一定に保ってこの物質の温度と圧力の関係を調べたところ、図のようになった。また、物質 A の飽和蒸気圧は表のとおりである。下記の間に答えよ。ただし、気体は理想気体としてふるまい、液体の体積は無視できるほど小さく、その体積は圧力によって変化しないものとする。また、気体の液体への溶解も無視する。

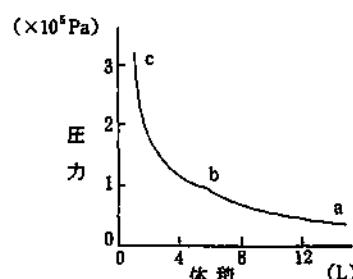


- 問1 容器中に存在する物質 A の物質量を気体定数  $R$  [ $\text{Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ ] を含む分数で示せ。
- 問2 300 K および 360 K での容器中の気体の圧力は何 Pa か。有効数字 2 桁で答えよ。
- 問3 300 K では、物質 A の何%が気体として存在しているか。整数値で答えよ。
- 問4 物質 A を 320 K に保ったまま、容器の容積を変化させると、圧力と体積の関係はどのようになるか。概略を図示せよ。

(17 明治薬大)

79. 次の文を読み、以下の各間に答えよ。ただし、気体はすべて理想気体とみなし、液体の体積および液体に溶け込む気体の量は無視できるものとする。

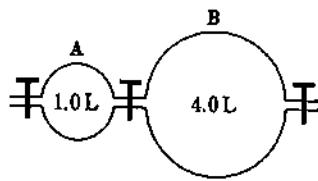
0.1 mol のエタノールと 0.1 mol の窒素を、温度  $60^\circ\text{C}$  でピストン付きの密閉容器に入れ、容器の容積  $V$  を十分大きくして、エタノールを完全に気体にした。このあと、温度を  $60^\circ\text{C}$  に保ったままで、徐々に圧縮して圧力  $P$  の変化を調べると、 $P$  は  $V$  の減少とともに、右図のように変化することがわかった。



- 問1 上図の ab 間と bc 間とでは圧力の変化のしかたが異なっている。bc 間ではどのような現象が起こっているか述べよ。
- 問2 上図 ab 間と bc 間における圧力  $P$  ( $\times 10^5 \text{ Pa}$ ) の体積  $V$  (L) との関係を表す式を導け。ただし、 $60^\circ\text{C}$  におけるエタノールの飽和蒸気圧は  $0.47 (\times 10^5 \text{ Pa})$  とし、気体定数としては  $R$  を用いよ。

(97 熊本大)

80. 図のようなコックで仕切られた 2 個の耐圧容器 A, B がある。容器 A の内容積は 30°C で、1.0L であり、容器 B の内容積は 4.0L である。ただし、30°C における水の飽和蒸気圧は  $0.4 \times 10^4 \text{ Pa}$  とし、反応後の気体は互いに反応したり、溶解しないものとする。



30°C で、容器 A に  $4 \times 10^4 \text{ Pa}$  の水素が、容器 B に  $1 \times 10^4 \text{ Pa}$  の酸素が入れられている。中央のコックを開いて両気体を混合させたとき、容器内の全圧は  $\boxed{a} \times 10^4 \text{ Pa}$  となる。この混合気体を反応させた後、30°C とすると容器内の圧力は  $\boxed{b} \times 10^4 \text{ Pa}$  となる。容器 A に入れられている水素の圧力を  $1 \times 10^4 \text{ Pa}$  として、容器 B に入れた  $1 \times 10^4 \text{ Pa}$  の酸素と混合し反応させた後 30°C とすると、容器内の圧力は  $\boxed{c} \times 10^4 \text{ Pa}$  となる。文中の  $\boxed{\quad}$  に適当な数値を記入せよ。

(97 近畿大)

- 81.\* 1 個の二重結合をもつ鎖状炭化水素と過剰の酸素とをませ、一定容積の耐圧容器中で全圧を 27°C で 100 mmHg とした。この混合気体を完全燃焼させたところ、同じ温度で圧は 105 mmHg となった。さらに、燃焼後の気体を固体の水酸化ナトリウムと接触させたところ、圧は 65 mmHg となった。この炭化水素の炭素数  $m$  と水素数  $n$  は、それぞれいくつか。ただし、27°C における水の蒸気圧は 27 mmHg とする。

(83 東京工業大)

82. 次の問いに答えよ。解答には途中の式や考え方を簡潔に記せ。また、必要があれば、原子量として次の数値を用いよ。H : 1.0, C : 12.0, O : 16.0

1L の密閉容器に、ジメチルエーテル  $C_2H_6O$  の蒸気と乾燥空気(窒素と酸素が 4 対 1 の体積比で混合した気体とする)を合わせて 300K で  $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  入れ、点火し燃焼させた。容器内の温度と圧力は、点火直後に急激に上昇したが、燃焼終了後は次第に低下した。燃焼後の容器内の物質を分析したところ、 $CO_2$ ,  $H_2O$  および  $N_2$  のみが検出され、ジメチルエーテルは完全燃焼したとしてよいことがわかった。以下の問 1, 2 に答えよ。ただし、すべての気体は理想気体としてふるまい、気体定数は  $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot L / (K \cdot mol)$  とする。計算結果は有効数字 2 査で記せ。

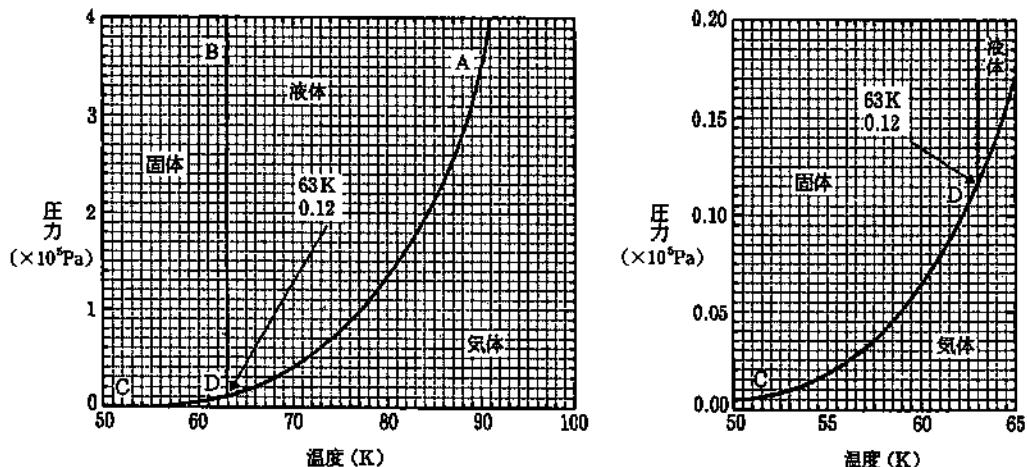
1. 燃焼終了後、容器内の圧力が  $1.50 \times 10^5 \text{ Pa}$  に低下したときの温度はいくらか。
2. 燃焼終了後、容器内の温度が 300K に戻った時点で、容器内に凝縮している水の質量は何 g か。ただし、300K における水の蒸気圧は  $0.036 \times 10^5 \text{ Pa}$  である。また、容器内の気体と液体とは平衡状態にあり、 $CO_2$  の水への溶解は無視できるものとする。

(86 東京大)

- 83.\* 次の文を読んで、各設間に答えよ。必要があれば原子量として、N = 14 を用いよ。また気体定数は  $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$  とせよ。

状態図とは、物質がどのような状態にあるかを示した図のことである。下図は 100K 以下の窒素の温度、圧力に関する状態図であり、図中の曲線、A-D, B-D, C-D をそれぞれ蒸気圧曲線、融解曲線、昇華圧曲線と呼ぶ。これらの曲線はそれぞれ、液体と気体、固体と液体、固体と気

体が、平衡状態にあるときの温度と圧力の関係を表している。またD点は三重点と呼ばれ、図に示した温度、圧力のもとで固体、気体、液体が共存している。



窒素の状態図（右の図は50Kから65Kの拡大図）

今、300Kで容積5.0Lの容器に窒素ガスを封入し、冷凍機により一定の速度で熱量を奪いながら、容器ごと50Kまでゆっくりと冷やした場合について考える。図に示した窒素の状態図を参考にして、以下の間に答えよ。（図のグラフを読みとる時の誤差は気にしなくてよい。）

ただし、気体状態の窒素は全ての温度領域で理想気体と見なせることとし、固体状態、液体状態の窒素の体積は無視せよ。また、容器および、容器内の窒素ガスは速やかに熱平衡に達するため容器内の温度は均一であるとしてよく、容器の体積は温度変化しないとする。蒸気圧曲線、融解曲線、昇華圧曲線を表す関係式を引用する必要があるときは、 $P = f_{t_0}(T)$ （蒸気圧曲線）； $P = f_{t_1}(T)$ （融解曲線）； $P = f_{t_2}(T)$ （昇華圧曲線）と記せ。 $P$ 、 $T$ はそれぞれ圧力（ $\times 10^6$ Pa）、温度（単位K）を表す変数である。

問1 封入した時点での窒素ガスの圧力が、① $6.0 \times 10^6$ Pa、② $0.30 \times 10^6$ Paの場合について、温度降下に伴い容器内圧力がどのように変化するかを、圧力を縦軸に、温度を横軸にとり、50Kから100Kの間をグラフにして示せ。（①と②を別々の図にせよ。手書きの略図でよく、厳密に描く必要はない。目盛りの数はグラフ作成に必要な最小限でよい。）①、②いずれの場合についても、グラフがいくつかの曲線、直線からなるときは、各部分を表す関係式を圧力変数を $P$ （ $\times 10^6$ Pa）、温度変数を $T$ （K）として図中に記すとともに、グラフを記述する関係式がきりかわる温度、圧力に關しても図から数値を読み取り記入すること。

問2 問1の①、②それぞれの場合について、どのような温度領域でどのような状態が観測されるかについて述べよ。

問3 容器内の温度は連続的に低下するか、それともしばらくの間一定温度を保つときがあるか。

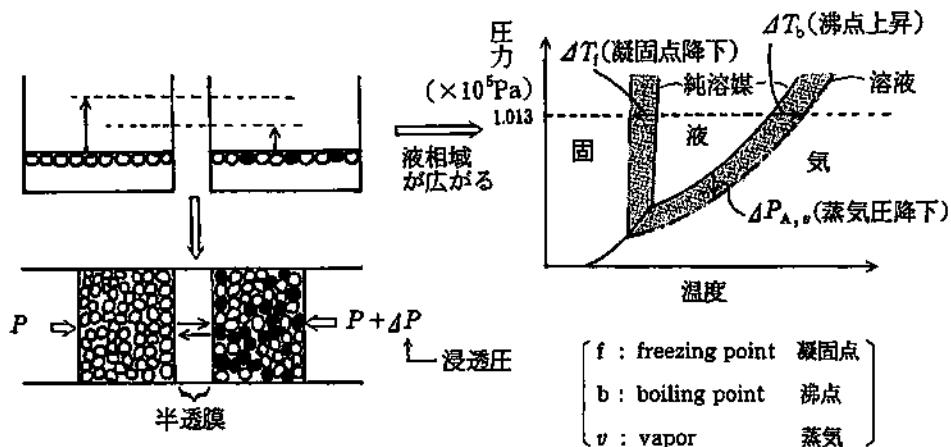
問1の①、②のそれぞれの場合について解答せよ。もしも一定温度を保つことがあるとすれば、その温度を、すべての場合について答えよ。解答は考え方の道筋がわかるように記せ。

問4 問1の①、②それぞれの場合について、容器が55Kまで達したとき、容器の中に存在する固体窒素の重さを求めよ。解答は計算の過程がわかるように書くこと。また答えの数値は有効数字2桁まででよい。

(94(後) 東京大)

## § 2 溶液中の溶媒の平衡（自習）

## ▶ 蒸気圧降下、凝固点降下、沸点上昇、浸透圧



$f$ : freezing point 凝固点  
 $b$ : boiling point 沸点  
 $v$ : vapor 蒸氣

## ▶ 希薄溶液の法則

変化量  $\Delta y$  ( $\Delta P_{A,v}$ ,  $\Delta T$ ,  $\Delta P$ ) はもちろん溶質濃度  $x_B$  が高いほど大きくなるが、その関係式は一般に複雑である。ただし、溶質 B の量がきわめて少ないとき、つまり希薄溶液のときは、たとえば、1 個のときだけ効果があれば 2 個のとき  $2k$  の効果があるというように、粒子数に比例して効果が現れる。すなわち

$$\Delta y = k \cdot x_B$$

が成り立つ。

| $\Delta y$       | $k$                    | $x_B$                                 |                                  |
|------------------|------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| $\Delta P_{A,v}$ | $\Delta P_{A,v}^\circ$ | $x_B (\text{mol(B)} / \text{mol(全)})$ | $P_{A,v}^\circ = \text{純溶媒の蒸気圧}$ |
| $\Delta T_f$     | $K_f$                  | $m_B (\text{"} / \text{kg(媒)})$       |                                  |
| $\Delta T_b$     | $K_b$                  | $m_B (\text{"} / \text{kg(媒)})$       |                                  |
| $\Delta P$       | $RT$                   | $c_B (\text{"} / \text{L(全)})$        |                                  |

压力の単位について

$$\text{Pa} \leftrightarrow \text{cm 溶液}$$

の換算が必要。

溶液中で独立に運動している粒子数

これらの法則を使って、溶質が溶液中で解離や会合している様子を調べるとき、平均分子量 ( $M$ ) や解離度、会合度 ( $\alpha$ ) がよく使われる。

## 【1】具体値を代入するときの留意点

### ① 濃度の単位の違いに注意する

これらの現象はすべて溶媒の平衡時に関するものであるが、平衡温度や平衡圧力の純溶媒と溶液での差 ( $\Delta x$ ) を考えている。だから、その差は (純溶媒 - 溶液中の溶媒) = 溶質の濃度に比例するという形で表される。ただし、現象によって、濃度の単位が違っている。このことに注意しないと正しい計算はできない。そして、濃度の換算もふくめ濃度を必要な単位で求められること、つまり濃度計算ができることが必要である。

### ② 濃度は平衡時の溶液についての値を使う。

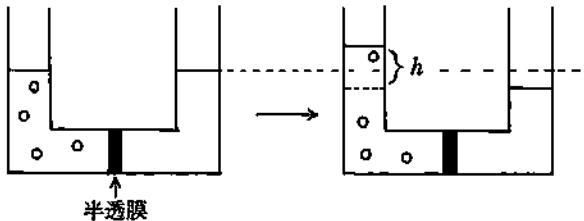


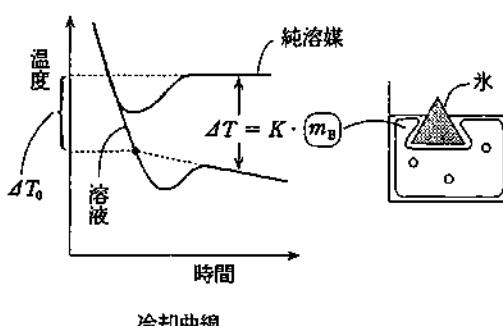
図1 非平衡

図2 平衡時

ある濃度  $c_B$  の浸透圧はいくらかと問われれば、 $\Delta P = RT \cdot c_B$  より求めればよい。しかし、もしこの液を左図1のような容器に入れて、放置して図2のようになって平衡に至ったときの浸透圧を計算で求めよといわれたとき

は、溶液の濃度として初濃度の  $c_B$  は使えない。溶媒が浸透してきた結果、この平衡時での B の濃度は減少しているからである。このことは、凝固点降下実験の場合にもいえる。冷却すると溶媒が固体となって析出していくため、それとともに溶液中の溶質の濃度は上がり、 $\Delta T = K \cdot m_B$  に従って凝固点はさらに下がっていく。そこで、ある溶液の凝固点とは、その溶液から固体が析出し始めた点である。これは、実験的には、過冷却現象がともなうので、左図のような冷却曲線から外挿によって求める。

(左図の  $\Delta T_0$ )



冷却曲線

### ③ 溶液中で独立に運動する粒子数を使う。

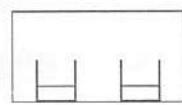
溶質が溶けるとき、イオンに分かれたり、会合が起こったりすることがある。式に代入すべき濃度を計算するときは、溶液中で独立粒子とみなされるものについて考えなくてはならない。

### ④ 圧と cm 溶液の換算をするようにする。

浸透圧の実験では、圧を cm 溶液で求められることが多い。 $\Delta P = RT \cdot c_B$  での圧力の単位は Pa で考えることが多いので、cm 溶液と Pa の換算ができなくてはならない。

## 基本演習 63 〈希薄溶液の公式の適用練習〉

- (1) 化合物 A 2.56 g をベンゼン 100 g に溶かした溶液の凝固点は 4.5 ℃ であった。ベンゼンの凝固点を 5.5 ℃、ベンゼンの  $K_f = 5.0 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$  として、A の分子量を求めよ。
- (2) 化合物 B 11.4 g を水に溶かして 100 mL にした溶液の浸透圧は、27 ℃ で  $8.3 \times 10^5 \text{ Pa}$  であった。B の分子量を求めよ。気体定数 =  $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
- (3) 塩化ナトリウム 3.90 g を水 100 g に溶かして、-4 ℃ にしたとき氷が何 g 析出するか。ただし、NaCl の電離度は 1、水の  $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$  とする。
- (4) 右の装置の 2 つのビーカーに、それぞれ水 100 g と尿素が 1 g と 3 g 溶けている。長時間放置すると左のビーカーの水の質量は何 g となるか。



(解) (1)  $\Delta T = K \cdot m$  を使う。

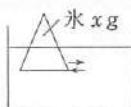
$$\Delta T = 5.5 - 4.5 = \frac{K}{5.0} \times \overbrace{\left( \frac{\frac{2.56}{M_A}}{0.1} \right)}^m \Rightarrow M_A = 128 \Rightarrow [1.3 \times 10^2]$$

(2)  $\Delta P = RT \cdot C$  を使う。

$$8.3 \times 10^5 = 8.3 \times 10^3 \times 300 \times \overbrace{\left( \frac{\frac{11.4}{M_B}}{0.1} \right)}^C \Rightarrow M_B = 342 \Rightarrow [3.4 \times 10^2]$$

$$(3) \Delta T = K \cdot m = 1.86 \times \left( \frac{\frac{3.90}{58.5} \times 2}{0.1} \right) = 2.48$$

となるから、この液は -2.48 ℃ が凝固点つまり凝固が生じはじめる点である。それ以下に温度を下げるとき凝固が起こり、氷が析出する。このとき析出物の中に NaCl は混ざってこず、純粋な水のみが析出することにまず注意しよう。さて、-4 ℃ では左図のような状態になり



の平衡が生じる。このときの温度と溶液中の溶質の濃度の間に

$$\Delta T = K \cdot m$$

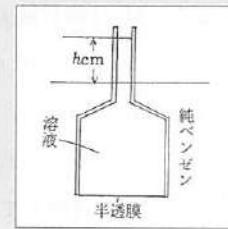
が成り立つ。よって、

$$4.0 = 1.86 \times \left( \frac{\frac{3.90}{58.5} \times 2}{(100-x) \times 10^{-3}} \right) \Rightarrow x = [38] \text{ g}$$

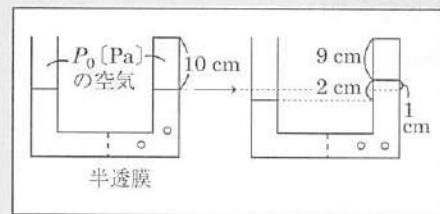
(4) 尿素が 1 g 溶けている液(A 液とする)の方が、3 g 溶けている液(B 液とする)より、水の蒸気圧が大きい。すなわち、水は蒸発しやすい。したがって、水は A 液で蒸発し、B 液で凝縮が起こり、A 液の水は減少し、B 液の水は増加する。これは、水と尿素の量比が同じになるまで続く。水は全部で  $100 \text{ g} \times 2 = 200 \text{ g}$  あり、尿素は 1 : 3 の比で存在するので、A 液の水は  $200 \times \frac{1}{4} = [50] \text{ g}$ 、B 液の水は  $200 \times \frac{3}{4} = 150 \text{ g}$  となる。すなわち、A 液から B 液に水が 50 g 移動する。

## 基本演習 64 〈浸透圧の計算〉

- (1) 分子量  $1.0 \times 10^4$  のポリスチレン  $1.0\text{ g}$  を  $1000\text{ g}$  のベンゼンに溶かした溶液の①凝固点降下度と② $27^\circ\text{C}$ における右図の液柱の高さ  $h$ とを求めよ。ただし、 $27^\circ\text{C}$ におけるベンゼンとこの溶液の密度は  $0.88\text{ g/cm}^3$ 、水銀の密度は  $13.5\text{ g/cm}^3$ 、 $K_f = 5.07\text{ K}\cdot\text{kg/mol}$ 、 $R = 8.3 \times 10^3\text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ 、 $1\text{ cmHg} = 1.33 \times 10^3\text{ Pa}$  とする。



- (2) 右図の装置の左側に純水、右側にある物質の水溶液を入れて、右側の装置の上をふたをして放置したところ、液面差が  $2\text{ cm}$  の所で平衡に達した。このときの浸透圧は何 Pa か。ただし、大気圧は  $P_0$  (Pa)、 $1\text{ cm}$  水柱 =  $98\text{ Pa}$  とする。



(解)

$$(1) \Delta T = 5.07 \times \left( \frac{\frac{1}{\text{kg}} \times \frac{1}{1.0 \times 10^4} \text{ mol}}{1} \right) = 5.07 \times 10^{-4} \text{ K} \quad \leftarrow \text{これは小さすぎて測定できない!} \\ \text{kg} (\odot)$$

$$(2) \Delta P = 8.3 \times 10^3 \times 300 \times \left( \frac{\frac{1}{10^4} \text{ mol}}{(1000+1) \times \frac{1}{0.88} \times 10^{-3} \text{ mL(全)}} \right) = 2.2 \times 10^2 \text{ Pa}$$

この Pa の単位による圧力を、溶液の液柱の高さの単位、すなわち cm 溶液におさなくてはならない。まず、 $1\text{ cmHg} = 1.33 \times 10^3\text{ Pa}$  を使って水銀柱におおす。次に液柱の高さの変換をする。一般に密度  $d_1(\text{g/cm}^3)$  で  $h_1\text{ cm}$  の液柱を密度  $d_2(\text{g/cm}^3)$  の液柱の高さ  $h_2$  に変換するとき、 $d_2/d_1$  倍重くなったのだから、高さは  $d_1/d_2$  倍になると考えて

$$h_2 = h_1 \times (d_1/d_2)$$

とすることができる。

以上より

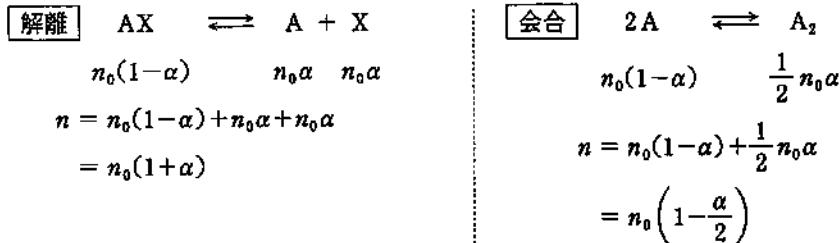
$$\Delta P = 2.2 \times 10^2 \left| \times \frac{1}{1.33 \times 10^3} \right| \left| \times \frac{13.5}{0.88} \right| = 2.53 \cdots \Rightarrow 2.5 \text{ cm} \quad \leftarrow \text{これなら測定できる}$$

- (2) 右側の密封された空気に注目すると、体積が  $\frac{9}{10}$  倍になったので、圧力は  $\frac{10}{9}$  倍すなわち、 $P_0 \times \left( \frac{10}{9} \right)$  (Pa) である。よって、半透膜を隔てて左右の溶媒にかかる静圧の差 = 浸透圧  $\Delta P$  は、

$$\Delta P = \Delta P_{\text{空気}} + \Delta P_{\text{水柱}} \\ = \left( \frac{10}{9} P_0 - P_0 \right) + 2 \times 98 = \boxed{\frac{P_0}{9} + 196} \text{ (Pa)}$$

② 希薄溶液の  $\Delta T$ ,  $\Delta P$  等のデータと溶液内での溶質の状態

$\Delta T$ ,  $\Delta P$  は物質量 (mol) に比例する。これは、溶けている粒子の形や重さに関係なくただ数に比例して  $\Delta T$ ,  $\Delta P$  が決まることを意味する。だから、たとえば、NaCl の 1 mol を溶かしたとき、 $\text{Na}^+$  が 1 mol,  $\text{Cl}^-$  が 1 mol 生じたとすると、 $\Delta T$ ,  $\Delta P$  に対し全部で 2 mol 分の働きをすることになるのである。そこで、 $\Delta T$ ,  $\Delta P$  を計算で求めようとするなら、溶液中で、このように独立して運動している粒子の物質量 (mol) をもとに濃度を求め、それらを式に代入しなければならない。



ところが、私たちが実験する場合、液中で溶質が解離していたり、会合していたりする様が見えるわけではない。水何 g に  $W$  g の溶質を溶かしたとき  $\Delta T$ ,  $\Delta P$  が実験データとして得られるのである。この  $\Delta T$ ,  $\Delta P$  の値と、 $\Delta T = K \cdot m$ ,  $\Delta P = RT \cdot C$  より溶液中で独立して運動している粒子の物質量（これを  $n$  とする）が求まるのである。この  $n$  より、液中の溶質の存在状態を考察するというのが通常の研究の方向なのである。3つの解釈がよくなされる。

- ① 理由は問わず、 $i$  という補正係数（活量係数ということもある）を使って真の物質量 ( $n_0$ ) との関係を与える。

$$n = i \cdot n_0 \quad \left( n_0 = \frac{W}{M} \right)$$

- ② 平均分子量  $\bar{M}$  を使って解釈する。

$$n = \frac{W}{\bar{M}}$$

- ③ 解離または会合がほぼ確実とみなせるときは、解離度  $\alpha$ , 会合度  $\alpha$  を上のように導入し

$$n = n_0 \cdot f(\alpha)$$

と与える。

この 3 つの解釈の間には

$$n = i n_0 = \frac{W}{M} = n_0 f(\alpha) \quad \left( n_0 = \frac{W}{M} \right)$$

の関係があるから

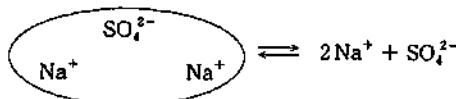
$$i = f(\alpha), \bar{M} = \frac{M}{f(\alpha)}, i \bar{M} = M$$

などが得られる。

## 基本演習 65 〈溶質の溶液中での解離、会合度〉

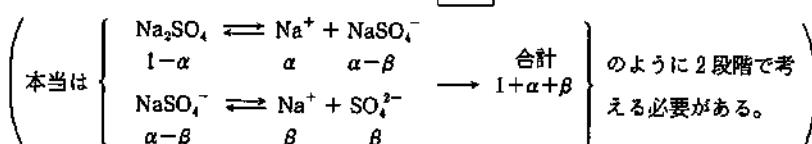
- (1) 1 mol/kg の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の水溶液の凝固点は  $-5.02^\circ\text{C}$  である。このとき  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の見かけの電離度はいくらか。水の  $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ 。
- (2) ベンゼン 100 g に安息香酸 0.976 g を溶解した溶液の凝固点は  $5.28^\circ\text{C}$  であった。この溶液中の安息香酸のみかけの分子量と会合度を求めよ。ただし、ベンゼンの凝固点は  $5.50^\circ\text{C}$ 、 $K_f = 5.12 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$  である。

(解) (1)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  は水中では完全に電離して  $\text{Na}^+$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  として存在していると考えられる。しかし、 $\text{Na}^+$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  は互いに引き合うので、 $\text{Na}^+$  のかなり近いところに  $\text{SO}_4^{2-}$  がやってきたり、逆に  $\text{SO}_4^{2-}$  のかなり近いところに  $\text{Na}^+$  がやってきたりする。 $\text{Na}^+$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  の距離がある値以下のときは、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  分子を形成していると考えると

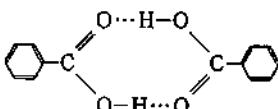


のような平衡が溶液中で存在していると考えることもできる。(ただし、これは  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の溶解平衡  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{固}) + \text{aq} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+\text{aq} + \text{SO}_4^{2-}\text{aq}$  ではない)

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Na}_2\text{SO}_4 & \rightleftharpoons & 2\text{Na}^+ & + & \text{SO}_4^{2-} & \text{合計} \\ \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \Rightarrow 1 - \alpha & & 2\alpha & & \alpha & & 1 + 2\alpha \\ 5.02 = 1.86 \times (1 + 2\alpha) & & & & \alpha = & \boxed{0.85} & \end{array}$$



(2) 安息香酸は、有機溶媒中では、水素結合による二量体化を起こしやすい。



$$2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightleftharpoons (\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2 \quad \text{合計}$$

$$1-\alpha \qquad \frac{\alpha}{2} \qquad 1-\frac{\alpha}{2}$$

$$\Delta T = 5.50 - 5.28 = 0.22$$

$$0.22 = 5.12 \times \left( \frac{0.976}{M} + 0.1 \right) \Rightarrow M = \boxed{227}$$

$$0.22 = 5.12 \times \left( \frac{0.976}{122} \right) \times \left( 1 - \frac{\alpha}{2} \right) \div 0.1 \Rightarrow \alpha = \boxed{0.93}$$

なお、 $M = M \times \frac{1-\alpha}{1-\frac{\alpha}{2}} + 2M \times \frac{\frac{\alpha}{2}}{1-\frac{\alpha}{2}} = \frac{M}{1-\frac{\alpha}{2}}$  より  $1 - \frac{\alpha}{2} = \frac{M}{M}$  となるから、この式

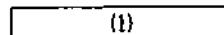
より  $\alpha$  を求めてもよい。

## 自習問題

\* はハイレベル

84. 以下の文の [ ] に適切な文字式、数字、語句を記入せよ。

不揮発性物質を溶かした希薄溶液の沸点は、純粋な溶媒の沸点よりも高い。このような現象を沸点上昇といい、それらの沸点の差  $\Delta T$  [K] を沸点上昇度とよぶ。 $\Delta T$  [K] は、溶液の質量モル濃度に比例し、その比例定数  $K_b$  [K · kg/mol] は、質量モル濃度が 1 mol/kg のときの  $\Delta T$  [K] に等しい。この比例定数  $K_b$  [K · kg/mol] は溶媒の種類によって決まり、溶質の種類には関係しない。いま、モル質量が  $M$  [g/mol] の非電解質  $x$  [g] が溶媒  $y$  [g] に溶けているとするとき、 $\Delta T$  [K] は①式によって表される。

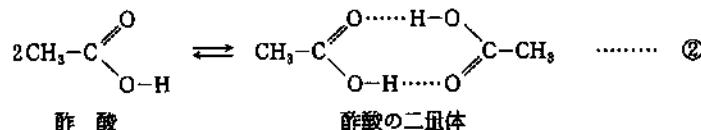


グルコース（モル質量 180 g/mol）の 0.900 g を水 100 g に溶かして溶液 A を調製すると、その溶液 A の沸点は水の沸点よりも 0.026 K 高くなった。したがって、尿素（モル質量 60.1 g/mol）の 6.01 g を水 200 g に溶かすと、その溶液の沸点は水の沸点よりも [2] K 上昇すると計算できる。

希薄溶液の凝固点が純粋な溶媒の凝固点よりも低くなる凝固点降下においても、①式と同様な関係が成り立つ。このとき、 $\Delta T$  [K] を凝固点の差（凝固点降下度）とし、質量モル濃度が 1 mol/kg のときの凝固点降下度を比例定数  $K_f$  [K · kg/mol] とする。

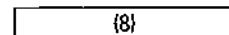
しかし、溶質が電解質の場合や、溶液中で 2 個以上の溶質分子が水素結合などによって結びつく場合には注意が必要である。例えば、塩化ナトリウム（モル質量 58.4 g/mol）が水溶液中で完全に電離すると考えると、上のグルコースの水溶液 A と同じ沸点を示す塩化ナトリウムの水溶液をつくるためには、水 200 g に塩化ナトリウム [3] g を溶かす必要がある。

また、酢酸をベンゼンに溶かすと、②式で示すように酢酸はその 2 分子の間で水素結合して二量体 1 分子を形成するので、ベンゼン溶液中には酢酸とその二量体が存在する。



このため、その溶液の凝固点降下度は、ベンゼンの  $K_f$  [K · kg/mol] と溶液の質量モル濃度とから計算した凝固点降下度よりも [4] い値を示す。

いま、酢酸のモル質量を  $M_1$  [g/mol] とする。酢酸  $\alpha$  [mol] を一定量のベンゼンに溶かしたとき、見かけのモル質量として  $M_2$  [g/mol] が得られた。このとき、酢酸  $\alpha$  [mol] が二量体になっていたとするとき、この溶液中には [5] [mol] の酢酸と [6] [mol] の二量体が存在するので、これらの物質量の和は [7] [mol] となる。 $M_2$  [g/mol] は、酢酸およびその二量体のモル質量と、それらが溶液中に存在する割合から求めることができる。[8] [mol] は③式によって表される。



(99 関西大)

85\* 200g の水に塩化バリウム 0.01 mol を溶かした溶液と、200g の水に硫酸ナトリウム 0.01 mol を溶かした溶液とを混合した後、 $-0.46^{\circ}\text{C}$  まで冷却した。そのとき得られた結果は、つぎの記述のうちのどれにもっとも近いか。ただし、水のモル凝固点降下は  $1.86\text{ K} \cdot \text{kg/mol}$  である。

- (1) 氷はできない。 (2) およそ 80g の氷ができる。 (3) およそ 120g の氷ができる。  
 (4) およそ 240g の氷ができる。 (5) およそ 360g の氷ができる。 (6) 氷はすべて氷になる。

(84 東京工業大)

86\* 自由に混じり合う A と B の 2 種類の揮発性のある非電解質液体を混合した溶液がある。A および B の純物質の蒸気圧をそれぞれ  $P_A^{\circ}$ ,  $P_B^{\circ}$  とし、溶液中の各物質量を  $n_A$ ,  $n_B$  としたとき、一定温度に保った溶液の蒸気圧  $P$  は理想的には次式で表せる。

$$P = P_A^{\circ} \times \frac{n_A}{n_A + n_B} + P_B^{\circ} \times \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad \dots \dots \dots \quad ①$$

この揮発性液体 B を不揮発性の非電解質に替え、これを溶質として A に溶解した場合について考えると、B は不揮発性であるから、 $P_B^{\circ} = \boxed{\text{ア}}$  となり、①式は

$$P = \boxed{\text{イ}} \quad \dots \dots \dots \quad ②$$

と表せる。②式において  $\boxed{\text{ウ}} < 1$  なので、この溶液の蒸気圧  $P$  は、必ず純溶媒の蒸気圧  $P_A$  よりも小さな値を示すことになる。したがって、不揮発性物質を溶解した溶液の蒸気圧は、同じ温度の純溶媒の蒸気圧と比べて低くなる。この現象を  $\boxed{\text{エ}}$  という。

この不揮発性物質 B を A に溶解したときの、溶液の蒸気圧の変化率を  $\frac{P_A^{\circ} - P}{P_A^{\circ}}$  とすると、

$$\frac{P_A^{\circ} - P}{P_A^{\circ}} = \frac{\boxed{\text{オ}}}{n_A + n_B} \quad \dots \dots \dots \quad ③$$

が成り立つ。希薄溶液では  $n_A$  に対して  $n_B$  は十分に小さいので、③式は

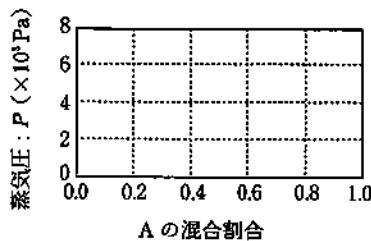
$$\frac{P_A^{\circ} - P}{P_A^{\circ}} \approx \boxed{\text{カ}} \text{ となる。}$$

ここで  $n_A$  を溶媒 1 kg の物質量とする、 $n_B$  は溶媒 1 kg に溶解している溶質の物質量になり、希薄溶液では蒸気圧の変化率は溶質の質量モル濃度に比例することになる。

問 1  $\boxed{\text{ア}}$  ~  $\boxed{\text{カ}}$  に最も適当な語句、整数もしくは式を入れて文章を完成せよ。

問 2 2 種類の揮発性の非電解質液体 A と B を混合

し、 $20^{\circ}\text{C}$  に保った。この溶液の蒸気圧  $P$  が①式に従うと仮定して、 $P$  と溶液中における A の混合割合との関係を示すグラフを右図に記せ。ただし、 $20^{\circ}\text{C}$  における純粋な A と B の蒸気圧はそれぞれ  $2 \times 10^3 \text{ Pa}$ ,  $6 \times 10^3 \text{ Pa}$  とし、溶液中ににおける A の混合割合は  $\frac{n_A}{n_A + n_B}$  とする。



問 3 水 360.0 g にスクロース 34.2 g を溶解した。 $100^{\circ}\text{C}$  におけるこの溶液の蒸気圧は何 Pa か。

ただし、水は外気圧  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  のとき  $100^{\circ}\text{C}$  で沸騰するものとし、水およびスクロースの分子量はそれぞれ 18 と 342 とする。

問 4  $20^{\circ}\text{C}$  の水 1800 g に、ある不揮発性の非電解質 5.4 g を溶解したところ、この希薄溶液の蒸気圧は純粋な水の蒸気圧より  $6 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  降低了した。この非電解質の分子量はいくらになるか、答は整数値で記せ。ただし、 $20^{\circ}\text{C}$  の純粋な水の蒸気圧を  $2 \times 10^3 \text{ Pa}$  とし、水の分子量は 18 とする。

(03 京都薬大)

## 解答・解説

### Part 1 演習 [1] ~ [2] 解答・解説(自習部分のみ)

[1]

- a ⑤ b ⑥ c ⑥ d ① e ⑦ f ⑨

| 基準原子                | 基準値 | グラム量 | $N_A$                        | ←----- 1 mol |
|---------------------|-----|------|------------------------------|--------------|
| 現在 $^{12}\text{C}$  | 12  | 12g  | $6 \times 10^{23}$           | ○            |
| この間 $^{12}\text{C}$ | 120 | 120g | $6 \times 10^{23} \times 10$ | ○○○○○○○○○○   |

1 mol は、今より10倍粒子が集まつた集団をさす。よって、

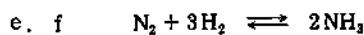
- ① 1 molあたりの具体量 (例  $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ,  $\frac{\text{L}}{\text{mol}}$ , …… 一般に  $\frac{\text{□}}{\text{mol}}$ ) は 10 倍  
 ② ある具体量あたりの mol (例  $\frac{\text{mol}}{\text{g}}$ ,  $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ , …… 一般に  $\frac{\text{mol}}{\text{□}}$ ) は  $\frac{1}{10}$  倍

a.  $AT = K \cdot m \Rightarrow K$  の単位 =  $\frac{\text{度} \cdot \text{kg}}{\text{mol}}$   $\xrightarrow{\text{①より}} [10\text{倍}]$  ⑤

b.  $\frac{\text{mol}}{96500 \text{ クーロン}} \xrightarrow{\text{②より}} [\frac{1}{10} \text{ 倍}]$  ⑥

c.  $\frac{\text{mol}}{\text{L}} \xrightarrow{\text{②より}} [\frac{1}{10} \text{ 倍}]$  ⑦

d.  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log \underbrace{[\text{H}^+]_0}_{\substack{\text{現在値} \\ \text{②より}}} \times \underbrace{\frac{1}{10}}_{\substack{\text{②より}}} = \text{pH}_0 + 1$  ⑧



$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{-2} \xrightarrow{\text{②より}} \left( \frac{1}{10} \right)^{-2} = e [100 \text{ 倍}]$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} (\text{atm})^{-2} \xrightarrow{\text{molなし}} f [不变]$$

[2]

- (A) (1) 117.3 (2) 8 (3) 116 (B)  $^{35}\text{Cl}$  を 3 個含む分子。42.2%  
 (C) (3), (4)

(A) (1) 分子量は、原子の段階で平均化して原子量を求めておけば、それらの和で求まる。原子量の仮平均を B が 10, Cl が 35 とすると、

$$\overline{M}_B = 10 + 1 \times 0.804 = 10.804$$

$$\overline{M}_{Cl} = 35 + 2 \times 0.245 = 35.49$$

$$\text{よって, } \overline{M}_{BCl_3} = 10.80 + 35.49 \times 3 = 117.27 \Rightarrow 117.3$$

(2) 分子量から見れば, Cl について

- |                              |                                   |  |                              |
|------------------------------|-----------------------------------|--|------------------------------|
| ① $35 \times 3$<br>$(= 105)$ | ② $35 \times 2 + 37$<br>$(= 107)$ | ③ $35 \times 1 + 37 \times 2$<br>$(= 109)$ | ④ $37 \times 3$<br>$(= 111)$ |
|------------------------------|-----------------------------------|--|------------------------------|

の 4 種があり、ここに B の 10 か 11 を足すと

(115, 116), (117, 118), (119, 120), (121, 122)

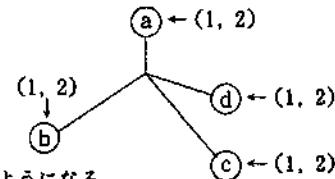
の合計 8 種の分子量のものがあることがわかる。

(3)  $BCl_3$  は正三角形の分子である。無限の Cl 原子の入った袋の中から、3 個 Cl 原子を取り出し、順に a, b, c の位置においていく操作を考える。それらの存在確率は

- ①  $35 \times 3$  は  $(0.755)^3$   
 ②  $35 \times 2 + 37$  は  ${}_3C_1 \times (0.755)^2 \times (0.245) = (0.755)^2 \times 0.735$   
 ③  $35 \times 1 + 37 \times 2$  は  ${}_3C_2 \times (0.755) \times (0.245)^2$   
 ④  $37 \times 3$  は  $(0.245)^3$

存在確率は、① > ② > ③ > ④ の順であることがわかる。また、B については  $^{10}B$  の方が  $^{11}B$  より存在比が大きい。よって、 $BCl_3$  の中で最も存在比が多いのは  $^{10}B(^{35}Cl)_3$  であり、その分子量は 116 である。

B)  $^{35}Cl$  を 1,  $^{37}Cl$  を 2 で表す。右の a, b, c, d に 1 と 2 が入るとき、その場合の数は、a ~ d それぞれで 1, 2 の 2 通りが入るから、 $2 \times 2 \times 2 \times 2 = 2^4 = 16$  通りある。ただ、正四面体の対称性があるため、たとえば (a, b, c, d) = (1, 1, 2, 2) と (2, 1, 2, 1) は同じ分子となる。以上のこと考慮すると次のようになる。



| $^{35}Cl$      | 4 個  | 3 個  | 2 個  | 1 個  | 0 個  |              |
|----------------|--|--|--|--|--|--------------|
| $^{37}Cl$      | 0 個  | 1 個  | 2 個  | 3 個  | 4 個  |              |
| a              | 1  | 2 1 1 1  | 2 2 2 1 1 1  | 1 2 2 2  | 2  |              |
| b              | 1  | 1 2 1 1  | 2 1 1 2 2 1  | 2 1 2 2  | 2  |              |
| c              | 1  | 1 1 2 1  | 1 2 1 2 1 2  | 2 2 1 2  | 2  |              |
| d              | 1  | 1 1 1 2  | 1 1 2 1 2 2  | 2 2 2 1  | 2  |              |
| 計              | ${}_4C_4 = 1$  | ${}_4C_3 = 4$  | ${}_4C_2 = 6$  | ${}_4C_1 = 4$  | ${}_4C_0 = 1$  | 計 $2^4 = 16$ |
| 1つ1つの存在確率      | $\left(\frac{3}{4}\right)^4$                                     | $\left(\frac{3}{4}\right)^3 \left(\frac{1}{4}\right)$  | $\left(\frac{3}{4}\right)^2 \left(\frac{1}{4}\right)^2$  | $\left(\frac{3}{4}\right) \left(\frac{1}{4}\right)^3$  | $\left(\frac{1}{4}\right)^4$                                   |              |
| 各場合について合計の存在確率 | $1 \times \left(\frac{3}{4}\right)^4$<br>  <br>$\frac{3^4}{4^4}$ | $4 \times \left(\frac{3}{4}\right)^3 \left(\frac{1}{4}\right)$<br>  <br>$\frac{4 \times 3^3}{4^4}$ | $6 \times \left(\frac{3}{4}\right)^2 \left(\frac{1}{4}\right)^2$<br>  <br>$\frac{6 \times 3^2}{4^4}$ | $4 \times \left(\frac{3}{4}\right) \left(\frac{1}{4}\right)^3$<br>  <br>$\frac{4 \times 3}{4^4}$ | $1 \times \left(\frac{1}{4}\right)^4$<br>  <br>$\frac{1}{4^4}$ | 計<br>1       |

以上より  $^{35}Cl$  を 3 個含む分子 の存在確率が最も高く、それは

$$\frac{4 \times 3^3}{4^4} \times 100 = 42.2\%$$

である。

$$(C) (1) C の原子量 = ^{12}C の原子量 \times 0.989 + ^{13}C の原子量 \times 0.011$$

$$\approx 12 \times 0.989 + 13 \times 0.011 (= 12 + 1 \times 0.011)$$

$$= 12.01$$

$$= 12.0$$

よって、CH<sub>3</sub>OH の分子量は 32 としてよい。1 分子の CH<sub>3</sub>OH の中には 1 個の C が含まれているのみであるから

$$^{12}\text{CH}_3\text{OH} : ^{13}\text{CH}_3\text{OH} = 0.989 : 0.011$$

つまり、全 CH<sub>3</sub>OH 分子の中で、<sup>13</sup>C を含む分子の比率は 0.011 である。そして、<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>OH の分子量は 33 である。

$$\begin{array}{ccccccccc} 0.79 & \times 1000 & \times \frac{1}{32} & \times \frac{1.1}{100} & \times 33 & = 9.0 & \Rightarrow & \times \\ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} & \text{メタノール} & \text{全 CH}_3\text{OH} & ^{13}\text{CH}_3\text{OH} & ^{13}\text{CH}_3\text{OH} & \text{g} & & \end{array}$$

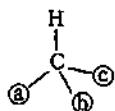
$$(2) ^{36}\text{Cl} を含まない分子 = ^{37}\text{Cl} のみの分子 = 0.242 \times 0.242$$

$$^{37}\text{Cl} を含む分子 = 1 - (0.242)^2$$

$$\therefore ^{37}\text{Cl} を含む分子 : ^{36}\text{Cl} を含まない分子 = [1 - (0.242)^2] : (0.242)^2 \Rightarrow \times$$

(3) クロロホルム = CHCl<sub>3</sub> であるから、a, b, c の中に <sup>35</sup>Cl か <sup>37</sup>Cl が入ったものが考えられる。

