

国公立大理系化学～直前講習会第2回～＜解答＞◆理論・無機②◆

＜予習用問題＞

【1】

(1) Alはイオン化傾向が大きく、 Al^{3+} を含む水溶液を電気分解してもAlの単体は得られず、水素が発生する。

(2) Al_2O_3

(3) 陽極： $\text{C} + 2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{e}^- \cdots \textcircled{1}$, $\text{C} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO} + 2\text{e}^- \cdots \textcircled{2}$

陰極： $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al} \cdots \textcircled{3}$

(4) $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ の燃焼により減少する体積の2倍がCOの体積であるから、COの体積は

$$(20 + 3 - 22.4) \times 2 = 1.2 \text{ [L]}$$

CO_2 の体積は $20 - 1.2 = 18.8 \div 19 \text{ [L]}$

となる。

反応した炭素の物質量はCOと CO_2 の合計の物質量に等しいので、

$$n_{\text{C}} = \frac{20 \times \frac{273}{300}}{22.4} \div 0.813 \text{ [mol]}$$

$$w_{\text{C}} = 0.813 \times 12 \div 9.8 \text{ [g]}$$

(5) 炭素の物質量0.813 molのうちCOと CO_2 の割合はそれぞれ $\frac{1.2}{20}$, $\frac{18.8}{20}$ であるから、

①式、②式の係数の関係より次式が成り立つ。

$$n_{\text{e}^-} = 0.813 \times \left(\frac{1.2}{20} \times 2 + \frac{18.8}{20} \times 4 \right) \div 3.15 \text{ [mol]}$$

$$Q = 3.15 \times 96500 \div 3.0 \times 10^5 \text{ [C]}$$

③式の係数より、電子3 molあたり1 molのアルミニウムが得られるので、

$$w_{\text{Al}} = 3.15 \times \frac{1}{3} \times 27 \div 28 \text{ [g]}$$

【2】

問1 ア：アセトアルデヒド イ：無水酢酸 ウ：酢酸エチル エ：エステル

問2 (1) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

(2) けん化

問3 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

前	x	0	0
後	$x(1-\alpha)$	$x\alpha$	$x\alpha$

よって、カ： $x(1-\alpha)$ キ： $x\alpha$ ク： $x\alpha$ ケ： $\frac{x\alpha^2}{1-\alpha}$

問4 (1) $K_a = \frac{x\alpha^2}{1-\alpha}$ であり、 $1-\alpha \doteq 1$ より $K_a = \alpha^2 x = 0.10\alpha^2$ [mol/L]

$$(2) \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{x}} = \sqrt{\frac{2.7 \times 10^{-5}}{0.10}} = \sqrt{270 \times 10^{-6}} = 3\sqrt{3} \times \sqrt{10} \times 10^{-3}$$

$$= 1.64 \times 10^{-2} \doteq 1.6 \times 10^{-2}$$

(3) (c)

問5 ④ + ⑤より $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$

問6 (1) 0.080

(2) 計算過程：⑤式より

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

ここで、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$ 、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \doteq 0.080$ [mol/L]を用いると

$$[\text{OH}^-]^2 = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \times \frac{K_w}{K_a}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{0.080 \times \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.7 \times 10^{-5}}} = \sqrt{\frac{8.0}{27}} \times 10^{-5} = \frac{2\sqrt{2}\sqrt{3}}{3^2} \times 10^{-5}$$

$$= 5.42 \times 10^{-6} \doteq 5.4 \times 10^{-6} \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{\frac{2\sqrt{2}\sqrt{3}}{3^2} \times 10^{-5}} = 2^{-1.5} \times 3^{1.5} \times 10^{-9} \text{ [mol/L]}$$

$$\text{pH} = 9 + 1.5 \times \log 2 - 1.5 \times \log 3 = 8.73 \doteq 8.7$$

問7 酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液では、①、⑤の平衡は左にかたよっているので

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \doteq 0.10 \text{ [mol/L]}, \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] \doteq \frac{0.82}{82} \div \frac{100}{1000} = 0.10 \text{ [mol/L]}$$

これらを用いて電離定数を表すと

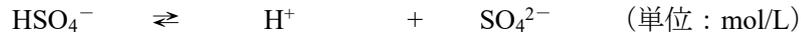
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = [\text{H}^+] = 2.7 \times 10^{-5} = 27 \times 10^{-6} = 3^3 \times 10^{-6} \text{ [mol/L]}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 6 - 3\log 3 = 4.569 \doteq 4.6 \quad \text{よって(f)}$$

<演習問題>

【1】

問1 HSO_4^- の電離度を α とする。



前 1.00×10^{-2} 1.00×10^{-2} 0

後 $1.00 \times 10^{-2}(1-\alpha)$ $1.00 \times 10^{-2}(1+\alpha)$ $1.00 \times 10^{-2}\alpha$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{1.00 \times 10^{-2}(1+\alpha) \times 1.00 \times 10^{-2}\alpha}{1.00 \times 10^{-2}(1-\alpha)} = 1.00 \times 10^{-2}$$

$$\text{よって, } \frac{(1+\alpha)\alpha}{1-\alpha} = 1 \quad \Leftrightarrow \quad \alpha^2 + 2\alpha - 1 = 0$$

$$\alpha > 0 \text{ より } \alpha = -1 + \sqrt{1^2 + 1} = -1 + \sqrt{2} = -1 + 1.41 = 0.41$$

問2 硫酸水溶液の水素イオン濃度は

$$[\text{H}^+] = 1.00 \times 10^{-2} \times (1 + \alpha) = 1.00 \times 10^{-2} \times \{1 + (-1 + \sqrt{2})\} = \sqrt{2} \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

したがって, pHは

$$\text{pH} = -\log(\sqrt{2} \times 10^{-2}) = -\frac{1