M = 118 は <sup>35</sup>Cl が 3 個入ったもの、M = 120 は <sup>37</sup>Cl が 1 個入ったものである。



|                  |     |     |     |     |
|------------------|-----|-----|-----|-----|
| <sup>35</sup> Cl | 3   | 2   | 1   | 0   |
| <sup>37</sup> Cl | 0   | 1   | 2   | 3   |
| M                | 118 | 120 | 122 | 124 |

$$^{35}\text{Cl} \approx \frac{3}{4}, \quad ^{37}\text{Cl} \approx \frac{1}{4} \text{ とすると}$$

$$\left. \begin{array}{l} M = 118 \\ M = 120 \quad 3 \times \left( \frac{3}{4} \right)^3 \times \left( \frac{1}{4} \right) \end{array} \right\} \left( M = 118 \right) : \left( M = 120 \right) = 1 : 1 \Rightarrow \circ$$

(4) デンプンは  $\text{---C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{---}_n$  の分子式を持つ。

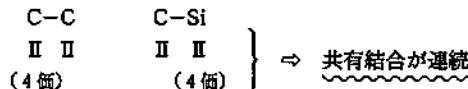
$$\left. \begin{array}{l} ^{12}\text{C} を含まない分子 = ^{12}\text{C} のみの分子 = (0.989)^{6n} \xrightarrow{n \text{ は大なので}} 0 \\ ^{12}\text{C} を含む分子 = 1 - (0.989)^{6n} \xrightarrow{1} \end{array} \right\} \Rightarrow \circ$$

③

- |   |
|---|
| (1) イ 原子 ロ 電子対 ハ 陽イオン ニ 陰イオン ホ 静電(引)(クーロン(引))<br>ヘ 分子 ト 分子間(ファンデルワールス) チ 自由電子 |
| (2) リ 面心立方 ル 12 ワ 4<br>ヌ 体心立方 ヲ 8 カ 2   |
| (3) ヨ 6.8 タ 1.5   |



・ダイヤモンド、炭化ケイ素

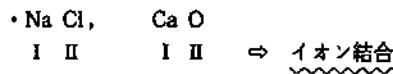


I - I 金属結合

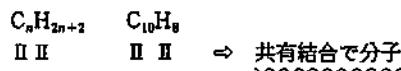
I - II イオン結合

II - II 共有結合

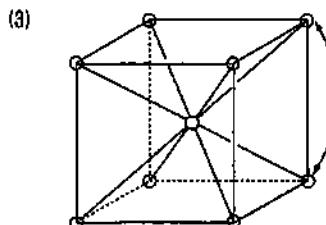
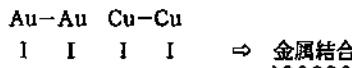
(I : 金属元素)  
(II : 非金属元素)



・パラフィン、ナフタレン



・金、銅



$$\frac{\text{与}}{\text{求}} = \frac{3.5 \times 10^{-8}}{\text{cm}} : \frac{0.53}{\text{g/cm}^3} : \frac{6.0 \times 10^{23}}{\text{個/mol}} : M$$

与えてある数値の中で密度は単位格子と関係する比の値である。そこで、この値を与える式を導く。

$$0.53 = \frac{\text{単位格子の g}}{\text{単位格子の cm}^3} = \frac{\frac{M}{6.0 \times 10^{23}} \times 2}{(3.5 \times 10^{-8})^3}$$

これより

$$M = 6.8$$

また、対角線 =  $4r_{\text{Li}} = 3.5 \times 10^{-8} \times \sqrt{3}$  より

$$r_{\text{Li}} = 1.5 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

[4]

- |                             |        |                     |
|-----------------------------|--------|---------------------|
| (1) (a) AB <sub>3</sub>     | (b) AB | (c) AB <sub>2</sub> |
| (2) (b) 6                   | (c) 6  |                     |
| (3) $\frac{2\sqrt{6}}{3} r$ |        |                     |

(1) 組成式 = A<sub>a</sub>B<sub>b</sub> は  $\frac{\text{個(A)}}{\text{個(B)}}$  という比の値より決まる。よって、組成式は、単位格子からも求めるこ

とができる（通常は元素の質量分析より求める）。

$$(a) \text{○} : \bullet = \left(\frac{1}{8} \times 8\right) : \left(\frac{1}{2} \times 6\right) = 1 : 3 \Rightarrow \boxed{\text{AB}_3}$$

$$(b) \text{ } O : \bullet = \left( \frac{1}{8} \times 8 \right) : 1 = 1 : 1 \Rightarrow \boxed{\text{AB}}$$

$$(c) \text{ } O : \bullet = \left( \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 \right) : \left( \frac{1}{4} \times 12 + 1 \right) = 4 : 4 \Rightarrow \boxed{\text{AB}}$$

頂点 面心 邊心 体心

(2)  $\text{Br}^-$  と接触しているイオンは  $\text{Na}^+$  だから、 $\text{Br}^-$  のまわりの  $\text{Na}^+$  の数、つまり、配位数を求めればよい。

そうすると、(b)では 8、(c)では 6 となる。

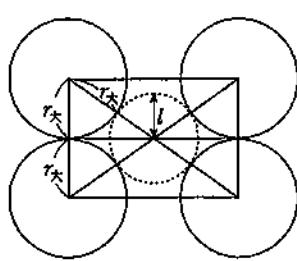
ところがよく考えてみると、 $\text{Br}^-$  と  $\text{Na}^+$  が接触しているかどうかは検討していない。この接触条件は、イオン性結晶の構造を考える上で大切であるので、ここで、一般的に導くことにしよう。

$r_{\text{大}}, r_{\text{小}}$  の半径をもつ 2 つの球が集合しているとき、

- ① 大きい球どうしが接觸
- ② 大きい球と小さい球が接觸

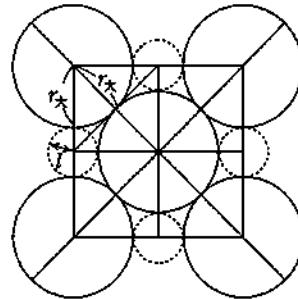
のいずれかで構造が保たれている。まず、大きい球のみで集合したときの断面図を考えてみる。

(b)



$$l = r_{\text{大}} \times \sqrt{3} - r_{\text{大}} \\ = (\sqrt{3} - 1) \cdot r_{\text{大}}$$

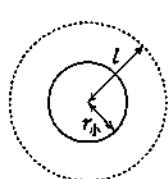
(c)



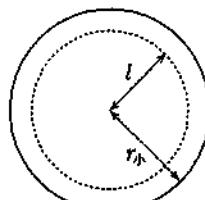
$$l = r_{\text{大}} \times \sqrt{2} - r_{\text{大}} \\ = (\sqrt{2} - 1) \cdot r_{\text{大}}$$

この断面図から、(b)では  $l = (\sqrt{3} - 1) \cdot r_{\text{大}}$ 、(c)では  $(\sqrt{2} - 1) \cdot r_{\text{大}}$  の大きさの穴があることがわかる。実際は、この穴のまん中に  $r_{\text{小}}$  が入っているのであるが、 $r_{\text{小}}$  が  $l$  より小さかったら、すっぽりとはまり込んでしまうため、大きな球と小さな球は接觸できない。つまり、大きな球どうしが接觸したままである。

一方、 $r_{\text{小}}$  が  $l$  より大きければ、無理に押し込むことになる。このとき大きな球は互いに離れなくてはならない。つまり、大きな球と小さな球が接觸することになる。まとめると、



$$r_{\text{小}} < l$$



$$r_{\text{小}} > l$$

大きな球と大きな球が接觸したまま 大きな球と小さな球が接觸する

よって、大きな球と小さな球が接觸する条件は、

$$(b) \text{ (8 配位) では } r_{\text{小}} > l = (\sqrt{3} - 1)r_{\text{大}} \Leftrightarrow \frac{r_{\text{小}}}{r_{\text{大}}} > \sqrt{3} - 1$$

$$(c) \text{ (6 配位) では } r_{\text{小}} > l = (\sqrt{2} - 1)r_{\text{大}} \Leftrightarrow \frac{r_{\text{小}}}{r_{\text{大}}} > \sqrt{2} - 1$$

となる。

ここで、 $\text{Na}^+$  と  $\text{Br}^-$  でこれらの条件が満たされているかどうか検討する。まず、 $r_{\text{小}}/r_{\text{大}}$  を求める。

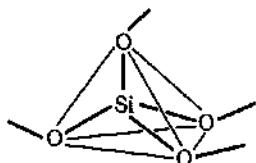
$$\frac{r_{\text{小}}}{r_{\text{大}}} = \frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Br}^-}} = \frac{0.95}{1.95} = 0.487$$

このイオン半径比は  $\sqrt{3}-1 \approx 0.73$  より小さい。よって、(b)では  $\text{Na}^+$  と  $\text{Br}^-$  は接触しない。つまり、大きいイオンの  $\text{Br}^-$  どうしが接触している。よって、 $\text{Br}^-$  と接触しているイオンは  $\text{Na}^+$  ではなく  $\text{Br}^-$  であり、その数は図(b)より 6 個となる。

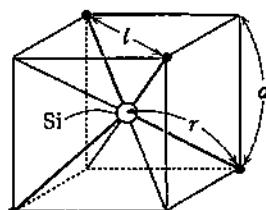
一方、このイオン半径比は  $\sqrt{2}-1 \approx 0.41$  よりは大きい。よって、(c)では  $\text{Na}^+$  と  $\text{Br}^-$  は接触している。よって、 $\text{Br}^-$  と接触しているイオンは  $\text{Na}^+$  であり、その数は図より 6 個である。

(補)  $\text{NaBr}$  は実際は(c)の構造(6配位)で結晶している。8配位構造の(b)では半径比が小さすぎて  $\text{Na}^+$  と  $\text{Br}^-$  が接触できるところまで近づくことができないからである。

(3)  $\text{SiO}_2$  の結晶は水晶と呼ばれており、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  の結晶が連続する共有結合性結晶である。 $\text{Si}$ を中心とする正四面体の頂点に  $\text{O}$  が位置している。



本問では、 $\text{Si}-\text{O}$  の距離を  $r$ としたときの  $\text{O}-\text{O}$  の距離  $l$  を求めるのであるが、補助立方体を使えば容易に求めることができる。



$$l = \sqrt{2}a$$
$$2r = \sqrt{3}a$$
$$\therefore l = \sqrt{2} \times \frac{2}{\sqrt{3}}r = \boxed{\frac{2\sqrt{6}}{3}r}$$

⑤

問1 4個

問2 12個

問3 密度  $\left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) = \frac{44.0}{\frac{6.02 \times 10^{23}}{(5.62 \times 10^{-8})^3} \times 4} = 1.65$

問4 (c)

問5 分子間に働く力は弱いので、他の結晶に比べてやわらかく、融点も低く、また昇華しやすい。

問1  $\text{CO}_2$  は直線形の分子であり、また格子中で分子の向いている方向が一方向ではないので、どのように計算してよいかとまどったかもしれない。

しかし、炭素原子は面心立方格子上にあると与えてあるから

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

含まれていることは確かである。そこで、O も  $4 \times 2 = 8$  個分が含まれるといえる。なぜなら、単位格

子中では必ず 個(A)/個(B) の比は組成式と一致するからである。よって、CO<sub>2</sub> は全部で 4個 含まれている。

問2 Cは面心立方格子(12配位構造)上に存在するから、CO<sub>2</sub> も 12個 のCO<sub>2</sub>に囲まれると考えてよいであろう。

6 2.2L

7 問1 18.0 mol/L 問2 27.3 mL 問3 a 143 b 242 c 2.07

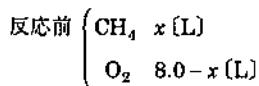
8 問1 30.0 mL 問2 0.106 g

9 4.26 mg/L

10 問1 2.16 % 問2 13.6 問3 29 %

11 問1  $2.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$

問2 気体の体積は、すべて標準状態で考えているので、反応による体積変化はすべて物質量変化に比例する。



とすると、

| CH <sub>4</sub> + 2O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O(液) 全 |    |          |    |   |              |
|--|----|----------|----|---|--------------|
| 前  | x  | 8.0 - x  | 0  | 0 | 8.0 [L]      |
| ①  | -x | -2x      | +x |   | -2x [L]      |
| 後  | 0  | 8.0 - 3x | x  |   | 8.0 - 2x [L] |

反応後の体積について

$$8.0 - 2x = 4.0$$

$$x = 2.0 \quad (8 - 3x = 2 > 0 \text{ OK})$$

よって、CH<sub>4</sub>の物質量は

$$\frac{2.0}{22.4} = 0.0892 \Rightarrow \boxed{8.9 \times 10^{-2} \text{ mol}}$$

問3 (1) P<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> =  $4.0 \times 10^4 \text{ Pa}$  P<sub>全</sub> =  $1.9 \times 10^5 \text{ Pa}$

(2) V, T一定での圧力の変化を考えているので、物質量に比例して、圧力が変化する。

| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 3O <sub>2</sub> → 2CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O(液) 全 |       |      |       |   |                               |
|---|-------|------|-------|---|-------------------------------|
| 前   | 0.40  | 1.5  | 0     | 0 | $1.9 \times 10^5 \text{ Pa}$  |
| ①   | -0.40 | -1.2 | +0.80 |   | $-0.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ |
| 後   | 0     | 0.3  | 0.8   |   | $1.1 \times 10^5 \text{ Pa}$  |

反応後の全圧は

$$\boxed{1.1 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

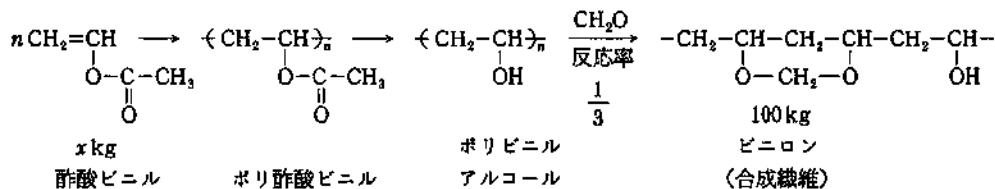
12 問1 ア - イ - ウ - エ +

問2 Q<sub>L</sub> 772 kJ/mol Q<sub>S</sub> -4 kJ/mol

問3 Q<sub>S</sub> < 0 である。そして、一般にルシャトリエの原理によると、温度を上げると吸熱反応方向に平衡が移動する。よって溶解度は増加する。

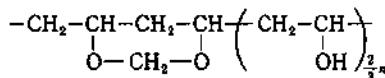
187 kg

ここで起こっている変化は次の通りである。

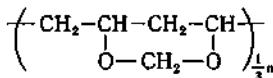


この問はビニロン 100 kg と酢酸ビニルの変化量関係を問うているだけであるが、どうも解きづらい。なぜであろうか。

それは、まずビニロンの化学式をどう表せばよいかでとまどうからである。反応した  $-\text{OH}$  は  $\frac{1}{3}$  であるので残りの  $\frac{2}{3}n$  について



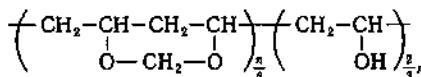
とまずは表せる。では反応した部分は



とすればよいのであろうか。これはよくない。なぜなら、ここでは  $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_2-\text{O}}{\text{C}}} \text{H}-$  が 2 つ表示されているため、高分子 1 分子中に、 $\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_2-\text{O}}{\text{C}}} \text{H}-$  が

$$\frac{n}{3} \times 2 + \frac{2}{3}n = \frac{4}{3}n$$

個含まれることになるからである。よって、この部分は  $\frac{1}{3}n \times \frac{1}{2} = \frac{n}{6}$  とすべきである。



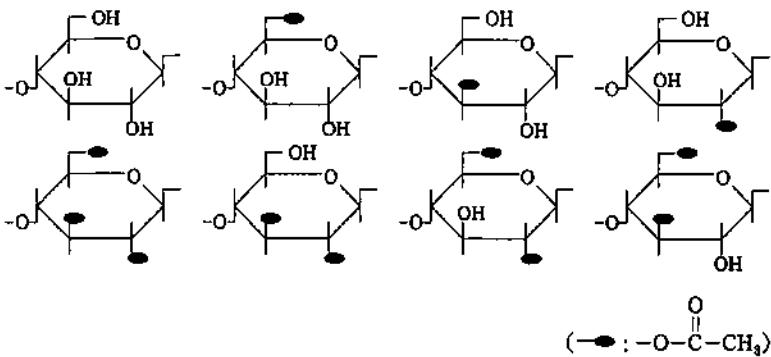
やっと化学式が確定したので次に分子量を求めてみよう。

$$M = 100 \times \frac{n}{6} + 44 \times \frac{2}{3}n = 46n$$

$$\frac{100}{46n} \quad | \quad \times n \quad | \quad \times 86 \quad | \quad = \boxed{187}$$

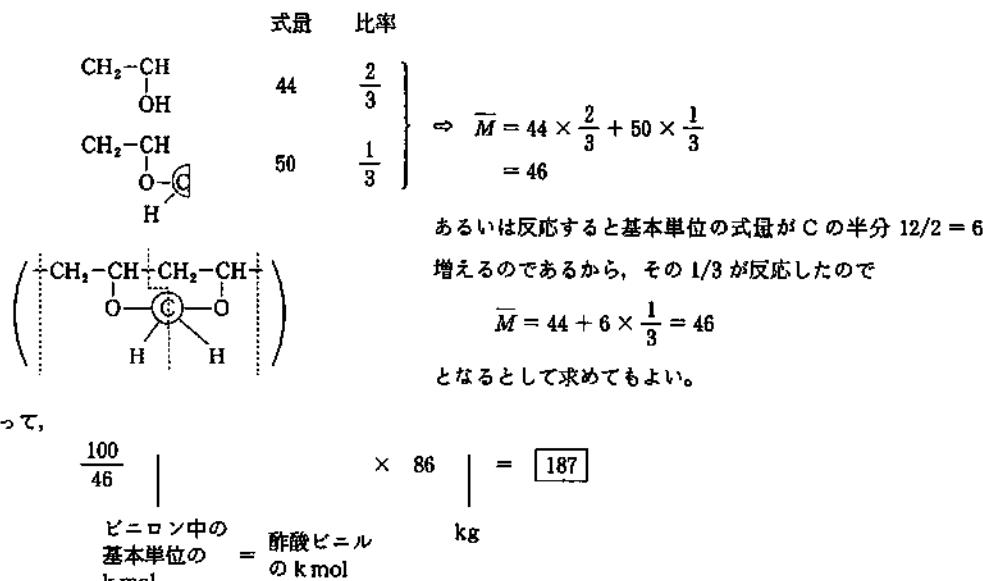
|       |         |       |
|-------|---------|-------|
| ビニロン  | 酢酸ビニル   | 酢酸ビニル |
| k mol | の k mol | の kg  |
| キロ    |         |       |

以上のように、困難ではあるがなんとか高分子の化学式を確定してやれば答が出せないわけではない。しかし、この化学式を確定する作業は一般にはもっとめんどうである。たとえば、セルロースの  $-\text{OH}$  を 73% アセチル化したものの化学式はどう表したらよいであろうか。次の 8 つの構成単位がある。

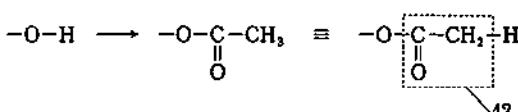


これをみただけで、高分子の化学式を表してから計算をするのには限界があることがわかるであろう。

高分子のモノマー単位に注目してみよう。この物質量 (mol) は重合しようがその枝が変化しようが不变である。だから、その単位の物質量 (mol) さえ出してしまえば、一気に変化量計算ができる。ただ、ビニロンでは基本単位が 2 種あるから平均式量を出さないと、その物質量 (mol) は得られない。



なお、上のアセチルセルロースの式量は、次のようにして求まる。



上で示すようにアセチル化すると 42 式量がふえる。セルロースのモノマー単位の式量は 162 で  $-OH$  が 3 つある。よって、100% アセチル化すると  $42 \times 3$  増える。73% アセチル化なら平均式量  $\bar{M}$  は

$$\bar{M} = 162 + \underbrace{42 \times 3}_{100\% \text{のとき}} \times 0.73 = \underline{\underline{254}}$$

[14] 問 1  $2.8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$       問 2  $\frac{\log_e 2}{k}$       問 3  $E = \frac{RT_1 T_2 \log_e 3}{T_2 - T_1}$

- [15] (1) 0.20      (2)  $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$       (3) 0.33

- [16] (1)  $1.0 \times 10^{-4}$  (2)  $2.4 \times 10^{-7}$   
 (3)  $1.4 \times 10^{-3}$  (4)  $1.0 \times 10^{-4}$   
 (5)  $2.0 \times 10^{-6}$  (6)  $1.4 \times 10^{-2}$

- [17] (1)  $1.0 \times 10^{-12}$  (2)  $7.1 \times 10^{-12}$  (3)  $1.4 \times 10^{-9}$

- [18] (1)  $5.0 \times 10^{-4}$  (2)  $3.0 \times 10^{-5}$  (3)  $3.0 \times 10^{-13}$   
 (4)  $1.0 \times 10^{-5}$  (5)  $1.2 \times 10^{-5}$  (6)  $5.0 \times 10^{-10}$

- [19]  $9.9 \times 10^4 \text{ Pa}$

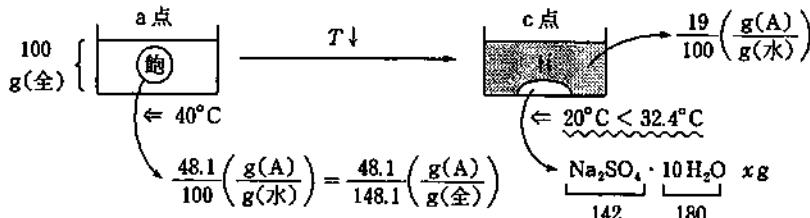
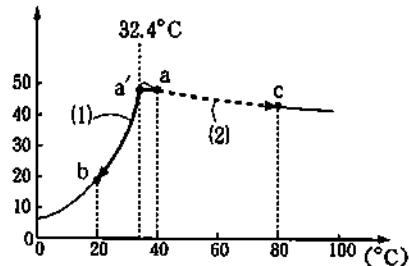
[20]

- (1) 59 g (2) 3.3 g

$\text{Na}_2\text{SO}_4 = A$  の溶解度曲線を表をもとに図示すると、

右図のようになる。

(1)  $40^\circ\text{C}$  の飽和溶液の濃度は a 点の値で示され、この液を冷却していくと a' までは不飽和の状態であるが、a' 点で再び飽和状態になる。そして、さらに冷却していくと過飽和になり、過剰な塩は析出していく。そして、このときの濃度は  $32.4^\circ\text{C}$  より下であるので、析出した結晶は  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  である。

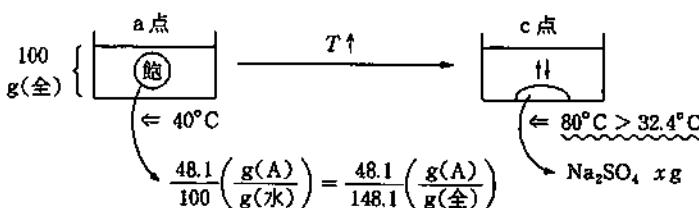


$20^\circ\text{C}$  での上澄み液について

$$[\text{A}] = \frac{100 \times \frac{48.1}{148.1}}{100 \times \frac{100}{148.1}} \left| \begin{array}{c} -x \times \frac{142}{322} \\ -x \times \frac{180}{322} \end{array} \right| = \frac{19}{100} \left( \frac{\text{g(A)}}{\text{g(水)}} \right) \Rightarrow x = \boxed{59} \text{ g}$$

前 ( $40^\circ\text{C}$ )      後 ( $20^\circ\text{C}$ )

(2) a 点から温度を上げると、通常の塩なら不飽和になるのであるが、この塩は特殊であって、過飽和になり塩が析出する。 $32.4^\circ\text{C}$  より上の温度なので、析出する塩は  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  である。



よって、80°C のこの上澄み液に適用して、

$$[A] = \frac{100 \times \frac{48.1}{148.1}}{100 \times \frac{100}{148.1}} = \frac{-y}{\text{前 (40°C)}} = \frac{43.2}{100} \left( \frac{g(A)}{g(\text{水})} \right) \Rightarrow y = \boxed{3.3} \text{ g}$$

後 (20°C)

21 (1)  $1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

(II) A  $2.0 \times 10^{-5}$  B  $2.0 \times 10^{-5}$  C  $1.4 \times 10^{-5}$  フ  $\text{Cl}^-$  イ  $\text{CrO}_4^{2-}$

(III)  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$

22  $V_3 = 100$ ,  $V_{50} = 0.00$ ,  $V_{80} = 33.3$

## Part 2 自習問題の解答 (解説は、Part 3 (p.241～) にある)

1. ア, イ

2.\* (i) (1) ウ (2) エ (3)  $1.0 \times 10^{-20}$  (4) 10.0

(ii) (5) ウ (6) ア (7) イ

(iii) (8) ア (9) イ (10) ア (11) イ

3. (g)

4.\* 問1 6.8

問2 C … 38

H … 44

5.\* 問1 同位体の質量比が水素で最も大きいので、原子の運動のしやすさへの影響力が最も大きくなるから。

問2 86.8

問3 7種類

問4 分子量…86、存在比…45.6%

問5 6.75%

6. (a)  $d_A N_A^{\frac{3}{2}} / Z_A$  (b) 122 (c)  $\text{NaClO}_4$  (d) アルカリ (e)  $kr^3 M_A$   
(f) 39.5 (g) カリウム

7. 4

8. 問1  $n_1 = 4, n_2 = 4$

問2  $d = \frac{4(M_1 + M_2) \times 10^{24}}{N_A a^3}$

問3 正四面体

問4  $\frac{\sqrt{3}a}{4}$

問5 1.54 Å

問6 (d), ダイヤモンド中の C–C 結合は単結合である。ポリエチレン中の C–C 結合のみこれと同じ単結合であり、他はいずれも不飽和結合を含んでいるから。

9.\* a  $\text{RMX}_3$  b 12 c 1.48 d 3.87

10.\* a 6 b 12 c 2.31 d 3.23 e 2

ア ③ イ ② ウ ④ エ ①

11. 問1  $4.09 \times 10^{-7} \text{ mol}$

問2  $2.57 \times 10^{17}$  個

問3  $6.28 \times 10^{23}$  個/mol

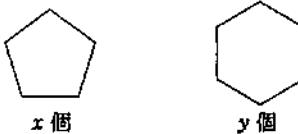
12.\* 問1 ア ダイヤモンド イ 黒鉛(グラファイト) ウ 同素体

エ 3 オ 6

問2 カ 12 キ  $\frac{3}{5}$

理由

カ…多面体が一辺の長さが等しい正五角形  $x$  個、正六角形  $y$  個からなるとする。E, F, K は次のように表される。



$$E = \frac{5x+6y}{3}, F = x+y, K = \frac{5x+6y}{2}$$

これらの式をオイラーの式 ( $E+F-K=2$ ) へ代入する。

$$\frac{5x+6y}{3} + x+y - \frac{5x+6y}{2} = 2$$

これより  $x = \underbrace{12}_{\text{キ}}$

キ…正五角形と正六角形の共有する辺の数 ( $n$ ) について

$$n = 5x = 3y$$

が成り立つ。これより  $x:y = 3:5$

問3 ク C<sub>60</sub> ケ C<sub>10</sub>

問4 単結合 60本、二重結合 30本

13.\* 問1 ア 同素体 イ 3 ウ ファンデルワールス(分子間)

問2 エ なし オ あり

a 0.15 b 2.3 c 396 d 714 e 716

14. 問1 5

問2 79%

問3  $\frac{4000cd}{(4c+10)M}$

15. 問1 38.0%

問2  $1.24 \times 10^3$ 倍

16. 体積: 3mL 減少する。物質量比: 0.38

17. 問1 (ア) ホールピベット (イ) メスフラスコ (ウ) 三角フラスコ (エ) フェノールフタレイン  
(オ) ピュレット

問2 (d)

問3 0.720 mol/L

問4 3.05

18. 問1 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5.30g, NaOH 4.00g

問2 I フェノールフタレイン II メチルオレンジ

問3 10.0 mL

問4 (1)  $V_4 = V_1 + V_3$  (2)  $V_5 = V_2 + V_3$   
 $(= 2V_1 + V_3)$

問5 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.100 mol/L, NaOH 0.110 mol/L

19. 問1 (A)  $\text{BaSO}_4$  (B)  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$

問2  $\text{NaCl}$  4.91g/L,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  2.84g/L

20. (A) 84.0 % (B) 11.7 %

21. 問1 13.3 mL

問2 79.2 %

22. 問1 ホールピペット, ブュレット…使用液で洗ってから使う。 メスフラスコ ……そのまま使う。

問2 a  $\text{O}_2$  b  $2\text{e}^-$

大輔君の方法では、過酸化水素は還元剤として働いており、涼子さんの方法では酸化剤として働いている。(48字)

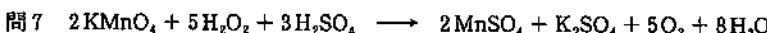
問3 (1)  $+7 \rightarrow +2$

$$(2) 0.100 \times 10.0 \times \frac{2}{5} = x \times 20.0 \quad x = \boxed{2.00 \times 10^{-2}} \text{ mol/L}$$

問4 テンブン 青色  $\rightarrow$  無色

$$\text{問5 } \frac{x}{100} \times 1.0 \times 10.0 \times \frac{15.0}{100} \times \frac{1}{34} = 0.100 \times \frac{26.4}{1000} \times \frac{1}{2} \quad x = 2.99 \Rightarrow \boxed{3.0} \%$$

問6 二酸化マンガン(酸化マンガン(IV)), 硫酸

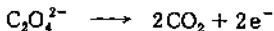
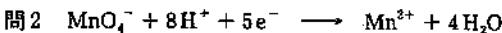


$$\text{問8 } [\text{H}_2\text{O}_2] \times 15.0 = 0.100 \times 26.4 \times \frac{1}{2}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] \times 10.0 = 0.0200 \times V \times \frac{5}{2}$$

$$V = \boxed{17.6} \text{ mL}$$

23.\* 問1  $\text{Cl}^-$  は  $\text{MnO}_4^-$  で酸化されるので、これを  $\text{AgCl}$  として沈殿させるため。



問3 20.9 mg/L

24. (1) 0.04 mol (2) 酸素,  $224\text{cm}^3$  (3) e (4)  $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$

25. 問1  $\text{Cl}_2$  問2  $\text{H}_2$  問3 0.20 mol 問4  $9.7 \times 10^3$  秒 問5 0.20 mol/L

問6 13.3

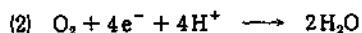
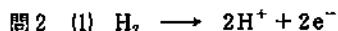
26. (1) 賜 (2) 大きい (3) 銀 (4)  $2.1 \times 10^5$

(5) 12 (6) 96

27. 問A 1.9

問B 18

28.\* 問1 a  $H_2$  b  $H_3PO_4$  c  $O_2$



問3 242

問4  $H_2O 1.2 \times 10^{-2} g$   $CH_3OH 1.1 \times 10^{-1} g$

問5 47%

29.\* 問1 ア クーロン(静電引) イ 6 ウ 12 エ ファンデルワールス

問2  $\frac{M \times 10^{21}}{4d^3 N_A} \left( \frac{g}{cm^3} \right)$

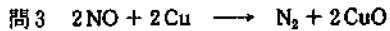
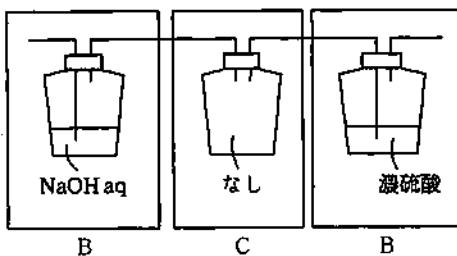
問3  $-1.4 \times 10 g$

30. (1)  $4.00 \times 10^5$  (2) 33.8

31.  $C_4H_6$

32.\* (1) 0.20 mol (2)  $1.0 \times 10^6 Pa$  (3) 1.0 mol (4) 0.10 mol (5)  $1.5 \times 10^6 Pa$

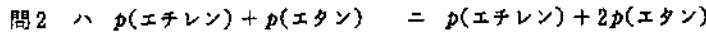
33.\* 問1 イ 口 ハ



問5  $d_3 = 79.1 d_1 - 78.1 d_2, 1.73 g/L, M = 39$

問6 アルゴン, Ar

34.\* 問1 イ  $5.0 \times 10$  ロ  $1.5 \times 10^2$



問3 ホ  $8.0 \times 10$

問4 ヘ 9

35. 問1 1414 kJ/mol

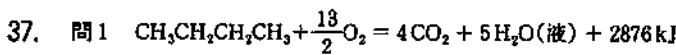
問2 310 kJ/mol

問3 571 kJ/mol

36. 問(1) ヘスの法則

問(2) (a) 111 (b) -172

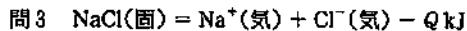
問(3) (a) 852 (b) 892 (c) 428



問2 7.6 g 問3 72°C 問4 134 kJ 問5 13分

38. 問1 イ - ロ - ハ +

問2 A (第一)イオン化エネルギー B 電子親和力



問4 771

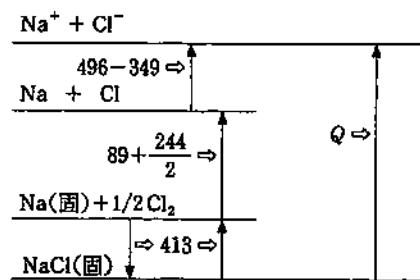
(計算式) ①~⑥より

右図が得られる。

これより、

$$Q = 496 - 349 + 89 + \frac{244}{2} + 413 \\ = 771$$

$$\left( \text{or } ① + ② + ③ \times \frac{1}{2} + ④ - ⑤ = ⑥ \text{ より} \right)$$



39.\* 問1 (i) 第一イオン化エネルギー (ii) 昇華熱 (iii) 中和熱

問2 (i) 416 kJ/mol (ii) 393 kJ/mol (iii) -2 kJ/mol

問3 ヘスの法則



(ii) 温度を上げると平衡は吸熱方向に移動するから、 $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$  が増加する。よって  $K_w$  も増加する。

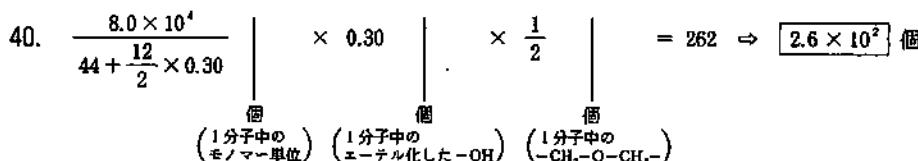
問5  $Q_1 = 56 \text{ kJ}$ ,  $Q_2 = 112 \text{ kJ}$

問6 (i) NaOH は潮解性ですぐにペトペトになっていく。そして、同時に  $\text{CO}_2$  を吸収して  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  に変化していく。そこで、すばやく操作しなくてはならない。

(ii) 両液の温度と同じにしてから、断熱容器の中ですばやく混合し温度変化を読み取る。

(iii) NaOHaq, HClaq は希薄溶液であるが、実験では希薄溶液ではない液を使っているから。

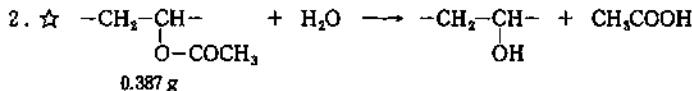
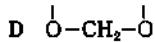
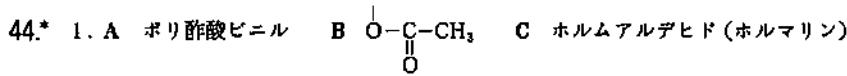
(iv) NaOH の溶解熱は大きいので、その分だけ大きくなる。



41.  $m = 4$ ,  $n = 4$

42. 1:4

43.\* 4:1



モノマー単位(式量86)の物質量と生じた酢酸の物質量は等しい。

$$\frac{0.387}{86} = \boxed{4.5 \times 10^{-3}} \text{ mol}$$



$$K_a = \frac{x^2}{C-x} \approx \frac{x^2}{C} \implies x \approx \sqrt{CK_a} = \sqrt{\frac{4.5 \times 10^{-3}}{0.10} \times 1.8 \times 10^{-5}}$$
$$= \boxed{9.0 \times 10^{-4}} \text{ mol/L}$$

3.  $n = \frac{3010}{86} = 35$

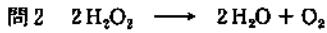
$$\begin{array}{c|c|c|c} 0.05 & \times 35 & \times 32 & = \boxed{55} \text{ g} \\ \text{mol(A)} & \text{mol(CH}_3\text{OH)} & \text{g(CH}_3\text{OH)} & \end{array}$$

4. 基本単位の  $\alpha$  の割合が未反応であったとする。

$$\begin{array}{c|c|c} \frac{1000}{44+42\alpha} & \times \alpha & = 0.1 \times 30 \\ \text{m mol} & \text{m mol} & \\ (\text{基本単位}) & (\text{未反応}) & \end{array} \quad \alpha = 0.151$$

$$35 \times 0.151 = 5.28 \Rightarrow \boxed{5.3} \text{ 個}$$

45. 問1  $\tau \frac{\Delta c}{\Delta t}$  イ  $c - \frac{\Delta c}{2}$



問3  $\text{H}_2\text{O}_2 : 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ,  $\text{O}_2 : 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

問4 ウ  $5.0 \times 10^{-3}$  エ  $3.0 \times 10^{-3}$  オ  $1.8 \times 10^{-3}$  カ  $1.1 \times 10^{-3}$   
キ  $2.5 \times 10^{-2}$  ク  $2.5 \times 10^{-2}$  ケ  $2.5 \times 10^{-2}$  コ  $2.5 \times 10^{-2}$

問5  $v = 2.5 \times 10^{-2} [\text{H}_2\text{O}_2]$

平均分解速度 / 平均濃度の値が時間によらず一定値なので、この反応は一次反応と判断できるから。

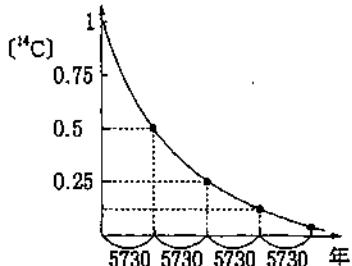
46. (1) ア 原子番号 イ 6 ウ 6 エ 7 オ 2.12

カ 原子番号(陽子数) キ  $v = k(^{14}\text{C})$  ( $k$  は定数) ク 半分 (1/2)

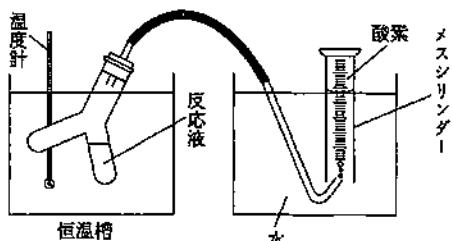
(2) 12.01

(3) 2

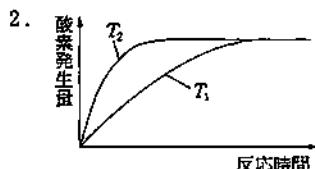
(4)



47.\* 1.



ふたまた試験管の一方に  $\text{FeCl}_3$  の水溶液、他方に  $\text{H}_2\text{O}_2$  の水溶液を入れる。次にしばらく恒温槽につけてから混合し、発生する気体を図のようにメスシリンドー内に水上置換で集める。水槽とメスシリンドー内の水面を一致させながら、各時間ごとの体積を読みとる。以上の操作を恒温槽の温度をかえて行う。



温度が高いほど反応速度が大きいので分解完了までの時間が短い。ただし、最終的に発生する  $\text{O}_2$  の量は同じである。

| $t$   | $\bar{v} = -\Delta [\text{H}_2\text{O}_2]/\Delta t$ | $[\text{H}_2\text{O}_2]$ | $k = \bar{v}/[\text{H}_2\text{O}_2]$ |
|-------|---|--------------------------|--------------------------------------|
| 0 ~ 1 | 0.045   | 0.520                    | $8.7 \times 10^{-2}$                 |
| 1 ~ 2 | 0.041   | 0.477                    | $8.6 \times 10^{-2}$                 |
| 2 ~ 3 | 0.037   | 0.438                    | $8.4 \times 10^{-2}$                 |

$\bar{v}/[\text{H}_2\text{O}_2]$  はほぼ一定で、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解反応は一次反応であることがわかる。

$$\text{また}, k = \frac{8.7 + 8.6 + 8.4}{3} \times 10^{-2} \approx 8.6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$4. E_a = \frac{R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \log_e \left( \frac{k_2}{k_1} \right)$$

5.  $\text{FeCl}_3$  触媒の場合、温度が高いほど反応速度は大きいが、カタラーゼの場合、最適の温度がある。

$$48.* \quad \text{(a)} \quad \frac{\log_e(a_0/a)}{t} \quad \text{(b)} \quad 25\%$$

49.\* 問1 (A) 活性化エネルギー (B) 変化しない (C) 均一触媒

(D) 不均一触媒 (E) 基質

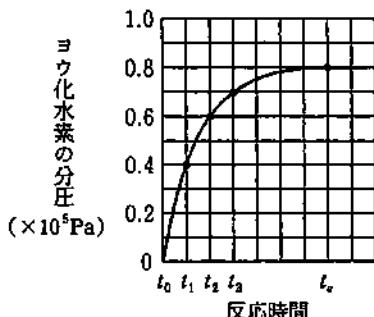
$$\text{問2 } \frac{[E \cdot S]}{(c - [E \cdot S]) \times [S]}$$

$$\text{問3 } \frac{K_c[S]}{1 + K[S]}$$

$$\text{問4 } 1.5 \text{ mmol/(L \cdot s)}$$

$$\text{問5 } 1.0 \times 10 \text{ mmol/L}$$

50. (II)



$$(2) [H_2] = [I_2] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}, [HI] = 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

(3) 64

$$(4) v = k[H_2][I_2], v' = k'[HI]^2$$

$$(5) K = k/k'$$

(6) 36倍 (7) (g)

51.\* 問1 1 : 3 : 2 問2 0.75倍 問3  $2.93 \times 10^{-14} (\text{Pa}^{-2})$

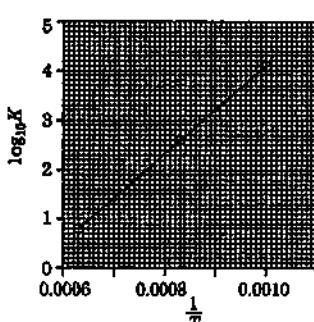
$$\text{問4 } 3 : 9 : 4, 20\% \quad \text{問5 } 8 \times 10^6 \text{ Pa}$$

52.\* 問1 ア  $k_1[H_2]^2[S_2]$  イ  $k_2[H_2S]^2$  ウ  $v_1$  エ  $v_2$  オ  $\frac{[H_2S]^2}{[H_2]^2[S_2]}$

$$\text{問2 1) } 58 \text{ L } 2) H_2 = 1.2 \text{ mol}, S_2 = 0.61 \text{ mol}, H_2S = 0.78 \text{ mol } 3) 34 \text{ (L/mol)}$$

問3 1) 温度を下げるとき  $K$  が増加し平衡が右に移動する。平衡移動の法則より正反応は発熱反応。  
(40字)

2)



3) (B)

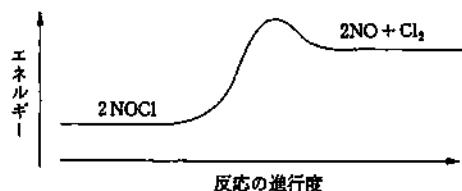
問4 (B)

53.\* 問1 温度を上げると  $K$  の値が増し、平衡が右に

移動している。よって、ル・シャトリエの原理より右方向は吸熱反応であることがわかる。

また、室温付近の正反応は遅く逆反応が速いことより、活性化エネルギーは正反応で大きく逆反応で小さいことがわかる。以上より、

この反応のエネルギー図は右図のようになっていると予想される。



$$\text{問2 } K = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2} \quad \dots \dots \dots \textcircled{1}$$

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{NOCl}]^2 \quad \dots \dots \dots \textcircled{2}$$

$$v_2 = k_2 \cdot [\text{NOCl}]^a [\text{NO}]^b [\text{Cl}_2]^c \quad \dots \dots \dots \textcircled{3}$$

平衡では、 $v_1 = v_2$  であるので

$$k_1 [\text{NOCl}]^2 = k_2 \cdot [\text{NOCl}]^a [\text{NO}]^b [\text{Cl}_2]^c \quad \dots \dots \dots \textcircled{4}$$

が成り立つ。この④式と①式を比べると、

$$\boxed{a = 0, b = 2, c = 1 \Rightarrow v_2 = k_2 [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]^c}$$

であり、

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

が成り立つ。

・410K では

$$k_2 = \frac{k_1}{K} = \frac{1.20 \times 10^{-3}}{5.00 \times 10^{-3}} = \boxed{2.40 \times 10^{-1} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}}$$

$$\text{問3 } \cdot [\text{NOCl}] \text{ (初期)} = \frac{1.31 / 65.5}{1.00} = 2.00 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

|  |  |   |      |   |
|--|--|---|------|---|
|  | $2 \text{NOCl} \rightleftharpoons 2 \text{NO} + \text{Cl}_2$ |   |      |   |
| 初期量  | 20   | 0   | 0    | $\left( \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \right)$ |
| 変化量  | $-2x$  | $+2x$   | $+x$ | $\left( \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \right)$ |
| 平衡量  | $20 - 2x$  | $2x$  | $x$  |   |
| $K = \frac{(2x)^2 \cdot x}{(20 - 2x)^2} = 5$ |  | $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$                      |      |   |
| $(x^2 + 100)(x - 5) = 0$                     |  | $x = 5 \left( \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \right)$ |      |   |

$$\text{よって, } [\text{NO}] = 2x = 10 \text{ mmol/L} = \boxed{1.00 \times 10^{-2}} \text{ mol/L}$$

$$[\text{NOCl}] = 0.020 - 0.005 \times 2 = 0.010 \text{ (mol/L)}$$

$$v_1 = 1.2 \times 10^{-3} \times (0.010)^2 = \boxed{1.20 \times 10^{-7}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

また、平衡では  $v_1 = v_2$  なので

$$v_2 = \boxed{1.20 \times 10^{-7}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{問4 } [\text{Cl}_2] = 0.005 + \frac{0.1775 / 71}{1.0} = 0.0075 \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$$

$$\text{これにより, } v_2 \text{ は } \frac{0.0075}{0.005} = 1.5 \text{ 倍大きくなった。}$$

よって、

$$v = v_2 - v_1 = 1.20 \times 10^{-7} \times 1.5 - 1.20 \times 10^{-7}$$

$$= \boxed{6.00 \times 10^{-8}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$54. \quad \text{ア } 2.0 \quad \text{イ } [\text{H}^+] ([\text{H}^+] - [\text{Cl}^-]) \quad \text{ウ } 1.6 \times 10^{-7}$$

55. 問1 ①  $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$  (mol/L) ②  $\frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$  (mol/L) ③  $\sqrt{\frac{K_a}{C}}$   
 ④  $[\text{H}^+] [\text{OH}^-] \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2$  ⑤  $1.0 \times 10^{-14} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2$

問2  $1.3 \times 10^{-2}$  問3 2.9 問4 1.0 問5 6.0

56. 問1  $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ ,  $K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$  問2  $K_w/K_a$   
 問3 ア  $\text{OH}^-$  イ  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  問4  $\sqrt{K_a K_w / x}$   
 問5  $-\frac{1}{2} \log \left( \frac{K_a K_w}{x} \right)$  問6 8.37

57. 問1 0.41 問2 1.85

58. 問1 1 減少 2 増加 3 比例 4 ヘンリー 5 比例  
 問2  $2.7 \times 10^5 \text{ Pa}$  問3 8.6 mg 問4  $\sqrt{K_1 [\text{H}_2\text{CO}_3]}$  問5 5.57

59.\* 問1  $K_{\text{Ac}} = \frac{(0.20a + 0.10b)a}{1-a}$

問2  $\frac{a}{b} = \frac{K_{\text{Ac}}}{K_{\text{bu}}}$  問3  $7.8 \times 10^{-3}$  問4  $2.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  問5 2.7

60. 問1 (1)  $\frac{A}{1+v}$  (2)  $\frac{Bv}{1+v}$  (3)  $\frac{A}{B}$  (6)  $\frac{A-Bv}{1+v}$

問2 (4)  $\text{Cl}^-$  (5)  $\text{Na}^+$

問3 d

61.\* 問1 3.0

問2  $K_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{RCOOH}]} = \frac{(1.0 \times 10^{-3})^2}{0.10 - 0.0010} \approx 1.0 \times 10^{-5}$

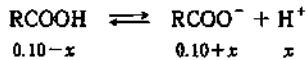
$$= \frac{(1.0 \times 10^{-3}\alpha)^2}{1.0 \times 10^{-3}(1-\alpha)}$$

$$\alpha^2 + 10^{-2}\alpha - 10^{-2} = 0$$

$$\alpha = \frac{-10^{-2} + \sqrt{401} \times 10^{-2}}{2} \approx \boxed{9.5 \times 10^{-3}}$$

問3 (c)

問4 体積が2倍になり濃度が1/2になるが、さらに中和が起こって  $\text{RCOOH}$ ,  $\text{RCOONa}$  がそれぞれ  $0.10 \text{ mol/L}$  の混合溶液となる。このとき、 $\text{RCOOH}$  が  $x \text{ mol/L}$  電離すると、



$$K_a = \frac{0.10+x}{0.10-x} \times x$$

$$(1.0 \times 10^{-5})$$

ここで、 $x \ll 0.10$  と予想されるので  $0.1 \pm x \approx 0.1$  として、

$$x = 1.0 \times 10^{-5} (\ll 0.1 \text{ OK})$$

$$\therefore \text{pH} = \boxed{5.0}$$

問5 [解答例] 酸から放出される  $\text{H}^+$  は、ほとんど  $\text{RCOO}^-$  と結合して  $\text{RCOOH}$  となるために、  
 $[\text{H}^+]$  が少しあり増えないから。

62. 問1 A  $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$       B  $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$

問2  $\sqrt{K_s/C}$

問3 C  $4.2 \times 10^{-3}$       D  $9.5 \times 10^{-4}$

問4 E  $4.2 \times 10^{-4}$       F  $4.2 \times 10^{-2}$

問5 (イ)

問6 0.22

問7 G 4.6      H 0.12      I 0.060      J 4.4      K 1.7

問8 L pH の変化 (水素イオン濃度の変化)      M 緩衝液

63.\* 問1 1, 2  $\text{NH}_4^+, \text{OH}^-$       3  $\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$       4  $[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$

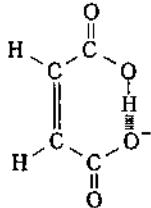
5  $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$       6  $\frac{k_1[\text{H}_2\text{O}]}{k_2}$

問2  $1.7 \times 10^{-2}$

64.\* 問1 ①  $\frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]}$       ②  $\frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HA}^-]}$       ③  $\frac{[\text{H}^+]}{K_1}$       ④  $\frac{K_2}{[\text{H}^+]}$       ⑤  $\frac{[\text{H}^+]}{K_2}$  (0も可)  
 ⑥  $\frac{K_1}{[\text{H}^+]}$  (0も可)      ⑦  $\sqrt{K_1 K_2}$       ⑧ 幾何      ⑨ 0.98 (1も可)      ⑩ イ      ⑪ ヲ

問2  $K_1, K_2$

問3



問4 (1)  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$  の平衡定数  $K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$  において、 $[\text{H}_2\text{O}]$  は、酸・塩基の濃度が小さければ、ほぼ  $\frac{1000/18}{1} \approx 56$  (mol/L) と一定である。よって、 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$  もまた一定となる。

(2)  $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$

65.\* 問1 第一  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$

第二  $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$

問2 a  $\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$       b  $\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$       c  $[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$

d  $[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$       e  $\sqrt{K_1 K_2}$       f 8.34

問3  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NaHCO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 2$       問4 10.33

問5  $\text{H}^+$  を微量加えると、 $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$  の反応が起こる。一方、 $\text{OH}^-$  を微量加えると  $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$  が起こる。いずれも微量なので  $[\text{H}_2\text{CO}_3], [\text{HCO}_3^-]$  はほとんど変化しない。よって

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} \times K_1$$

の  $[\text{H}^+]$  の値はほとんど変化せず、pH もほぼ一定に保たれる。

66.\* 問1 ア 0.415 イ  $2.41 \times 10^{-2}$

問2 ウ 7.20 エ 12.4

問3 オ 7.23

67.\* 問1 5.6 mg

問2 1.1 mg

68. a  $3.1 \times 10^{-2}$  b  $4.3 \times 10^{20}$  c  $1.2 \times 10^{-3}$  d  $2.3 \times 10^{19}$  e 19

69.\* 問1 ヘンリーの法則

問2 塩化水素は水によく溶けるから。

問3 分子運動が激しくなり、気体が液中から飛び出しやすくなるから。

問4 ア  $3.5 \times 10^{-2}$  イ  $4.0 \times 10^{-3}$  ウ  $1.2 \times 10^{-3}$  エ 2.4  
オ  $2.3 \times 10^{-2}$

70. (1) 再結晶(法)

(2) 49°C (3) 30 g (4) 43 g (5) 23°C

71. (1)  $2.07 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

(2) 0.282 g

72. 問1  $K = [M^{2+}][OH^-]^2 (\text{mol/L})^3$

問2  $1.0 \times 10^{-5} (\text{mol/L})$

問3 0.80 g

73.\* a  $1.1 \times 10^{-5}$  b 2 c  $[Ag(NH_3)_2]^+$  d  $\frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2}$

e, f 銀, ジアンミン銀 g  $4.2 \times 10^{-2}$

74.\* 問1  $\frac{ab}{c}$  問2  $10^{-5}$  問3  $\sqrt{\frac{d}{2}} \times 10^{-4}$  問4  $2 \times 10^{-2}$

問5  $K_2CrO_4$ を入れないとさの終点では  $[Cl^-] = 10^{-6}$  で、これが真の終点である。一方、 $K_2CrO_4$ を入れると終点の判定はしやすくなるが、 $d > 2 \times 10^{-2}$  のとき  $[Cl^-]$  は  $10^{-6}$  より大きいので、真の終点より前で変色する。 $d < 2 \times 10^{-2}$  のとき  $[Cl^-]$  は  $10^{-5}$  より小さいので、真の終点より後に変色する。

75.\* (1) ア  $Cd^{2+}$  イ  $Zn^{2+}$  ウ 大きく

(2) エ  $C_1^2$  オ  $4C_1^3$

(3) カ  $1.00 \times 10^{-27}$  キ  $4.00 \times 10^{-18}$  ク  $1.00 \times 10^{-24}$

(4) ケ C コ  $1.00 \times 10^{-6}$

(5) サ  $1.00 \times 10^{-10}$  シ  $1.00 \times 10^{-23}$

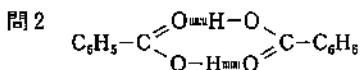
76.\* イ  $CaCO_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$

□ 2 ハ  $OH^- = HCO_3^-$  ホ  $CO_3^{2-}$

$$\text{ヘ} - \frac{[H^+]}{2} + \frac{K_w}{2[H^+]} + \left( \frac{K_1}{2[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \right) [CO_2(\text{aq})]$$

ト  $CO_2(\text{aq})$  チ  $2.8 \times 10^{-4}$

77.\* 問1  $2.27 \times 10^{-3}$  (mol/L)



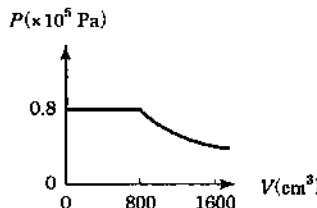
問3 1.07 g

78. 問1  $\frac{200}{R}$

問2 300 K  $1.2 \times 10^4$  Pa

360 K  $9.0 \times 10^4$  Pa

問3 16 %

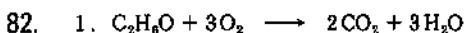


79. 問1 圧縮とともにエタノールの一部が液化していく。

問2 a ~ b  $P = \frac{66.6R}{V}$  b ~ c  $P = \frac{33.3R}{V} + 4.7 \times 10^4$

80. a 1.6 b 0.8 c 0.9

81.\*  $m = 4$ ,  $n = 8$



反応前、反応後の各物質の物質量 (mol) は次のようになる。

| 反応前                            |       | 反応後                  |       |
|--------------------------------|-------|----------------------|-------|
| $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ | $x$   | $\text{CO}_2$        | $2x$  |
| $\text{O}_2$                   | $3x$  | $\text{H}_2\text{O}$ | $3x$  |
| $\text{N}_2$                   | $12x$ | $\text{N}_2$         | $12x$ |
| 全体                             | $16x$ | 全体                   | $17x$ |

$$1.00 \times 10^5 \times 1 = 16x \times R \times 300 \quad \dots \dots \quad ① \qquad 1.50 \times 10^5 \times 1 = 17x \times R \times T \quad \dots \dots \quad ②$$

② / ① より

$$T = 423.5(\text{K})$$

このとき、

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.50 \times 10^5 \times \frac{3x}{17x} < 1 = P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} (100^\circ\text{C}) < P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} (423.5^\circ\text{C})$$

よって、 $\text{H}_2\text{O}$  がすべて気体とみなした上の計算は OK.

$$\Rightarrow T = 423.5 \text{ K}$$



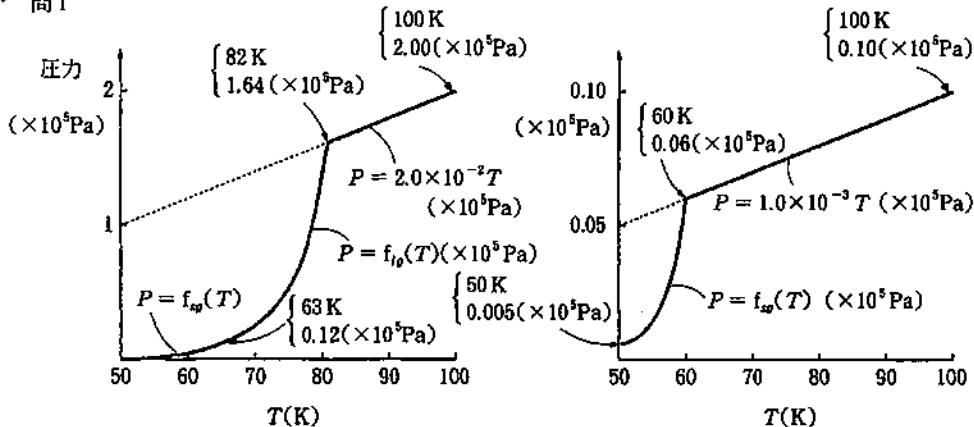
よって、 $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} (27^\circ\text{C}) = 0.036 \times 10^5 \text{ Pa}$

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2\text{O}(\text{蒸})} &= 3x - n_{\text{H}_2\text{O}(\text{固})} \\ &= \frac{1.00 \times 10^5}{8.3 \times 10^3 \times 300} \times \frac{3}{16} - \frac{0.036 \times 10^5}{8.3 \times 10^3 \times 300} = \frac{1}{8.3 \times 3} \times \left( \frac{3}{16} - 0.036 \right) \\ &= 6.08 \times 10^{-3} (\text{mol}) \end{aligned}$$

$$\downarrow \times 18$$

$$0.11 \text{ g}$$

## 83.\* 問1



問2 ① 100K ~ 82K 気体

② 100K ~ 60K 気体

82K ~ 63K 気体と液体

60K ~ 50K 気体と固体

63K 気体と液体と固体

63K ~ 50K 気体と固体

問3 ①では 63K で気相の圧はそのままで液相が固相に変化する。よって、このとき凝固熱を奪っていくことになるので、時間とともに温度が 63K で一定の状態が続く。

②では 63K から固相ができ始めるが、固相の量は温度の低下とともに増加していくので、温度一定を保つことはない。

問4 ①  $W_{N_2(\text{固})} = (n_{N_2(\text{全})} - n_{N_2(\text{固}, 55K)}) \times 28$ 

$$= \left( \frac{6.0 \times 10^5 \times 5.0}{8.3 \times 10^5 \times 300} - \frac{0.016 \times 10^5 \times 5.0}{8.3 \times 10^5 \times 55} \right) \times 28 = 33.2 \dots \Rightarrow \boxed{33} \text{ g}$$

$$\text{② } W_{N_2(\text{液})} = \left( \frac{0.30 \times 10^5 \times 5.0}{8.3 \times 10^5 \times 300} - \frac{0.016 \times 10^5 \times 5.0}{8.3 \times 10^5 \times 55} \right) \times 28 = 1.19 \dots \Rightarrow \boxed{1.2} \text{ g}$$

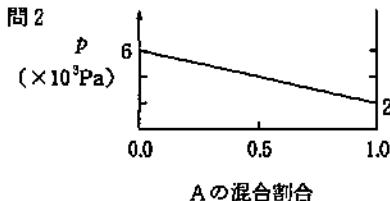
84. (1)  $\Delta T = \frac{1000 K_b x}{y M}$  (2) 0.26 (3) 0.292 (4) 小さ (5)  $z - \alpha$  (6)  $\frac{\alpha}{2}$

(7)  $z - \frac{\alpha}{2}$  (8)  $2z \left( 1 - \frac{M_1}{M_2} \right)$

## 85.\* (4)

86.\* 問1 タ 0 イ  $P_A^\circ \times \frac{n_A}{n_A + n_B}$  ウ  $\frac{n_A}{n_A + n_B}$  エ 蒸気圧降低

オ  $n_B$  カ  $\frac{n_B}{n_A}$

問3  $1.008 \times 10^5 \text{ Pa}$ 

問4 180

### Part 3 自習問題の解説

1. 現在の原子量基準  $^{12}\text{C} = 12$  によると、 $^1\text{H} = 1.008$  であり、 $^1\text{H}$  の  $1.008\text{ g}$  中に含まれる原子数がアボガドロ数である。

本問のように  $^1\text{H} = 1$  という原子量基準を用いると、 $^1\text{H}$  の  $1\text{ g}$  中に含まれる原子数がこの基準でのアボガドロ数となる。つまり、アボガドロ数は現在の値の

$$\frac{1}{1.008} \text{ 倍}$$

となる。そこで、 $1\text{ mol} = 1N_A$  個の集団は、現在の  $\frac{1}{1.008}$  となるので、

$$\frac{\text{g}}{\text{mol}}, \frac{\text{L}}{\text{mol}}, \dots$$

のようなモルあたり量はすべて  $\frac{1}{1.008}$  となる。 ..... ①

逆に

$$\frac{\text{mol}}{\text{g}}, \frac{\text{mol}}{\text{L}}, \dots$$

のような、ある具体量が示す物質量 (mol) はすべて  $1.008$  倍となる。 ..... ②

ア.  $\frac{\text{mol}}{18\text{ g}}$  であるので、②より  $1.008$  倍となる。

イ.  $\frac{\text{L}}{\text{mol}}$  であるので、①より  $1/1.008$  倍となる。

ウ.  $\text{g/mL}$  には mol は含まれないので不变。

エ.  $1.000 \times 20.00 = 2.000 \times V \Rightarrow V = 10.00\text{ mL}$  は不变。

よって、変化するのは、[ア] と [イ] である。

2.\* 基準原子 基準値 グラム量  $N_A$   $\longleftrightarrow$   $1\text{ mol}$

現在  $^{12}\text{C}$  12  $12\text{ g}$   $6 \times 10^{23}$

この問  $^{12}\text{C}$   $12 \times 10^3$   $12 \times 10^3\text{ g}$   $6 \times 10^{23} \times 10^3$

$$\Rightarrow \boxed{\begin{array}{l} \text{① } \frac{\text{g}}{\text{mol}}, \frac{\text{L}}{\text{mol}}, \frac{\text{mol}}{\text{mol}} \text{ ..... } 10^3 \text{ 倍} \\ \text{② } \frac{\text{mol}}{\text{g}}, \frac{\text{mol}}{\text{L}}, \frac{\text{mol}}{\text{mol}} \text{ ..... } \frac{1}{10^3} \text{ 倍} \end{array}}$$

$$(1) \text{ (1) } \frac{\text{mol}}{\text{L}} \xrightarrow{\text{②より}} \frac{1}{10^3} \text{ 倍} \Rightarrow \boxed{\text{[カ]}}$$

$$(2) K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{-2} = \left( \frac{\text{L}}{\text{mol}} \right)^2 \xrightarrow{\text{①より}} (10^3)^2 = 10^6 \text{ 倍} \Rightarrow \boxed{\text{[ヘ]}}$$

$$(3) K_w = \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2 \xrightarrow{\text{②より}} \left( \frac{1}{10^3} \right)^2 = \left( \frac{1}{10^6} \right) \text{ 倍} \Rightarrow 10^{-14} \times 10^{-6} = \boxed{1.0 \times 10^{-20}}$$

$$(4) \text{ pH} = -\log \underbrace{[\text{H}^+]}_{\frac{\text{mol}}{\text{L}}} \xrightarrow{\text{②より}} \frac{1}{10^3} \text{ 倍}$$

よって、

$$\text{純水の pH} = -\log 10^{-7} \times 10^{-3} = \boxed{10.0}$$

(iii)  $v \left( \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{秒}} \right) \xrightarrow{\text{②より}} \frac{1}{10^3} \text{倍} \Rightarrow \boxed{(\text{d})}$

(iv)  $k \left( \frac{1}{\text{秒}} \right) \xrightarrow{\text{molなし}} \text{不变} \Rightarrow \boxed{(\text{d})}$

(v)  $\text{kcal/mol} \xrightarrow{\text{①より}} 10^3 \text{倍} \Rightarrow \boxed{(\text{d})}$

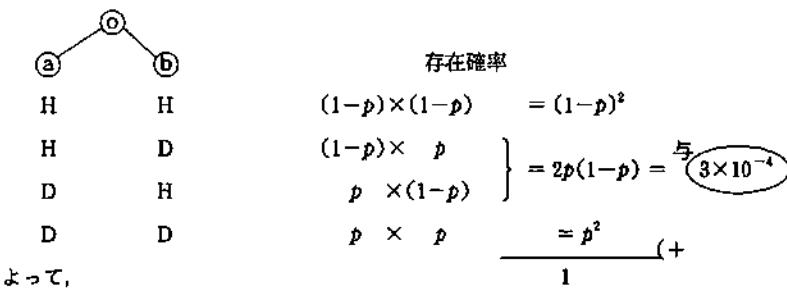
vi) (vi)  $\frac{\text{個}}{\text{個}} \xrightarrow{\text{molなし}} \text{不变} \Rightarrow \boxed{(\text{d})}$

(vii)  $\frac{\text{g}}{\text{mol}} \xrightarrow{\text{①より}} 10^3 \text{倍} \Rightarrow \boxed{(\text{d})}$

(viii)  $\frac{\text{mg(KOH)}}{\text{g(油脂)}} \xrightarrow{\text{molなし}} \text{不变} \Rightarrow \boxed{(\text{d})}$

(ix)  $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \xrightarrow{\text{①より}} 10^3 \text{倍} \Rightarrow \boxed{(\text{d})}$

3. 水分子の水素の位置に H と D を置く場合、 $2 \times 2 = 4$  通りがある。この中で HDO と DHO は同じ分子となる。ところで、D の存在確率を  $p$  とすると、H は  $1-p$  であるからそれぞれの場合について、 $(1-p)$ ,  $p(1-p)$ ,  $p^2$  の存在確率になる。



よって、

$$2p(1-p) = 3 \times 10^{-4} \quad \dots \quad \textcircled{1}$$

この①より  $p$  を出し、 $p^2$  を求めれば  $D_2O$  のモル比が求まるが、

$$p \ll 1 \text{ つまり } 1-p \approx 1$$

であることを考えると、

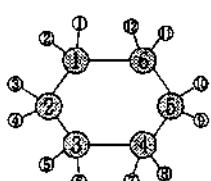
$$2p(1-p) \approx 2p = 3 \times 10^{-4}$$

$$p = 1.5 \times 10^{-4} (\ll 1 \text{ OK})$$

よって、 $D_2O$  の存在確率は

$$p^2 = (1.5 \times 10^{-4})^2 = \boxed{(g)} 2.25 \times 10^{-8}$$

4 \* 問 I



存在確率を  $\begin{bmatrix} {}^{12}\text{C} & {}^{13}\text{C} \\ p & 1-p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} {}^1\text{H} & {}^2\text{H} \\ q & 1-q \end{bmatrix}$  とする。

${}^{12}\text{C}$ ,  ${}^{13}\text{C}$  が無数に入った袋から、原子を 1 個ずつ取り出し、順に左図の ①～⑥ に C 原子を入れ、次に、 ${}^1\text{H}$ ,  ${}^2\text{H}$  が無数に入った袋から原子を 1 個ずつ取り出し、順に ①～⑥ に H 原子を置く操作を考える。

すべて  $^{12}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  となる確率は

$$p^6 \times q^{12} \quad \dots \dots \dots \quad ①$$

質量数が 1 大きい  $\iff$  1 つのみ  $^{13}\text{C}$  or  $^2\text{H}$

$$_6\text{C}_1 \times p^5 \times (1-p) \times q^{12} + _n\text{C}_1 \times p^6 \times q^{11} \times (1-q) \quad \dots \dots \dots \quad ②$$

となる確率は

② / ① より

$$\frac{②}{①} = 6 \times \frac{(1-p)}{p} + 12 \times \frac{1-q}{q}$$

$$\text{今 } p = \frac{100}{100+1.1}, \quad 1-p = \frac{1.1}{100+1.1} \Rightarrow \frac{1-p}{p} = \frac{1.1}{100}$$

$$q = \frac{100}{100+0.02}, \quad 1-q = \frac{0.02}{100+0.02} \Rightarrow \frac{1-q}{q} = \frac{0.02}{100}$$

以上より

$$\frac{②}{①} = \frac{6.6}{100} + \frac{0.24}{100} = \frac{6.84}{100} \Rightarrow ① : ② = 100 : [68]$$

問 2 炭化水素の分子式を  $\text{C}_x\text{H}_y$  とする。

$^{12}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  のみからなる質量数 500 の分子は

$$12x + y = 500 \quad \dots \dots \dots \quad ③$$

一方、質量数が 1 大きい分子とこの分子との比率は問 1 と同様にして

$$x \times \frac{1-p}{p} + y \times \frac{1-q}{q} = \frac{1.1x + 0.02y}{100}$$

これが  $42.68/100$  ので

$$1.1x + 0.02y = 42.68 \quad \dots \dots \dots \quad ④$$

④ × 50 - ③ より

$$43x = 1634 \Rightarrow x = [38]$$

これを ③ へ代入して

$$y = [44]$$

6.\* 問 1 質量  $m$  の粒子が速度  $v$  で運動しているときの運動エネルギーは

$$\frac{1}{2}mv^2$$

で表されるが、温度  $T(\text{K})$  で一粒子に与えられる平均の運動エネルギーは一定である。よって、

$$m \circledast \iff \bar{v} \circledast$$

という関係があり、粒子の運動のしやすさ ( $\bar{v}$ ) は、 $\sqrt{m}$  に反比例する。H の場合、質量比が  $^2\text{H}/^1\text{H} = 2$  と大きいので、その効果は他元素に比べて大きく、反応速度や平衡にも影響を与える。

問 2 原子量について、

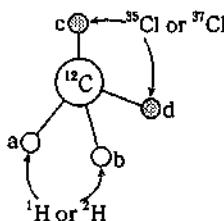
$$\bar{H} = 1 \times 0.1 + 2 \times 0.9 = 1.9$$

$$\bar{\text{Cl}} = 35 \times \frac{3}{4} + 37 \times \frac{1}{4} = 35.5$$

よって、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  の分子量は

$$\begin{aligned} \bar{\text{CH}}_2\bar{\text{Cl}}_2 &= ^{12}\text{C} + \bar{H} \times 2 + \bar{\text{Cl}} \times 2 \\ &= 12 + 1.9 \times 2 + 35.5 \times 2 = [86.8] \end{aligned}$$

問3～5



左図の a, b に  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ , c, d に  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$  を置く操作を考える。全部で  $2 \times 2 \times 2 \times 2 = 16$  通りの操作が考えられる。

|   | ①  | ②  | ③  | ④  | ⑤  | ⑥  | ⑦  | ⑧  | ⑨  | ⑩  | ⑪  | ⑫  | ⑬  | ⑭  | ⑮  | ⑯  |
|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| a | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  |
| b | 1  | 1  | 1  | 1  | 2  | 2  | 2  | 2  | 1  | 1  | 1  | 1  | 2  | 2  | 2  | 2  |
| c | 35 | 35 | 37 | 37 | 35 | 35 | 37 | 37 | 35 | 35 | 37 | 37 | 35 | 35 | 37 | 37 |
| d | 35 | 37 | 35 | 37 | 35 | 37 | 35 | 37 | 35 | 37 | 35 | 37 | 35 | 37 | 35 | 37 |
| M | 84 | 86 | 86 | 88 | 85 | 87 | 87 | 89 | 85 | 87 | 87 | 89 | 86 | 88 | 88 | 90 |

・以上より分子量は 84~90 の  $^{M_1}$  [7] 種類ある。

・最も存在確率が多そうなのは ⑯ である。

$$\frac{9}{10} \times \frac{9}{10} \times \frac{3}{4} \times \frac{3}{4} = 0.4556 \cdots \Rightarrow {}^{M_1} [45.6] \%$$

・ $\bar{M} = 86.8$  に近いのは 87 であり、それは ⑩, ⑪, ⑫, ⑬ の 4 つの操作がある。いずれも

$$\frac{1}{10} \times \frac{9}{10} \times \frac{3}{4} \times \frac{1}{4}$$
 の確率で存在するからこれに 4 倍した値が答。

$$\frac{1}{10} \times \frac{9}{10} \times \frac{3}{4} \times \frac{1}{4} \times 4 = 0.0675 \Rightarrow {}^{M_5} [6.75] \%$$

$$6. (a) \text{Cl : O : Na} = \frac{29.0}{35.5} : \frac{52.3}{16} : \frac{18.8}{23} \\ = 0.817 : 3.27 : 0.817 \\ = 1 : 4 : 1$$

A の組成式 =  $\text{NaClO}_4$  から考えて、これは過塩素酸ナトリウムらしい。そうすると、イオン性結晶であるから、"A の分子量" という問題文の記述はやや問題がある。ここは式量と呼ぶべきところであろう。

$$\text{密度} = d_A = \frac{M_A}{N} \times Z_A \times \frac{1}{(l_A)^3} \quad \therefore M_A = \frac{d_A N l_A^3}{Z_A}$$

$$(b) M_A = \frac{2.13 \times 6.02 \times 10^{23} \times (7.25 \times 10^{-8})^3}{4} \\ = [122]$$

(c) A =  $(\text{NaClO}_4)_n$  とする。

$$M_A = 122 = 122.5 \times n \quad \therefore n = 1 \quad A = \boxed{\text{NaClO}_4}$$

(d)  $\text{NaClO}_4$  の  $\text{Na}^+$  と交換しうるのは  $X^+$  である。X は Na と同じ [ ] 金属としてあるから、ここは、[アルカリ] を入れればよいであろう。

$$(e) M_A = \frac{d_A N l_A^3}{Z_A} \quad \rightarrow \quad \frac{M_B}{M_A} = \frac{d_B}{d_A} \cdot \left( \frac{l_B}{l_A} \right)^3 \cdot \frac{Z_A}{Z_B} \\ M_B = \frac{d_B N l_B^3}{Z_B} \quad \text{結晶格子の型は同じであるから } Z_A = Z_B \\ \text{また } d_B/d_A = k, l_B/l_A = r \text{ とおくと,}$$

$$M_B = [k r^3 M_A]$$

$$(f) M_B = \left( \frac{2.21}{2.13} \right) \cdot \left( \frac{7.47 \times 10^{-8}}{7.25 \times 10^{-8}} \right)^3 \times 122.5 = 139$$

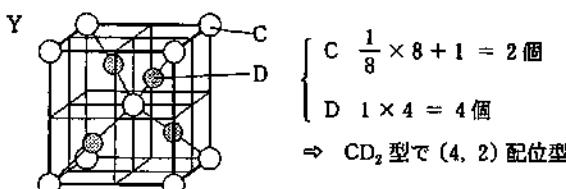
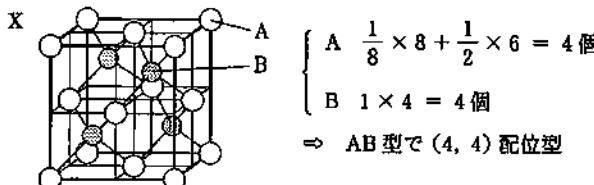
また  $B = \text{XClO}_4$  で表されるから

$$M_B = M_X + 35.5 + 16 \times 4 \quad \therefore M_X = \boxed{39.5}$$

(g) 原子番号  $\times 2 =$  原子量 であるから、原子番号  $= 20$ 。この付近のアルカリ金属は  $_{19}\text{K}$ 。

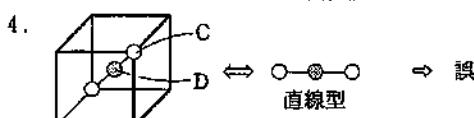
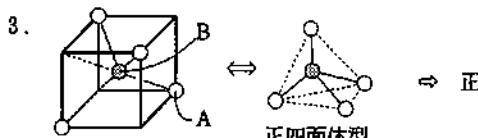
$\Rightarrow$  カリウム

7. X, Y の単位格子は下図のように表せ、組成式が以下のように表される。



1. 組成式は  $A_1B_1$  であるので A の配位数 = B の配位数。また、図より、B の配位数は 4 であるのは明らか。よって、A の配位数も 4 である。 $\Rightarrow$  正

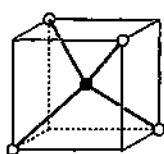
2. C の配位数が 4 であるのは図より明らかである。 $\Rightarrow$  正



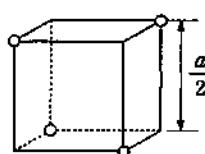
5. A の価電子数が 2 で X はイオン結晶であるので、A は  $A^{2+}$  である。そして X の組成式が AB であるので、B は  $B^{2-}$  である。そして、一般に、陰イオンは最外殻に 8 個の電子を有するから、B の価電子数は 6 と考えられる。 $\Rightarrow$  正

6. 5 と同様に考えると、D は  $D^+$  で、Y の組成式が  $CD_2$  より C は  $C^{2-}$  と考えられる。よって、C の価電子数も 6 であろう。 $\Rightarrow$  正

8. 問 1 この構造は AB 型結晶の 4 配位構造 (CuCl 型結晶) である。すなわち、下図①と②が 1 個おきに各 4 個ずつ並べられてできているとみなすことができる。



図①



図②

したがって、Zn は、図①×4 = 4 個入っており、また、S は、

$$\text{図}① \times 4 + \text{図}② \times 4 = \left(\frac{1}{8} \times 4\right) \times 4 + \left(\frac{1}{8} \times 4\right) \times 4 = 4 個ある。ただし、S は面心立方格子点$$

の位置にあることより、 $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$  とするとか、その他さまざまな方法で粒子数は求まる。

$$\text{問2 } d\left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) = \frac{\text{単位格子の質量}}{\text{単位格子の体積}} = \frac{\frac{M_1 + M_2}{N_A} \times 4}{(a \times 10^{-8})^3} = \frac{4(M_1 + M_2) \times 10^{24}}{N_A a^3}$$

問3 立方体の頂点を1個おきにとって直線で結ぶと、正四面体 を形成する。

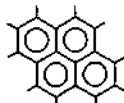
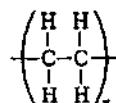
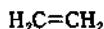
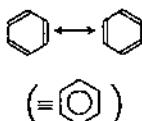
問4  $r(\text{Zn}-\text{S})$  は図①の立方体の中心と頂点との距離である。

$$r(\text{Zn}-\text{S}) = \frac{a}{2} \times \sqrt{3} \times \frac{1}{2} = \frac{\sqrt{3}a}{4}$$

問5 ダイヤモンドの構造は、ZnS の構造で Zn と S の両方の原子を C 原子におきかえたもの（→問題文）であるから、

$$r(\text{C}-\text{C}) = \frac{\sqrt{3}}{4} \times a = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 3.56 = 1.54 (\text{\AA})$$

問6 (a) ベンゼン (b) アセチレン (c) エチレン (d) ポリエチレン (d) 黒鉛



をみればわかるように、C-C 結合がダイヤモンドと同じ単結合でできているのはポリエチレンである。

$$9.* \quad \begin{aligned} \text{a. } R &= \frac{1}{8} \times 8 = 1 \\ \text{M} &= 1 \\ X &= \frac{1}{2} \times 6 = 3 \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \Rightarrow \text{組成式} = RMX_3$$

b. 単位格子一辺の長さを  $l$  とすると

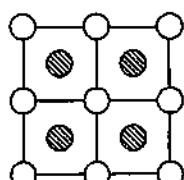
$$r_{R-X} = \frac{\sqrt{2}}{2} l, \quad r_{R-M} = \frac{\sqrt{3}}{2} l$$

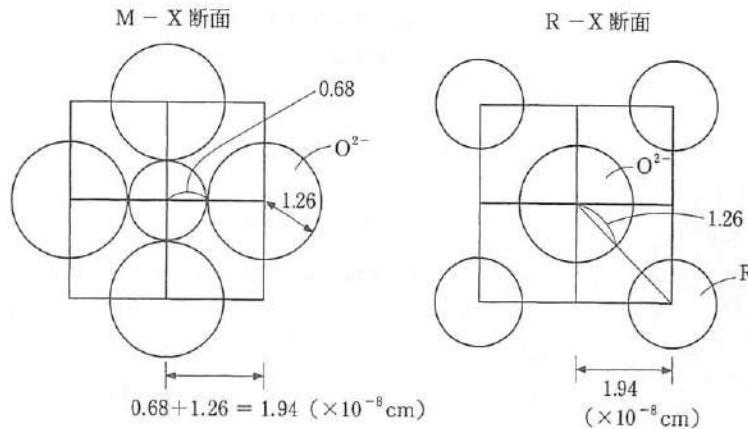
であるので、R の最近接にあるのは X である。この X と R の中心を含む面を1つ書いてみると右図のようになる。これより、1つの平面内について、○ (= R) のまわりには ● (= X) は4個あることがわかる。この格子は3次元的に等方的なので、このような面は  $x-y, y-z, z-x$  の3面があるので、

$$4 \times 3 = 12 \text{ 個}$$

の X に R は囲まれていることがわかる。

c. ここでは、M = Ti<sup>4+</sup> ( $r = 0.68 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ) と X = O<sup>2-</sup> ( $r = 1.26 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ) が接触し、R は X = O<sup>2-</sup> の囲む穴の中にはまり込んでいるという設定がある。このような条件を満たす幾何学的な状況を、M と X, R と X の中心を含む断面図で表してみると次のようになる。



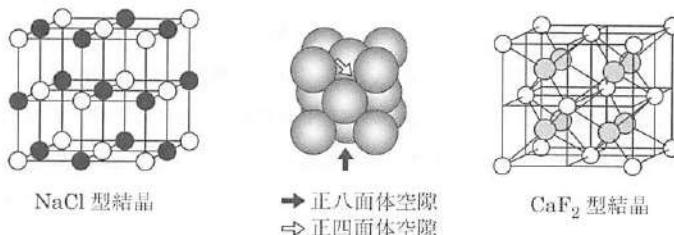


よって、R が  $O^{2-}$  と接触しないための条件は次の通りである。

$$r_R < 1.94 \times \sqrt{2} - 1.26 = 1.48 \quad (\times 10^{-8} \text{ cm})$$

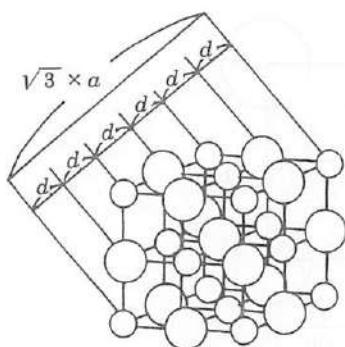
$$\text{d. 密度} = \frac{\frac{M_{\text{CaTiO}_3}}{N_A}}{l^3} = \frac{\frac{40.1 + 47.9 + 16.0 \times 3}{6.02 \times 10^{23}}}{(1.94 \times 2 \times 10^{-8})^3} = 3.87 \text{ g/cm}^3$$

10.\* この問題は主に NaCl 型イオン結晶の単位格子の幾何学的性質についての問である。このような問に対しては、もちろん立体図を書き、それをもとに粒子数や距離などを求めていったらよいのであるが、イオン性結晶についてのある確定した見方「一方のイオンのみに注目しそれの配置をまず確認し、それらの位置にあるすき間に他方のイオンが埋め込まれているとして、粒子の位置関係をとらえる」を持っていれば、はるかに速く計算できるようになる。ここでは、この見方による解法を示してみる。下図に示される NaCl 型結晶は、一方のイオンのみに注目すると面心立方格子である。面心立方格子の  $x$ ,  $y$ ,  $z$  軸から 45 度の方向よりみると、立方最密充填構造になるということはよく知られている。さて、この最密構造には、4 つの球で囲まれた正四面体空隙と、6 つの球で囲まれた正八面体空隙の 2 つの種類の穴がある。正八面体空隙に別のイオンが入っている構造が NaCl 型結晶であり、正四面体空隙に入っている構造が、 $\text{CaF}_2$  型結晶である。



さて、 $\text{Na}^+$  を囲む  $\text{X}^-$  の数は、正八面体空隙の中に  $\text{Na}^+$  が入っていると考えると <sup>a</sup> [6] 個である。

また、 $\text{Na}^+$  に最も近い  $\text{Na}^+$  の数は、一方のイオンのみに注目すると最密格子点上に位置しているから、最密構造の配位数の <sup>b</sup> [12] 個となる。さらに、立方最密構造の最密層は、面心立方格子ではその対角線に垂直に存在しているから、この対角線方向に垂直な面では <sup>i</sup> [②  $\text{Na}^+$  の面、 $\text{X}^-$  の面が交互に] つみ重なって現れてくる。



よって、対角線に垂直な面は両端の頂点を含む面を入れると 7 面となり、その面間距離を  $d$  とすると、対角線の長さは  $6d$  となる。

$$\therefore d = \frac{1}{6} \times \text{対角線の長さ}$$

$$= \frac{1}{6} \times \{③\} \times \sqrt{3} a$$

$\text{Na}^+$  と  $\text{X}^-$  間の最短距離は  $\text{NaCl}$  型では格子 1 辺の半分であるから、 $\text{Na}^+$  と  $\text{F}^-$  では  $4.62 \div 2 = ^c [2.31] (\times 10^{-8} \text{ cm})$ 、 $\text{Na}^+$  と  $\text{I}^-$  では  $6.46 \div 2 = ^d [3.23] (\times 10^{-8} \text{ cm})$  となる。一般に、 $Z_+$  と  $Z_-$  の電荷の間には、クーロンの法則より

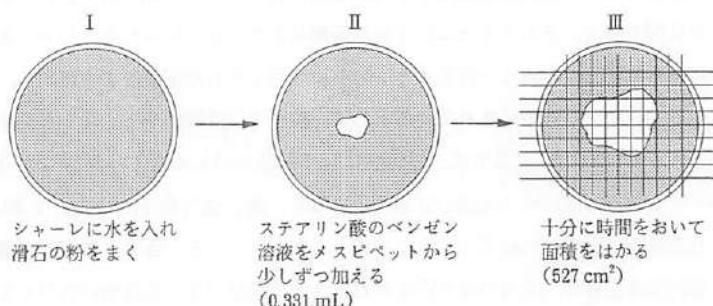
$$f = \frac{k Z_+ Z_-}{r^2}$$

の引力が働く。すなわち、 $|Z_+| = |Z_-| = 1$  のときは、 $f$  は両イオン間の距離の  $e [2]$  乗に反比例する。よって、 $\text{Na}^+$  と  $\text{F}^-$  間の結合力は、 $\text{Na}^+$  と  $\text{I}^-$  間の結合力の

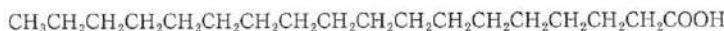
$$\left(\frac{3.23}{2.31}\right)^2 \approx \varpi \{④ 2.0\} \text{ 倍}$$

である。だから、 $\text{NaF}$  は  $\text{NaI}$  より融解しにくい、つまり融点は  $\text{e} \{① \text{高い}\}$  と予想できる。

11.

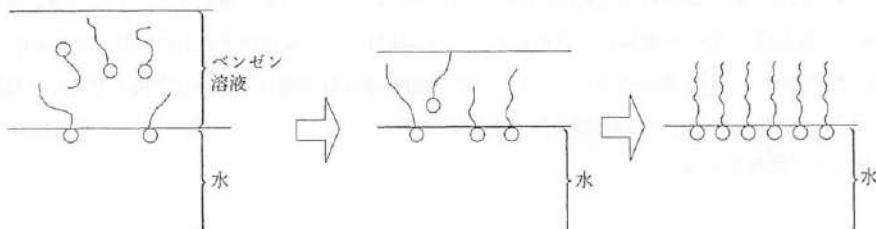


ステアリン酸は

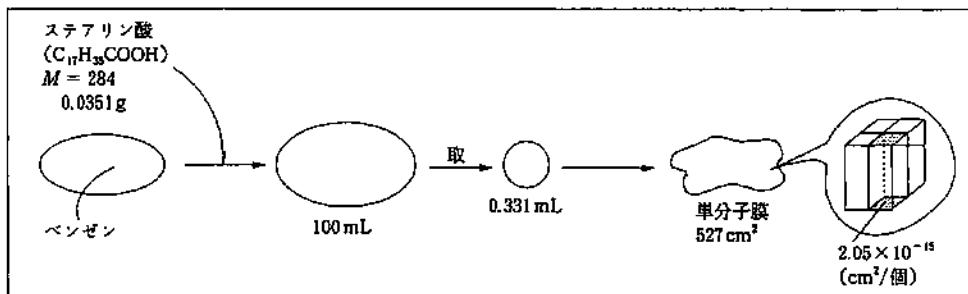


という構造の分子であり、親油（疎水）性の  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-$  の部分と親水性の  $-\text{COOH}$  の部分よりなる。ただ、親油性の割合が大きいため水には溶けず、ベンゼン ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) のような無極性溶媒に溶ける。

今、滑石の粉が浮かんでいる水面に、ステアリン酸のベンゼン溶液をゆっくりと滴下すると、これらは水より軽いので水の表面に浮いた状態になる。そして、徐々に広がっていくのであるが、このときベンゼンが徐々に蒸発していく（一部水にも溶けるが…）。その結果、ステアリン酸は  $-\text{COOH}$  を水に向け、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-$  を空気の方に向けて層をなして並ぶようになる。



十分に時間をおくと、ステアリン酸(—○—○)分子のみが一層をつくって膜をつくる(これを単分子膜という)。このときの面積を実験で求めている。



$$\text{問 1 } \frac{0.0351}{284} \left| \begin{array}{c} \\ \text{mol} \end{array} \right. \times \frac{0.331}{100} \left| \begin{array}{c} \\ \text{mol} \end{array} \right. = \boxed{4.09 \times 10^{-7}} \text{ (mol)}$$

(全ステアリン酸)    (ステアリン酸)  
皂分子膜中

問2 1個あたりの面積 ( $\text{cm}^2/\text{個}$ ) の値が与えてあるので、実験で求めた面積をこれで割り算すれば個数ができる。

$$\frac{527 \text{ (cm}^2\text{)}}{2.05 \times 10^{-15} \text{ (cm}^2/\text{個)}} = 2.57 \times 10^{17} \text{ (個)}$$

問3 アボガドロ定数は 個/mol の単位をもつ量であるから

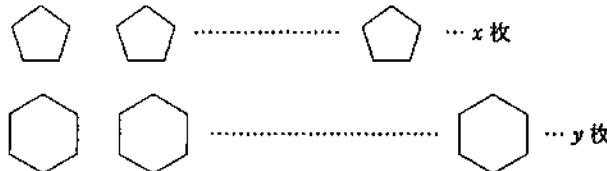
$$N_A = \frac{2.57 \times 10^{17} (\text{個})}{4.09 \times 10^{-3} (\text{mol})} = 6.28 \times 10^{23} \left( \frac{\text{個}}{\text{mol}} \right)$$

12.\* 炭素の同素体は、これまで、ダイヤモンド、グラファイト、無定形炭素の三種類とみられていた。ところが、本問で扱われているような  $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、……のような多面体形分子が発見され注目を浴びている。

さて、正  $n$  面体には、 $n = 4, 6, 8, 12, 20$  しか存在しないが、それを証明するとき、多面体では、頂点の数 ( $E$ )、面の数 ( $F$ )、辺の数 ( $K$ ) の間に、

という関係が成り立つ（オイラーの定理）ことが使われる。本問ではこの式を使って、正五角形  $x$  個、正六角形  $y$  個からなる多面体の条件等を求める。

多面体の頂点、面、辺の数と面の数の関係を求めるとき、面を1枚ずつバラしたものとの対応を考えるとよくわかる。



これらの面の辺をつなぎ合わせて多面体を組み立てていくという操作を考えれば

$$\text{多面体の辺の数 } (=K) = \text{ バラした面のもつ辺の数} \times \frac{1}{2} = (5x+6y) \times \frac{1}{2} \quad \dots \dots \dots \quad ②$$

また、もちろん

$$\text{多面体の面の数} (=F) = \text{バラした面の数} = x+y \quad \dots \dots \dots \quad ③$$

次に、多面体の頂点には、少なくとも  $\boxed{3}$  枚の面の頂点が集まらなくてはならないが、面の角度の和が  $360^\circ$  以下でなくてはならない。たとえば、正三角形が集まるとき、頂点を形成できるのは、次の3つの場合である。



今、正六角形の頂点の角は  $120^\circ$ 、正五角形は  $108^\circ$  であるから、多面体の頂点を形成するには、バラした面の  $\underline{3}$  つの頂点が集まるときだけである。これより

$$\begin{aligned} \text{多面体の頂点の数} (=E) &= \text{バラした面のもつ頂点の数} \times \frac{1}{3} \\ &= (5x+6y) \times \frac{1}{3} \quad \dots \dots \dots \quad ④ \end{aligned}$$

以上の②、③、④式を①式へ代入する。

$$\begin{aligned} \frac{5x+6y}{3} + x + y - \frac{5x+6y}{2} &= 2 \\ x &= \boxed{12} \quad \dots \dots \dots \quad ⑤ \end{aligned}$$

次に、正五角形のまわりには必ず正六角形があり、正六角形のまわりには3つの正五角形がある場合、正五角形と正六角形の共有する辺の数を  $n$  とするなら、

$$n = 5x = 3y \Rightarrow \frac{x}{y} = \frac{3}{5} \quad \dots \dots \dots \quad ⑥$$

と表すことができる。これへ⑤式を代入すると

$$y = 20$$

となる。これを④式に代入すると、分子式が求まる。

$$\text{頂点の数} = (5 \times 12 + 6 \times 20) \times \frac{1}{3} = 60 \Rightarrow \boxed{\text{C}_{60}} \quad (\text{原子の数})$$

これは、サッカーボールと同じ形をしている。

一方、 $y = 25$  の場合は

$$\text{頂点の数} = (5 \times 12 + 6 \times 25) \times \frac{1}{3} = 70 \Rightarrow \boxed{\text{C}_{70}} \quad (\text{原子の数})$$

となるが、この形はラグビーボールのようだといわれている。

問4  $\text{C}_{60}$  分子の多面体には、辺の数が

$$(5 \times 12 + 6 \times 20) \times \frac{1}{2} = 90$$

ある。今、単結合の数が  $m$ 、二重結合の数が  $l$  とすると、

$$m+l = 90 \quad \dots \dots \dots \quad ⑦$$

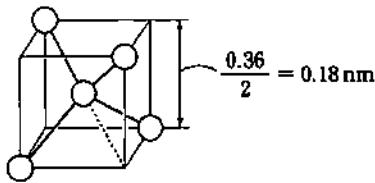
また、価電子数についてみると、単結合1本あたり2個、二重結合1本あたり4個使われているので、次式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \text{全価電子数} &= 60 \times 4 \\ &= 2m + 4l \quad \dots \dots \dots \quad ⑧ \end{aligned}$$

⑦, ⑧より

$$m = \boxed{60}, \quad l = \boxed{30}$$

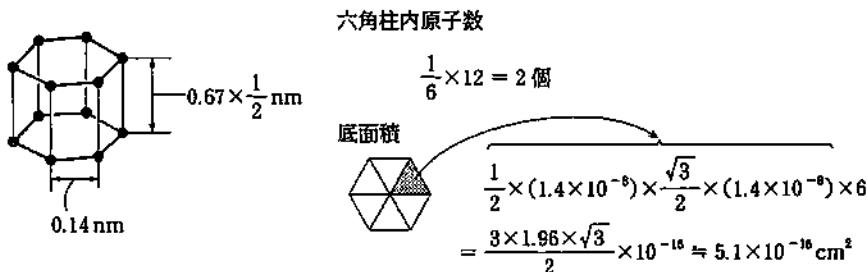
13.\* 問2 a.



○—○の距離は左の立方体の体対角線の  
1/2 である。よって

$$\begin{aligned} l_{\text{O}-\text{O}} &= 0.18 \times \sqrt{3} \times \frac{1}{2} \\ &= 0.09 \times 1.7 = 0.153 \\ \Leftrightarrow a &= \boxed{0.15} \text{ nm} \end{aligned}$$

b. 与えられた図からは、黒鉛の平面分子が ABAB… と繰り返して重なり合っているのはわかるが、それが具体的にどのように重なり合っているのかは読みとりにくい。仮想的に層間距離はそのままにして B 層を少しずらして A 層と同じ位置にもってきて AAAA… と重なり合った場合を考えてみよう。このとき、層間距離を変えていないので密度はもとのままであり、また、下に示す六角柱を繰り返したものと考えてもよい。そこで、この六角柱について密度を求めてみよう。



以上より

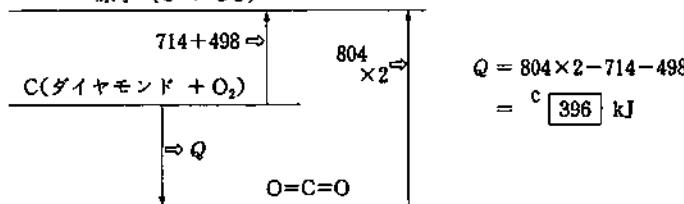
$$\text{密度} = \frac{\frac{12}{6 \times 10^{23}} \times 2}{5.1 \times 10^{-16} \times 6.7 \times 10^{-8} \times \frac{1}{2}} = \frac{80}{5.1 \times 6.7} = 2.34 \cdots \Rightarrow b \boxed{2.3} \left( \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$$

d. 炭素原子1個は4個の価電子を持っている。したがって、12g  $\leftrightarrow$  1mol の炭素原子には4molの価電子が存在する。C-C結合は2つの価電子によってできているから、ダイヤモンド中に存在する C-C結合は  $4 \times \frac{1}{2} = 2$  mol である。よって、12gのダイヤモンドを原子にするには、

$$357 \times 2 = \boxed{714} \text{ kJ}$$

のエネルギーが必要である。

c. 原子 (C + 2O)

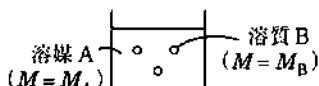


e. ダイヤモンドの燃焼熱 (396 kJ/mol) が黒鉛の燃焼熱 (394 kJ/mol) より 2 kJ/mol 大きいこと

より、黒鉛はダイヤモンドより  $2 \text{ kJ/mol}$  安定であることがわかる。よって、原子にするまでのエネルギーは黒鉛はダイヤモンドより  $2 \text{ kJ/mol}$  多く必要とする。よって、

$$714 + 2 = \boxed{716} \text{ kJ/mol}$$

14. 問1



この液で  $c \left( \frac{\text{mol(B)}}{\text{L(全)}} \right)$   $d \left( \frac{\text{g(全)}}{\text{mL(全)}} \right)$   
求めるのは、Bのモル分率  $\left( \frac{\text{mol(B)}}{\text{mol(全)}} \right)$

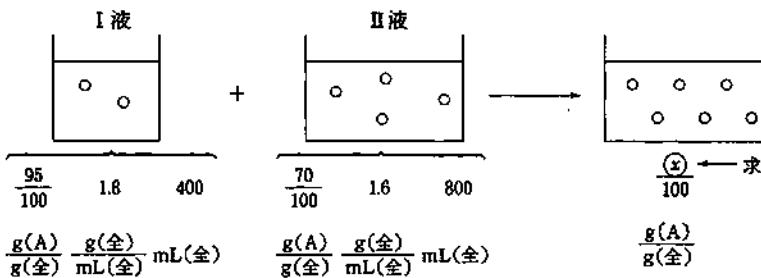
$c (\text{mol(B)}/\text{L(全)})$  であるので、溶液  $1 \text{ L(全)} = 1000 \text{ mL(全)}$  に溶質 B が、 $c \text{ mol(B)}$  含まれている。そこで、溶液  $1 \text{ L}$  中の溶媒の物質量を求める。

$$\begin{aligned} \text{溶媒 A の物質量} &= \underbrace{(1000 \times d - M_B \times c)}_{\text{g(全)}} \times \frac{1}{M_A} \\ &= \frac{1000d - M_Bc}{M_A} \text{ (mol(A))} \end{aligned}$$

よって、Bのモル分率は

$$\begin{aligned} \text{mol(B)} &\Rightarrow \frac{c}{1000d - M_Bc + c} = \frac{M_Ac}{1000d - M_Bc + M_Ac} \Rightarrow \boxed{5} \\ \text{mol(全)} &\Rightarrow \frac{1000d - M_Bc}{M_A} \end{aligned}$$

問2

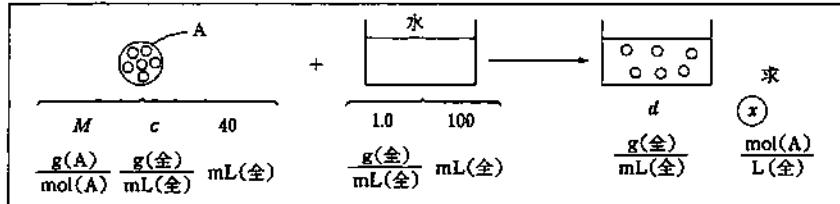


各液について、 $g(A)$ 、 $g(\text{全})$  を求め、それぞれの和を出して割り算をすればよい。

$$\begin{aligned} g(A) &\Rightarrow \frac{95}{100} \times 1.8 \times 400 + \frac{70}{100} \times 1.6 \times 800 \\ \frac{g(A)}{g(\text{全})} &\Rightarrow \frac{1.8 \times 400 + 1.6 \times 800}{1000} \times 100 = \frac{1580}{2000} \times 100 = \boxed{79} \end{aligned}$$

I 液                  II 液

問3



液体 A が純物質であるので、この中の A の mol は

$$\frac{c}{\text{mL(全)}} \times 40 \left| \begin{array}{l} \times \frac{1}{M} \\ \text{g(全)} \end{array} \right| = \frac{40c}{M} \text{ mol(A)}$$

$$= g(A)$$

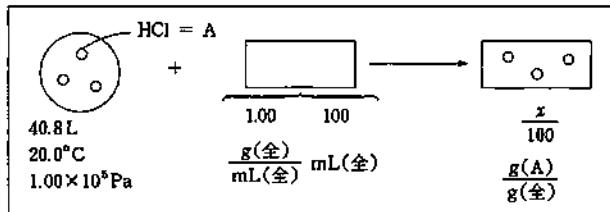
これができた液中に入っている。一方、溶液の体積は、g(全) を  $g(\text{全})/\text{mL(全)}$  で割れば求まる。

$$\frac{(c \times 40 + 1.0 \times 100)}{g(A)} \left| \begin{array}{l} \times \frac{1}{d} \\ \text{g(水)} \end{array} \right| \times 10^{-3} \left| \begin{array}{l} \text{g(全)} \\ \text{mL(全)} \\ \text{L(全)} \end{array} \right| = \frac{(4c+10) \times 10^{-2}}{d}$$

よって、溶液の  $\text{mol(A)}/\text{L(全)}$  は、

$$\frac{\frac{40c}{M}}{\frac{(4c+10) \times 10^{-2}}{d}} \left| \begin{array}{l} (\text{mol(A)}) \\ (\text{L(全)}) \end{array} \right| = \boxed{\frac{4000cd}{(4c+10)M}}$$

15. 問1



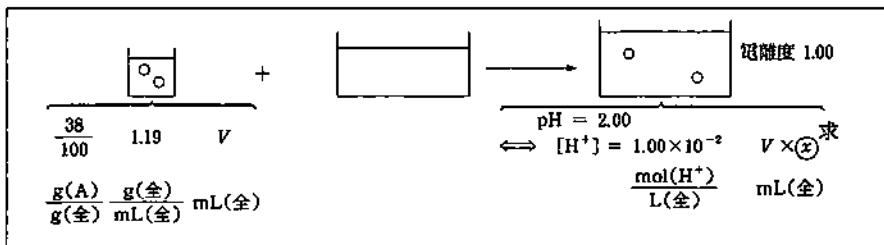
$g(A)$ ,  $g(\text{全})$  を求めて割り算をすればよい。

$$\star g(A) \Rightarrow PV = \frac{W_A}{M}RT \text{ より } W_A = \frac{PV}{RT} \times M = \frac{1.00 \times 10^5 \times 40.8}{8.31 \times 10^3 \times 293} \times 36.5 = 61.2 \text{ g(A)}$$

$$\star g(\text{水}) \Rightarrow 1.00 \times 100 = 100 \text{ g(水)}$$

$$\text{よって, } \frac{g(A)}{g(\text{全})} \Rightarrow \frac{61.2}{61.2 + 100} \times 100 = 37.96 \dots \Rightarrow \boxed{38.0} \%$$

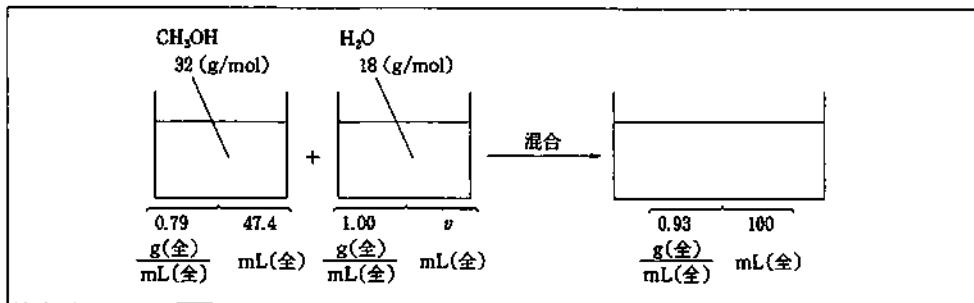
問2



$$\frac{38}{100} \times 1.19 \times K \left| \begin{array}{l} \times \frac{1}{36.5} \\ g(A) \end{array} \right| \times 1.00 \left| \begin{array}{l} \times 1.00 \\ \text{mol(A)} \end{array} \right| = 1.00 \times 10^{-2} \times \left( \frac{K \times x}{1000} \right) \left| \begin{array}{l} \text{mol(H}^+\text{)} \\ \text{L(全)} \end{array} \right|$$

$$x = 1.238 \dots \times 10^3 \Rightarrow \boxed{1.24 \times 10^3 \text{ 倍}}$$

16.



全質量 (g(全)) について、次式が成り立つ。

$$\frac{37.4}{//} + \frac{55.6}{//} = \frac{93}{//}$$

$\frac{0.79 \times 47.4}{\text{メタノール}} + \frac{1.00 \times v}{\text{水}} = \frac{0.93 \times 100}{\text{ピュレット}}$

これより、 $v = 55.6$  (mL)。よって、全体積は

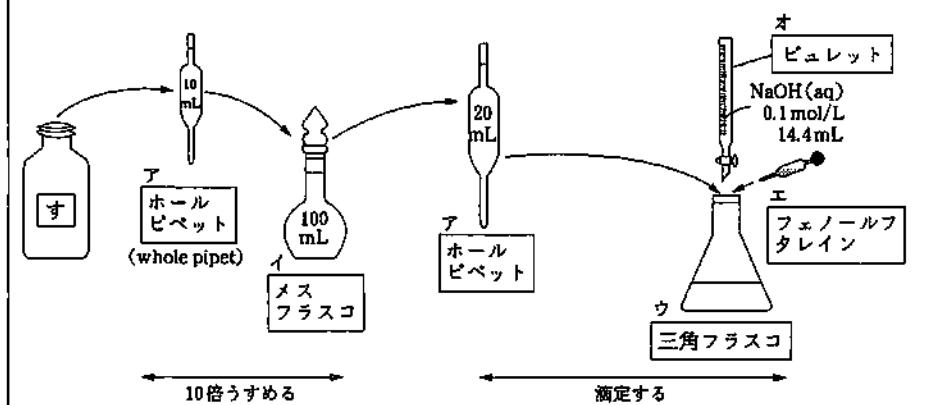
$$(47.4 + 55.6) - 100 = 3 \text{ mL 減少した}$$

混合前の全体積

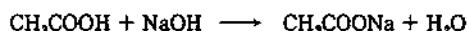
また、 $\text{CH}_3\text{OH}$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の物質量 (mol) 比は

$$\frac{\text{CH}_3\text{OH}}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\frac{37.4}{32}}{\frac{55.6}{18}} = 0.38$$

17. 問 1



問 2 中和点では、以下の中和反応が完了し、



$\text{CH}_3\text{COONa}$  の水溶液となっている。この  $\text{CH}_3\text{COONa}$  は  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  と  $\text{Na}^+$  に完全電離しているが、  
 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  は弱酸由来イオンなので



の反応を起こして、溶液を少しアルカリ性にする。 $\Rightarrow \text{pH} \approx 9 \Rightarrow$  (d)

この値は、平衡定数を使って算出できる。(⇒ 第4章 § 2)

また、この滴定の指示薬はフェノールフタレンであり、その変色域が  $\text{pH} = 8 \sim 10$  であることより、(d)が正解と判断することもできる。

問3 食酢中の  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の濃度を  $x \text{ mol/L}$  とする。

$$\begin{array}{c|c|c|c} x \times 10 & \times \frac{20}{100} & = 0.1 \times 14.4 & \Rightarrow x = [0.720] \frac{\text{mol}}{\text{L}} \\ \frac{\text{mol}}{\text{L}} & \frac{\text{m mol}}{\text{m mol}} & \frac{\text{mol}}{\text{L}} & \frac{\text{m mol}}{\text{m mol}} \\ (\text{全 } \text{CH}_3\text{COOH}) & (\text{滴定 } \text{CH}_3\text{COOH}) & (\text{NaOH}) \end{array}$$

問4  $[\text{H}^+] = \text{モル濃度} \times \text{電離度}$

$$\begin{aligned} &= 0.72 \times \frac{1}{10} \times 0.0125 \\ &= 9 \times 10^{-4} \\ \text{pH} &= -\log(9 \times 10^{-4}) = 4 - 2 \log 3 = 4 - 2 \times 0.477 \\ &= 3.046 \Rightarrow [3.05] \end{aligned}$$

18. 問1  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106 \text{ (g/mol)}$ ,  $\text{NaOH} = 40.0 \text{ (g/mol)}$

$$\begin{array}{c|c|c} \text{Na}_2\text{CO}_3 & 0.0500 \times 1.000 & \times 106 \\ \frac{\text{mol}}{\text{L}} & \frac{\text{mol}}{\text{L}} & \downarrow \\ (\text{Na}_2\text{CO}_3) & (\text{Na}_2\text{CO}_3) & \text{g} \end{array} = [5.30] \text{ g}$$
  

$$\begin{array}{c|c|c} \text{NaOH} & 0.100 \times 1.000 & \times 40.0 \\ \frac{\text{mol}}{\text{L}} & \frac{\text{mol}}{\text{L}} & \downarrow \\ (\text{NaOH}) & (\text{NaOH}) & \text{g} \end{array} = [4.00] \text{ g}$$

問2 変色域から考えて

$$\text{I} = [\text{フェノールフタレン}], \quad \text{II} = [\text{メチルオレンジ}]$$

$$\text{問3 } 0.100 \times 10.0 = 0.100 \times V_3 \Leftrightarrow V_3 = [10.0] \text{ mL}$$

$$\begin{aligned} \text{問4 (1)} \quad &V_1 = V_1 + V_3 \\ \text{(2)} \quad &V_2 = V_2 + V_3 \quad (= 2V_1 + V_3) \end{aligned}$$

問5 問4の式を使うと

$$21.0 = V_1 + V_3$$

$$31.0 = 2V_1 + V_3$$

$$\therefore V_1 = 10.0, \quad V_3 = 11.0$$

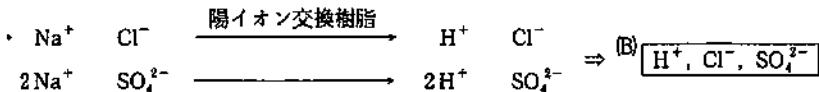
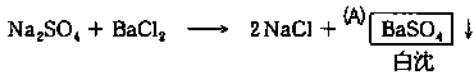
よって、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$  の反応をもとに  
(10.0 mL) (10.0 mL)

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3] \times 10.0 = 0.100 \times 10.0 \Leftrightarrow [\text{Na}_2\text{CO}_3] = [0.100] \text{ mol/L}$$

また、 $\text{NaOH} + \text{HCl} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$  の反応より  
(10.0 mL) (11.0 mL)

$$[\text{NaOH}] \times 10.0 = 0.100 \times 11.0 \Leftrightarrow [\text{NaOH}] = [0.110] \text{ mol/L}$$

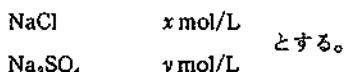
19. 問1



注1  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$  がほんの少し起こっているため、 $\text{OH}^-$  もわずかに存在するがこの場合、3つと指定してあるから、これは無視できる。

2  $\text{HSO}_4^-$  は、このような  $\text{H}^+$  の多い状態では、かなり存在している。その意味で、3個という問題文の指定には問題がある。

問2



白沈の実験より

$$y \times \frac{100}{1000} \left| \begin{array}{c} \text{mol} \\ (\text{Na}_2\text{SO}_4) \end{array} \right. = \frac{0.466}{233} \left| \begin{array}{c} \text{mol} \\ (\text{BaSO}_4) \end{array} \right. \therefore y = 0.02 \text{ (mol/L)}$$

中和の実験より

$$x \times 25 + y \times 25 \times 2 = 0.1 \times 31$$

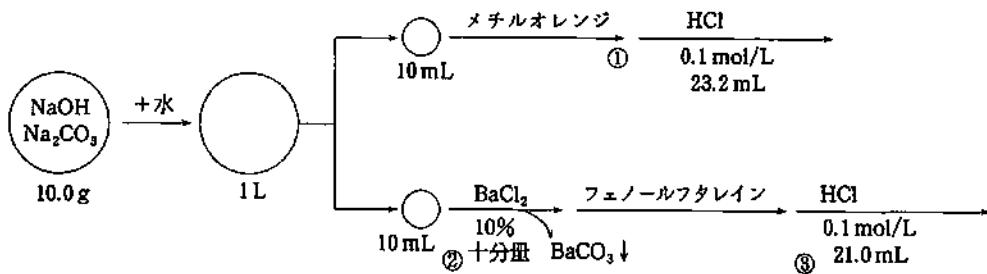
$$\therefore x + 2y = 0.124$$

$$x = 0.124 - 2y = 0.084$$

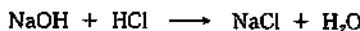
$$\begin{array}{cccccc} \text{NaCl} & 0.084 & \times & 58.5 & = & 4.914 \Rightarrow \boxed{4.91} \\ & \left| \begin{array}{c} \text{mol} \\ \text{L} \end{array} \right. & & \left| \begin{array}{c} \text{g} \\ \text{L} \end{array} \right. & & \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccc} \text{Na}_2\text{SO}_4 & 0.02 & \times & 142 & = & \boxed{2.84} \\ & \left| \begin{array}{c} \text{mol} \\ \text{L} \end{array} \right. & & \left| \begin{array}{c} \text{g} \\ \text{L} \end{array} \right. & & \end{array}$$

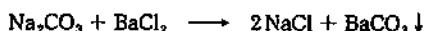
20. 本問の操作は次のようにまとめられる。



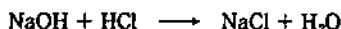
- ①においては、メチルオレンジを指示薬にしているから、次の反応が起こっている。



- ・②においては、次の沈殿反応が起こり、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  が溶液中からなくなっている。



- ・③においては



のみが起こっている。よって、NaOH の mol は③の滴定で必要だった HCl の mol と等しい。

$$0.1 \times \frac{21.0}{1000} \times \frac{1000}{10} \times 40 \times \frac{1}{10.0} \times 100 = 84.0 \%$$

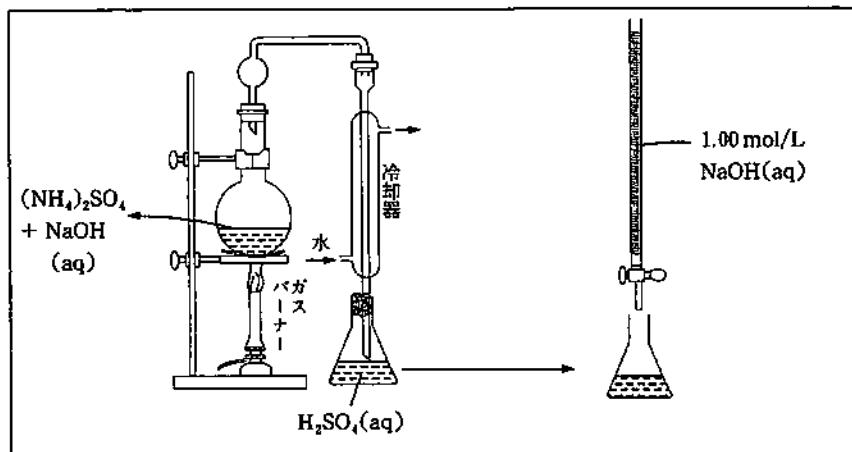
HCl の mol/L      ③での HCl の mol      全 NaOH の mol      g      %  
 ||  
 NaOH の mol  
 (10 mL 中)

- 一方、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の mol は ① - ③ で必要だった  $\text{HCl}$  の  $1/2$  倍である。

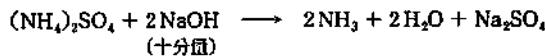
$$0.1 \times \frac{23.2 - 21.0}{1000} \times \frac{1}{2} \times \frac{1000}{10} \quad | \quad \times 106 \quad | \quad \times \frac{1}{10.0} \times 100 \quad | = \boxed{11.7} \% \\ \text{全 } \text{Na}_2\text{CO}_3 \quad \text{g} \quad \% \\ \textcircled{O} \text{ mol}$$

$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 84.0 + 11.7 = 95.7\%$  で 100% にならない。これは、 $\text{NaOH}$  は吸湿性であるので、空気中の水蒸気を吸収したためであろう。

21.

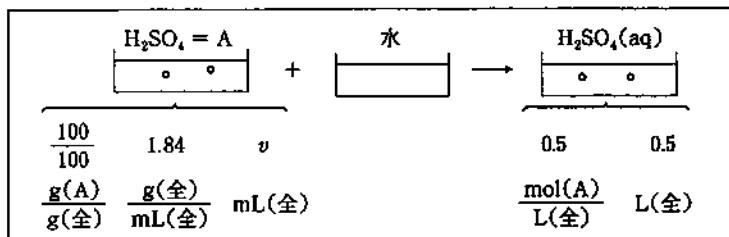


フラスコ内では



の反応が起こり、 $NH_3$  が生じる。ただし  $NH_3$  はかなり水に溶けるので加熱をしないと出ていかない。加熱で、フラスコ内の水溶液から追い出された  $NH_3$  は、冷却器の中を通過するとき、一部は液化した水蒸気の中に溶け、残りは気体のまま三角フラスコの中に入ってくる。三角フラスコの中には過剰量の  $H_2SO_4$  が入っているので、 $NH_3$  は中和されて吸収される。そして、未反応の  $H_2SO_4$  をメチルオレンジを指示薬にして  $NaOH$  で滴定する。これより、発生した  $NH_3$  の量、さらに  $(NH_4)_2SO_4$  の量が決まる。

問 1



$$\frac{100}{100} \times 1.84 \times v \times \frac{1}{98} = 0.5 \times 0.5 \quad \Rightarrow \quad v = \boxed{13.3} \text{ mL}$$

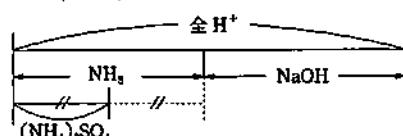
$\frac{g}{(H_2SO_4)} \quad \frac{mol}{(H_2SO_4)} \quad \frac{mol}{(H_2SO_4)}$

問 2  $\cdot 0.5 \text{ mol/L } H_2SO_4$  の正しい濃度を  $x \text{ mol/L}$  とする。

$$x \times 25.0 \times 2 = 1.00 \times 24.0 \quad \Rightarrow \quad x = \boxed{0.480} \text{ mol/L}$$

$\frac{m}{mol(H_2SO_4)} \quad \frac{m}{mol(NaOH)}$

・物質量 (mol) について右図の関係が成り立つ。

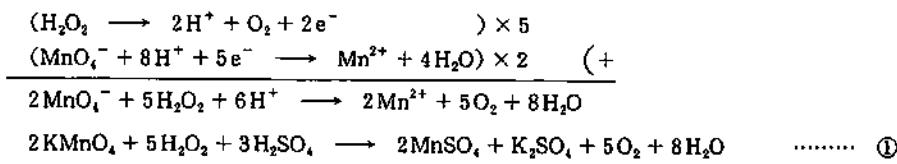


$$\left( \frac{0.480 \times \frac{25.0}{1000}}{H_2SO_4} \times 2 - \frac{1.00 \times \frac{12.0}{1000}}{NaOH} \right) \times \frac{1}{2} \times \frac{132}{((NH_4)_2SO_4)} \times \frac{1}{1.00} \times 100 \% = \boxed{79.2} \%$$

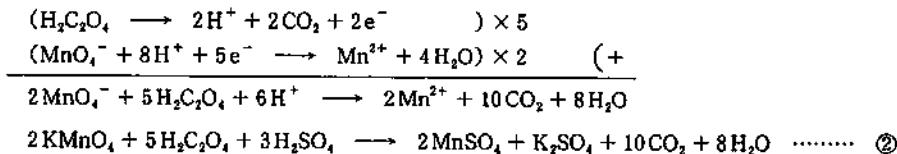
$\frac{g}{(NH_3)} \quad \frac{mol}{((NH_4)_2SO_4)} \quad \frac{g}{(H^+)}$

## 22. (大輔君の方法)

☆  $\text{H}_2\text{O}_2 = \textcircled{①}$ ,  $\text{KMnO}_4 = \textcircled{②}$  による酸化還元滴定で  $\text{H}_2\text{O}_2$  の濃度決定。

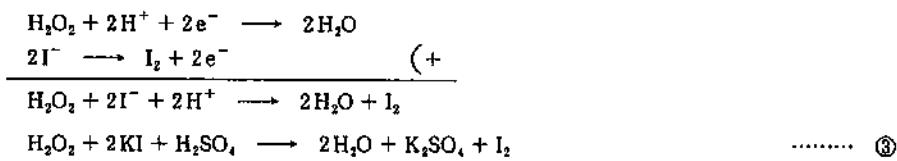


☆ ただし、その前に  $\text{KMnO}_4$  の濃度の正確な値を  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  との滴定で求めなくてはならない。

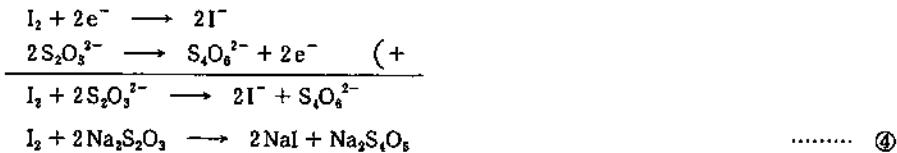


(涼子さんの方法)

☆  $\text{H}_2\text{O}_2 = \textcircled{③}$ ,  $\text{KI} = \textcircled{④}$  (十分量) でまず、 $\text{H}_2\text{O}_2$  と等モルの  $\text{I}_2$  を生成させる。



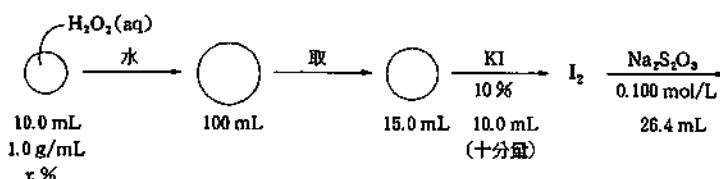
☆  $\text{I}_2 = \textcircled{⑤}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \textcircled{⑥}$  による酸化還元滴定で生じた  $\text{I}_2$  の量を決定する。(指示薬; デンプン)



問3 (2)  $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 + \dots \rightarrow$   
 $0.100 \text{ mol/L} \quad x \text{ mol/L}$   
 $10.0 \text{ mL} \quad 20.0 \text{ mL}$

$$\begin{array}{ccc|c|c} 0.100 \times 10.0 & \times \frac{2}{5} & = & x \times 20.0 & \\ \text{m mol} & & & \text{m mol} & \\ (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) & & & (\text{KMnO}_4) & \\ \hline & & & & \\ x = 0.02 & \Rightarrow & [2.00 \times 10^{-2}] \text{ mol/L} & & \end{array}$$

問5



$$\begin{array}{ccccccccc} \frac{x}{100} \times 1.0 \times 10.0 & \times \frac{15.0}{100} & \times \frac{1}{34} & & = & 0.100 \times \frac{26.4}{1000} & \times \frac{1}{2} & \\ \text{g} & \text{(取 H}_2\text{O}_2) & \text{mol(取 H}_2\text{O}_2) & & & \text{mol} & \text{(Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) & \\ (\text{H}_2\text{O}_2) & & = \text{mol(I}_2) & & & & & \end{array}$$

$$x = 2.99 \Rightarrow [3.0] \%$$

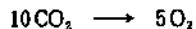
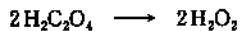
問6  $\text{H}^+$  が少ない場合、 $\text{MnO}_4^-$  は  $\text{Mn}^{2+}$  とならず  $\text{MnO}_2$  となって沈殿する。



or



問7 ①式が答であるが、②式の中の項を



と変えるだけで①式が得られることに気づいておけば、問3で②式が与えられているので少しは早く書くことができるであろう。

問8 10倍にうすめた  $\text{H}_2\text{O}_2$  の濃度を  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  とすると、涼子さんの実験より、

$$[\text{H}_2\text{O}_2] \times 15.0 = 0.100 \times 26.4 \times \frac{1}{2} \quad \cdots \cdots \cdots \text{(i)}$$

一方、大輔君の実験を硫酸酸性下で行ったとき必要な  $\text{KMnO}_4$  (aq) の体積を  $V \text{ mL}$  とすると、

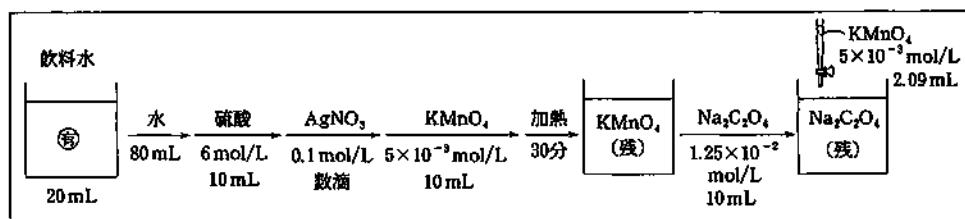
$$[\text{H}_2\text{O}_2] \times 10.0 = 0.0200 \times V \times \frac{5}{2} \quad \cdots \cdots \cdots \text{(ii)}$$

$$(i) = (ii) \times \frac{3}{2} \text{ より}$$

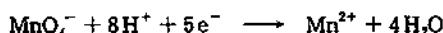
$$0.100 \times 26.4 \times \frac{1}{2} = 0.0200 \times V \times \frac{5}{2} \times \frac{3}{2}$$

$$V = \boxed{17.6} \text{ mL}$$

23.\*



問1 河川水などに含まれる有機物は、最終的には微生物の働きで  $\text{O}_2$  によって酸化されて、 $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  にまで分解される。そこで、河川水などの有機物汚染の指標として、含まれている有機物を完全に酸化するのに必要な  $\text{O}_2$  の量が使われる。ただ、河川水から水をすべて除いて有機物を分離し、それを完全に燃焼させるのに必要な  $\text{O}_2$  を測定することは、大変な操作となる。そこで、水中で酸化力の強い硫酸酸性の  $\text{KMnO}_4$  (aq) 中で一定時間加熱し、そのときに消費された  $\text{KMnO}_4$  の量を滴定で求め、それを  $\text{O}_2$  に換算した値がよく使われる。これが、化学的酸素要求量 (Chemical Oxygen Demand : COD) である。 $\text{KMnO}_4$  が 1 mol 消費されたとき 5 mol の  $\text{e}^-$  が有機物から取られている。

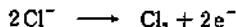


一方、 $\text{O}_2$  1 mol は 4 mol の  $\text{e}^-$  を有機物から取る。

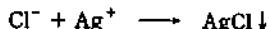


よって、 $\text{MnO}_4^-$  1 mol に対し  $\text{O}_2$  は  $\frac{5}{4}$  mol が対応することになる。

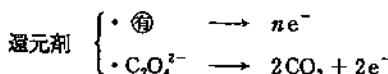
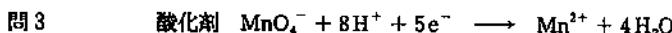
さて、このように COD は有機物汚染の度合を、 $\text{KMnO}_4$  による酸化を通じて調べるのであるから、もし河川水に無機化合物で  $\text{KMnO}_4$  によって酸化されるものが含まれていると、正しい値が求められない。河川水には  $\text{NaCl}$  が含まれている可能性が大であり、このとき  $\text{MnO}_4^-$  が



の反応を起こして消費される。 $\text{AgNO}_3$  を加える理由は、

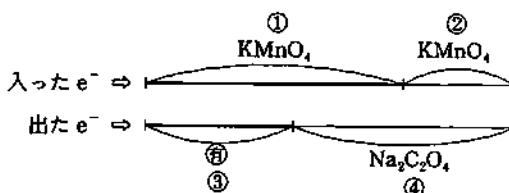


の沈殿反応で、 $\text{Cl}^-$  を除去するためと考えられる。



このとき、有機物(④と略す)が過剰量の  $\text{KMnO}_4$  で酸化され、残った  $\text{KMnO}_4$  がそれより過剰量の  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  で還元され、そして、その残った  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  を  $\text{KMnO}_4$  で滴定している。

これを出入りした  $\text{e}^-$  の物質量(mol)で図示すると次のようにになる。



$$\textcircled{①} \quad 5.00 \times 10^{-3} \times 10.0 \times 5 = 250 \times 10^{-3} \text{ mmol}$$

mol/L                  mL

$$\textcircled{②} \quad 5.00 \times 10^{-3} \times 2.09 \times 5 = 52.25 \times 10^{-3} \text{ mmol}$$

$$\textcircled{④} \quad 1.25 \times 10^{-2} \times 10.0 \times 2 = 250 \times 10^{-3} \text{ mmol}$$

よって、④の出した  $\text{e}^-$  の物質量  $\textcircled{③} = \textcircled{①} + \textcircled{②} - \textcircled{④}$

$$= ((250 + 52.25) - 250) \times 10^{-3} \text{ mmol}$$

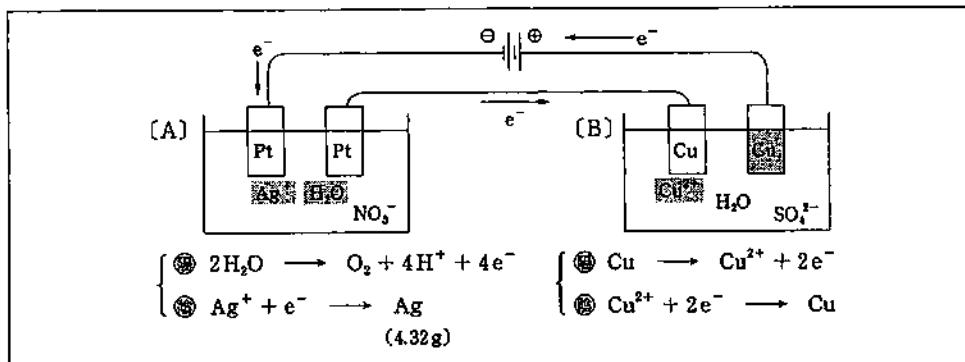
$$= 52.25 \times 10^{-3} \text{ mmol}$$

これが  $\text{O}_2$  なら、1 mol あたり 4 mol の  $\text{e}^-$  をとるから、

$$\text{COD} = 52.25 \times 10^{-3} \times \frac{1}{4} \times 32 \times \frac{1}{20 \times 10^{-3}} = \boxed{20.9} \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

$\text{mmol} \quad \text{mmol} \quad \text{mg} \quad \frac{\text{mg(O}_2\text{)}}{\text{L}}$   
( $\text{e}^-$ )      ( $\text{O}_2$ )      ( $\text{O}_2$ )

24.



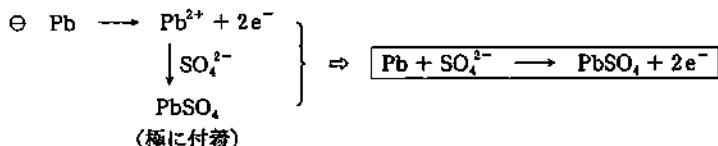
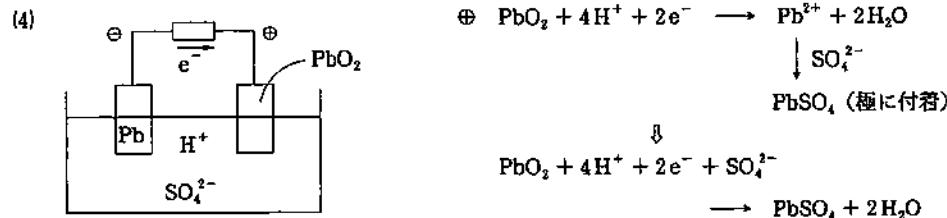
$$(1) \frac{4.32}{108} = \boxed{0.04} \text{ mol}(e^-)$$

$\text{mol}(\text{Ag})$   
 $= \text{mol}(e^-)$

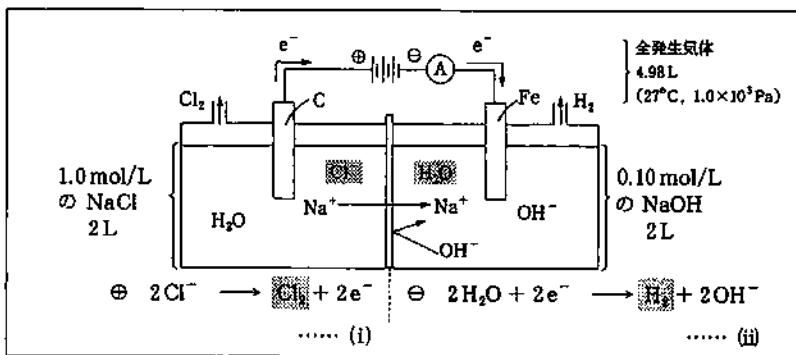
(2) [A] の陽極では  $\text{O}_2$  (酸素) が発生する。

$$\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 0.04 & \times \frac{1}{4} & \times 22400 & = \boxed{224} \text{ cm}^3 \\ \hline \text{mol} & \text{mol} & \text{mL} = \text{cm}^3 \\ (\text{e}^-) & (\text{O}_2) & (\text{O}_2) & \\ \hline \end{array}$$

(3) [A] の陽極では  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$ , 陰極では  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$  と変化する。⇒ e



25. 左室で  $\text{Cl}^-$  が  $\text{Cl}_2$  になると左室は陽イオン過剰になる。一方、右室で  $\text{H}_2\text{O}$  より  $\text{H}_2$  が発生すると陰イオン ( $\text{OH}^-$ ) が生じて右室は陰イオンが過剰になる。そのアンバランスを是正するため陽イオンが左 → 右、陰イオンが左 ← 右へ移動しようとするが、2つの室の間は陽イオンしか通れない膜で仕切ってあるため  $\text{Na}^+$  のみが左 → 右へ移動する。その結果、右室には  $\text{NaOH}$  がどんどんたまつてくる。これが現在工業的に行われている  $\text{NaOH}$  の合成法である。

問1  $\text{Cl}_2$ 問2  $\text{H}_2$ 

問3 2mol の  $\text{e}^-$  で 1mol の  $\text{Cl}_2$  と 1mol の  $\text{H}_2$  の合計 2mol の気体が発生する。つまり、流れた  $\text{e}^-$  と発生した気体の全量のモル比は 1 : 1 である。

$$\frac{1.0 \times 10^5 \times 4.98}{8.3 \times 10^3 \times 300} \left| \begin{array}{l} \\ \text{mol(全気体)} \\ = \text{mol(e}^-) \end{array} \right. = \boxed{0.20} \text{ mol(e}^-)$$

$$\text{問4 } 2 \times t \left| \begin{array}{l} \text{クーロン} \\ \text{秒} \end{array} \right. \times \frac{1}{96500} \left| \begin{array}{l} \\ \text{mol(e}^-) \end{array} \right. = 0.20$$

$$t = 9.65 \times 10^3 \Rightarrow \boxed{9.7 \times 10^3} \text{ (秒)}$$

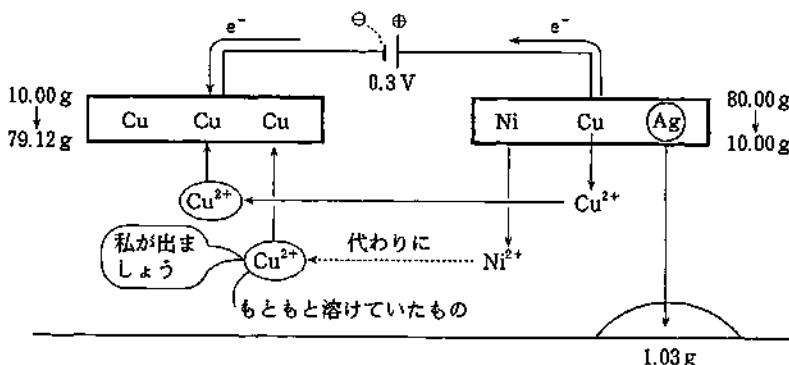
問5 右側では、電解前にすでに  $\text{OH}^-$  が 0.10 mol/L あった。また、(ii) 式より 1mol の  $\text{e}^-$  ごとに 1mol  $\text{OH}^-$  が生じる。今、流れた  $\text{e}^-$  は 0.20 mol なので 0.20 mol  $\text{OH}^-$  が生じている。よって、

$$[\text{OH}^-] = 0.10 + \frac{0.20 \text{ (mol)}}{2 \text{ (L)}} = \boxed{0.20} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

問6  $[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$  ので  $[\text{H}^+] = \frac{1}{2} \times 10^{-13}$

$$\therefore \text{pH} = -\log\left(\frac{1}{2} \times 10^{-13}\right) = 13 + \log 2 = \boxed{13.3} \text{ 0}$$

26.



粗銅板  $80.00 - 10.00 = 70.00$  g 中の Ni, Cu, Ag の物質量 (mol) が

$$\begin{array}{cccc} \text{Ni} & \text{Cu} & \text{Ag} \\ x & y & z & \text{mol} \end{array}$$

とすると、原子量が Ni = 59, Cu = 64, Ag = 108 とせよという指定があるので、

$$59x + 64y + 108z = 70.00 \text{ (g)} \quad \dots \quad \textcircled{1}$$

また、沈殿は Ag のみであるから、

$$108z = 1.03 \text{ (g)} \quad \dots \quad \textcircled{2}$$

さらに、陰極で析出した Cu は、粗銅板中にあった  $y$  mol の Cu と、 $x$  mol の Ni の身がわりで析出した  $x$  mol の Cu の合計  $x + y$  mol である。よって、

$$x + y = \frac{79.12 - 10.00}{64} = 1.08 \quad \dots \quad \textcircled{3}$$

① - ② より

$$59x + 64y = 68.97 \quad \dots \quad \textcircled{4}$$

④ - ③ × 59 より

$$5y = 5.25$$

$$y = 1.05$$

以上より、

$$\frac{\text{銅}}{\text{粗銅}} = \frac{64 \times 1.05}{70.00} = 0.96 \Rightarrow \textcircled{5} [96] \%$$

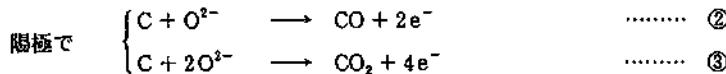
なお、陰極で  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  のみが起こったのであるから、流れた  $\text{e}^-$  は  $(x+y) \times 2 = 1.08 \times 2 = 2.16$  (mol) である。よって、その電気量 (C) は

$$2.16 \times 9.65 \times 10^4 = 2.08 \times 10^5 \Rightarrow \textcircled{6} [2.1 \times 10^5] \text{ C}$$

また、通電時間  $t$  は

$$\begin{array}{c|c|c|c} 5.00 & \times 3600 \times t & = 2.08 \times 10^5 \\ \hline \text{C} & & \text{C} \\ \hline \text{秒} & & & \\ \hline t & = 11.5 \cdots \Rightarrow \textcircled{7} [12] \text{ 時間} \end{array}$$

27.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の水晶石 ( $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ) 中での溶融(融解)電解では、以下の電極反応が起こる。



(高温であること、 $\text{O}^{2-}$  が存在することより陽極の C が  
酸化されて  $\text{CO}, \text{CO}_2$  となっていくことに注意。)

$$\begin{array}{c|c|c|c} \text{問A} & \frac{1800}{27} & \times 3 & \times 96500 \\ \hline & \text{mol} & \text{mol} & \text{C} \\ & (\text{Al}) & (\text{e}^-) & \end{array} = 1.93 \times 10^7 \Rightarrow \textcircled{8} [1.9] \times 10^7$$

問B ②の反応で C が  $x$  mol, ③の反応で C が  $y$  mol 消費したとする。

$\text{e}^-$  の物質量 (mol) より

$$2x + 4y = \frac{1800}{27} \times 3 = 200 \quad \dots \quad \textcircled{9}$$

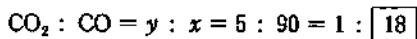
C の物質量 (mol) より

$$x + y = \frac{1140}{12} = 95 \quad \dots\dots\dots \text{(ii)}$$

(i) - (ii) × 2 より

$$2y = 10 \Rightarrow y = 5 \quad \therefore x = 90$$

よって、

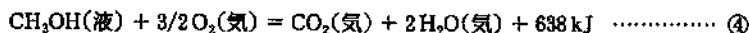


28.\* 問3 ① + ② + ③ × 3 = ④ となることより

$$-129 + 41 + \boxed{\phantom{00}} \times 3 = 638$$

$$\boxed{\phantom{00}} = \boxed{242} \text{ kJ}$$

問4 この燃料電池システムでは、まとめると



という変化が起こる。このとき、炭素の酸化数が

$$-2 \longrightarrow +4$$

と変化しているので、メタノール 1 mol あたり 6 mol の  $e^-$  を放出することになる。

$\left( \begin{array}{l} \text{O}_2 \text{ 中の酸素の酸化数が } 0 \longrightarrow -2 \text{ なっていて、それが } 3 \text{ 個あることより,} \\ 6 \text{ mol の } e^- \text{ が流れると判断してもよい。} \end{array} \right)$

よって、 $1.93 \times 10^2 \text{ C/秒}$  の電気量が流れるとき、

$$\text{CH}_3\text{OH} \quad \frac{193}{96500} \quad \stackrel{0.002}{\parallel} \quad \times \frac{1}{6} \quad | \quad \times 32 \quad | \quad = 0.01066 \dots \Rightarrow \boxed{1.1 \times 10^{-2}} \text{ g}$$

$$\frac{\text{mol}(e^-)}{\text{秒}} \quad \frac{\text{mol}(\text{メタノール})}{\text{秒}} \quad \frac{\text{g}(\text{メタノール})}{\text{秒}}$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad \frac{193}{96500} \quad | \quad \times \frac{1}{6} \times 2 \quad | \quad \times 18 \quad | \quad = 0.012 \Rightarrow \boxed{1.2 \times 10^{-2}} \text{ g}$$

$$\frac{\text{mol}(e^-)}{\text{秒}} \quad \frac{\text{mol}(\text{H}_2\text{O})}{\text{秒}} \quad \frac{\text{g}(\text{H}_2\text{O})}{\text{秒}}$$

問5 全体で発生した熱量は

$$\frac{193}{96500} \quad \stackrel{0.002}{\parallel} \quad \times \frac{1}{6} \quad | \quad \times 638 \times 10^3 \quad | \quad = 212.66 \dots \text{ J/秒}$$

$$\frac{\text{mol}(e^-)}{\text{秒}} \quad \frac{\text{mol}(\text{メタノール})}{\text{秒}} \quad \frac{\text{J}}{\text{秒}}$$

実際は 100 J/秒 であったのだから、エネルギーの変換効率は

$$\frac{100}{212.66} = 0.469 \dots \Rightarrow \boxed{47} \%$$

29.\* 問 1 NaCl の結晶では、 $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  が <sup>7</sup> クーロン (静電引) 力で引き合って、下図のように配列した構造であることが知られている。

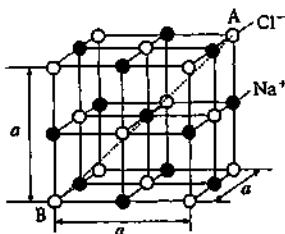


図 1

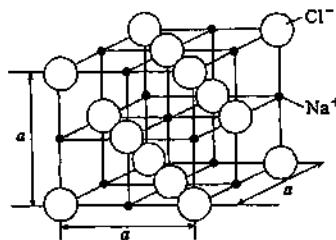


図 2

図 1 の立方体の中心の  $\text{Na}^+$  (●) に注目すると、そのまわりの最も近い位置にある  $\text{Cl}^-$  (○) は立方体の面心点にあるものであり計 <sup>1</sup> [6] 個ある。また、最も近い位置にある  $\text{Na}^+$  (●) は立方体の辺心点にあるものであり計 <sup>2</sup> [12] 個である。

一方、黒鉛 (グラファイト) の結晶は、六角網目状の平面分子が <sup>5</sup> ファンデルワールス 力で引き合いながら重なり合った構造であることもよく知られている。

問 2 リチウムイオン電池に使われている  $\text{LiCoO}_2$  は、 $\text{Li}^+$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  が  $\text{Li}^+ : \text{Co}^{3+} : \text{O}^{2-} = 1 : 1 : 2$  で集まった結晶である。陽イオン ( $\text{Li}^+$  と  $\text{Co}^{3+}$ ) と陰イオン ( $\text{O}^{2-}$ ) の数の比は  $(1+1) : 2 = 1 : 1$  であり、 $\text{Li}^+$  と  $\text{Co}^{3+}$  を区別しないならば、 $\text{NaCl}$  型の結晶構造をしている。さて、図 1 の構造を少し角度を変えてみると図 2 のように表され、この立方体の対角線に垂直な方向からみたとき、 $\text{Na}^+$ のみによる層と  $\text{Cl}^-$  のみによる層が交互に重ね合わさるようにして構造ができ上がっていると見なすこともできる。 $\text{LiCoO}_2$  の結晶は、図 2 のような角度からみたとき、図 2 中の  $\text{Cl}^-$  の位置が  $\text{O}^{2-}$  に、そして  $\text{Na}^+$  の位置が  $\text{Li}^+$  と  $\text{Co}^{3+}$  で交互に置き換わっているような次の図 3 のような構造である。

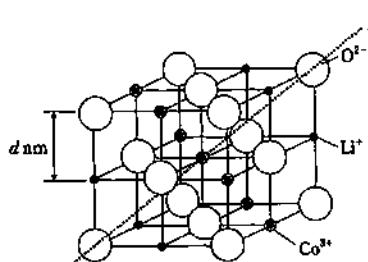


図 3

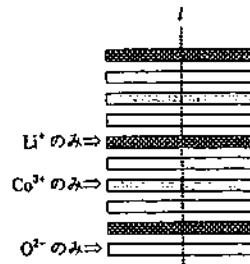


図 4

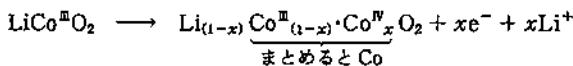
この図 3 の構造において、 $\text{Li}^+$  と  $\text{O}^{2-}$  あるいは  $\text{Co}^{3+}$  と  $\text{O}^{2-}$  間の距離がいずれも  $d \text{ nm}$   $= d \times 10^{-9} \text{ m} = d \times 10^{-7} \text{ cm}$  とすると、立方体の一辺は

$$d \times 10^{-7} \times 2 = 2 \times 10^{-7} d \text{ cm}$$

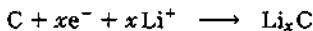
一方、この立方体の中に  $\text{O}^{2-}$  は 4 個入っているので、 $\text{LiCoO}_2$  は 2 個分含まれている。よって  $\text{LiCoO}_2$  (式量  $M$ ) の結晶の密度  $\rho (\text{g}/\text{cm}^3)$  は

$$\rho = \frac{\frac{M}{N_A} \times 2}{(2 \times 10^{-7} d)^3} = \boxed{\frac{M \times 10^{21}}{4 N_A d^3}} \left( \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$$

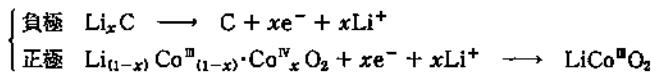
問3 リチウムイオン電池の正極 ( $\text{LiCoO}_2$  のある極) を他の電池の正極に接続し、負極(黒鉛のある極)を他の電池の負極に接続して充電すると、 $\text{LiCoO}_2$  中の  $\text{Co}^{3+}$  の一部は  $e^-$  を奪われて  $\text{Co}^{4+}$  になり、 $e^-$  と同物質量の  $\text{Li}^+$  が結晶から出していく。全  $\text{Co}^{3+}$  の中の  $x$  の割合の  $\text{Co}^{3+}$  がこの変化をしたとすると、この反応は



と表される。一方、黒鉛の方へは、導線を通って  $xe^-$  の電子が入り、また、黒鉛の層間に  $x\text{Li}^+$  が侵入してくる。



放電ではこれらの逆反応すなわち、



が起こる。

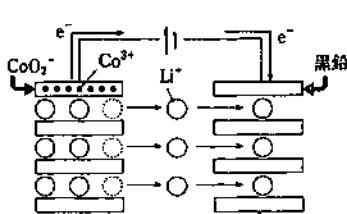


図5 リチウムイオン電池の充電

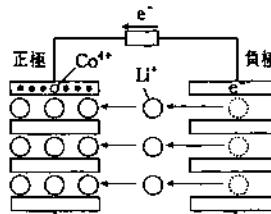
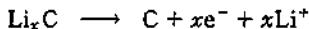


図6 リチウムイオン電池の放電

この放電において、負極では、



の反応が起こり、負極から流れた  $e^-$  と同物質量の  $\text{Li}^+$  が出ていく。よって、流れた電気量が  $1.93 \times 10^5 \text{ C}$  のとき、負極は

$$\frac{1.93 \times 10^5}{9.65 \times 10^4} \left| \begin{array}{c} \times 6.9 \\ \text{mol}(e^-) \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} = 13.8 \text{ g} \\ \text{g(Li)} \\ = \text{mol(Li)} \end{array} \right.$$

減少する  $\Rightarrow [-1.4 \times 10]$  g

30.

|                              | A            | B            | C           |  |                 |
|------------------------------|--------------|--------------|-------------|--|-----------------|
|                              | $\text{N}_2$ | $\text{O}_2$ | $\text{Ar}$ |  |                 |
| $P (\times 10^5 \text{ Pa})$ | 2.00         | 5.00         | 12.00       |  | $P$             |
| $V (\text{mL})$              | 50.0         | 20.0         | 10.0        |  | $80.0$          |
| $PV$                         | 100          | 100          | 120         |  | $P \times 80.0$ |

(1)  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ar}$  と混合気体について、温度は一定なので、 $PV = k \times n$  が成立つ。すなわち、

$P \times V$  が物質量 (mol) に比例して変化する

よって、

$$PV \Leftrightarrow 100 + 100 + 120 = 80P$$

N<sub>2</sub> O<sub>2</sub> Ar 全

$$P = 4.00 \Rightarrow 4.00 \times 10^6 \text{ Pa}$$

(2) PV がモルに比例しているので、各気体のモル分率は、

$$\text{N}_2 = \frac{100}{100+100+120} = \frac{10}{32} = \frac{5}{16}$$

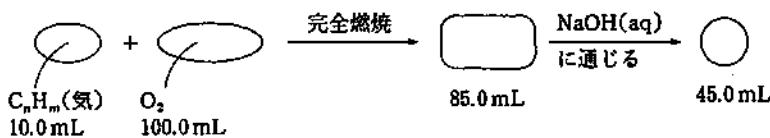
$$\text{O}_2 = \frac{100}{100+100+120} = \frac{10}{32} = \frac{5}{16}$$

$$\text{Ar} = \frac{120}{100+100+120} = \frac{12}{32} = \frac{6}{16}$$

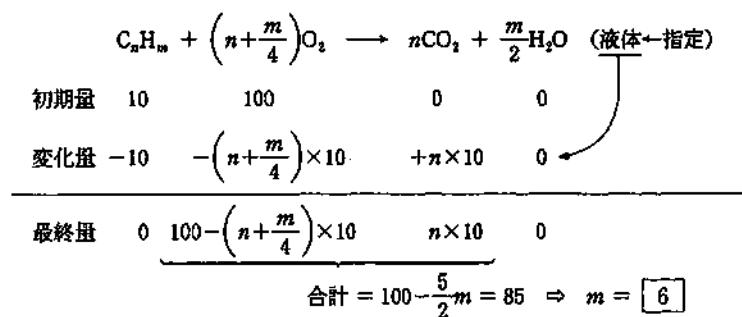
よって、混合気体の平均分子量  $\bar{M}$  は

$$\begin{aligned} \bar{M} &= \underbrace{28 \times \frac{5}{16}}_{\text{N}_2} + \underbrace{32 \times \frac{5}{16}}_{\text{O}_2} + \underbrace{40 \times \frac{6}{16}}_{\text{Ar}} \\ &= \frac{540}{16} = 33.75 \Rightarrow 33.8 \end{aligned}$$

31.



気体の体積はすべて 20°C,  $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  の値であるから、体積は気体の物質量 (mol) に比例している。  
そこで分体積の場で計算する。



一方、燃焼後の気体を NaOH(aq) に通じたとき吸収されたのは CO<sub>2</sub> のみであるから、 $85 - 45 = 40 \text{ mL}$  が CO<sub>2</sub> の体積であったことになる。よって、

$$n \times 10 = 40 \Rightarrow n = 4$$

以上より、この炭化水素の分子式は次の通り。



32.\* (1) 体積比 = 物質量 (mol) 比であり、A 中の混合気体の物質量 (mol) を  $n_A$  とすると

$$N_2 : C_2H_6 = 1 : 1 \text{ であるので}$$

$$n_A = 2 \cdot n_{C_2H_6} = 2 \cdot n_{N_2}^A$$

となる。

さて、気体の物質量 (mol) を求めるには、一般に  $PV = nRT$  を使う。よって

$$n_A = \frac{P_A \cdot V_A}{R \cdot T} = \frac{5.0 \times 10^5 \times 2}{8.3 \times 10^3 \times 301} = 0.400 \dots \Rightarrow 0.40$$

$$\therefore n_{C_2H_6} = \frac{0.40}{2} = \boxed{0.20} \text{ mol}$$

(2) 混合で  $T$  のみ一定と考えると、 $PV = kn$  が使える。圧力を  $10^5 \text{ Pa}$  単位で考えると、

$$A \cdots \cdots \cdots 5 \times 2 = k \cdot n_A \quad \cdots \cdots \cdots \quad ①$$

$$B \cdots \cdots P \times 4 = k \cdot n_B \quad \cdots \cdots \cdots \quad ②$$

$$\text{混合} \cdots \cdots 8.33 \times (2+4) = k(n_A + n_B) \quad \cdots \cdots \quad ③$$

① + ② = ③ より

$$5 \times 2 + P \times 4 = k(n_A + n_B) = 8.33 \times 6$$

$$4P = 39.88 \rightarrow P = 10(\times 10^5 \text{ Pa}) \Rightarrow \boxed{1.0 \times 10^6} \text{ Pa}$$

(3) B 内で  $N_2 : O_2 = 1 : 1$  であるので、 $n_{N_2}^B = n_B \times \frac{1}{2}$

さて、 $n_B$  は、 $n_A$  がわかっているので、② ÷ ① より求まる。

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{P \times 4}{5 \times 2} = \frac{10 \times 4}{5 \times 2} = 4$$

$$\therefore n_B = 4 \cdot n_A = 1.6 \Rightarrow n_{N_2}^B = \frac{1.6}{2} = 0.8$$

$$n_{N_2} = n_{N_2}^A + n_{N_2}^B = 0.2 + 0.8 = \boxed{1.0} \text{ mol}$$

(4)  $C_2H_6 + \frac{7}{2} O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$

より  $C_2H_6$  1 mol に対し  $\frac{7}{2}$  mol の  $O_2$  が減少するから

$$n_{O_2}^B = 0.8 - \underbrace{\frac{0.2 \times \frac{7}{2}}{2}}_{\parallel} = \boxed{0.10} \text{ mol}$$

$$n_{C_2H_6}$$

(5) 物質量 (mol) も温度も反応前とかわっているから、 $P$  は  $PV = nRT$  より求める。残っている気体の物質量は

$$N_2 \quad 1.0$$

$$O_2 \quad 0.1$$

$$CO_2 \quad 0.2 \times 2 = 0.4$$

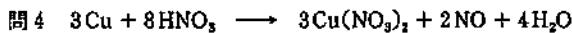
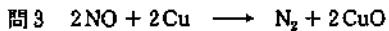
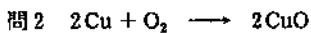
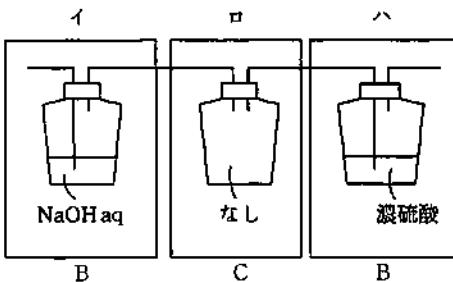
$$\begin{array}{rcl} H_2O & 0.2 \times 3 = 0.6 & (+ \\ \hline & 2.1 & \end{array}$$

合計 2.1 mol である。(なお、 $H_2O$  はすべて気体の状態である。)

$V = 2 + 4$ 、 $T = 273 + 227 = 500 \text{ K}$  を代入する。

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{2.1 \times 8.3 \times 10^3 \times 500}{6} = 14.5 \dots \times 10^5 \Rightarrow \boxed{1.5 \times 10^6} \text{ Pa}$$

33.\* 問1  $\text{CO}_2$  は酸性気体だから、塩基の水溶液に通せば除去できる。 $\text{H}_2\text{O}$  は適当な乾燥剤で除けるが、液体と指定すると、濃硫酸が適当である。いずれも B の装置をつなげばよいが、この 2 つを直接つなぐと、内圧が変動したとき逆流が起こって危険である。よって、C の装置を間に置く。



問5 気体 1 は  $\text{N}_2$  と X、気体 2 は  $\text{N}_2$  と考えられる。

$$\left. \begin{array}{l} d_1 = \frac{\bar{M}(\text{g/mol})}{22.4(\text{L/mol})} \quad \bar{M} = M_{\text{N}_2} \times \frac{78.1}{79.1} + M_X \times \frac{1.0}{79.1} \\ d_2 = \frac{M_{\text{N}_2}}{22.4} \\ d_3 = \frac{M_X}{22.4} \end{array} \right.$$

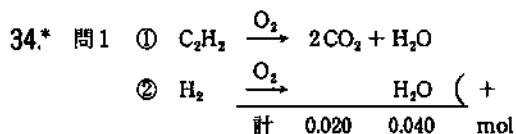
$$\text{以上より } d_1 \times 22.4 = d_2 \times 22.4 \times \frac{78.1}{79.1} + d_3 \times 22.4 \times \frac{1.0}{79.1}$$

$$\therefore d_3 = 79.1 d_1 - 78.1 d_2 \\ = 79.1 \times 1.2572 - 78.1 \times 1.2511 = \boxed{1.73} \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$$M_X = d_3 \times 22.4 = 38.8 \Rightarrow \boxed{39}$$

問6 原子番号  $\times 2 \approx$  原子量 より 原子番号  $\approx 18, 19, 20$ 。 ${}_{18}\text{Ar}$ ,  ${}_{19}\text{K}$ ,  ${}_{20}\text{Ca}$  の中で、気体でしかも空気中にあるのは

アルゴン, Ar



$$\text{これより, } \text{C}_2\text{H}_2 \text{ の mol} = (\text{CO}_2 \text{ の mol}) \times (1/2) = 0.020 \times (1/2) = 0.010 \text{ mol}$$

$$\text{H}_2 \text{ の mol} = \text{②反応で生じた H}_2\text{O の mol}$$

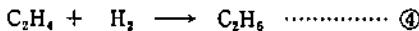
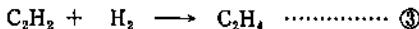
$$= 0.040 - 0.020 \times (1/2) = 0.030 \text{ mol}$$

がはじめに容器内に入っていた。t = 0 では反応は起こっておらず、また全圧は 200 mmHg であったのだから

$$p^0 \text{ (アセチレン)} = \frac{0.010}{0.030 + 0.010} \times 200 = \boxed{5.0 \times 10^2} \text{ mmHg}$$

$$p^0 \text{ (水素)} = 200 - 50 = \boxed{1.5 \times 10^3} \text{ mmHg}$$

問2 内部で起こる反応は、本間に与えてあるように以下の3つである。



しかし、⑤は、③+④から導ける反応であり、生じた  $\text{C}_2\text{H}_4$  がすばやく  $\text{C}_2\text{H}_6$  に変化したときの反応とみなせばよい反応であるので、③、④式のみで物質の量関係を追うことができる。また、 $T$ 、 $V$ 一定で反応が起こっているから、 $p = k \cdot n$  が成り立つ。すなわち、モル変化は比例的に圧変化に表れている。よって、 $t$  分後③の反応が  $p$  mmHg、④の反応が  $p'$  mmHg 進行したとする、各気体の分圧は、

$$\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \\ p^0(\text{ア}) - p \quad p^0(\text{ス}) - p \quad p \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} p(\text{アセチレン}) = p^0(\text{ア}) - p \quad \dots \quad ⑥ \\ p(\text{水素}) = p^0(\text{ス}) - p - p' \quad \dots \quad ⑦ \\ \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \\ p - p' \quad p^0(\text{ス}) - p - p' \quad p' \end{array} \quad \begin{array}{l} p(\text{エチレン}) = p - p' \quad \dots \quad ⑧ \\ p(\text{エタン}) = p' \quad \dots \quad ⑨ \end{array}$$

と表すことができる。パラメータである  $p$ 、 $p'$  を消去すると、

⑥+⑧+⑨より

$$p^0(\text{アセチレン}) = p(\text{アセチレン}) + \boxed{p(\text{エチレン}) + p(\text{エタン})} \quad \dots \quad ⑩$$

⑦+⑧+⑨×2より

$$p^0(\text{水素}) = p(\text{水素}) + \boxed{p(\text{エチレン}) + 2p(\text{エタン})} \quad \dots \quad ⑪$$

となる。このようにして、ハとニが求まるのであるが、出題者は、この解を別の考え方で出させようとしているようだ。つまり、アセチレンについては  $1\text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow 1\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow 1\text{C}_2\text{H}_6$  と変化しており、反応の進行度にかかわらず、これらを合わせた物質量(mol)は不变である。よって、

$$p^0(\text{アセチレン}) = p(\text{アセチレン}) + p(\text{エチレン}) + p(\text{エタン})$$

が成り立つのである。一方、 $\text{H}_2$ についてみると、 $\text{H}_2$ は、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 分子に1個、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 分子に2個吸収された。そこで、もとあった全  $\text{H}_2$  の数は(残っている  $\text{H}_2$  の数)+(エチレンの数)+(エタンの数)×2となる。これより、

$$p^0(\text{水素}) = p(\text{水素}) + p(\text{エチレン}) + 2 \times p(\text{エタン})$$

が成り立つ。これらの導き方は、「反応の進行度にかかわらず、原子の数は不变である」という原則から、物質の量関係を与える方法であり、一般には、物質収支の条件の一般的表示法と呼ばれている。それに対し、 $p$  や  $p'$  を使って⑥～⑨のように与えるのは、物質収支の条件の媒介変数表示法と呼ばれる。どちらを使っても、問題は解けるのであるが、式が多いとき、媒介変数表示はむしろややこしくなるので、大学ではもっぱら一般的表示を使って問題を解いている。

問3 分圧の表示として、⑥～⑩を使うなら、

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{・全圧} = 158 = ⑥ + ⑦ + ⑧ + ⑨ = 200 - (p + p') \quad \therefore p + p' = 42 \\ \text{・⑨:⑧} = p' : (p - p') = 1 : 19 \quad \therefore p = 20p' \end{array} \right.$$

$$\text{よって } p' = 2 \quad \therefore \frac{p}{p^0(\text{ア})} = \frac{40}{50} = 0.80 \Rightarrow \boxed{8.0 \times 10\%}$$

⑪、⑫の表示を使うなら

$$\left\{ \begin{array}{l} 50 = p(\text{ア}) + p(\text{エチ}) + p(\text{エタ}) \\ 150 = p(\text{ス}) + p(\text{エチ}) + 2p(\text{エタ}) \\ 158 = p(\text{ア}) + p(\text{エチ}) + p(\text{エタ}) + p(\text{ス}) \\ p(\text{エチ}) = p(\text{エタ}) \times 19 \end{array} \right.$$

より、 $p(\text{ア}) = 10$  が決まり、 $(50-10)/50 = 0.80 \rightarrow 80\%$  が出てくるが、出題者が意図した解法は、これであったと思われる。

問4 問3と同様にすればよい。①～③の表示を使うと、

$$\begin{cases} \cdot \text{全圧} = 105 = 200 - (p + p') & \therefore p + p' = 95 \\ \cdot 0 = 50 - p & \therefore p = 50 \end{cases}$$

よって  $p = 50, p' = 45$

$$\left. \begin{array}{l} p(\text{エチレン}) = p - p' = 5 \\ p(\text{エタン}) = p' = 45 \end{array} \right\} \Rightarrow \left( \frac{\text{物質量}}{\text{物質量}} \right) = \frac{45}{5} \times \left( \frac{\text{物質量}}{\text{物質量}} \right)$$

↓

9

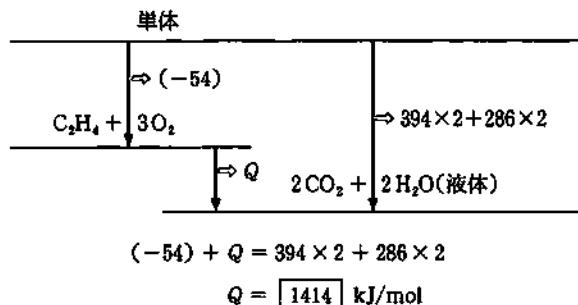
④, ⑤の表示を使ってもできる。

$$\begin{cases} 50 = p(\text{アセチレン}) + p(\text{エチレン}) + p(\text{エタン}) \\ 150 = p(\text{スルファン}) + p(\text{エチレン}) + 2p(\text{エタン}) \\ 105 = p(\text{アセチレン}) + p(\text{エチレン}) + p(\text{エタン}) + p(\text{スルファン}) \\ p(\text{アセチレン}) = 0 \end{cases}$$

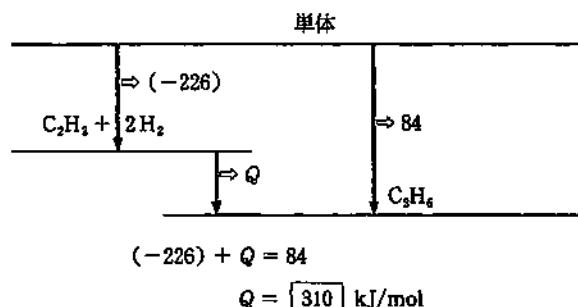
より、 $p(\text{エタノール}) = 45, p(\text{エチレン}) = 5$  が求まる。

35. 生成熱のデータが与えられているから、単体を基準とした図を書く。

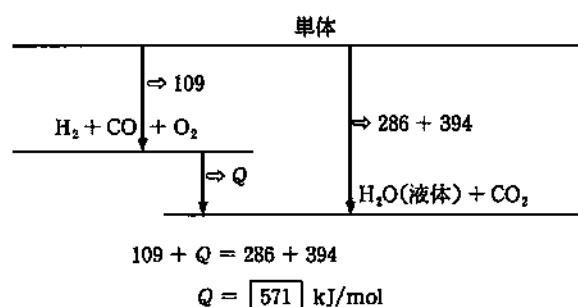
問1

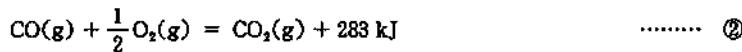
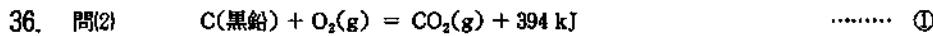


問2

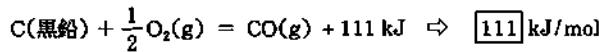


問3

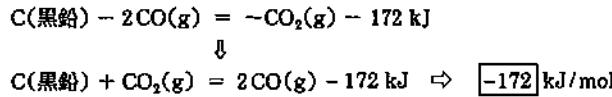




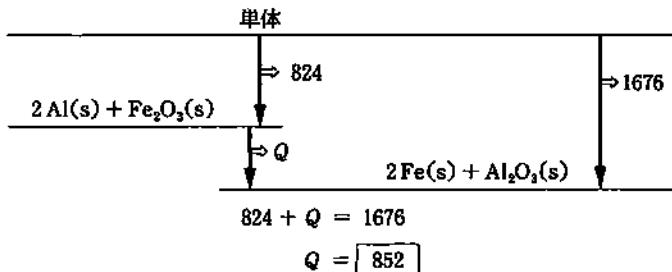
(a) ① - ② より



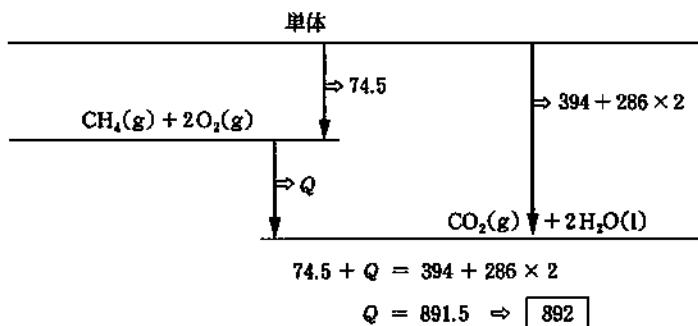
(b) ① - ② × 2 より



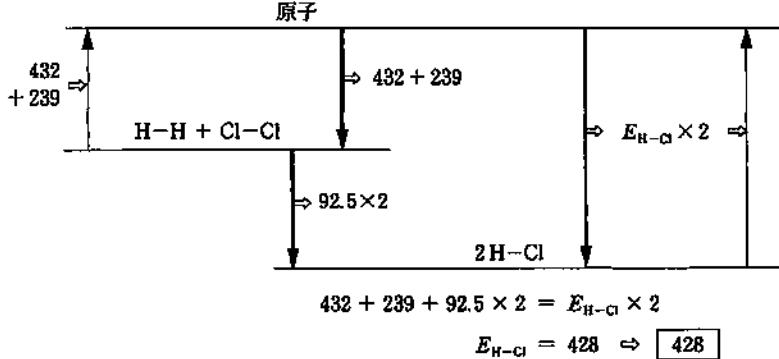
問(3) (a)

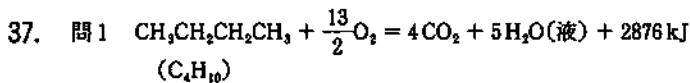


(b)



(c)





問2  $0.50 \times 5.0 \times \frac{1}{58} \times 4 \times 44 = 7.58 \dots \Rightarrow 7.6 \text{ g}$   
 $(\text{g}/\text{分}) \quad (\text{分}) \quad \text{g} \quad \text{mol} \quad \text{mol} \quad \text{g}$   
 $(\text{ブタン}) \quad (\text{ブタン}) \quad (\text{CO}_2) \quad (\text{CO}_2)$

問3  $\frac{2.5}{58} \times 2876 \times 0.70 \times 10^3 = 75.6 \times \Delta T \times \frac{400 \times 1.0}{18}$   
 $\text{mol} \quad \text{kJ} \quad \text{kJ} \quad \text{J} \quad \text{J} \quad \text{K} \cdot \text{mol} \quad \text{J}$   
 $(\text{ブタン}) \quad (\text{出た熱}) \quad (\text{水に渡された熱}) \quad \Delta T = 51.65 \dots \Rightarrow 52$   
 $(\text{水の得た熱})$

よって,  $T = 20 + \Delta T = 72^\circ\text{C}$

問4  $75.6 \times (100 - 20) \times \left( \frac{400 \times 1.0}{18} \right) \times 10^{-3} = 134.4$   
 $\text{J} \quad (\text{K}) \quad (\text{mol}) \quad \text{J} \quad \text{kJ}$   
 $\downarrow$   
 $134 \text{ kJ}$

問5  $400 \times 1.0 \times \left( \frac{10}{100} \right) = 40 \text{ g}$  の水を蒸発させる。そのための熱は

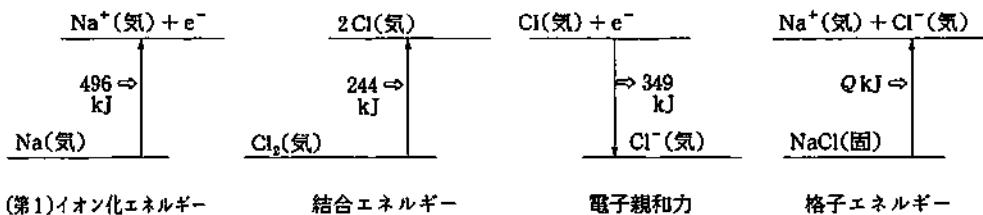
$41.0 \times \frac{40}{18} = 91.1 \text{ kJ}$   
 $\left( \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \quad (\text{mol}) \quad \text{kJ}$

問4で出した  $20^\circ\text{C}$  より  $100^\circ\text{C}$  までに必要な熱  $134.4 \text{ kJ}$  とを合わせて  $134.4 + 91.1 = 225.5 \text{ kJ}$  必要。 $x$  分間加熱が必要として,

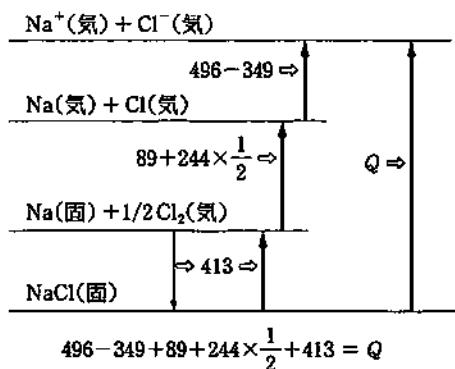
$0.50 \times x \times \frac{1}{58} \times 2876 \times 0.70 = 225.5$   
 $\text{mol} \quad \text{kJ} \quad \text{kJ}$   
 $(\text{ブタン}) \quad (\text{出た熱}) \quad (\text{水に渡された熱}) \quad \text{kJ}$

$x = 12.99 \dots \Rightarrow 13 \text{ 分}$

### 38. 問1～問3

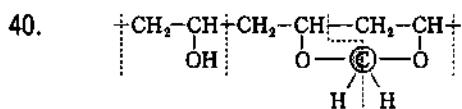
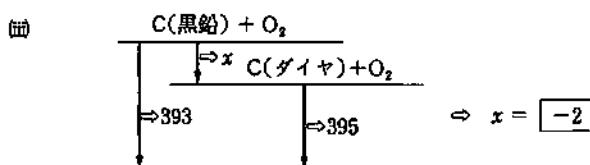
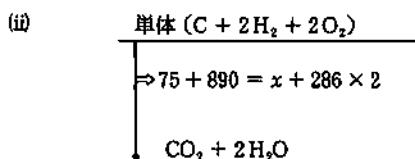
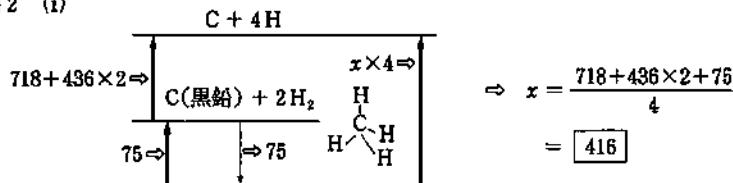


問4 エネルギー図が正しく書ける  
と計算はミスが少なくなる。



$$Q = \boxed{771}$$

39.\* 問2 (i)



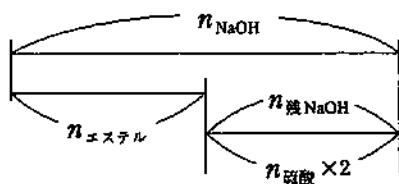
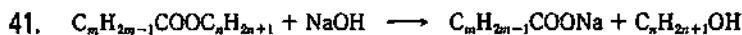
上図より、エーテル化したことにより、モノマー単位はC原子の半分の式量( $12/2 = 6$ )増加することがわかる。 $-\text{OH}$ の30%がそうなったことより、このビニロンのモノマー単位の平均式量  $\bar{M}$  は

$$\bar{M} = M_{\text{CH}_2\text{CHOH}} + M_{\text{C}/2} \times 0.3 = 44 + 6 \times 0.3 = 45.8$$

よって、分子量  $8.0 \times 10^4$  のビニロン1分子あたり、

$$\frac{8.0 \times 10^4}{45.8} \times 0.3 \times \frac{1}{2} = 262 \Rightarrow \boxed{2.6 \times 10^2} \text{ 個}$$

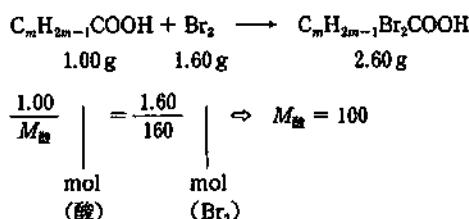
(モノマー単位) (反応した OH) ( $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ )



$$\left( 1.00 \times \frac{50}{1000} - 1.00 \times \frac{7.65}{1000} \times 2 \right) = \frac{5.42}{M_{\text{エステル}}}$$

|       |                                |       |
|-------|--------------------------------|-------|
| NaOH  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | エステル  |
| 0 mol | 0 mol                          | 0 mol |

一方、飽和なアルキル基は、 $C_mH_{2m+1}$  の化学式であるから、これより H が 2 個少ない  $C_mH_{2m-1}$  では  $C=C$  が 1 個ある。



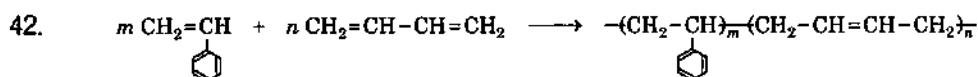
$$100 = M_{\text{p}} = 12m + 2m - 1 + 45$$

$$m = \boxed{4}$$

これを①へ代入すると、

$$M_{x_2+x_4} = (100-1) + 12n + 2n + 1 = 156$$

$$n = \boxed{4}$$



モル分率がスチレン  $1-a$ 、ブタジエン  $a$  とすると高分子のモノマー単位の平均式量  $\bar{M}$  は

$$\bar{M} = 104(1 - \alpha) + 54\alpha = 104 - 50\alpha$$

よつて

$$\frac{100}{104 - 50\alpha} \times \alpha = \frac{2.50}{2.00}$$

(モノマー単位)      (C=C)      (H<sub>2</sub>)

これより

$$\alpha = 0.8 \Rightarrow \text{スチレン:ブタジエン} = 0.2 : 0.8 = 1 : 4$$

43.\* 共重合体 → スルホン化共重合体  
 109.2 g                  173.3 g

共重合体でのステレンのモル分率が  $\alpha$  とすると、基本単位の式量 ( $M_0$ ) は

$$\begin{aligned} M_0 &= 104\alpha + 130(1-\alpha) \\ &= 130 - 26\alpha \end{aligned}$$

またスルホン化では、ステレン由来のベンゼン環のみスルホン化したと与えてあり、また、スルホン化では  $-[\text{SO}_3] - \text{H}$ 、つまり  $\text{SO}_3 = 80.1$  の式量が増加するから、その基本単位の式量 ( $M$ ) は

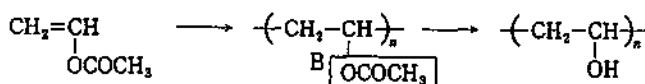
$$M = 130 - 26\alpha + 80.1\alpha = 130 + 54.1\alpha$$

よって、基本単位の物質量 (mol) について次式が成り立つ。

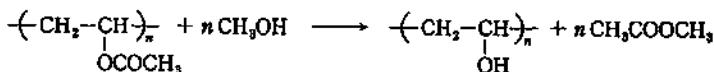
$$\frac{109.2}{130 - 26\alpha} = \frac{173.3}{130 + 54.1\alpha} \quad \alpha = 0.80$$

$$\begin{aligned} \alpha = 0.800 &\Rightarrow \text{ステレン : ジビニルベンゼン} \\ &= 0.80 : 0.20 \\ &= \boxed{4 : 1} \end{aligned}$$

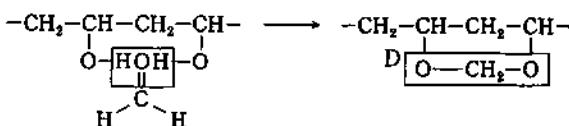
44.\* 1. ポリビニルアルコールは、ビニルアルコール  $\text{CH}_2=\text{CHOH}$  が不安定で单量体として単離できないため、ビニルアルコールの付加重合からは得られない。酢酸ビニルをまず付加重合して A [ポリ酢酸ビニル] とし、それを加水分解して得る。



メタノールが大量に存在するもとで加水分解すると、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  でなく  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  が生じる。このときは、結局エステル交換反応が起こったことになる。



このポリビニルアルコールを繊維状にしたあと(紡糸という)、表面などの  $-\text{OH}$  基を C [ホルムアルデヒド] と反応させるとビニロンになる。



2.  $\left( \text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}} \right)_n$  の構造単位の式量は 86

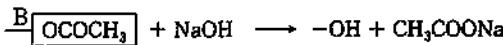
$$\frac{0.387}{86} = \boxed{4.5 \times 10^{-3}} \text{ mol}$$

構造単位の mol  
= 酸の mol

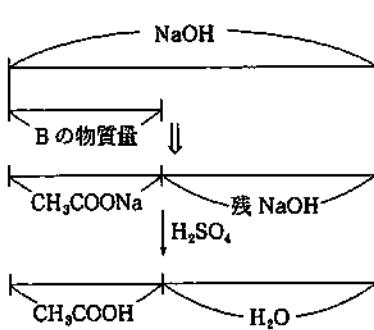
$$[\text{H}^+] = \sqrt{CK_s} = \sqrt{\left( 4.5 \times 10^{-3} \div \frac{100}{1000} \right) \times 1.8 \times 10^{-5}} = \boxed{9.0 \times 10^{-4}} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\begin{array}{ccccccc}
 & \text{mol} & & \text{g} & & & \\
 3. 0.05 & \times 3010 & \times \frac{1}{86} & \times 32 & = \boxed{56} \text{ g} \\
 & & & | & & & \\
 & & & \text{メタノールの g} & & & \\
 & & & | & & & \\
 & & & \text{構造単位の mol} & & & \\
 & & & = \text{CH}_3\text{OH の mol} & & &
 \end{array}$$

4. 加水分解で



の反応が起こる。



$0.1 \times \frac{50}{1000} (= 5 \times 10^{-3}) \text{ mol}$  の NaOH で加水分解すると、B と同物質量 (mol) の  $\text{CH}_3\text{COONa}$  と未反応の NaOH が残る。ここへ、 $0.05 \times 2 \times \frac{50}{1000} (= 5 \times 10^{-3}) \text{ mol}$  の  $\text{H}^+$  を加えると B と同物質量 (mol) の  $\text{CH}_3\text{COOH}$  が生じる。また、残っていた NaOH は過不足なく硫酸による  $\text{H}^+$  で中和される。だから、「過剰の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を NaOH で滴定した」と

問題文に書いてあるが、この場合、この  $\text{CH}_3\text{COOH}$  を滴定したことになる。

よって、最後に加えた NaOH の物質量と B の物質量が等しい。

ポリビニルアルコールのアセチル化度を  $\alpha$  とすると、

$$\begin{array}{ccccc}
 \frac{1}{44+42\alpha} & \times \alpha & = 0.1 \times \frac{30}{1000} \\
 & \text{ポリマーの} & & & \\
 & \text{基本単位の mol} & & & \\
 & & & & \\
 \alpha = 0.151 & & & &
 \end{array}$$

求めるのは、1分子あたりの数  $n\alpha$  である。

$$n\alpha = \frac{3010}{86} \times 0.151 = 5.28 \Rightarrow \boxed{5.3} \text{ 個/分子}$$

45. 問1



時間 :  $t \longrightarrow t + \Delta t$  ( $\Delta t > 0$ )

$[\text{X}] : c \longrightarrow c - \Delta c$  ( $\Delta c > 0$ )

$$\text{X の分解速度} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

$$\text{平均濃度} = \frac{c + c - \Delta c}{2} = c - \frac{\Delta c}{2}$$



問3  $t : 0 \rightarrow 40 \text{ (s)}$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.250 \rightarrow 0.090 \text{ (mol/L)}$$

$$\frac{(0.250 - 0.090)}{\text{減}} \times 10 \frac{\text{m mol}}{\text{mL}} = 1.6 \text{ m mol} \Rightarrow 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\frac{(\text{H}_2\text{O}_2)}{\text{mol/L}}$$

$\text{O}_2$  は 2 mol の  $\text{H}_2\text{O}_2$  から 1 mol 生じるので、

$$1.6 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2} = 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

問4 ウ  $\frac{0.250 - 0.150}{20} = 5.0 \times 10^{-3} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \right)$

キ  $\frac{\frac{5.0 \times 10^{-3}}{2}}{0.250 + 0.150} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ (s}^{-1}\text{)}$

エ  $\frac{0.150 - 0.090}{20} = 3.0 \times 10^{-3} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \right)$

ク  $\frac{\frac{3.0 \times 10^{-3}}{2}}{0.150 + 0.090} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ (s}^{-1}\text{)}$

オ  $\frac{0.090 - 0.054}{20} = 1.8 \times 10^{-3} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \right)$

ケ  $\frac{\frac{1.8 \times 10^{-3}}{2}}{0.090 + 0.054} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ (s}^{-1}\text{)}$

カ  $\frac{0.0540 - 0.0324}{20} = 1.08 \times 10^{-3} \Rightarrow 1.1 \times 10^{-3} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \right)$

コ  $\frac{\frac{1.08 \times 10^{-3}}{2}}{0.0540 + 0.0324} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ (s}^{-1}\text{)}$

問5  $\frac{\bar{v}}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = 2.5 \times 10^{-2}$  となることより

$$\bar{v} = 2.5 \times 10^{-2} [\text{H}_2\text{O}_2] \Rightarrow v = 2.5 \times 10^{-2} [\text{H}_2\text{O}_2]$$

と表される。

46. (1) オ エチレン  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  で  $^{12}\text{C}$  を 1 つだけ含む分子の存在比は、 $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$  が無限に入った袋の中から、2回ツブを取り出したとき、1つだけが  $^{13}\text{C}$  であったときの確率に等しい。

1回目 2回目

$$^{12}\text{C} \quad ^{13}\text{C} \quad (1 - 1.07 \times 10^{-2}) \times 1.07 \times 10^{-2}$$

$$^{13}\text{C} \quad ^{12}\text{C} \quad \frac{1.07 \times 10^{-2} \times (1 - 1.07) \times 10^{-2} (+)}{2 \times (1.07 \times 10^{-2} - 1.07^2 \times 10^{-4})}$$

$$\approx 2.12 \times 10^{-2} \Rightarrow 2.12 \%$$

キ  $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解反応の速度が

$$v = k [\text{H}_2\text{O}_2]$$

のように表される、すなわち、一次反応であることを知っていれば、それと同じと問題文中に与えられているので、

$$v = k [{}^{14}\text{C}]$$

が得られる。ただ、放射性元素が崩壊するのは、原子間の衝突によってではなく、原子核の中の中性子や陽子の運動によるもので、それは常に一定の確率によって起こる。したがって、ある時間に単位体積中で崩壊する粒子数は、単位体積中の全粒子数つまり濃度に比例する。これより、

$$v = k [{}^{14}\text{C}]$$

が導かれる事を常識として知っておこう。

(2) 仮平均を 12 として、

$$\bar{M}_c = 12 + 1 \times 0.0107 = 12.0107 \Rightarrow 12.01$$

47.\* 3.  $t$ -[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] のデータより  $v = k[H_2\text{O}_2]$  で表されることを示すには、 $\bar{v}$  と  $\overline{[\text{H}_2\text{O}_2]}$  を求めて、その比が  $t$  によらず一定であることを示せばよい。たとえば、0 ~ 1 min の間では

$$\bar{v} = \frac{A[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{0.542 - 0.497}{2 - 1} = 0.045 \left( \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}} \right)$$

$$\overline{[\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{0.542 + 0.497}{2} = 0.5195 \Rightarrow 0.520 \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$$

そして、

$$k = \frac{\bar{v}}{\overline{[\text{H}_2\text{O}_2]}} = \frac{0.045}{0.0520} = 8.65 \times 10^{-2} \Rightarrow 8.7 \times 10^{-2}$$

同様にして、

$$1 \sim 2 \text{ min} \quad \bar{v} = 0.041 \quad \overline{[\text{H}_2\text{O}_2]} = 0.477 \quad k = 8.6 \times 10^{-2}$$

$$2 \sim 3 \text{ min} \quad \bar{v} = 0.037 \quad \overline{[\text{H}_2\text{O}_2]} = 0.438 \quad k = 8.4 \times 10^{-2}$$

以上より、 $k$  はほぼ一定なので  $\bar{v} = k \overline{[\text{H}_2\text{O}_2]} \Rightarrow v = k [\text{H}_2\text{O}_2]$  が成り立つことがわかる。また、 $k$  の値は平均して

$$\frac{8.7 + 8.6 + 8.4}{3} \times 10^{-2} = 8.6 \times 10^{-2} \text{ (min}^{-1})$$

$$4. \quad \log_e k_1 = - \frac{E_a}{RT_1} + C \quad \dots \quad ①$$

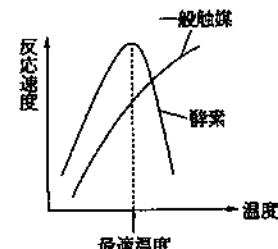
$$\log_e k_2 = - \frac{E_a}{RT_2} + C \quad \dots \quad ②$$

② - ① より

$$\log_e \left( \frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{R} \times \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$E_a = \frac{R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \times \log_e \left( \frac{k_2}{k_1} \right)$$

5. 酵素はタンパク質であり、複雑な立体構造の中の特定の部位に特定の構造をした反応物をちょうど鍵とその穴のような関係でとらえて、そこで触媒作用を行う。したがって、温度を上げすぎると、タンパク質の構造がゆらぎ、また場合によっては壊れてしまうため触媒としての機能が大きく減少する。したがって、酵素には触媒としての機能が最適な温度がある。



48.\* (a)  $v = -\frac{da}{dt}$  ..... 定義 ..... ①

$v = ka$  ..... 速度式 ..... ②

①, ② より

$$-\frac{da}{dt} = k \cdot a$$

$$\therefore \frac{da}{a} = -k dt$$

$$\int_{a_0}^a \frac{da}{a} = \int_0^t -k dt$$

$$\log_e \frac{a}{a_0} = -kt$$

$$k = \boxed{\frac{\log_e \frac{a_0}{a}}{t}}$$

(b) 上式より

$$\frac{a}{a_0} = e^{-kt}$$

$t = 20$  のとき  $\frac{a}{a_0} = \frac{1}{2}$  であったから,

$$\frac{1}{2} = e^{-kt \times 20}$$

$t = 20 + 20 = 40$  のとき

$$\frac{a}{a_0} = e^{-kt \times 40} = (e^{-kt \times 20})^2 = \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}$$

よって,  $\frac{1}{4} = \boxed{25}$  % 残っている。



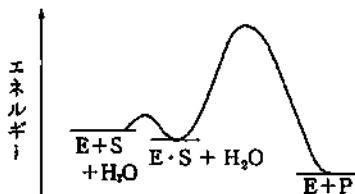
$$P \text{ の生成速度} = k[H_2O][E \cdot S] \quad \dots \dots \dots \quad ③$$

酵素の初期(or全)濃度を  $c$  [mmol/L] とすると、酵素は  $S$  と結合しているかいないかどちらかなので

$$[E] + [E \cdot S] = c \quad \dots \dots \dots \quad ④$$

が成り立つ。

ここで、図1のエネルギーの変化図に見られるように、



①の反応の速度は②の反応速度に比べて非常に大きい。そこで、②の反応が起こって  $E \cdot S$  がなくなってしまう、もすぐに①の右向きの反応が起こるので、①は事実上の平衡状態とみなすことができると与えてある。

問2 ①の平衡定数を  $K$  とすると、①が平衡状態にあるとき、

$$K = \frac{[E \cdot S]}{[E][S]}$$

が成り立つ。この  $K$  を  $[E \cdot S]$ ,  $c$ ,  $[S]$  で表すには、④式を利用して  $[E]$  を消去すればよい。すなわち、 $[E] = c - [E \cdot S]$  を代入して、

$$K = \frac{[E \cdot S]}{(c - [E \cdot S]) \times [S]}$$

問3 この式を変形すると

$$Kc[S] - K[S] \cdot [E \cdot S] = [E \cdot S]$$

$$[E \cdot S] = \frac{Kc[S]}{1 + K[S]}$$

$$(3) \quad \text{問4} \quad v = k \cdot [H_2O] \cdot [E \cdot S]$$

$$\qquad \qquad \qquad \frac{K \times c[S]}{1 + K[S]}$$

において、

$$[E \cdot S] = \frac{Kc[S]}{1 + K[S]} = \frac{c}{\frac{1}{K[S]} + 1} \leq c$$

よって、

$$v_{\max} = k \times [H_2O] \times c$$

これは、加えた酵素すべてが  $E \cdot S$  となっている、すなわち、いわば機械がフルに作動しているような状態で、これ以上反応速度が上げられないのは当然であろう。

$$\text{今, } k[H_2O] = 5.0$$

$$c = 0.30 \text{ mmol/L}$$

であるので、

$$v_{\max} = 5.0 \times 0.30 = \boxed{1.5 \text{ mmol/(L·s)}}$$

問5  $v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}] \times c \times \frac{K[\text{S}]}{1 + K[\text{S}]}$

で、 $v_{\max} = k \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot c$  であるので、 $v = v_{\max}/2$  となるのは、

$$\frac{K[\text{S}]}{1 + K[\text{S}]} = \frac{1}{2} \Rightarrow K[\text{S}] = 1$$

$K = 0.10 \text{ mmol/L}$  のとき、

$$[\text{S}] = \boxed{1.0 \times 10} \text{ mmol/L}$$

50. (1) ここで、圧力を  $10^5 \text{ Pa}$  の単位で表すことにする。

$P_{\text{H}_2} + P_{\text{I}_2} + P_{\text{HI}} = 1.0$  の下で、 $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  を加えて反応を開始したとき  $P_{\text{H}_2} = 0.5$  であった。開始時は  $P_{\text{HI}} = 0$  なので  $P_{\text{I}_2} = 0.5$  である。今、反応の進行にともなって気体の前モル数は変化しない。したがって、 $P = 1$ ,  $T = 600 \text{ K}$ ,  $n = \text{一定}$  であるから  $V = \text{一定}$  で反応が進行している。  
そこで、 $P = k \cdot n$  が成り立つから、反応によるモル変化は分圧変化で追うことができる。いま、 $\text{H}_2$  の分圧が  $P$  減少した時点を考えると

$$\begin{cases} \text{H}_2 & 0.5 - P \\ \text{I}_2 & 0.5 - P \\ \text{HI} & 2P \end{cases}$$

となる。本問では  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ ,  $t_4$  での  $P_{\text{H}_2}$  の具体値が与えているから、これより各時刻での各分圧が求まる。

$$t_1 \quad P_{\text{H}_2} = 0.30 = 0.50 - P \quad \therefore P = 0.20 \quad \text{よって}, P_{\text{HI}} = 2P = 0.40$$

同様にして

$$t_2 \quad P_{\text{H}_2} = 0.20, \quad P_{\text{HI}} = 0.60$$

$$t_3 \quad P_{\text{H}_2} = 0.15, \quad P_{\text{HI}} = 0.70$$

$$t_4 \quad P_{\text{H}_2} = 0.10, \quad P_{\text{HI}} = 0.80$$

これらを代入すると、上図となる。

- (2) 気体では

$$\frac{n}{V} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = \frac{P}{RT}$$

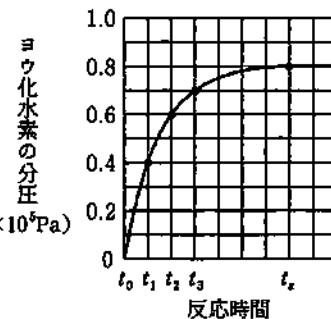
であり、今、 $P$ ,  $R$ ,  $T$  がわかっているから、これらを代入すると、 $\text{mol/L}$  が求まる。

$$\text{I}_2 \quad 0.10 \times 10^5 / (8.3 \times 10^3 \times 600) = \boxed{2.0 \times 10^{-3}} \text{ mol/L}$$

$$\text{HI} \quad 0.80 \times 10^5 / (8.3 \times 10^3 \times 600) = \boxed{1.6 \times 10^{-2}}$$

- (3) この場合、 $K_c = K_p$  である。よって、 $t_4$  での  $P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} = 0.1 (\times 10^5 \text{ Pa})$ ,  $P_{\text{HI}} = 0.8 (\times 10^5 \text{ Pa})$  を代入すると

$$K_c = K_p = \frac{(0.8 \times 10^5)^2}{(0.1 \times 10^5)^2} = \boxed{64}$$

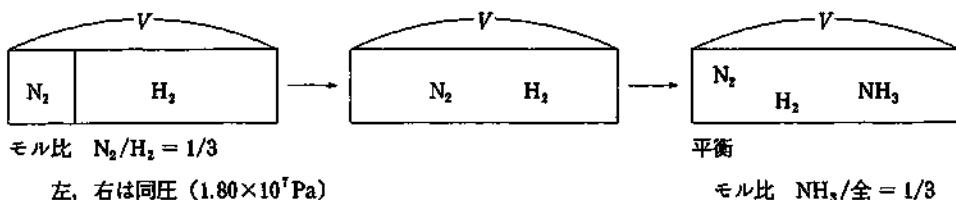


$$(4), (5) \quad \left. \begin{array}{l} v = k[H_2][I_2] \\ v' = k'[HI]^2 \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{平衡で}} K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \boxed{\frac{k}{k'}}$$

$$(6) \quad t_1 \text{ では } \left. \begin{array}{l} v = k \times 0.3 \times 0.3 \\ v' = k' \times (0.4)^2 \end{array} \right\} \longrightarrow \frac{v}{v'} = \frac{k}{k'} \times \left( \frac{0.3}{0.4} \right)^2 = 64 \times \frac{9}{16} = \boxed{36}$$

$$(7) \quad K' = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{\left( \frac{0.4}{10} \right)^2}{\left( \frac{0.25}{10} \right) \times \left( \frac{0.01}{10} \right)} = 64 = K \text{ なので, この状態は平衡状態となる。}$$

51.\* [実験 1] 温度一定



問 1  $N_2 = n \text{ mol}$  とすると,  $H_2 = 3n \text{ mol}$ 。よって,

| N <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> ⇌ 2NH <sub>3</sub> 全 |       |          |      |         |
|---|-------|----------|------|---------|
| ①   | n     | 3n       | 0    | 4n      |
| ②   | -x    | -3x      | +2x  | -2x     |
| ③   | $n-x$ | $3(n-x)$ | $2x$ | $4n-2x$ |

ここで, 平衡時のモル比が  $NH_3/\text{全} = 1/3$  であることより

$$\frac{NH_3}{\text{全}} = \frac{2x}{4n-2x} = \frac{1}{3} \Rightarrow x = \frac{1}{2}n$$

$$N_2 : H_2 : NH_3 = \frac{1}{2}n : \frac{3}{2}n : \frac{2}{2}n = \boxed{1 : 3 : 2}$$

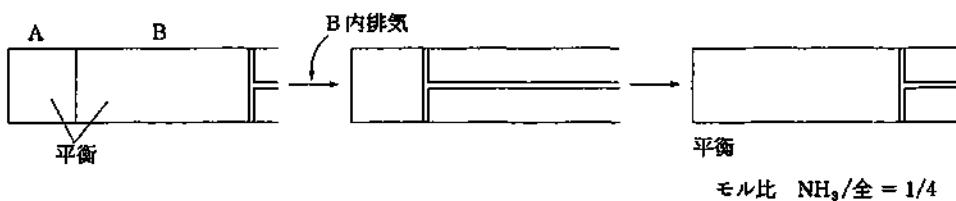
問 2 混合前と平衡時で,  $V, T$  一定。よって, 圧力は物質量 (mol) に比例。

$$\frac{4n-2x}{4n} = \frac{3n}{4n} = \frac{3}{4} \Rightarrow \boxed{0.75} \text{ 倍}$$

よって, 平衡時の全圧は  $1.80 \times 10^7 \times (3/4) = 1.35 \times 10^7 \text{ Pa}$  となっている。

$$\begin{aligned} \text{問 3 } K_p &= \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2} \times (P_{H_2})^3} = \frac{\left( 1.35 \times 10^7 \times \frac{1}{3} \right)^2}{\left( 1.35 \times 10^7 \times \frac{1}{6} \right) \times \left( 1.35 \times 10^7 \times \frac{1}{2} \right)^3} \\ &= \frac{1}{1.35^2} \times \frac{16}{3} \times 10^{-14} = \boxed{2.93 \times 10^{-14} (\text{Pa}^{-2})} \end{aligned}$$

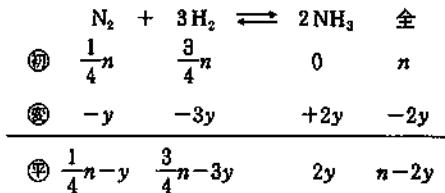
[実験 2] 温度一定



問4 A室とB室ははじめ 1 : 3 の体積比であった。したがって、B内を排気すると結局、全体の 3/4 が排気されることになるので、初期量として、

$$N_2 = \frac{1}{4}n \text{ mol}, H_2 = \frac{3}{4}n \text{ mol}$$

から始まった平衡を考えることにする。



ここで、平衡時のモル比は  $NH_3/\text{全} = 1/4$  であることより、

$$\frac{NH_3}{\text{全}} = \frac{2y}{n-2y} = \frac{1}{4} \Rightarrow y = \frac{1}{10}n$$

$$N_2 : H_2 : NH_3 = \frac{3}{20}n : \frac{9}{20}n : \frac{2}{10}n = \boxed{3 : 9 : 4}$$

また、 $NH_3$  について

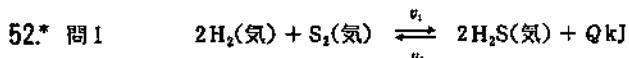
$$\frac{\text{実験2}}{\text{実験1}} = \frac{2y}{2x} = \frac{\frac{1}{10}n}{\frac{1}{2}n} = \frac{1}{5} \Rightarrow \boxed{20} \% \text{ 増加}$$

問5 全圧を  $P(Pa)$  とすると

$$K_p = \frac{1}{1.35^2} \times \frac{16}{3} \times 10^{-14} = \frac{\left(\frac{P \times \frac{4}{16}}{1.35}\right)^2}{\left(\frac{P \times \frac{3}{16}}{1.35}\right) \times \left(\frac{P \times \frac{9}{16}}{1.35}\right)^3} = \frac{1}{P^2} \times \frac{4 \times 4 \times 16 \times 16}{3 \times 9 \times 9 \times 9}$$

$$P^2 = 1.35^2 \times \frac{3}{16} \times \frac{4 \times 4 \times 16 \times 16}{3 \times 9 \times 9 \times 9} \times 10^{14} = 1.35^2 \times \left(\frac{16}{27}\right)^2 \times (10^7)^2$$

$$P = 1.35 \times \frac{16}{27} \times 10^7 = \boxed{8 \times 10^6} \text{ Pa}$$



この正反応の速度  $\nu_1$ , 逆反応の速度  $\nu_2$  について

$$\begin{cases} \nu_1 = \frac{\nu_1}{k_1} [\text{H}_2]^2 [\text{S}_2] \\ \nu_2 = \frac{\nu_2}{k_2} [\text{H}_2\text{S}]^2 \end{cases} \quad (\text{註} \text{ 正しくは、化学反応式からこの速度式となるとはいえない。} \text{ ただ入試ではこのようにすることが多い。})$$

一方、平衡では  $\nu_1 = \nu_2$  よって、平衡では

$$k_1 [\text{H}_2]^2 [\text{S}_2] = k_2 [\text{H}_2\text{S}]^2$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{H}_2\text{S}]^2}{[\text{H}_2]^2 [\text{S}_2]}$$

| 問2  | 全体              |                |                      |                   |   |                        |
|-----|-----------------|----------------|----------------------|-------------------|---|------------------------|
|     | 2H <sub>2</sub> | S <sub>2</sub> | $\rightleftharpoons$ | 2H <sub>2</sub> S | mol L (6.0 × 10 <sup>5</sup> Pa, 1400K) |                        |
| 初期量 | 2               | 1              |                      | 0                 | 3                                       | V <sub>0</sub>         |
| 変化量 | -2x             | -x             |                      | +2x               | -x                                      | -V <sub>0</sub> × 0.13 |
| 平衡量 | 2-2x            | 1-x            |                      | 2x                | 3-x                                     | V <sub>0</sub> × 0.87  |

1) 全体についての量を  $PV = nRT$  に代入する。

$$6.0 \times 10^5 \times V_0 = 3 \times 8.3 \times 10^3 \times 1400$$

$$V_0 = 58.1 \Rightarrow 58 \text{ L}$$

2) 気体の体積について、P, T一定の値であるから、体積比はモル比である。よって、

$$\frac{\text{平衡量}}{\text{初期量}} = \frac{3-x}{3} = \frac{V_0 \times 0.87}{V_0} \Rightarrow x = 0.39$$

または

$$\frac{\text{平衡量}}{\text{初期量}} = \frac{x}{3} = \frac{V_0 \times 0.13}{V_0} \Rightarrow x = 0.39$$

となる。これより

$$\text{H}_2 = 2-2x = 1.2 \text{ mol}$$

$$\text{S}_2 = 1-x = 0.61 \text{ mol}$$

$$\text{H}_2\text{S} = 2x = 0.78 \text{ mol}$$

$$3) K = \frac{[\text{H}_2\text{S}]^2}{[\text{H}_2]^2 [\text{S}_2]} = \frac{(0.78/V)^2}{(1.22/V)^2 \times (0.61/V)} = \frac{(0.78)^2}{(1.22)^2 \times 0.61} \times \left(\frac{58.1}{V_0 \times 0.87}\right)$$

$$= 33.8 \cdots \Rightarrow 34 \text{ (L/mol)}$$

問 3



①, ② より

右(正) = 発熱方向

これだけの内容を40字で書くことはキツイが、ツメで書くと以下のようになるであろう。

例：温度を下げるとき  $K$  が増加し平衡が右に移動する。平衡移動の法則より正反応は発熱反応。

- A graph showing the relationship between  $\log_e K$  and  $\frac{1}{T}$ . The y-axis is labeled  $\log_e K$  and ranges from 0 to 5. The x-axis is labeled  $\frac{1}{T}$  and ranges from 0.0006 to 0.0010. A straight line is drawn through three data points. An arrow points to the point at  $\frac{1}{T} \approx 0.00095$  with a value of  $\log_e K \approx 4.1$ .

| $\frac{1}{T}$ | $\log_e K$ |
|---------------|------------|
| 0.0007        | 0.6        |
| 0.00085       | 2.8        |
| 0.00095       | 4.1        |

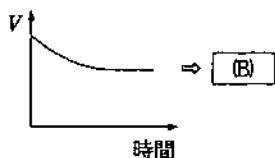
### 3) 与えられた式

$$\log_{10} K = 53Q \times \frac{1}{T} + \text{定数}$$

より、 $y = \log_{10} K$ ,  $x = \frac{1}{T}$  にとったこのグラフの傾きが  $53Q$  になることがわかる。よって

$$53Q = \frac{4.1 - 0.5}{0.0010 - 0.0006} \Rightarrow Q = 170 \text{ (kJ)} \Rightarrow \boxed{\text{(B)}}$$

問4  $H_2$ を加えると平衡は右へ移動するので、気体粒子数が減少して体積も減少していく。



53.\* 問 1

事実1  $T \uparrow \Rightarrow K \uparrow$   
 事実2 室温で,  $v_1$  小,  $v_2$  大 }  $\Rightarrow$  何を意味するか?

事実1から、 $T \uparrow \Rightarrow K = \frac{\text{右}}{\text{左}} \uparrow \iff \text{右へ平衡移動}$  と判断できるので、ル・シャトリエの法則よ

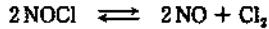
り右 = 吸熱反応 であることがわかる。

事実 2 からは、正方向の活性化エネルギーは大きいが、逆方向の活性化エネルギーは小さいことがわかる。

以上より、エネルギー図が右図のようになっていると考えられる。



問2



$$K = \frac{[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ (at } 410\text{K)}$$

$$v_1 = k_1[\text{NOCl}]^2 \quad (k_1 = 1.20 \times 10^{-3} \text{ (at } 410\text{K}))$$

$$v_2 = k_2[\text{NOCl}]^a[\text{NO}]^b[\text{Cl}_2]^c$$

平衡では  $v_1 = v_2$  と  $K = \frac{[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2}$  が成り立つ。

そこで

$$k_1[\text{NOCl}]^2 = k_2[\text{NOCl}]^a[\text{NO}]^b[\text{Cl}_2]^c$$

$$\Leftrightarrow K = \frac{[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]}{[\text{NOCl}]^2}$$

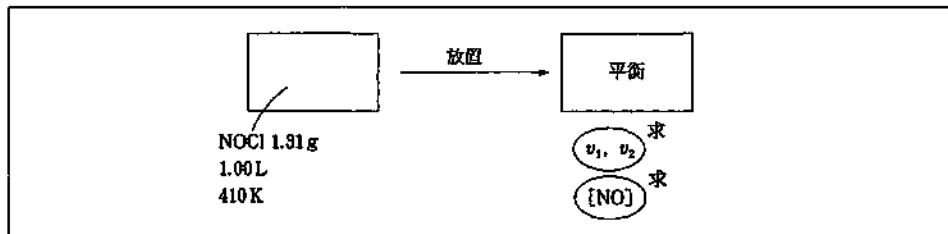
より、

$$K = \frac{k_1}{k_2} \text{ で } [a=0, b=2, c=1 \Rightarrow v_2 = k_2[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]]$$

とならなくてはならない。410K では、

$$\begin{aligned} k_2 &= \frac{k_1}{K} = \frac{1.20 \times 10^{-3} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})}{5.00 \times 10^{-3} (\text{L}^{-1} \cdot \text{mol})} \\ &= [2.40 \times 10^{-1} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \end{aligned}$$

問3



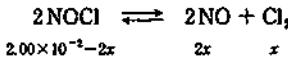
$$\cdot [\text{NOCl}]_{\text{初}} = \frac{n}{V} = \frac{1.31/65.5}{1.00} = 2.00 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

・平衡状態での  $v_1$ ,  $v_2$  を求めるには、

$$v_1 = 1.20 \times 10^{-3} [\text{NOCl}]^2$$

$$v_2 = 2.40 \times 10^{-1} [\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$$

なので、 $[\text{NOCl}]$ ,  $[\text{NO}]$ ,  $[\text{Cl}_2]$  の値を決める必要がある。これには  $K = \sim$  の計算が必要だ。



$$K = \frac{(2x)^2 \times x}{(2.00 \times 10^{-2} - 2x)^2} = 5.00 \times 10^{-3} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$$

$$x^3 = (0.01 - x)^2 \times 5 \times 10^{-3}$$

この三次方程式を解くのであるが、少しキツイね。mol  $\rightarrow$  mmol に変換すると、

$$K = \frac{(2x)^2 \times x}{(20 - 2x)^2} = 5$$

$$x^3 = (10 - x)^2 \times 5$$

$$x^3 - 5x^2 + 100x - 500 = 0$$

$$x^2(x-5) + 100(x-5) = 0$$

$$(x^2 + 100)(x-5) = 0$$

$$\therefore x = 5 \text{ (mmol/L)}$$

とやや簡単に計算できる。これより、

$$[\text{NO}] = 2x = 10 \text{ mmol/L} = \boxed{0.010} \text{ mol/L}$$

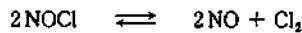
$$[\text{NOCl}] = 0.020 - 0.005 \times 2 = 0.010$$

$$\therefore v_1 = 1.20 \times 10^{-3} \times (0.010)^2 = \boxed{1.20 \times 10^{-7}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

また、平衡時だから、 $v_1 = v_2$  で

$$v_2 = \boxed{1.20 \times 10^{-7}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

問4



|         |                     |   |  |
|---------|---------------------|---|--|
| ㊂ 0.010 | 0.010 0.005 (mol/L) | ↓<br>+0.1775 g/L = 0.0025 mol/L<br>0.0075 | 見かけの NOCl<br>⇒ 生成速度は?<br>( $v = v_2 - v_1$ ) |
|         |                     |   |  |

$[\text{Cl}_2]$  が 1.5 倍になったことと、 $v_2 = k_2[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$  であることより、 $v_2$  は、問3 の値より 1.5 倍大きくなつた。

$$v_2 = \boxed{1.20 \times 10^{-7} \times 1.5} \quad \text{問3 の値}$$

一方、正反応の  $v_1$  はそのままである。

$$v_1 = 1.20 \times 10^{-7}$$

そこで、

$$v = v_2 - v_1 = 1.20 \times 10^{-7} \times 0.5 = \boxed{6.00 \times 10^{-8}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

54. 一般に C mol/L の HCl aq において、次の(i)～(iii)が成り立つ。



$$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad \dots \dots \dots \text{(i)}$$

$$(1.0 \times 10^{-14})$$

$$C = [\text{Cl}^-] \quad \dots \dots \dots \text{(ii)}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad \dots \dots \dots \text{(iii)}$$

★  $C = 1.0 \times 10^{-2}$  のとき

(ii), (iii) より

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + 1.0 \times 10^{-2} > 10^{-2}$$

よって、(i) より

$$[\text{OH}^-] < 1.0 \times 10^{-12} \ll [\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-2}$$

となるので、(iii) より

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \approx [\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-2} \Rightarrow \text{pH} = 7 \boxed{2.0}$$

★  $C = 1.0 \times 10^{-1}$  のとき、上記のような近似は使えない。

従より

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

となるので、これを(i)に代入すると、

$$\begin{aligned} K_w &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] \\ &= 1 \left[ [\text{H}^+] ([\text{H}^+] - [\text{Cl}^-]) \right] \end{aligned}$$

ここで、 $[\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-7}$ ,  $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ を代入すると、

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]^2 - 1.0 \times 10^{-7}[\text{H}^+] - 1.0 \times 10^{-14} &= 0 \\ [\text{H}^+] &= \frac{1.0 \times 10^{-7} + \sqrt{5} \times 10^{-7}}{2} \\ &= \frac{(1.0 + 2.24) \times 10^{-7}}{2} = 1.62 \times 10^{-7} \Rightarrow \boxed{1.6 \times 10^{-7}} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{aligned}$$



|     |               |            |            |
|-----|---------------|------------|------------|
| 初期量 | C             | 0          | 0          |
| 電離量 | $-C\alpha$    | $+C\alpha$ | $+C\alpha$ |
| 平衡量 | $C(1-\alpha)$ | $C\alpha$  | $C\alpha$  |

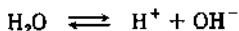
平衡で

$$K_a = \frac{\textcircled{1} \left[ [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+] \right]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \textcircled{2} \left[ \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \right] \left( \text{単位は } \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$$

ここで、 $1-\alpha \approx 1$ と近似すると

$$K_a \approx C\alpha^2 \Rightarrow \alpha = \textcircled{3} \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

・ $\text{H}_2\text{O}$  の電離について



$$K_w = \textcircled{4} \left[ [\text{H}^+][\text{OH}^-] \right] (\text{mol/L})^2$$

$$25^\circ\text{C} \text{ で}, K_w = \textcircled{5} 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$$

$$\text{問2 } \alpha = \sqrt{\frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.1}} = \sqrt{180} \times 10^{-3} = \boxed{1.3 \times 10^{-2}} \quad (< 0.05 \text{ OK})$$

$$\text{問3 } \text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

$$\begin{aligned} &= -\log C\alpha \\ &= -\log(0.10 \times 1.3 \times 10^{-2}) \\ &= 3 - \log 1.3 = 3 - 0.1 = \boxed{2.9} \end{aligned}$$

$$\text{問4 HCl は完全電離する } (\alpha = 1.0)$$

$$\text{pH} = -\log(0.10 \times 1.0) = \boxed{1.0}$$

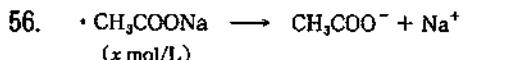
$$\text{問5 } 120^\circ\text{C} \text{ で}$$

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} \times 100 = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

また、純水であるから  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ 。よって、

$$[\text{H}^+]^2 = 1.0 \times 10^{-12}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-6} \Rightarrow \text{pH} = \boxed{6.0}$$



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]} \quad \dots \quad ①'$$

問1 水溶液中では、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  の濃度の間で常に、次式が成り立つ。

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

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad \dots \quad ③$$

問2 ①'  $\times$  ② と、③より

$$\begin{aligned} K \times K_a &= \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}]} \times [\text{H}^+][\text{OH}^-] \\ &= \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}]} \times K_w \end{aligned}$$

よって、

$$K = \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}]} \times \boxed{A} \left[ \frac{K_w}{K_a} \right]$$

問3 ①より、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [{}^7[\text{OH}^-]] \quad \dots \quad ④$

また、全  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  の中にて①の反応をするものの割合は非常に小さいと予想されるので

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] \approx [{}^1[\text{CH}_3\text{COO}^-]] \quad \dots \quad ⑤$$

( $x$  mol/L)

問4 ④, ⑤を下式に代入する。

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{x} \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{xK_w}{K_a}}$$

これと、③より

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a}{xK_w}} \times K_w = \boxed{B} \sqrt{\frac{K_a K_w}{x}}$$

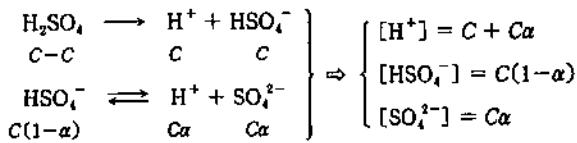
問5 これを、 $-\log$  とて

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log \left( \frac{K_a K_w}{x} \right)^{\frac{1}{2}} = \boxed{C} \left[ -\frac{1}{2} \log \left( \frac{K_a K_w}{x} \right) \right]$$

問6  $x = 10^{-2}$ ,  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ,  $K_w = 10^{-14}$  を代入する。

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\frac{1}{2} \log \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 10^{-14}}{10^{-2}} = -\frac{1}{2} \log (2 \times 3^2 \times 10^{-18}) \\ &= -\frac{1}{2} (0.301 + 0.477 \times 2 - 18) = 8.3725 \Rightarrow \boxed{8.37} \end{aligned}$$

57.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  が  $C \text{ mol/L}$  で、第一電離が完全で、第二電離の電離度が  $\alpha$  とすると、



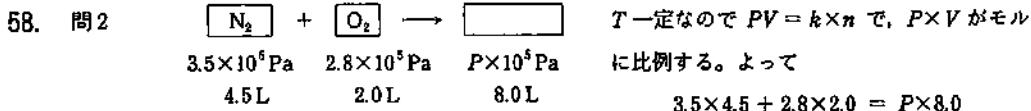
これを、 $K_2 = \dots$  の式に代入すると、

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{C(1+\alpha) \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C(1+\alpha)\alpha}{1-\alpha}$$

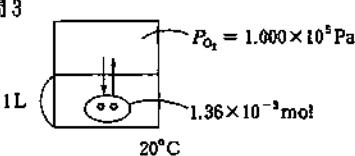
ここで、 $K_2 = 1.00 \times 10^{-2}$ ,  $C = 1.00 \times 10^{-2}$  であることより、

$$\begin{aligned} \frac{(1+\alpha)\alpha}{1-\alpha} &= 1 \\ \Leftrightarrow \alpha^2 + 2\alpha - 1 &= 0 \\ \alpha &= -1 + \sqrt{2} = \boxed{0.41} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log[\text{H}^+] \\ &= -\log C(1+\alpha) \\ &= -\log(1.00 \times 10^{-2} \times \sqrt{2}) \\ &= 2 - \frac{1}{2} \log 2 \\ &= 2 - \frac{1}{2} \times 0.30 \\ &= \boxed{1.85} \end{aligned}$$



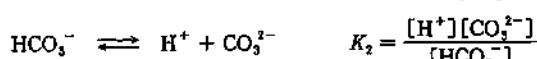
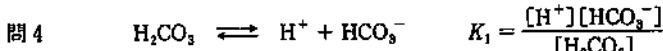
$$P = 2.668 \dots \Rightarrow \boxed{2.7 \times 10^5} \text{ Pa}$$

問3  今、体積比  $\text{O}_2/\text{N}_2 = 1/4.1$  の気体が  $20^\circ\text{C}$ ,  $1.009 \times 10^5 \text{ Pa}$  であったとき、 $\text{O}_2$  の分圧は

$$1.009 \times 10^5 \times \frac{1}{1+4.1} \text{ Pa}$$

であるから、 $\text{O}_2$  の溶解度 (mg/L) は

$$1.36 \times 10^{-3} \times \left(1.009 \times \frac{1.0}{5.1}\right) \left| \begin{array}{c} \times 32 \\ \text{mol} \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} \times 10^3 \\ \text{g} \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} = 8.61 \dots \Rightarrow \boxed{8.6} \text{ mg/L} \\ \text{L} \end{array} \right.$$



において、第二電離による  $\text{H}^+$  の量を無視した場合（詳しくは、水の電離による  $\text{H}^+$  の量も無視した場合）

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

となる。よって、

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \Leftrightarrow [H^+] = \boxed{\sqrt{K_1[H_2CO_3]}}$$

問5  $[H_2CO_3] = 6.00 \times 10^{-7} \times 4.00 \times 10 = 24.0 \times 10^{-6}$  (mol/L)

これと  $K_1 = 3.00 \times 10^{-7}$  を問4の式に代入する。

$$[H^+] = \sqrt{3.00 \times 10^{-7} \times 24.0 \times 10^{-6}} = \sqrt{7.2} \times 10^{-6}$$

$$\begin{aligned} pH &= -\log[H^+] = 6 - \frac{1}{2} \log 7.2 = 6 - \frac{1}{2} \times 0.857 \\ &= 5.5715 \Rightarrow \boxed{5.57} \end{aligned}$$

(②) 本問では、溶解した  $CO_2$  はすべて  $H_2CO_3$  になっており、また電離によって  $H_2CO_3$  が減少しても、空気中から  $CO_2$  が補給されるので  $[H_2CO_3]$  は常に一定であると考えて計算させている。

59.\* 問1、問2は一般式の計算、問3～問5は数値を出す計算である。まぜて説明すると見にくいので、酢酸を  $HA_1$ 、酪酸を  $HA_2$  と表し、また、電離定数を  $K_1$ 、 $K_2$ 、濃度を  $C_1$ 、 $C_2$  (mol/L) としてまず、一般式で説明してみよう。

$$\begin{array}{ccc} HA_1 & \rightleftharpoons & H^+ + A_1^- \\ C_1(1-a) & & C_1a \quad C_1a \end{array} \quad K_1 = \frac{(C_1a + C_2b) \times C_1a}{C_1(1-a)} \quad \dots \dots \dots \quad ①$$

$$\begin{array}{ccc} HA_2 & \rightleftharpoons & H^+ + A_2^- \\ C_2(1-b) & & C_2b \quad C_2b \end{array} \quad K_2 = \frac{(C_1a + C_2b) \times C_2b}{C_2(1-b)} \quad \dots \dots \dots \quad ②$$

①より  $K_1 = \frac{(C_1a + C_2b) \times a}{(1-a)}$   $\left( \xrightarrow{\text{問1}} \boxed{K_{AC} = \frac{(0.20a + 0.10b) \times a}{1-a}} \right)$

②より  $K_2 = \frac{(C_1a + C_2b) \times b}{(1-b)}$

ここで  $1-a \approx 1$ 、 $1-b \approx 1$  の近似ができる (←問題文指定) とすると、

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{a}{b} \quad \left( \xrightarrow{\text{問2}} \boxed{\frac{a}{b} = \frac{K_{AC}}{K_{AU}}} \right)$$

これを  $K_1 = \sim$  に代入する。

$$K_1 = \left( C_1a + C_2 \times \frac{K_1}{K_2} \times a \right) \times a = \frac{C_1K_1 + C_2K_2 \times a^2}{K_1}$$

よって

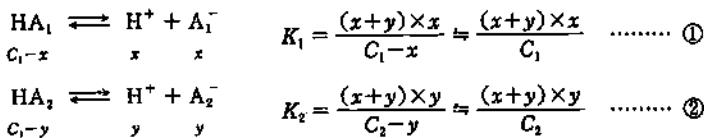
$$a = \frac{K_1}{\sqrt{C_1K_1 + C_2K_2}} \quad \left( \begin{array}{l} \xrightarrow{\text{代入}} a = \frac{1.75 \times 10^{-5}}{\sqrt{5.01 \times 10^{-3}}} \\ \qquad \approx \frac{1.75}{2.23} \times 10^{-2} \\ \text{問3} \qquad \qquad \qquad = \boxed{7.8 \times 10^{-3}} \end{array} \right)$$

$$\therefore b = \frac{K_2}{\sqrt{C_1 K_1 + C_2 K_2}}$$

$$[H^+] = C_1 a + C_2 b = \sqrt{C_1 K_1 + C_2 K_2} \quad \left( \begin{array}{l} \rightarrow \sqrt{5.01} \times 10^{-3} \\ \text{問4} \\ = 2.2 \times 10^{-3} \end{array} \right)$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &\approx -\log(\sqrt{5} \times 10^{-3}) \\ &= 3 - \frac{1}{2} \log \frac{10}{2} = 3 - \frac{1}{2} \times (1 - 0.30) \\ &= 2.65 \quad \text{問5} \Rightarrow 2.7 \end{aligned}$$

なお、電離度  $a, b$  を用いずに、電離濃度を  $x, y \text{ mol/L}$  とすれば



$$\textcircled{1} \times C_1 + \textcircled{2} \times C_2 \text{ と } x+y = [H^+] \text{ より}$$

$$[H^+] = x+y = \sqrt{C_1 K_1 + C_2 K_2}$$

がより見やすい形で導出できる。

60. 問1, 2  $\rightarrow \text{Cl}^-, \text{Na}^+$  は反応しないが、混合による体積変化を考える必要がある。

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-] &= A \times \frac{1}{1+v} = \frac{1}{1+v} \boxed{\frac{A}{1+v}} \quad \dots \dots \dots \quad \textcircled{1} \\ [\text{Na}^+] &= B \times \frac{v}{1+v} = \frac{2}{1+v} \boxed{\frac{Bv}{1+v}} \quad \dots \dots \dots \quad \textcircled{2} \end{aligned}$$

$$\cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad \therefore [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14} \quad \dots \dots \dots \quad \textcircled{3}$$

・電気的中性の条件より

$$[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] \quad \dots \dots \dots \quad \textcircled{4}$$

等量点までは

$$\begin{array}{ccccc} A & \times & 1 & > & B \\ \text{mol} & & \text{mol} & & \text{mol} \\ & & (\text{HCl}) & & (\text{NaOH}) \end{array}$$

$$v < \frac{3}{2} \boxed{\frac{A}{B}}$$

が成り立っている。また  $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$  であるから、④より

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] - [\text{Na}^+]$$

$$\approx \frac{4}{2} \boxed{\text{Cl}^-} - \frac{5}{2} \boxed{\text{Na}^+}$$

$$= A \times \frac{1}{1+v} - B \times \frac{v}{1+v}$$

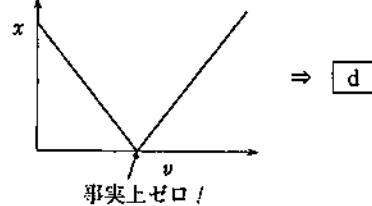
$$= \frac{6}{2} \boxed{\frac{A-Bv}{1+v}}$$

問3  $v < \frac{A}{B}$  では  $\left[ H^+ \right] = \frac{A-Bv}{1+v}$   
 $\left[ OH^- \right] \approx 0$

$v > \frac{A}{B}$  では  $\left[ OH^- \right] = \frac{Bv-A}{1+v}$   
 $\left[ H^+ \right] \approx 0$

$v = \frac{A}{B}$  付近では,  $\left[ H^+ \right] \approx \left[ OH^- \right]$   $\rightarrow \left[ H^+ \right] + \left[ OH^- \right] \approx 2 \times 10^{-7}$  ←事実上ゼロ!

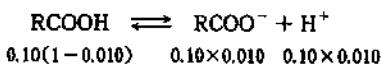
以上より,  $x$  と  $v$  は  
右図のようになる。



61.\* 問1  $\left[ H^+ \right] = C\alpha = 0.10 \times 0.010 = 1.0 \times 10^{-3}$

pH =  $-\log [H^+] = \boxed{3.0}$

問2 電離度が小さいときの公式  $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$  をもとにすると,  $C$  が  $1/100$  になれば電離度は  $\sqrt{100} = 10$  倍になるので,  $\alpha = 0.010 \times 10 = \boxed{0.10}$  となる。ただし, 電離度の値が少々大きすぎるので ( $\alpha > 0.05$ ) ので, 正確に計算した方がよいであろう。まず,  $K_a$  の値を求める。



の各値を  $K_a = \sim$  の式に代入する。

$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{RCOOH}]} = \frac{(1.0 \times 10^{-3})^2}{0.10(1-0.010)}$$

$$\approx 1.0 \times 10^{-5}$$

次に,  $10^{-3} \text{ mol/L}$  になったときの電離度を  $\alpha$  とすると,

$$K_a = \frac{(1.0 \times 10^{-3}\alpha)^2}{1.0 \times 10^{-3}(1-\alpha)}$$

$$(1.0 \times 10^{-5})$$

$$\alpha^2 + 10^{-2}\alpha - 10^{-2} = 0$$

$$\alpha = \frac{-10^{-2} + \sqrt{(10^{-2})^2 + 4 \times 10^{-2}}}{2} = \frac{-10^{-2} + \sqrt{401} \times 10^{-2}}{2}$$

$$= \boxed{9.5 \times 10^{-2}}$$

問3  $K_a = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$

$$C\alpha^2 + K_a\alpha - K_a = 0$$

$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4CK_a}}{2C} = \frac{K_a}{2C} \times \left( -1 + \sqrt{1 + 4 \left( \frac{C}{K_a} \right)} \right)$$

この式に  $K_a = 10^{-6}$ ,  $C = 10^{-4}$ ,  $C = 10^{-5}$ ,  $C = 10^{-6}$  を代入すると,

| $C$      | $10^{-4}$ | $10^{-5}$ | $10^{-6}$ |
|----------|-----------|-----------|-----------|
| $\alpha$ | 0.27      | 0.62      | 0.92      |

となる。さらに、 $C$  が小さいときは、水の電離による  $H^+$  の寄与が大きくなりてくるので、この式は使えない。たとえば、無限にうすめた溶液は純水とみなせるので、

$$[H^+] = 10^{-7}$$

これを、 $K_a = \sim$  へ代入すると、

$$10^{-5} = \frac{[RCOO^-]}{[RCOOH]} \times 10^{-7} \Rightarrow \frac{[RCOO^-]}{[RCOOH]} = 100$$

つまり、全体 :  $RCOO^- = (100 + 1) : 100$  であり、 $\alpha$  は

$$\alpha = \frac{100}{100+1} = \underline{\underline{0.99}}$$

に近づくことがわかる。

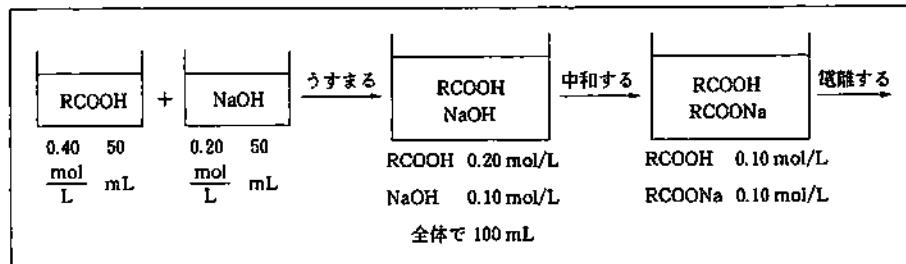
さて、このような値を示すグラフはもちろん (c) である。

以上が、グラフがなぜ(c)のようになるかの説明であるが、入試でこのような計算をすべてやっている時間はない。たとえば、 $C = 10^{-5}$  (mol/L) では、(a)～(c)のグラフの  $\alpha$  の値は異なっているので、この点の計算のみ実行して

$$\alpha = \underline{\underline{0.62}}$$

を得、それを満たすのは(c)のみであることより、(c)を選べばよいであろう。

問4



$RCOOH : RCOONa = 1 : 1$  の混合溶液になっていることより

$$K_a \approx \frac{1}{1} \times [H^+] \Rightarrow [H^+] = 1.0 \times 10^{-5} \Rightarrow pH = \boxed{5.0}$$

問5 ここは、定性的に、酸の出す  $H^+$  が  $RCOO^-$  に渡されるので、 $H^+$  があまり増加しないことを書けばよいであろう。

62. (I) 問 1  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  の平衡定数  $K$  は

$$K = A \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

で表される。ここで、 $[\text{H}_2\text{O}] \approx 56 \text{ mol/L}$  ではほぼ一定であり、また、 $[\text{H}_3\text{O}^+]$  を  $[\text{H}^+]$  と表すと、

$$K_a = B \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

問 2  $K_a = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$

$1-\alpha \approx 1$  とすると  $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$

問 3  $[\text{H}^+] = C\alpha$  より

C :  $1.0 \times 0.0042 = 4.2 \times 10^{-3}$  (mol/L)

D :  $0.050 \times 0.019 = 9.5 \times 10^{-4}$  (mol/L)

問 4 E :  $C\alpha = \sqrt{C \cdot K_a} = \sqrt{0.010 \times 1.8 \times 10^{-5}}$

$$= 3\sqrt{2} \times 10^{-4} \Rightarrow 4.2 \times 10^{-4}$$

F :  $\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C} = \frac{4.2 \times 10^{-4}}{0.01} = 4.2 \times 10^{-2}$

( $\alpha = \sqrt{K_a/C}$  より出してもよい)

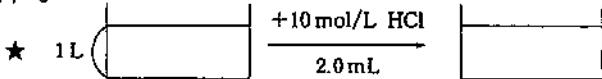
問 5 濃度が  $1.0 \text{ mol/L} \rightarrow 0.010 \text{ mol/L}$  で、 $[\text{H}^+]$  は  $4.2 \times 10^{-3} \rightarrow 4.2 \times 10^{-4}$  と  $10^{-1}$  倍になっている。よって、pH は 1 大きくなる。 $\Rightarrow$  (イ)

$([\text{H}^+] = \sqrt{C \cdot K_a}$  より、 $[\text{H}^+]$  が  $\sqrt{\frac{1}{100}} = \frac{1}{10}$  倍となり、pH は 1 上がると判断してもよい)

問 6 中和の当量関係では酸の強弱は考えない。NaOH と  $\text{CH}_3\text{COOH}$  は 1 : 1 のモル比で中和する。

$$\frac{[\text{NaOH}] \times 200}{\text{はじめの NaOH}} + \frac{0.50}{\text{追加の NaOH}} \times \frac{12}{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{1.0 \times 50}{50} \Rightarrow [\text{NaOH}] = 0.22 \text{ mol/L}$$

(II) 問 7, 8



$\text{CH}_3\text{COOH} : 0.10 \text{ mol}$

$\text{CH}_3\text{COONa} : 0.080 \text{ mol}$

$\text{pH} = \boxed{G}$

$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx \boxed{H}$

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

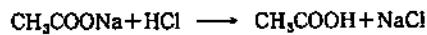
$\text{pH} = \boxed{J}$

$$1.8 \times 10^{-5} \approx \frac{0.080}{0.10} \times [H^+]$$

$$[H^+] \approx \frac{9}{4} \times 10^{-5}$$

$$\begin{aligned} pH &= 5 - 2(\log 3 - \log 2) \\ &= 4.64 \Rightarrow G \boxed{4.6} \end{aligned}$$

HCl が、  $10 \times \frac{2.0}{1000} = 0.020 \text{ mol}$  加えられ



が  $0.020 \text{ mol}$  起こる。また、液量はほぼ  $1 \text{ L}$  のままで考えてよい。よって

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx 0.10 + 0.020 = H \boxed{0.12}$$

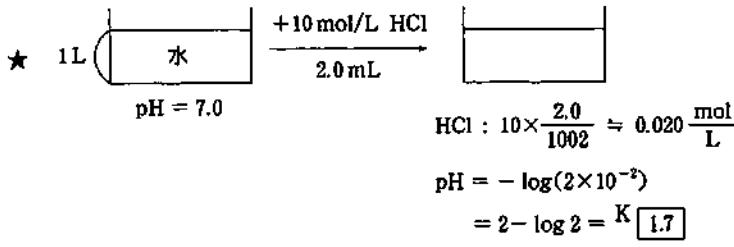
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx 0.080 - 0.020 = I \boxed{0.060}$$

よって

$$1.8 \times 10^{-5} \approx \frac{0.060}{0.12} \times [H^+]$$

$$[H^+] \approx 9 \times 4 \times 10^{-6}$$

$$\begin{aligned} pH &= 6 - 2(\log 3 + \log 2) \\ &= 4.44 \Rightarrow J \boxed{4.4} \end{aligned}$$

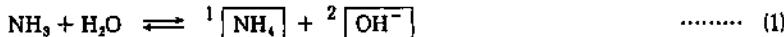


上記の計算結果より同じ量の HCl を加えても、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  と  $\text{CH}_3\text{COONa}$  の混合溶液では、pH の変化はほとんどない。このような、 $L$  pH の変化 (水素イオン濃度の変化) を小さくする水溶液を一般に  $M$  緩衝液 という。

63.\*

|   |
|---|
| $\text{NH}_3 \cdots \cdots n_1 (\text{mol/L})$          |
| $\text{NH}_4\text{Cl} \cdots \cdots n_2 (\text{mol/L})$ |

これは、 $\text{NH}_3$  と  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の混合の水溶液であるので、緩衝液であり、例の近似法を使って計算ができる。ただ、本問は、近似へ至るまでの基本式を書かせている。



$$K = \frac{^3 \boxed{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}}{[\text{NH}_3]} = 1.7 \times 10^{-5} (\text{mol/L}) \quad \dots \quad (2)$$



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad \dots \quad (3)$$

電気的中性の条件

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] \quad \dots \quad (4)$$

物質収支の条件

$$^5 \boxed{[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]} = n_1 + n_2 \quad \dots \quad (5)$$

$$[\text{Cl}^-] = n_2 \quad \dots \quad (5')$$

(4) と (5)' より、

$$^4 \left[ [\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \right] = [\text{Cl}^-] = n_2 \quad \dots\dots\dots (4)'$$

(1), (2), (4), (5)式には、未知数  $[\text{NH}_3]$ ,  $[\text{NH}_4^+]$ ,  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$  が4つある。よって、式が4つで未知数が4つあるので、この式を連立して解けば  $[\text{H}^+]$  が求まる。

$$\left. \begin{aligned} & [\text{H}^+] = x \text{ とすると、(3)より } [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{x} \\ & (4)' \text{ より } [\text{NH}_4^+] = n_2 - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] = n_2 - x + \frac{K_w}{x} \\ & (5) \text{ より } [\text{NH}_3] = n_1 + n_2 - \left( n_2 - x + \frac{K_w}{x} \right) \\ & \qquad \qquad \qquad = n_1 + x - \frac{K_w}{x} \\ & \text{これらを(2)へ代入する。} \\ & K = \frac{\left( n_2 - x + \frac{K_w}{x} \right) \times \frac{K_w}{x}}{n_1 + x - \frac{K_w}{x}} \\ & \text{これを解く。} \end{aligned} \right\}$$

ただ、何度も触れてきたように、このような厳密な方法は通常は行わず近似的に計算する。具体的には、(4)' で  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$  いずれも無視できる。

$$[\text{NH}_4^+] \approx n_2$$

そこで、(5)より

$$[\text{NH}_3] \approx n_1$$

つまり、 $[\text{NH}_3]$ ,  $[\text{NH}_4^+]$  を評価するときは、 $\text{NH}_3$  の電離による変化量は無視して計算してよいのである。よって、 $n_1 = 0.010$ ,  $\text{pH} = 9 \iff [\text{H}^+] = 10^{-9} \iff [\text{OH}^-] = 10^{-5}$  のとき

$$1.7 \times 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \approx \frac{n_2 \times 1.0 \times 10^{-5}}{0.010}$$

$$n_2 = \text{問2} \boxed{1.7 \times 10^{-2}}$$

なお、(1)式の右向きの速度  $v_1$  と左向きの速度  $v_2$  は

$$v_1 = k_1 \times [\text{NH}_3] \times [\text{H}_2\text{O}]$$

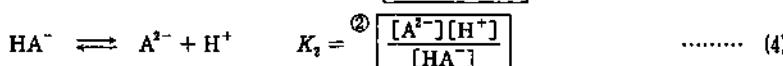
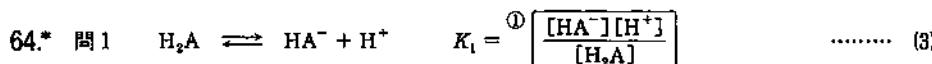
$$v_2 = k_2 \times [\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]$$

と表されるとすれば、平衡では  $v_1 = v_2$  があるので

$$k_1 \times [\text{NH}_3] \times [\text{H}_2\text{O}] = k_2 \times [\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]$$

よって、

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{k_1 [\text{H}_2\text{O}]}{k_2}$$



$\text{H}_2\text{A}$  は、 $\text{H}_2\text{A}$ ,  $\text{HA}^-$ ,  $\text{A}^{2-}$  のいずれかの状態で存在する。よって、

$$f = \frac{[\text{HA}^-]}{\text{全}} = \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]}$$

$$= \frac{1}{\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{HA}^-]} + 1 + \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}}$$

(3), (4)式を代入すると

$$f = \frac{1}{\frac{\textcircled{3}}{[\text{H}^+]} \frac{K_1}{K_1} + 1 + \frac{\textcircled{4}}{[\text{H}^+]}} \quad \boxed{\frac{K_2}{[\text{H}^+]}}$$

$[\text{H}^+]$  ④ では  $\frac{K_2}{[\text{H}^+]}$  ⑤ となるので  $f$  は  $\frac{[\text{H}^+]}{K_2}$  (or 0) に近づく。また、

$[\text{H}^+]$  ④ では  $\frac{[\text{H}^+]}{K_1}$  ⑤ となるので  $f$  は  $\frac{K_1}{[\text{H}^+]}$  (or 0) に近づく。

そして、 $\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]}$  が最小となるとき、 $f$  は最大となる。

相加平均  $\geq$  相乗平均 ( $x, y > 0$  で  $\frac{x+y}{2} \geq \sqrt{xy}$ 、等号は  $x = y$  のとき) より

$$\frac{[\text{H}^+]}{K_1} = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \Rightarrow [\text{H}^+] = \textcircled{7} \sqrt{K_1 K_2}$$

となるとき  $[\text{H}^+]/K_1 + K_2/[\text{H}^+]$  は最小となり、 $f$  は最大となる。

マレイン酸が  $\text{pH} = 3.8 \iff [\text{H}^+] = 10^{-3.8} \approx 1.6 \times 10^{-4}$  では

$$\frac{[\text{H}^+]}{K_1} \approx 10^{-2}, \quad \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \approx 10^{-2}$$

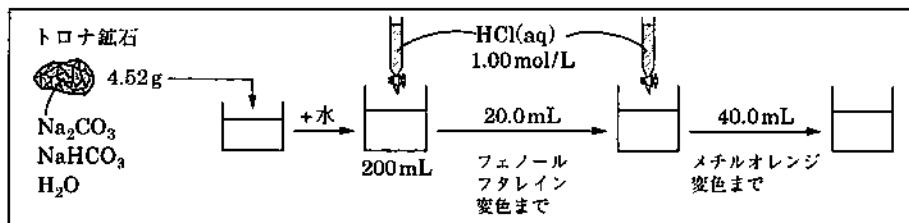
なので、 $f$  はほぼ  $\textcircled{9}$  0.98 (or 1) になる。一方、フマル酸のときは  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2} = 3.3 \times 10^{-4}$  のときが  $f$  が最大であるが、

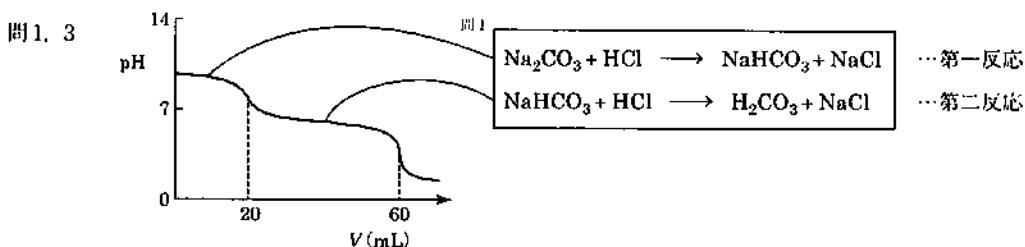
$$\frac{[\text{H}^+]}{K_1} = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \approx 0.24$$

となるので、 $f = \frac{1}{1.48} = 0.68$  となり、1 よりかなり小さい。これらのことより、マレイン酸の

$\text{HA}^-$  はかなり安定しており、第1電離は起こりやすいが、第2電離は起こりにくいことが裏づけられる。もっとも、マレイン酸では  $K_1 \gg K_2$  となっているので、このことは明らかなこととも言えるが……。

65.





$\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ の混合水溶液に  $\text{HCl}(\text{aq})$ を滴下していくと上図のように pH が変化する。

第一反応に  $1.00 \text{ mol/L HCl(aq)}$  が  $20.0 \text{ mL}$  必要だったことより、

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ は } 1.00 \times 20.0 = 20.0 \text{ mmol}$$

第二反応では、もとからあった  $\text{NaHCO}_3$  と第一反応で生じた  $\text{NaHCO}_3$  の合計が反応する。

$$\text{もとからあった } \text{NaHCO}_3 \text{ は } 1.00 \times 40.0 - 20.0 = 20.0 \text{ mmol}$$

よって、 $4.52 \text{ g} = 4520 \text{ mg}$  中の  $\text{H}_2\text{O}$  は

$$\frac{4520 - (84 \times 20.0 + 106 \times 20.0)}{18.0} = 720 \text{ (mg)}$$

$$\frac{720}{18.0} = 40.0 \text{ mmol}$$

よって、トロナ鉱石中の成分の物質量比は

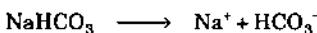
$$\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NaHCO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 20.0 : 20.0 : 40.0 \approx 1 : 1 : 2$$

問2 第一反応が終ったとき、 $\text{NaHCO}_3$  が  $40.0 \text{ mmol}$ 、水溶液の体積は  $220 \text{ mL}$  であるのでこの液は  $\text{NaHCO}_3$  が

$$\frac{40.0 \text{ mmol}}{220 \text{ mL}} = 0.18 \text{ mol/L}$$

の液である。この液の pH が、 $0.10 \text{ mol/L}$  の  $\text{NaHCO}_3$  (aq) の pH と同じと与えられているが、これはどういうことであろう？

$\text{NaHCO}_3$  (aq) では



で生じた  $\text{HCO}_3^-$  が

$$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \dots \dots \textcircled{1}$$

$$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^- \quad K_b = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \dots \dots \textcircled{2}$$

と電離する。この2つの電離定数を使って  $[\text{H}^+]$  が求められる。

ところが、本問では、 $\text{H}_2\text{CO}_3$  の電離平衡の式：

$$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \quad K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad \dots \dots \textcircled{3}$$

$$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \dots \dots \textcircled{4}$$

を使っているので、少しとまどった人がいるかもしれない。 $\textcircled{1}$ と $\textcircled{4}$ は同じで  $K_a = K_2$  である。一方、

$$K_b \times K_1 = [H^+][OH^-] = K_w$$

となるので、 $K_b$ (加水分解定数)と $K_1$ は互いに関係しており、どちらか一つを使えば、他方は使う必要がない、というか使っても結局同じ式になってしまふ。

さて、本問では $\text{NaHCO}_3$ の物質量の関係から

$$[Na^+] = \boxed{c}$$

が成り立つとある。これは、物質収支の条件である。 $Na^+$ と同じ物質量なのは、 $\text{HCO}_3^-$ であるが、 $\text{HCO}_3^-$ はさらに電離平衡で $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ いすれかになっている。そこで

$$[Na^+] = \frac{c}{[H_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} \quad \dots \dots \textcircled{5}$$

が成り立つ(なお、これは、炭素原子Cの物質量が $Na^+$ と同じで、そのCは $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ の中に1つずつ含まれていると考えてもよい)。

一方、水中に存在するイオンは、 $Na^+$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ であるが、電気的中性の条件より

$$\boxed{d} [Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad \dots \dots \textcircled{6}$$

が成り立つ。ここで、溶液は中性付近で、 $[H^+]$ ,  $[OH^-] \ll [Na^+]$ と予想されるので、 $[H^+]$ ,  $[OH^-]$ を無視すると

$$[Na^+] + \boxed{[H^+]} - \boxed{[OH^-]} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[Na^+] \approx [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad \dots \dots \textcircled{7}$$

この⑦式と⑤式より

$$[Na^+] = [H_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \approx [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[H_2\text{CO}_3] \approx [CO_3^{2-}] \quad \dots \dots \textcircled{8}$$

③×④と⑧より

$$K_1 \times K_2 = [H^+]^2$$

$$[H^+] = \boxed{e} \sqrt{K_1 K_2}$$

$\log_{10}$ をとると

$$pH = -\log_{10}[H^+] = -\frac{1}{2} (\log_{10}K_1 + \log_{10}K_2)$$

$$= -\frac{1}{2} (-6.35 - 10.33)$$

$$= \boxed{f} 8.34$$

以上の導出では、 $\text{NaHCO}_3$ が $0.1 \text{ mol/L}$ であることを使っていない。

$$[Na^+] \gg [H^+], [OH^-]$$

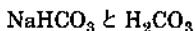
が成り立つときは $[H^+] = \sqrt{K_1 K_2}$ が成り立つ。こうして、第一反応点での $\text{NaHCO}_3$ は $0.18 \text{ mol/L}$ であるが、 $0.10 \text{ mol/L}$ であったとしても同じpHとなることがわかった。

問4 トロナ鉱石を水に溶かした液は、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ と $\text{NaHCO}_3$ が $1:1$ の緩衝液であるので

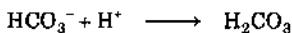
$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][H^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \approx [H^+]$$

$$\text{よって, } pH \approx -\log_{10}K_1 = \boxed{10.33}$$

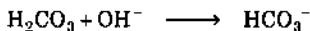
問5 「ヒトの血液が中性に近い」とあるので、これは第1中和点( $pH = 8.34$ )より低いpH点であり、ヒトの血液は



の混合液と考えることができる(もちろん、血液には他にpHに関与する分子が含まれているが)。よって、この液に微量の $\text{H}^+$ を加えると



の反応が起こり、一方、微量の $\text{OH}^-$ を加えると、



が起こる。ただ、 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ はほとんど変化しないので

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} \times K_1$$

の $[\text{H}^+]$ も、またほとんど変化しないといえる。

66.\* リン酸を  $\text{H}_3\text{A}$  とすると、水中では電離平衡に関し、次の関係が成り立つ。

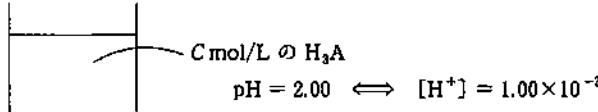
$$\text{H}_3\text{A} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A}^- + \text{H}^+ \quad K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{A}]} \quad \dots \quad (1)$$

$$\text{H}_2\text{A}^- \rightleftharpoons \text{HA}^{2-} + \text{H}^+ \quad K_2 = \frac{[\text{HA}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}^-]} \quad \dots \quad (2)$$

$$\text{HA}^{2-} \rightleftharpoons \text{A}^{3-} + \text{H}^+ \quad K_3 = \frac{[\text{A}^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{HA}^{2-}]} \quad \dots \quad (3)$$

$$\therefore K_1 = 7.08 \times 10^{-3}, K_2 = 6.31 \times 10^{-8}, K_3 = 4.47 \times 10^{-13} (\text{mol/L})$$

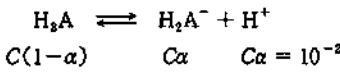
問1



この液では、上の(1)~(3)が成り立ち

$$[\text{H}^+]_{\text{aq}} = [\text{H}^+]_1 + [\text{H}^+]_2 + [\text{H}^+]_3$$

の関係がある。しかし、 $K_1 \gg K_2 \gg K_3$  であるので、第2電離、第3電離による $\text{H}^+$ は全体では無視できる。よって、ここでは第1電離のみを考えればよい。



$[\text{H}^+] = C\alpha = 1.00 \times 10^{-2}$  であるので、 $C$ と $\alpha$ に関するもう1つの式があれば $C$ と $\alpha$ が求まる。

$K_1 = \sim$  の式に代入すると

$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{A}]} = \frac{\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)}$$

$$(7.08 \times 10^{-3})$$

であるのでこの式を使ってもよいが、この場合二次式となる。 $[\text{H}^+] = C\alpha = 1.00 \times 10^{-2}$  を入れると

$$7.08 \times 10^{-3} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \times 1.00 \times 10^{-2} \Rightarrow \alpha = 0.4145 \Rightarrow \boxed{0.415}$$

$$C = \frac{[\text{H}^+]}{\alpha} = \frac{1.00 \times 10^{-2}}{0.4145} = \boxed{2.41 \times 10^{-2}}$$

問2 塩基を加えていくと中和が起こり、まず  $\text{H}_2\text{A}^-$  が増え、次に  $\text{HA}^{2-}$ 、そして最後に  $\text{A}^{3-}$  が増えてくる。この途中で、以下の pH を通る。

$$[\text{H}_3\text{A}] = [\text{H}_2\text{A}^-] \quad \text{のとき} \quad K_1 = [\text{H}^+] \iff \text{pH} = 2.15$$

$$[\text{H}_2\text{A}^-] = [\text{HA}^{2-}] \quad \text{のとき} \quad K_2 = [\text{H}^+] \iff \text{pH} = 7.20$$

$$[\text{HA}^{2-}] = [\text{A}^{3-}] \quad \text{のとき} \quad K_3 = [\text{H}^+] \iff \text{pH} = 12.35 \Rightarrow 12.4$$

問3 酸と塩基の完全中和点に関する定量関係では、その強弱は考えなくてよく、また、リン酸は3価の酸である。よって、中和に必要な  $\text{NaOH}$  の量 (mmol) は

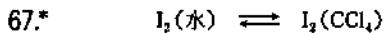
$$n_{\text{NaOH}} = 2.41 \times 10^{-2} \times 10 \times 3 \text{ (mmol)}$$

一方、 $\text{pH}=2.00$  の塩酸  $\iff [\text{H}^+] = 1.00 \times 10^{-2}$  の塩酸は完全に電離しているので、 $C = 1.00 \times 10^{-2}$  (mol/L) である。よって、中和には

$$n'_{\text{NaOH}} = 1.00 \times 10^{-2} \times 10 \text{ (mmol)}$$

の  $\text{NaOH}$  が必要である。

$$\frac{n_{\text{NaOH}}}{n'_{\text{NaOH}}} = \frac{2.41 \times 10^{-2} \times 10 \times 3}{1.00 \times 10^{-2} \times 10} = 7.23 \text{ 倍}$$



$$K = \frac{[\text{I}_2(\text{CCl}_4)]}{[\text{I}_2(\text{水})]} = 85 \quad \dots \quad ①$$

今、濃度の単位を mg/mL として計算する。

問1 水に  $x$  mg,  $\text{CCl}_4$  に  $y$  mg 溶けているとすると、

$x + y = 100$   
……… ①

$\frac{y}{20} = 85 \Rightarrow y = 17x \quad \dots \quad ②$

①, ②より

$18x = 100$

$x = 5.6 \text{ mg}$

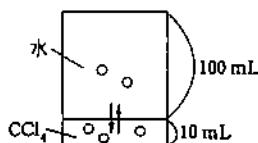
(別解) 水層の  $\text{I}_2$  の量を ③,  $\text{CCl}_4$  層の  $\text{I}_2$  の量を ④ で表すとすると、

$$\frac{\frac{\textcircled{4}}{20}}{\frac{\textcircled{3}}{20}} = 85 \Rightarrow \frac{\textcircled{4}}{\textcircled{3}} = 17$$

これより、全体 = 1 + 17 = 18 の中の 1、つまり  $1/18$  が水に残る。よって、

$$100 \times \frac{1}{18} = 5.6 \text{ mg}$$

問2



1回目

$$\circ x_1 + y_1 = 100 \quad \dots \quad ①_1$$

$$\circ \frac{\frac{y_1}{10}}{\frac{x_1}{100}} = 85 \Rightarrow y_1 = 8.5x_1 \quad \dots \quad ②_1$$

①<sub>1</sub>, ②<sub>1</sub>より

$$x_1 = 100 \times \left( \frac{1}{9.5} \right)$$

2回目

$$\circ x_2 + y_2 = 100 \times \frac{1}{9.5} \quad \dots \quad ①_2$$

$$\circ \frac{\frac{y_2}{10}}{\frac{x_2}{100}} = 85 \Rightarrow y_2 = 8.5x_2 \quad \dots \quad ②_2$$

①<sub>2</sub>, ②<sub>2</sub>より

$$x_2 = 100 \times \left( \frac{1}{9.5} \right)^2$$

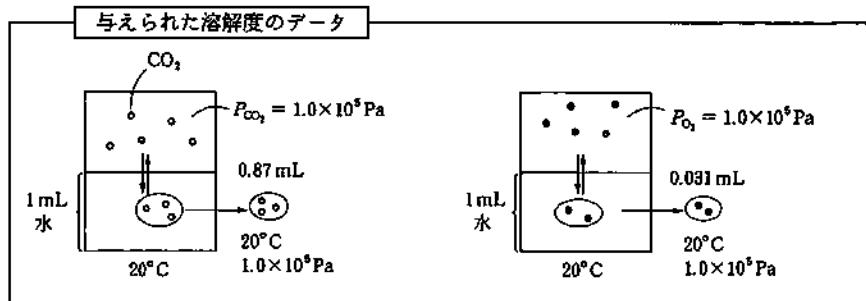
$$= \boxed{1.1} \text{ mg } (< 5.6 \text{ mg})$$

(別解)  $\frac{\frac{10}{\textcircled{1}}}{\frac{100}{\textcircled{2}}} = 85 \Rightarrow \frac{\textcircled{1}}{\textcircled{2}} = 8.5 = \frac{17}{2}$

これより、1回の操作で全体 = 2 + 17 = 19 の中の 2、つまり  $2/19$  が水層に残る。よって、2回操作後は  $(2/19)^2$  水層に残るので、 $100 \times (2/19)^2 = \boxed{1.1} \text{ mg}$ 。

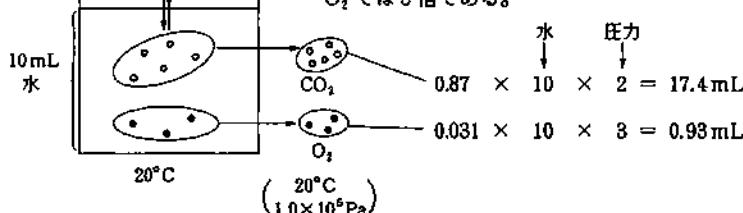
これらより、同じ量の  $\text{CCl}_4$  を使うとき、何回もわけて使った方が多く抽出できることがわかる。

68.



$$\begin{aligned} P_{\text{CO}_2} &= 5.0 \times 10^5 \text{ Pa} \\ (P_{\text{CO}_2}/P_{\text{O}_2} = 2/3 \Leftrightarrow \text{モル比}) \end{aligned} \Rightarrow \begin{aligned} P_{\text{CO}_2} &= 2 \times 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \\ P_{\text{O}_2} &= 3 \times 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

与えられたデータに比べて水の量は10倍、分圧は  $\text{CO}_2$  では2倍、 $\text{O}_2$  では3倍である。



・O<sub>2</sub>

$$\frac{\frac{1.0 \times 10^5 \times 0.93 \times 10^{-3}}{8.3 \times 10^3 \times 293}}{\text{mol} (\text{O}_2)} \times \begin{cases} \frac{32}{(\text{g/mol})} & \text{g} \\ \frac{6.0 \times 10^{23}}{(\text{個/mol})} & \text{個} \end{cases} = 1.22 \cdots \times 10^{-3} \Rightarrow \text{c } [1.2 \times 10^{-3}] \text{ g}$$

$$= 2.29 \cdots \times 10^{23} \Rightarrow \text{d } [2.3 \times 10^{23}] \text{ 個}$$

・0°C, 1.013×10<sup>5</sup>Pa に換算してもその体積比は、20°C, 1.0×10<sup>5</sup>Pa 下での体積比と同じである。よって、

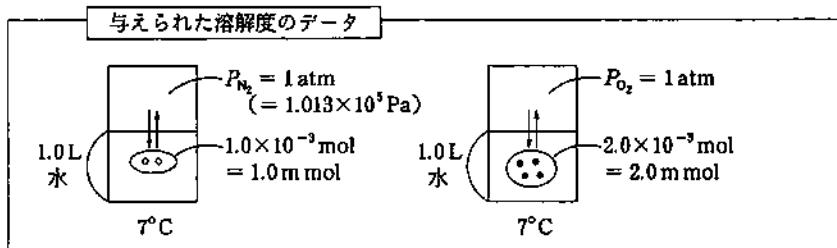
$$\frac{V_{\text{CO}_2(\text{水中})}}{V_{\text{O}_2(\text{水中})}} = \frac{17.4}{0.93} = 18.7 \Rightarrow \text{e } [19]$$

・CO<sub>2</sub>

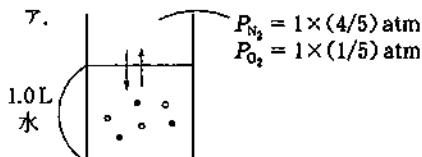
$$\frac{\frac{1.0 \times 10^5 \times 17.4 \times 10^{-3}}{8.3 \times 10^3 \times 293}}{\text{mol} (\text{CO}_2)} \times \begin{cases} \frac{44}{(\text{g/mol})} & \text{g} \\ \frac{6.0 \times 10^{23}}{(\text{個/mol})} & \text{個} \end{cases} = 3.14 \cdots \times 10^{-2} \Rightarrow \text{a } [3.1 \times 10^{-2}] \text{ g}$$

$$= 4.29 \cdots \times 10^{23} \Rightarrow \text{b } [4.3 \times 10^{23}] \text{ 個}$$

69.\*



問4 ア.



上のデータに比べて、N<sub>2</sub>の圧力は0.8倍、O<sub>2</sub>の圧力は0.2倍である。よって、水に溶けている気体は

$$\text{N}_2 \text{ は } 1.0 \times 0.8 = 0.8 \text{ mmol}$$

$$\text{O}_2 \text{ は } 2.0 \times 0.2 = 0.4 \text{ mmol}$$

質量で表すと

$$\frac{0.8 \times 28}{\text{N}_2} + \frac{0.4 \times 32}{\text{O}_2} = 35.2 \text{ mg}$$

$$\Rightarrow [3.5 \times 10^{-2}] \text{ g}$$

イ. ウ. 気体は7°C, 1atmで23L/molである(⇒問題文)ので、空気0.092L=92mLは

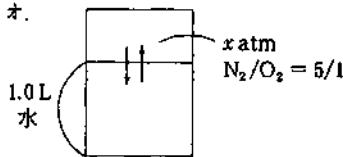
$$\frac{92(\text{mL})}{23(\text{L/mol})} = 4.0 \text{ mmol}$$

この中の4/5がN<sub>2</sub>、1/5がO<sub>2</sub>なので、容器の中のN<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>の全量は、

$$\text{N}_2 \text{ は } 0.8 + 4.0 \times \frac{4}{5} = 4.0 \text{ mmol} \Rightarrow [4.0 \times 10^{-3}] \text{ mol}$$

$$\text{O}_2 \text{ は } 0.4 + 4.0 \times \frac{1}{5} = 1.2 \text{ mmol} \Rightarrow [1.2 \times 10^{-3}] \text{ mol}$$

エ、オ.

気体の全圧は  $x \text{ atm}$  で、 $\text{N}_2/\text{O}_2 = 5/1$  のモル比なので

$$p_{\text{N}_2} = \frac{5}{6}x, p_{\text{O}_2} = \frac{1}{6}x$$

そこで水に溶けている量は

$$\text{N}_2 \cdots 1.0 \times \frac{5}{6}x \text{ mmol}$$

$$\text{O}_2 \cdots 2.0 \times \frac{1}{6}x \text{ mmol}$$

一方、気相の物質量を  $n \text{ mmol}$  とすると、気相の  $\text{N}_2, \text{O}_2$  の量は、

$$\text{N}_2 \cdots n \times \frac{5}{6} \text{ mmol}$$

$$\text{O}_2 \cdots n \times \frac{1}{6} \text{ mmol}$$

ここで、 $\text{N}_2, \text{O}_2$  それぞれについて、

$$\begin{array}{lll} \text{全量} & \text{気相} & \text{水中} \\ \text{N}_2 & 4.0 & = \frac{5}{6}n + \frac{5}{6}x \\ & & (\text{mmol}) \end{array} \quad \dots\dots\dots \quad ①$$

$$\begin{array}{lll} \text{O}_2 & 1.2 & = \frac{1}{6}n + 2 \times \frac{1}{6}x \\ & & (\text{mmol}) \end{array} \quad \dots\dots\dots \quad ②$$

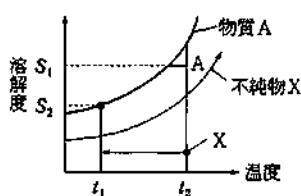
$$② \times 5 - ① \text{ より } x = \frac{12}{5} = 2.4 \text{ atm}$$

これを②に代入すると  $n = 2.4 \text{ mmol}$ 

よって、気相の体積は

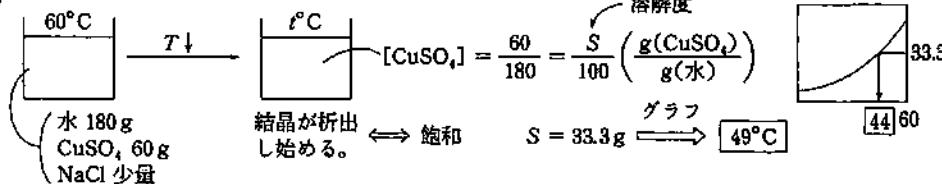
$$\begin{array}{ccc} 2.4 \times 23 \times & \times \frac{1}{2.4} & = 23 \text{ mL} \Rightarrow 2.3 \times 10^{-2} \text{ L} \\ (\text{mmol}) (\text{L/mmol}) & & \\ \text{mL} & \text{mL} & \\ (\text{7}^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) & (\text{7}^\circ\text{C}, 2.4 \text{ atm}) & \end{array}$$

70. (1) 少量の不純物は温度を下げても飽和濃度に達しないので溶液中に残る。このことを利用して純物質を得る方法は **再結晶法** という。

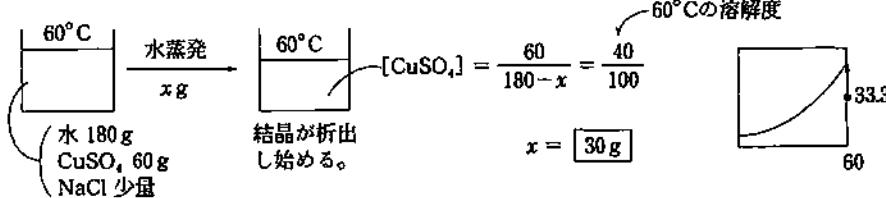


A と X を含む溶液を  $t_1$ (°C) から  $t_2$ (°C) に冷却すると、A は  $S_1 - S_2$  [g/100g(水)] の結晶が生じるが、X は不飽和のままで液中に残る。

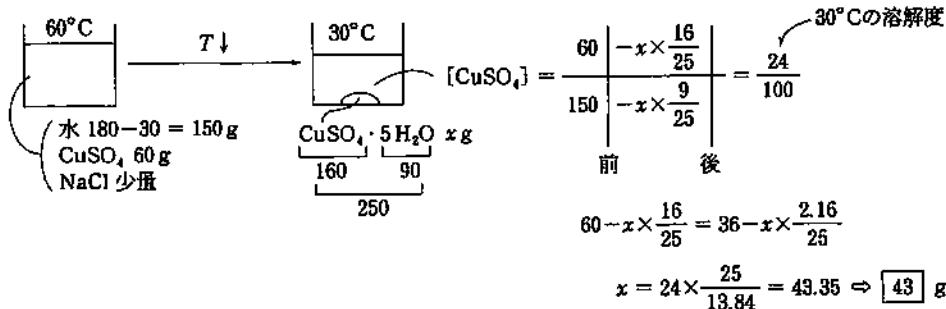
(2)



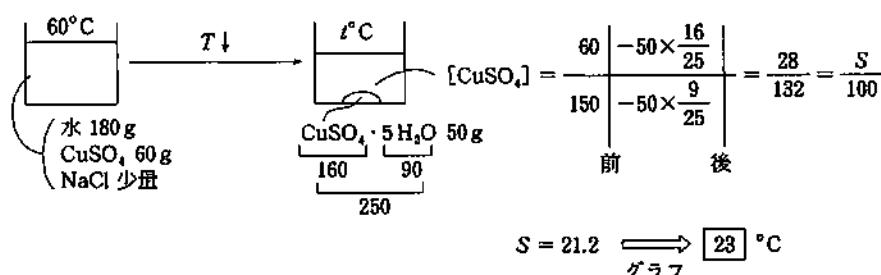
(3)



(4)



(5)

71. (1)  $\text{CaSO}_4$  が  $x \text{ mol/L}$  溶けて溶解平衡の状態にあったとすると,

$$[\text{Ca}^{2+}] = x$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.01 + x$$

そして、これらの値は  $K_{sp} = \sim$  を満足するから

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

$$2.5 \times 10^{-5} = x \times (x + 0.01)$$

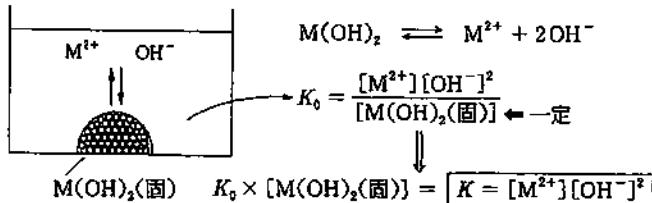
$$x^2 + 0.01x - 2.5 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{-0.01 + \sqrt{2} \times 10^{-2}}{2} = \frac{-1 + 1.4142}{2} \times 10^{-2} = 2.071 \times 10^{-3} \Rightarrow [2.07 \times 10^{-3}]$$

(2)  $\text{CaSO}_4 = 136.2 \text{ (g/mol)}$  であるので

$$2.07 \times 10^{-3} \times 136.2 = 0.2819 \dots \Rightarrow [0.282] \text{ g/L}$$

## 72. 問1



問2  $\text{M(OH)}_2$  が  $x \text{ mol/L}$  溶けて平衡になったとする。

|              |                            |                      |                                |  |
|--------------|----------------------------|----------------------|--------------------------------|--|
|              | $\text{M(OH)}_2\text{(固)}$ | $\rightleftharpoons$ | $\text{M}^{2+} + 2\text{OH}^-$ |  |
| 初期量          | $10^{-5}$                  |                      | 0                              | $(\frac{\text{mol}}{\text{L}})$          |
| 変化量<br>(溶解量) | $-x$                       |                      | $+x$                           | $+2x$<br>$(\frac{\text{mol}}{\text{L}})$ |
| 平衡量          | $10^{-5}-x$                |                      | $x$                            | $2x$                                     |

$$K = 4.0 \times 10^{-12} = [\text{M}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \Rightarrow x \times (2x)^2$$

$$\therefore x^3 = 1.0 \times 10^{-12} \Rightarrow x = 1.0 \times 10^{-4}$$

ところが、この値  $1.0 \times 10^{-4}$  は  $\text{M(OH)}_2$  がすべて溶けたときの値より大きい。よって、 $[\text{M}^{2+}]$  は  $1.0 \times 10^{-4}$  でなく

$$[\text{M}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

(別解)  $\text{M(OH)}_2$  がすべて溶けたとすると、

$$[\text{M}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = 2.0 \times 10^{-5}$$

そして、このとき

$$K' = [\text{M}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 4.0 \times 10^{-15} < K = 4.0 \times 10^{-12}$$

よって、不飽和であり、すべて溶解したという仮定を満足する。つまり

$$[\text{M}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

## 問3 沈殿が生じるとき

$$K' = [\text{M}^{2+}][\text{OH}^-]^2 > K = 4.0 \times 10^{-12}$$

が成り立つ。 $[\text{M}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-5}$  のときに沈殿が生じ始めるのは

$$[\text{OH}^-]^2 > \frac{4.0 \times 10^{-12}}{1.0 \times 10^{-5}} = 4.0 \times 10^{-7}$$

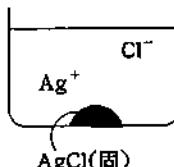
$$\therefore [\text{OH}^-] > 2.0 \times 10^{-2}$$

よって、 $\text{NaOH}$  は完全電離するから、質量 (g) は

$$\begin{array}{ccccccc} 2.0 \times 10^{-2} & | & \times 1 & | & \times 40 & | & = 0.80 \\ \text{mol(OH}^-) & | & \text{L} & | & (\text{g/mol}) & | & \text{g} \\ & & = \text{mol(NaOH)} & & & & \end{array}$$

より大きいときである。

73\*



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad \dots \dots \dots \quad \textcircled{1}$$

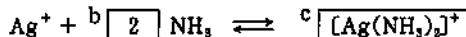
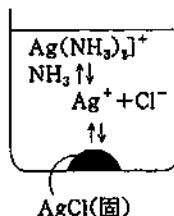
(1.2 \times 10^{-10})

このとき

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \quad \dots \dots \dots \quad \textcircled{2}$$

①, ②より

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.2 \times 10^{-10}} = \boxed{a} [1.1 \times 10^{-5}] \text{ mol/L}$$



$$K = \frac{d}{(1.5 \times 10^7)} \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+]^2 [\text{NH}_3]^2} \quad \dots \dots \dots \quad \textcircled{3}$$

このとき

$$\text{溶解した塩化銀の濃度} (= S) = [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] + [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] \quad \dots \dots \dots \quad \textcircled{4}$$

また、問題文より

$$[\text{NH}_3] = 1 \quad \dots \dots \dots \quad \textcircled{5}$$

これらの式より、Sを求める。まず、⑤を③へ代入すると

$$[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+] = K[\text{Ag}^+] \quad \dots \dots \dots \quad \textcircled{6}$$

⑥を④へ代入すると

$$S = [\text{Ag}^+](1+K) \quad \dots \dots \dots \quad \textcircled{7}$$

また、④と①より

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+] \times S \quad \dots \dots \dots \quad \textcircled{8}$$

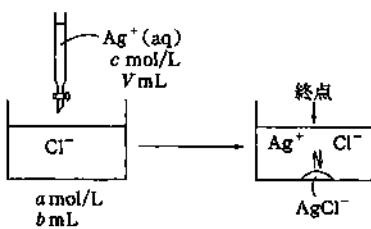
⑦、⑧より、[Ag<sup>+</sup>]を消去する。

$$S = \sqrt{K_{sp}(1+K)}$$

 $K_{sp} = 1.2 \times 10^{-10}, K = 1.5 \times 10^7$  を代入する。

$$S = \sqrt{1.2 \times 10^{-10}(1+1.5 \times 10^7)} = \boxed{g} [4.2 \times 10^{-2}] \text{ mol/L}$$

74.\* 問1



滴定の終点は、物質量 (mol) について

$$\text{Cl}^-(\text{全}) = \text{Ag}^+(\text{全})$$

であるので、 $a \times b = c \times V$  (mmol)

$$V = \boxed{\frac{ab}{c}} (\text{mL})$$

問2  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  は、沈殿しているか、溶けているかのどちらかである。すなわち、

$$\begin{cases} \text{Ag}^+(\text{全}) = \text{Ag}^+(\text{沈}) + \text{Ag}^+(\text{溶}) \\ \text{Cl}^-(\text{全}) = \text{Cl}^-(\text{沈}) + \text{Cl}^-(\text{溶}) \end{cases}$$

今、 $\text{Ag}^+(\text{全}) = \text{Cl}^-(\text{全})$  であり、また  $\text{Ag}^+$  と  $\text{Cl}^-$  は 1:1 で沈殿するので  $\text{Ag}^+(\text{沈}) = \text{Cl}^-(\text{沈})$  である。よって、 $\text{Ag}^+(\text{溶}) = \text{Cl}^-(\text{溶})$ 、すなわち

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

となる。そして、 $\text{AgCl}(\text{固}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$  の平衡があるので

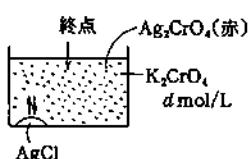
$$[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 10^{-10}$$

..... (1)

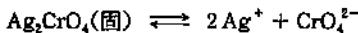
が成り立つ。よって、

$$[\text{Cl}^-] = \boxed{10^{-5}}$$

問3



このとき、



の 2 つの平衡があるので

$$[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = 10^{-10} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \times 10^{-12} \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

の 2 つの式が成り立つ。ここで、 $[\text{CrO}_4^{2-}] = d \text{ mol/L}$  とすると、(2) 式に代入して、

$$[\text{Ag}^+]^2 \times d = 2 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{2}{d}} \times 10^{-6}$$

これを(1)式に代入して

$$[\text{Cl}^-] = \boxed{\sqrt{\frac{d}{2}} \times 10^{-4}}$$

問4  $\text{Cl}^-(\text{全}) = \text{Ag}^+(\text{全})$  が成り立つのは、問2 の計算より

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-5}$$

のときである。よって、

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-5} = \sqrt{\frac{d}{2}} \times 10^{-4}$$

$$d = [2 \times 10^{-2}] (\text{mol/L})$$

この濃度ならば、赤い  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  が生じたとき、この滴定の真の終点がわかる。

問5 実際には、 $d$  の値がこの値とは限らないので、微妙に真の終点と変色点はズれる。すなわち、

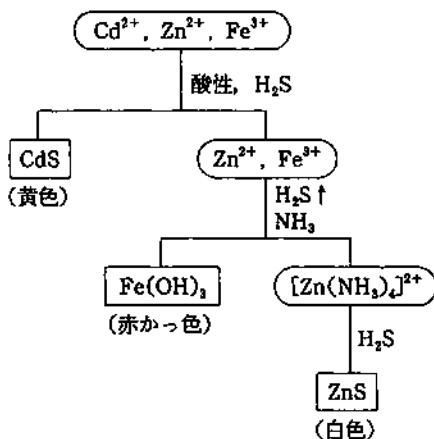
$\text{K}_2\text{CrO}_4$  を入れないときの終点では  $[\text{Cl}^-] = 10^{-6}$  で、これが真の終点である。一方、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$  を入れると終点の判定はしやすくなるが、 $d > 2 \times 10^{-2}$  のとき  $[\text{Cl}^-]$  は  $10^{-5}$  より大きいので、真の終点より少し前で変色する。 $d < 2 \times 10^{-2}$  のときは、 $[\text{Cl}^-]$  は  $10^{-5}$  より小さいので、真の終点より少し後で変色する。

ただ、 $d = 2 \times 10^{-2}$  は少し濃度が濃すぎて、 $\text{CrO}_4^{2-}$  の黄色が変色を見づらくさせる。そこで、 $d = 2 \times 10^{-3}$  ぐらいの値を使うことが多い。この場合、誤差は

$$10^{-5} - \sqrt{\frac{2 \times 10^{-3}}{2}} \times 10^{-4} = (1 - 0.31) \times 10^{-5}$$

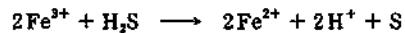
ぐらいであり、たいてい実験誤差範囲内である。

75.\* (1) ここでは、pH がいくらか与えていないので、沈殿するイオンは定性的によく言われているイオンを答えるべき。よって、ア =  $\boxed{\text{Cd}^{2+}}$ 、イ =  $\boxed{\text{Zn}^{2+}}$ 、ウ =  $\boxed{\text{大きく}}$



注) ・弱酸性なら、 $\text{ZnS}$  の一部が沈殿する可能性がある。だから、 $\text{pH} = 1 \sim 0$  ぐらいの弱酸性でなくては本当はいけない。

・酸性で、 $\text{H}_2\text{S}$  を通すと、 $\text{Fe}^{3+}$  の一部が還元される。



よって、 $\text{Fe}^{3+}$  を  $\text{NH}_3$  で完全に沈殿させるためには、ろ液に硝酸を加えて加熱し、



の反応をしなくてはならない。

(2) ・ $\text{CdS}$ (固)  $\rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-}$  の平衡があるとき、

$$K_{sp}^{\text{CdS}} = [\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1.00 \times 10^{-29}$$

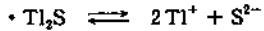
$\text{CdS}$  が  $C_1 \text{ mol/L}$  溶けたとき、これらはほぼ完全に  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$  に分かれて溶けていると考えてよいから

$$[\text{Cd}^{2+}] = C_1$$

$$[\text{S}^{2-}] = C_1$$

と表せる。

$$\therefore K_{sp}^{\text{CdS}} = C_1 \times C_1 = \underline{\underline{C_1^2}}$$



$$K_{sp}^{\text{Ti}_2\text{S}} = [\text{Ti}^{2+}]^2[\text{S}^{2-}]$$

$\text{Ti}_2\text{S}$  が  $C_2 \text{ mol/L}$  溶けて、平衡になつたら、 $\text{Ti}_2\text{S}$  1 molあたり  $\text{Ti}^+$  は 2 mol,  $\text{S}^{2-}$  は 1 mol 含ま  
れているから、

$$[\text{Ti}^+] = 2C_2$$

$$[\text{S}^{2-}] = C_2$$

$$\therefore K_{\text{sp}}^{\text{Ti}_2\text{S}} = (2C_2)^2 \cdot C_2 = \boxed{4C_2^3}$$

(3) 沈殿が生じる条件は

$$[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] > K_{\text{sp}}^{\text{CdS}}$$

$$[\text{Ti}^+]^2[\text{S}^{2-}] > K_{\text{sp}}^{\text{Ti}_2\text{S}}$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = [\text{Ti}^+] = 1.00 \times 10^{-2} \text{ では}$$

$$[\text{S}^{2-}] > \frac{1.00 \times 10^{-22}}{1.00 \times 10^{-2}} = \boxed{1.00 \times 10^{-20}}$$

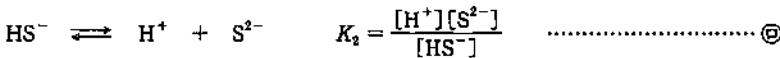
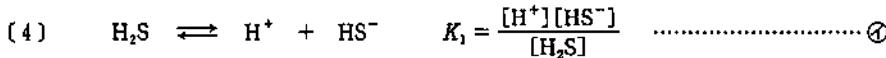
$$[\text{S}^{2-}] > \frac{4.00 \times 10^{-22}}{(1.00 \times 10^{-2})^2} = \boxed{4.00 \times 10^{-18}}$$

$\text{Cd}^{2+}$  の 99.9% が沈殿したとき、

$$[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = K_{\text{sp}}^{\text{CdS}} = 1.00 \times 10^{-22}$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = 1.00 \times 10^{-2} \times 10^{-3} = 1.00 \times 10^{-5}$$

$$\therefore [\text{S}^{2-}] = \boxed{1.00 \times 10^{-24}}$$



物質収支の条件より

$$C = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] \quad \textcircled{③}$$

問題文の式(3)の中では  $[\text{H}^+]$  のみが残っているから、 $\textcircled{①}$ ,  $\textcircled{②}$ ,  $\textcircled{③}$  から  $[\text{H}_2\text{S}]$ ,  $[\text{HS}^-]$  をすべて消去すれば、式(3)が得られるはずである。

$$\textcircled{②} \text{ より } [\text{HS}^-] = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{K_2} \quad \textcircled{④}$$

$\textcircled{④}$  を  $\textcircled{①}$  へ代入して、

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{[\text{H}^+]}{K_1} \cdot [\text{HS}^-] = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{K_1 K_2} \quad \textcircled{⑤}$$

$\textcircled{⑤}$ ,  $\textcircled{⑥}$  を  $\textcircled{③}$  へ代入する。

$$C = \left( \frac{[\text{H}^+]}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1 \right) [\text{S}^{2-}]$$

$$\therefore [\text{S}^{2-}] = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad \boxed{C} \quad \text{式(3)}$$

$$C = 0.1, \text{ pH} = 2 \text{ つまり } [\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ では}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{10^{-22}}{10^{-4} + 10^{-9} + 10^{-22}} \times 10^{-1}$$

$$= \frac{10^{-22}}{10^{-4}} = 1.00 \times 10^{-19}$$

$$\text{pH} = 10 \text{ つまり } [\text{H}^+] = 10^{-10} \text{ では}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{10^{-22}}{10^{-20} + 10^{-17} + 10^{-22}} \times 10^{-1}$$

$$= \frac{10^{-22}}{10^{-17}} = \boxed{1.00 \times 10^{-5}}$$

(5) pH = 2 では  $[Cd^{2+}][S^{2-}] = 10^{-2} \times 10^{-19} > K_{sp}^{CdS} = 10^{-29}$  であるから沈殿が生じる。そのことによって、加えた H<sub>2</sub>S はほとんど CdS となって沈殿する。そこで、この問題文の「C = 0.100 mol/L に調節する」ということは、加えた H<sub>2</sub>S が全部で 0.100 mol/L ということではなく、液中に残っている H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup> の合計が 0.100 mol/L であることを意味していると考えておく。そうすると沈殿後、pH = 2 では

$$[Cd^{2+}][S^{2-}] = K_{sp}^{CdS} = 1.00 \times 10^{-29}$$

$$[S^{2-}] = 1.00 \times 10^{-19}$$

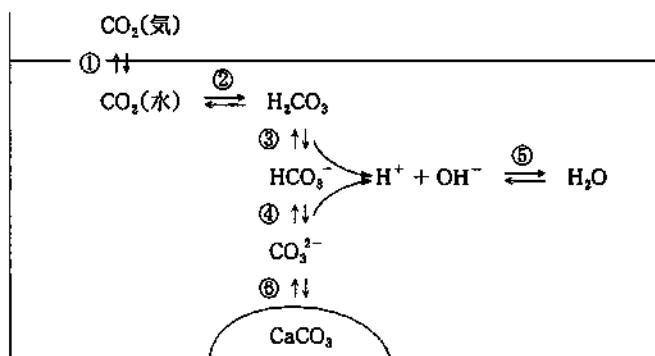
が成り立つから、

$$[Cd^{2+}] = \frac{1.00 \times 10^{-10}}{1.00 \times 10^{-19}}$$

となる。pH = 10 でも、同様にして [Cd<sup>2+</sup>] が求まる。

$$[Cd^{2+}] = \frac{1.00 \times 10^{-29}}{1.00 \times 10^{-6}} = \frac{1.00 \times 10^{-23}}{1.00 \times 10^{-6}}$$

76.\* 本問は、大気中の CO<sub>2</sub> が水に溶けて CaCO<sub>3</sub> を溶解する現象をテーマにしている。ここの系では以下のように非常にたくさんの平衡系が存在する。



したがって、本気ですべての系をとりあげるとすれば

- |  |   |
|--|---|
| ① CO <sub>2</sub> (気) $\rightleftharpoons$ CO <sub>2</sub> (水)                                       | $K_1 = \frac{[\text{CO}_2(\text{水})]}{[\text{CO}_2(\text{気})]}$                                 |
| $\Rightarrow [\text{CO}_2(\text{水})] = k \cdot P_{\text{CO}_2}$<br>(ヘンリーの法則)                         |   |
| ② CO <sub>2</sub> (水) + H <sub>2</sub> O $\rightleftharpoons$ H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>         | $K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2(\text{水})][\text{H}_2\text{O}]}$<br>(炭酸生成平衡) |
| ③ H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> $\rightleftharpoons$ H <sup>+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | $K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$                            |
| ④ HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ H <sup>+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | $K_4 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$                                 |
| ⑤ H <sub>2</sub> O $\rightleftharpoons$ H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>                             | $K_5 = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$   |
| ⑥ CaCO <sub>3</sub> (固) $\rightleftharpoons$ Ca <sup>2+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>        | $K_6 = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$  |

のように多数の平衡定数式が登場し、とてもや扱いきれるものではない。そこで、このような素材が入試問題に使われる場合、いくつかの平衡を無視したり、数値を天下り的に与えてみたりすることが頻繁に起こる。

その結果、ある問題については文中の誘導に従ってなんとか完答できたとしても、違う問では解けるとは限らないことは十分にありうる。このような間に強くなるには、平衡定数を使った計算の基本的作業、近似や無視の意味などを普段から十分に学んでおく必要があろう。

本問の文の構成は次のようになっている。

### 1. 避けたり、無視したこと

気体の溶解平衡計算(①)、 $\text{CaCO}_3$ の溶解平衡(⑥:すべて溶けた、と与えてある)、

$[\text{H}^+]$ を求める計算( $[\text{H}^+]$ をはじめから与えてある)

### 2. 使った式

$$\cdot K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]} \quad (4)$$

$$\cdot K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (5)$$

$$\cdot K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (6)$$

・電気的中性の条件

$$[\text{H}^+] + \boxed{2} [\text{Ca}^{2+}] = \boxed{\text{OH}^-} + \boxed{-[\text{HCO}_3^-]} + 2 \boxed{+[\text{CO}_3^{2-}]} \quad (7)$$

・Cに関する保存

$$C_T = \boxed{+[\text{CO}_2(\text{aq})]} + \boxed{-[\text{HCO}_3^-]} + \boxed{+[\text{CO}_3^{2-}]} \quad (8)$$

= 大気由来 +  $\text{CaCO}_3$ 由来

= 大気由来 +  $[\text{Ca}^{2+}]$

### 3. 与えた数値

$$K_1 = 4.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L}, K_2 = 4.7 \times 10^{-11} \text{ mol/L}, K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$$

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}, [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

### 4. 具体的な数値計算

(4)～(7)より、 $[\text{Ca}^{2+}]$ を $K_1, K_2, K_w, [\text{CO}_2(\text{aq})], [\text{H}^+]$ で表す。すなわち $[\text{CO}_3^{2-}], [\text{HCO}_3^-]$ を消去する。

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &= \frac{1}{2} [\text{OH}^-] + \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] - \frac{1}{2} [\text{H}^+] \\ &= \boxed{\frac{K_w}{2[\text{H}^+]} + \frac{K_1[\text{CO}_2(\text{aq})]}{2[\text{H}^+]} + \frac{K_1K_2[\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{H}^+]^2} - \frac{1}{2} [\text{H}^+]} \end{aligned}$$

ここへ具体値を代入する。

$$\begin{aligned} &= \frac{10^{-14}}{2 \times 10^{-8}} + \frac{4.4 \times 10^{-7} \times 1.2 \times 10^{-5}}{2 \times 10^{-8}} + \frac{4.4 \times 4.7 \times 10^{-11} \times 1.2 \times 10^{-5}}{(10^{-8})^2} - \frac{1}{2} \times 10^{-8} \\ &= 5 \times 10^{-7} + 2.6 \times 10^{-4} + 2.5 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-8} \\ &= 2.6 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

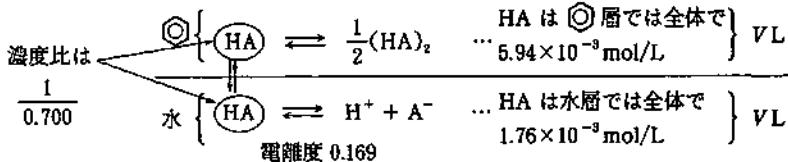
一方、

$$\begin{aligned} C_T &= [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \\ &= [\text{CO}_2(\text{aq})] \left( 1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1K_2}{[\text{H}^+]^2} \right) \\ &= 1.2 \times 10^{-5} (1 + 44 + 0.2) \\ &= 5.4 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

そこで、

$$\begin{aligned} \text{大気由来量} &= C_T - [\text{Ca}^{2+}] \\ &= 5.4 \times 10^{-4} - 2.6 \times 10^{-4} \\ &= \boxed{2.8 \times 10^{-4}} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

77.\* 問1  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} = \text{HA}$  で表す。



$$[\text{HA}]_{(k)} = 1.76 \times 10^{-3} \times (1 - 0.169) = 1.46 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

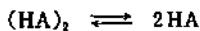
$$[\text{HA}]_{(\odot)} = [\text{HA}]_{(k)} \times \frac{1}{0.700} = 1.46 \times 10^{-3} \times \frac{1}{0.700} = 2.09 \times 10^{-3}$$

$\odot$  層の中の全 HA について、次式が成り立つ。

$$5.94 \times 10^{-3} = [\text{HA}]_{(\odot)} + [(\text{HA})_2]_{(\odot)} \times 2$$

$$\therefore [(\text{HA})_2]_{(\odot)} = \frac{1}{2} \times (5.94 - 2.09) \times 10^{-3} = \frac{1}{2} \times 3.85 \times 10^{-3}$$

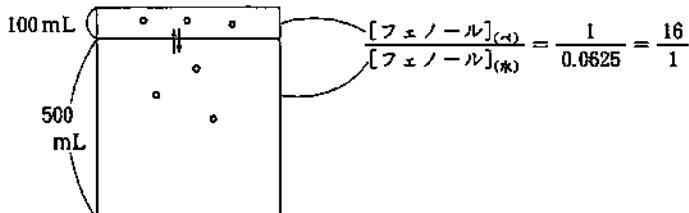
よって、 $\odot$  中での



における平衡定数  $K$  は

$$K = \frac{[(\text{HA})_2]_{(\odot)}^2}{[(\text{HA})_2]_{(\odot)}} = \frac{(2.09 \times 10^{-3})^2}{\frac{1}{2} \times 3.85 \times 10^{-3}} = \boxed{2.27 \times 10^{-3} \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)}$$

問3



$$\frac{1 - \text{ペンタノール層中のフェノール}}{\text{水層中のフェノール}} = \frac{[\text{フェノール}]_{(\odot)} \times 100}{[\text{フェノール}]_{(k)} \times 500} = \frac{16}{5}$$

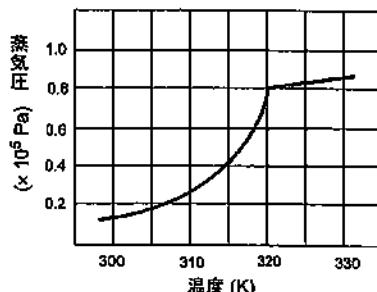
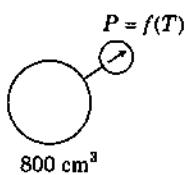
よって、1回の操作で全量の中で水層に残る比率は  $\frac{5}{16+5} = \frac{5}{21}$

$$\text{2回繰り返すと } \left( \frac{5}{21} \right) \times \left( \frac{5}{21} \right) = \left( \frac{5}{21} \right)^2$$

よって、

$$\begin{array}{c|c|c|c} 0.400 & \times & 0.5 & \times \left( \frac{5}{21} \right)^2 \\ \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) & & (\text{L}) & \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \\ & & & \times \left( \frac{5}{21} \right)^2 \\ & & & \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) & = 1.065 \cdots \\ & & & g & \Rightarrow \boxed{1.07} \text{ g} \\ & & & & \left( \text{水層} \right) \end{array}$$

78.  $V=800\text{ cm}^3$ 一定で、物質Aのみを入れて、温度を変化させたときのPを測定したときのグラフが下図である。



| 温度 [K] | 飽和蒸気圧 [ $\times 10^5 \text{ Pa}$ ] |
|--------|------------------------------------|
| 300    | 0.120                              |
| 310    | 0.230                              |
| 320    | 0.800                              |
| 330    | 1.851                              |
| 360    | 13.24                              |

グラフの形より、容器の中のAは

$T > 320$  で すべて気体

$T = 320$  で すべて気体でちょうど飽和状態

$T < 320$  で 気液平衡の状態

であることがわかる。

問1  $T=320\text{ K}$ では、Aはすべて気体で、 $P=0.800 \times 10^5$ である。

よって、 $PV=nRT$ に代入すると、

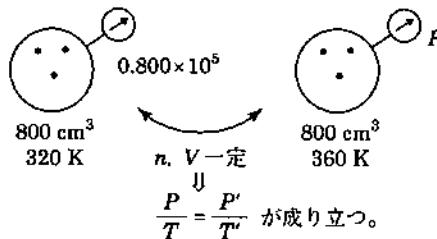
$$0.800 \times 10^5 \times 0.800 = n \times R \times 320$$

$$n = \frac{200}{R}$$

問2 ☆  $T=300\text{ K}$ では、Aは気液平衡であるので、Aの圧力は蒸気圧の値である。すなわち表より、

$$P=P_A=0.120 \times 10^5 \Rightarrow 1.2 \times 10^4 \text{ Pa}$$

☆  $T=360\text{ K}$ では、Aはすべて気体。320 Kのときと比べてみると



よって、

$$\frac{0.800 \times 10^5}{320} = \frac{P'}{360}$$

$$P' = 0.900 \times 10^5 \Rightarrow 9.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

問3 300 KでのAの気体の物質量を $n'$ とすると、 $PV=nRT$ に代入して

$$0.120 \times 10^5 \times 0.800 = n' \times R \times 300 \quad \dots \dots \textcircled{1}$$

一方、問1で出したように、320 KでAはすべて気体であり

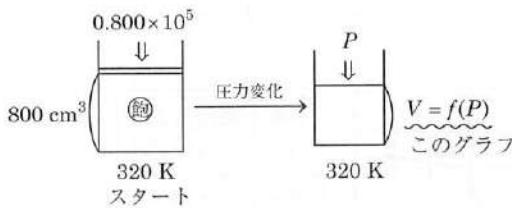
$$0.800 \times 10^5 \times 0.800 = n \times R \times 320 \quad \dots \dots \textcircled{2}$$

が成り立つ。 $\textcircled{2} \div \textcircled{1}$ より

$$\frac{0.120}{0.800} = \frac{n'}{n} \times \frac{300}{320}$$

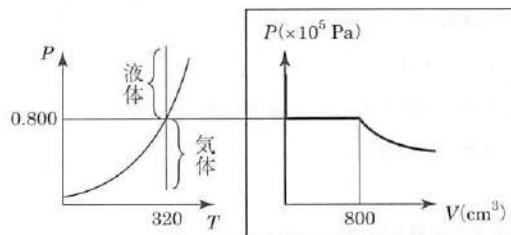
$$\frac{n'}{n} = 0.160 \Rightarrow 16\%$$

問4

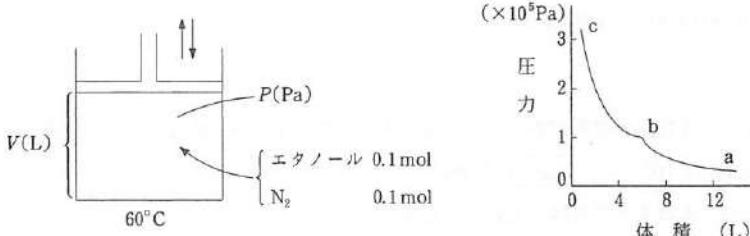


320 K, 800 cm<sup>3</sup>, 0.800 × 10<sup>5</sup> Pa で A は飽和していたので,  $P < 0.800 \times 10^5$  Pa にして体積  $> 800$  cm<sup>3</sup> にすると, 内部は気体の状態で  $PV = k$  が成り立つ。

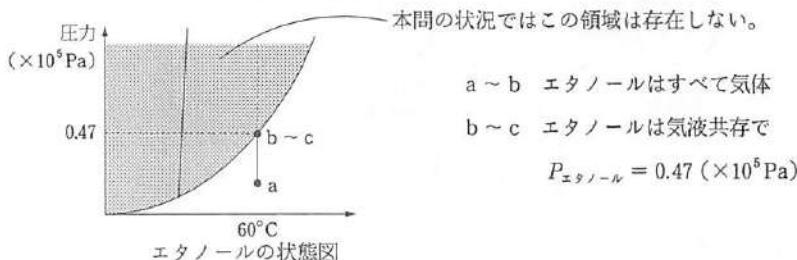
一方,  $P > 0.800 \times 10^5$  Pa (= 蒸気圧) にすると, A はすべて液体になってしまふので体積は事実上 0 となる。



79.



本問では、液化しにくい  $N_2$  と、液化しやすいエタノールの混合物が扱われている。



問1 圧縮するとともに b ~ c 間ではエタノールの一部が液化していく。

問2 a ~ b 間ではエタノールはすべて気体。

$$P \times V = (0.1 + 0.1) \times R \times (273 + 60)$$

$$\Rightarrow P = \frac{66.6R}{V}$$

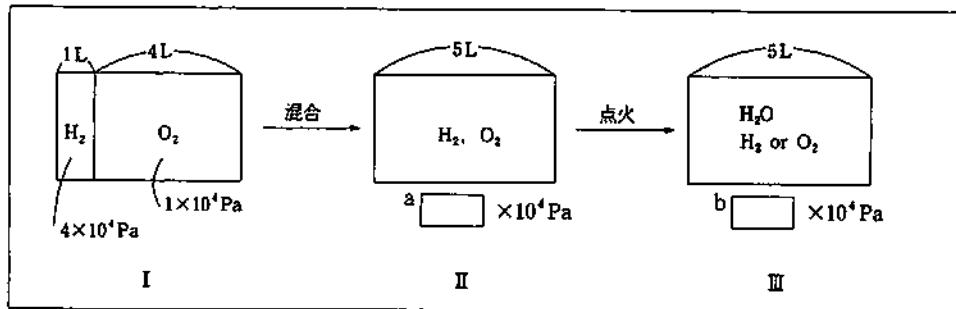
b ~ c 間ではエタノールの一部が液化していて、気液平衡にある。

$$P_{N_2} \times V = 0.1 \times R \times 333$$

$$P_{\text{エタノール}} = 0.47 \times 10^5$$

$$\therefore P_{\text{全}} = P = P_{N_2} + P_{\text{エタノール}} = \frac{33.3R}{V} + 4.7 \times 10^4$$

80.



a. I → II では反応は起こっていない。それぞれの気体に注目すると物質量 (mol) が一定で、また T も一定なので  $PV = P'V'$  が成り立つ。

$$H_2 \quad 4 \times 10^4 \times 1 = P_{H_2} \times 5 \Leftrightarrow P_{H_2} = 0.8 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$O_2 \quad 1 \times 10^4 \times 4 = P_{O_2} \times 5 \Leftrightarrow P_{O_2} = 0.8 \times 10^4 \text{ Pa}$$

よって、 $P_{\text{全}} = P_{H_2} + P_{O_2} = a [1.6] \times 10^4 \text{ Pa}$

b. II → III では、反応が起こって物質量 (mol) が変化する。ただし、V, T 一定なので、 $P = k \times n$  つまり物質量 (mol) 変化は圧の変化に比例的に表れる。そこで、分圧の場で反応における量変化を追う。また、生成する気体は、すべて気体と考えて計算する。

| $2H_2(\text{気}) + O_2(\text{気}) \longrightarrow 2H_2O(\text{気})$ |      |      |                                   |
|--|------|------|-----------------------------------|
| 初期量  | 0.8  | 0.8  | 0 ( $\times 10^4 \text{ Pa}$ )    |
| 変化量  | -0.8 | -0.4 | +0.8 ( $\times 10^4 \text{ Pa}$ ) |
| 最終量  | 0    | 0.4  | 0.8 ( $\times 10^4 \text{ Pa}$ )  |

ここで、 $P_{H_2O} = 0.8 \times 10^4 \text{ Pa}$  であるが、これはこの温度での  $H_2O$  の蒸気圧  $0.4 \times 10^4 \text{ Pa}$  をオーバーしている。よって、 $H_2O(\text{気})$  の一部は液化して、 $P_{H_2O(\text{気})} = 0.4 \times 10^4 \text{ Pa}$  となる。

$$P_{\text{全}} = P_{O_2} + P_{H_2O} = (0.4 + 0.4) \times 10^4 = b [0.8] \times 10^4 \text{ Pa}$$

c. A に入れる  $H_2$  がはじめ  $1 \times 10^4 \text{ Pa}$  なら、混合後の  $H_2$  の分圧は

$$1 \times 10^4 \times 1 = P_{H_2} \times 5 \Leftrightarrow P_{H_2} = 0.2 \times 10^4 \text{ Pa}$$

である。

| $2H_2(\text{気}) + O_2(\text{気}) \longrightarrow 2H_2O(\text{気})$ |      |      |                                   |
|--|------|------|-----------------------------------|
| 初期量  | 0.2  | 0.8  | 0 ( $\times 10^4 \text{ Pa}$ )    |
| 変化量  | -0.2 | -0.1 | +0.2 ( $\times 10^4 \text{ Pa}$ ) |
| 最終量  | 0    | 0.7  | 0.2 ( $\times 10^4 \text{ Pa}$ )  |

$P_{H_2O} = 0.2 \times 10^4 < 0.4 \times 10^4$  (蒸気圧) なので、生じた  $H_2O$  はすべて気体である。よって、

$$P_{\text{全}} = (0.7 + 0.2) \times 10^4 = c [0.9] \times 10^4 \text{ Pa}$$

81.\*・気体反応で物質量(mol)変化,  $V$ ,  $T$ である。よって、この場合  $P = kn$  が成り立つ。つまり、物質量(mol)変化が比例的に圧変化に表されているので、物質量(mol)を圧で追うことができる。

・アルケンの分子式は  $C_mH_{2m}$  と与えることができる。よって、この反応は



と表すことができる。

また、 $O_2$ は過剰に存在するから、 $C_mH_{2m}$ は完全になくなり、それに対応する物質量(mol)または圧の変化が起こる。さて、27°Cで実験すると生成した水の一部が液化する可能性がある。それは計算してみないとわからない。そこで、まず、液化していない、つまりすべて  $H_2O$  は気体のままであると仮定して計算し、その結果がその仮定と矛盾するかどうかをチェックするようなやり方で解いてみよう。  
・さらに、完全燃焼後の気体は  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  であるが、 $NaOH$  は、 $CO_2$  を中和して吸収し、 $H_2O$  を吸水性で吸収する。つまり生成した  $H_2O$ ,  $CO_2$  どちらも吸収する。

以上から各物質の圧は (mmHg) 次のようになる。

|               |             |                           |                   |         |           |
|---------------|-------------|---------------------------|-------------------|---------|-----------|
|               | $C_mH_{2m}$ | $+ \frac{3m}{2}O_2$       | $\longrightarrow$ | $mCO_2$ | $+ mH_2O$ |
| 反応前           | $P$         | $100 - P$                 |                   | 0       | 0         |
| 反応後           | 0           | $100 - P - \frac{3m}{2}P$ |                   | $mP$    | $mP$      |
| NaOH と<br>接触後 | 0           | $100 - P - \frac{3m}{2}P$ |                   | 0       | 0         |

$$\text{よって } (100 - P - \frac{3m}{2}P) + mP + mP = 105 \quad \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

$$(100 - P - \frac{3m}{2}P) = 65 \quad \dots\dots\dots \textcircled{2}$$

という式が得られる。 $\textcircled{1} - \textcircled{2}$  より

$$2mP = 40 \quad \therefore mP = 20$$

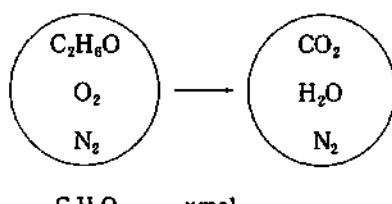
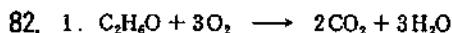
これを  $\textcircled{2}$  へ代入すると

$$P = 5 \quad \therefore m = 4 \text{ となる。}$$

さて、この解は、 $H_2O$  はすべて気体であるという仮定の下に解かれた。この解にすると  $P_{H_2O} = mP = 20 \text{ mmHg}$  であるが、この値は 27°Cにおける水の蒸気圧 27 mmHg より小さい。

よって、この解の結果は、最初の仮定を満たしており、正しいことになる。

$$m = 4 \implies C_mH_n = C_mH_{2m} = C_{\boxed{4}}H_{\boxed{8}}$$



$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$        $x \text{ mol}$

O<sub>2</sub>      3x mol

$$N_2 \quad n_{O_2} \times 4 = 3x \times 4 = 12x \text{ mol}$$

反応後、 $O_2$  も  $C_2H_6O$  も全く無くなっている。また、CO などが含まれていないことから、上の反応のみが起こったとみなしてよい。

そこで、 $C_2H_6O$  が  $x\text{ mol}$  あったとすると、最初にあったそれぞれの物質の量は、

の合計  $16x \text{ mol}$  である。よって、次式がまず成り立つ。

$$1.00 \times 10^5 \times 1 = 16x \times 8.3 \times 10^3 \times 300 \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

反応後は

$\text{CO}_2$      $2x \text{ mol}$

$\text{H}_2\text{O}$      $3x$  mol

$$N_2 \quad 12x \text{ mol}$$

となるから、合計  $17x \text{ mol}$  である。もし、生成した水がすべて気体なら、 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$  になったとき次式が成り立つ。

$$1.5 \times 10^6 \times 1 = 17x \times 8.3 \times 10^3 \times T \quad \dots \dots \dots \textcircled{2}$$

② ÷ ① より

$$T = 1.5 \times \frac{16}{17} \times 300 = 423.5 \text{ K}$$

この温度は  $100^{\circ}\text{C} = 373\text{K}$  を越えているから、水の蒸気圧は  $1.013 \times 10^5\text{Pa}$  以上である。

$$\text{よって, } P_{H_2O} = 1.5 \times 10^6 \times \frac{3x}{17x} < P_{H_2O, \circ} \quad (424\text{K})$$

となるから、水がすべて気体という仮定は正しかった。⇒  $4.2 \times 10^2$  K

2. 300 K すべて  $\text{H}_2\text{O}$  気体なら次式が成り立つ。

$$P_{\text{h.o.}} \cdot 1 = 3x \times 8.3 \times 10^3 \times 300 \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

①を代入すると  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  が得られる。

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{3}{16} \times 10^5 > P_{\text{H}_2\text{O}, \circ} (300\text{ K}) = 0.036 \times 10^5$$

よって、 $\text{H}_2\text{O}$  は一部が液化している。(ただし、この check は問題文からするとしなくてもよいであろう。)

さて、



が存在するから

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}, \infty} (300 \text{ K}) = 0.036 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$\text{H}_2\text{O}$  の気相の物質量を  $y$  (mol) とすると、

$$0.036 \times 10^6 \cdot 1 = y \times 8.3 \times 10^3 \times 300 \quad \dots \dots \dots \text{④}$$

④が成り立つ。この問では、液化している  $H_2O$  の物質量つまり  $(3x-y)$  mol が必要である。 $y$  は①を代入すると、

$$y = 0.036 \times 16x$$

$$\therefore 3x - y = (3 - 0.036 \times 16)x \\ = 2.424x$$

$x$  は ① より求まる。

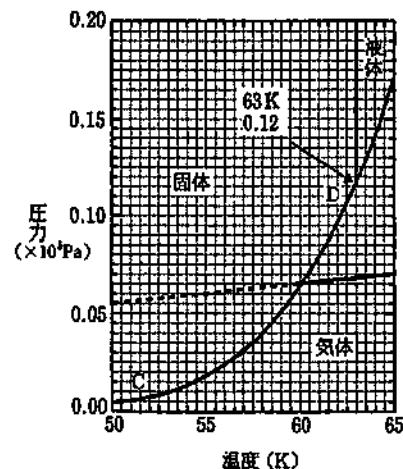
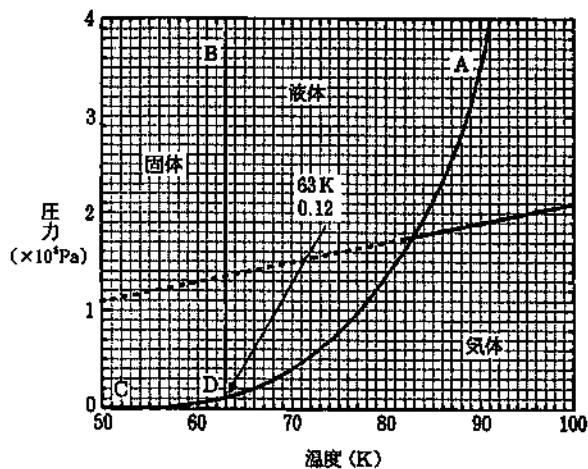
$$\therefore 2.424 \times \frac{1.00 \times 10^5}{16 \times 8.3 \times 10^{-3} \times 300} \times 18 = \boxed{0.11} \text{ g}$$

液化した  
水の mol      g

83.\* 問1, 2  $V$ 一定で  $T$  を下げていくのだから、気体領域では

$$P = k \times T$$

つまり、圧力は 0K に向かって直線的に減少していく。また、 $V$ 一定に保たれているため、どんなに低い温度でも気相は必ず存在する。よって、① 300K,  $6.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ , ② 300K,  $0.30 \times 10^5 \text{ Pa}$  から出発したとき、下図のような変化をたどる。



ここで、100K, 50K についての圧力は、以下のようにして求まる。

$$\textcircled{1} \text{ では } P_{100K} = \frac{100}{300} \times 6.0 \times 10^5 = 2.0 \times 10^5, P_{50K} = \frac{50}{300} \times 6.0 \times 10^5 = 1.0 \times 10^5$$

$$\textcircled{2} \text{ では } P_{100K} = \frac{100}{300} \times 0.30 \times 10^5 = 0.10 \times 10^5, P_{50K} = \frac{50}{300} \times 0.30 \times 10^5 = 0.050 \times 10^5$$

問3 ①では三重点 (63K,  $0.12 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) を通る。この温度では気相の圧はそのままで、液体が固体へ変化する。したがって、この状態変化のため熱（凝固熱）を奪う必要があるので、温度は一定に保たれる。

84. (1)  $\Delta T = K_b \times m$

$$m = \frac{\frac{x}{M}}{y \times 10^{-3}} \Rightarrow \boxed{\Delta T = \frac{1000xK_b}{yM}}$$

(2)  $\Delta T = K_b \times m$

$$0.026 = K_b \times \left( \frac{\frac{0.900}{180}}{0.1} \right) \Rightarrow K_b = 0.52$$

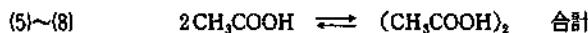
$$\Delta T = K_b \times \left( \frac{\frac{6.01}{60.1}}{0.2} \right)$$

$$= 0.52 \times \left( \frac{0.1}{0.2} \right) = \boxed{0.26}$$

(3)  $0.026 = 0.52 \times \left( \frac{\frac{W}{58.4} \times 2}{0.2} \right)$

$$= \boxed{0.292}$$

(4) 会合が起こると、粒子数が減少するので、会合がないとして計算した値より、小さい  $\Delta T$  の値しか測定されない。



|    |                          |                                |                                    |
|----|--------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| 初期 | $z$                      | $0$                            | $z$                                |
| 変化 | $-\alpha$                | $+\frac{\alpha}{2}$            | $-\frac{\alpha}{2}$                |
| 最終 | (5) $\boxed{z - \alpha}$ | (6) $\boxed{\frac{\alpha}{2}}$ | (7) $\boxed{z - \frac{\alpha}{2}}$ |

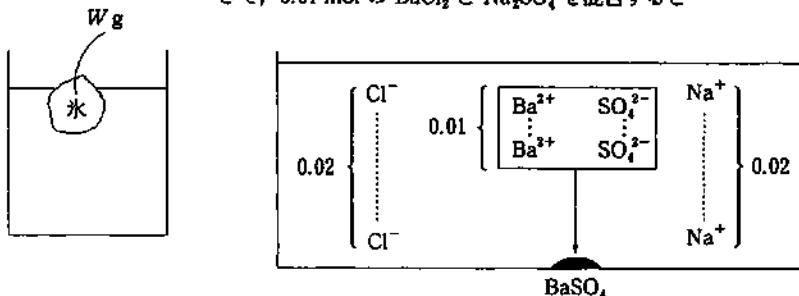
会合前  $z$  (mol) だったのが、 $z - \frac{\alpha}{2}$  (mol) になったので 1 個あたりの質量は  $\frac{z}{z - \frac{\alpha}{2}}$  倍となった。  
よって、

$$M_2 = \frac{z}{z - \frac{\alpha}{2}} \times M_1$$

$$z - \frac{\alpha}{2} = \frac{M_1}{M_2} \times z \quad \alpha = \boxed{(8) 2z \left( 1 - \frac{M_1}{M_2} \right)}$$

85.\* 水が  $W$  g 折出しているとすると、その溶液の濃度について、 $\Delta T = K \cdot m$  が成り立っている。

さて、0.01 mol の  $\text{BaCl}_2$  と  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を混合すると



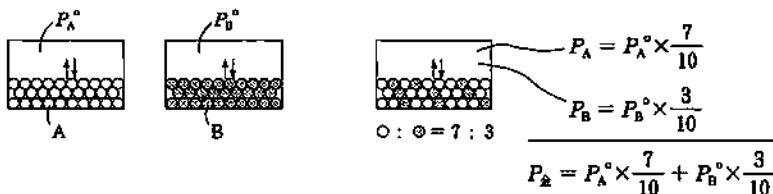
$\text{BaSO}_4$  の沈殿が 0.01 mol 生じるので、残っているイオンは 0.02 mol の  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$ 、計 0.04 mol である。よって

$$0.46 = 1.86 \times \left( \frac{0.04 \text{ mol}}{\frac{200 + 200 - W}{1000} \frac{\text{kg}(\text{水})}{\text{mol}}} \right)$$

が成り立ち、この式を解くと、

$$W = 238 \Rightarrow \boxed{240} \text{ g の水が折出する。}$$

86.\* 問1 問題文に与えられている①式は、たとえば、A 7 個に対し B 3 個の溶液では、A の蒸気圧  $P_A$  は、A が純粋（10個）であるときの蒸気圧  $P_A^\circ$  の  $7/10$  倍であり、また P の蒸気圧  $P_B$  は、B が純粋（10個）であるときの蒸気圧  $P_B^\circ$  の  $3/10$  倍であるというような内容の式である。（このような関係が成り立つ溶液を理想溶液と言い、また、このような式をラウールの法則という。）



$$\text{ア. } P = P_A + P_B = P_A^\circ \times \frac{n_A}{n_A + n_B} + P_B^\circ \times \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad \dots \text{①}$$

において、B が不揮発性なら  $P_B^\circ = \boxed{0}$  である。

イ. よって、このとき

$$P = \boxed{P_A^\circ \times \frac{n_A}{n_A + n_B}} \quad \dots \text{②}$$

となる。

ウ. ②式で  $\boxed{\quad} < 1$  となるのは  $\boxed{\frac{n_A}{n_A + n_B}} < 1$  である。

エ. これより、 $P_A < P_A^\circ$  となる。つまり、必ず蒸気圧は減少する。

これは  $\boxed{\text{蒸気圧降下}}$  という。

$$\text{オ. } P_A^{\circ} - P = P_A^{\circ} - P_A^{\circ} \times \frac{n_A}{n_A + n_B} = P_A^{\circ} \times \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

$$\text{これより } \frac{P_A^{\circ} - P}{P_A^{\circ}} = \frac{\boxed{n_B}}{n_A + n_B} \quad \dots \dots \dots \quad ③$$

カ. 希薄溶液では、 $n_A \gg n_B$  のので、 $n_A + n_B \approx n_A$  と近似できる。よって、③式は

$$\frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \boxed{\frac{n_B}{n_A}}$$

ここで、Aの分子量を $M_A$  とすると、この溶液の質量モル濃度 $m_B$  は

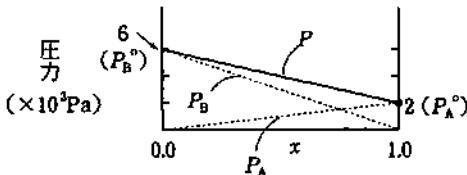
$$m_B = \frac{n_B}{n_A \times M_A \times 10^{-3}} = \frac{n_B \times 1000}{n_A \times M_A}$$

となるから、 $n_B/n_A$  は $m_B$  に比例する。よって、蒸気圧の降下率 $(P_A^{\circ} - P)/P_A^{\circ}$  もまた不揮発性物質の希薄溶液では質量モル濃度 (mol/kg) に比例する。

問2  $\frac{n_A}{n_A + n_B} = x$  とすると、 $\frac{n_B}{n_A + n_B} = 1 - x$  である。よって

$$P = 2x + 6(1-x) = -4x + 6 \quad (\text{単位は } 10^3 \text{ Pa})$$

この一次関数をグラフにする。



$$\text{問3 } n_{H_2O} = \frac{360}{18} = 20 \text{ mol}$$

$$n_{アセト酸} = \frac{34.2}{342} = 0.1 \text{ mol}$$

$P_{H_2O}^{\circ} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  を③式に代入する。

$$\frac{1.013 \times 10^5 - P}{1.013 \times 10^5} = \frac{0.1}{20 + 0.1} = \frac{1}{201}$$

$$P = 1.013 \times 10^5 - \frac{1}{201} \times 10^5 = (1.013 - 0.005) \times 10^5 \Rightarrow \boxed{1.008 \times 10^5} \text{ Pa}$$

$$\text{問4 } n_{H_2O} = 1800/18 = 100 \text{ mol}, n_B = x \text{ mol} \text{ とすると}$$

$$\frac{P_B^{\circ} - P_B}{P_B^{\circ}} = \frac{x}{100+x}$$

ここで、 $\Delta P = P_B^{\circ} - P_B = 6 \times 10^{-1}$ ,  $P_B^{\circ} = 2 \times 10^3$  を代入すると

$$\frac{6 \times 10^{-1}}{2 \times 10^3} = \frac{x}{100+x}$$

$x \ll 100$  で  $100+x \approx 100$  と近似すると

$$x = 3 \times 10^{-2} (\ll 100 \text{ OK})$$

よって、Bの分子量 $M_B$  は

$$\frac{5.4}{M_B} = x = 3 \times 10^{-2} \Rightarrow M_B = \boxed{180}$$

## Note

1. The following notes apply to all the tables in this section.

2. The values given in the tables are based on the following assumptions:

a) The values are for a single stage of compression.

b) The air is assumed to be at 1 atm. pressure and 20°C. temperature.

c) The air is assumed to be dry and free from water vapor.

d) The air is assumed to be at a constant pressure throughout the compression process.

e) The air is assumed to be at a constant temperature throughout the compression process.

f) The air is assumed to be at a constant density throughout the compression process.

g) The air is assumed to be at a constant volume throughout the compression process.

h) The air is assumed to be at a constant specific heat throughout the compression process.

i) The air is assumed to be at a constant viscosity throughout the compression process.

j) The air is assumed to be at a constant thermal conductivity throughout the compression process.

k) The air is assumed to be at a constant density throughout the compression process.

l) The air is assumed to be at a constant specific heat throughout the compression process.

m) The air is assumed to be at a constant viscosity throughout the compression process.

n) The air is assumed to be at a constant thermal conductivity throughout the compression process.

o) The air is assumed to be at a constant density throughout the compression process.

p) The air is assumed to be at a constant specific heat throughout the compression process.

q) The air is assumed to be at a constant viscosity throughout the compression process.

r) The air is assumed to be at a constant thermal conductivity throughout the compression process.

s) The air is assumed to be at a constant density throughout the compression process.

t) The air is assumed to be at a constant specific heat throughout the compression process.

u) The air is assumed to be at a constant viscosity throughout the compression process.

v) The air is assumed to be at a constant thermal conductivity throughout the compression process.

w) The air is assumed to be at a constant density throughout the compression process.

x) The air is assumed to be at a constant specific heat throughout the compression process.

y) The air is assumed to be at a constant viscosity throughout the compression process.

z) The air is assumed to be at a constant thermal conductivity throughout the compression process.

## **Note**

元素の周期表

|   |  |    |                        |                 |                     |                |  |
|---|--|----|------------------------|-----------------|---------------------|----------------|--|
| 1 |  | 1  | $\frac{1}{1}$          | $\frac{1.0}{1}$ |                     |                |  |
|   |  | 1  | $\frac{-252.7}{1}$     | $\textbf{H}$    |                     |                |  |
|   |  | 1  | $\frac{-259.2}{0.071}$ | $\text{H}_2$    |                     |                |  |
|   |  |    |                        | $\text{水素}$     |                     |                |  |
|   |  | 3  | $\frac{6.9}{1}$        | $\frac{4}{2}$   | $\frac{9.0}{2}$     |                |  |
|   |  | 3  | $\frac{1330}{180.6}$   | $\text{Li}$     | $\frac{2770}{1.35}$ | $\textbf{Be}$  |  |
|   |  | 2  | $\frac{0.53}{0.97}$    | $\text{リチウム}$   | $\frac{1.35}{0.97}$ | $\text{ベリリウム}$ |  |
|   |  | 11 | $\frac{23.0}{892}$     | $\frac{12}{1}$  | $\frac{24.3}{2}$    |                |  |
|   |  | 3  | $\frac{97.8}{0.97}$    | $\text{Na}$     | $\frac{650}{1.74}$  | $\textbf{Mg}$  |  |
|   |  |    |                        | $\text{ナトリウム}$  | $\text{マグネシウム}$     |                |  |
|   |  | 19 | $\frac{39.1}{760}$     | $\frac{20}{1}$  | $\frac{40.1}{2}$    |                |  |
|   |  | 4  | $\frac{63.7}{0.66}$    | $\text{K}$      | $\frac{838}{1.35}$  | $\textbf{Ca}$  |  |
|   |  |    |                        | $\text{カリウム}$   | $\text{カルシウム}$      |                |  |
|   |  | 37 | $\frac{85.5}{668}$     | $\frac{38}{1}$  | $\frac{87.6}{2}$    |                |  |
|   |  | 5  | $\frac{38.9}{1.53}$    | $\text{Rb}$     | $\frac{766}{2.0}$   | $\textbf{Sr}$  |  |
|   |  |    |                        | $\text{リビウム}$   | $\text{ストロンチウム}$    |                |  |
|   |  | 55 | $\frac{132.9}{660}$    | $\frac{56}{1}$  | $\frac{137.3}{2}$   |                |  |
|   |  | 6  | $\frac{28.7}{1.90}$    | $\text{Cs}$     | $\frac{714}{3.5}$   | $\textbf{Ba}$  |  |
|   |  |    |                        | $\text{セシウム}$   | $\text{バリウム}$       |                |  |
|   |  | 87 | $\frac{(223)}{1}$      | $\frac{88}{1}$  | $\frac{(226)}{2}$   |                |  |
|   |  | 7  | $\frac{(-27)}{(-)}$    | $\textbf{Fr}$   | $\frac{700}{500}$   | $\textbf{Ra}$  |  |
|   |  |    |                        | $\text{フランシウム}$ | $\text{ラジウム}$       |                |  |

↑ アルカリ土類元素  
(Be, Mg を除くときあり)

1

アルカリ金属元素

1

JOURNAL OF CLIMATE

3-10 放課後三事 (10 放在陰 / 2 上古)

注 原子量の値に（ ）がついているものは、その元素の原子はすべて放射性であり、その中の一例である。)





|       |    |
|-------|----|
| Class | No |
| Name  |    |

W 4471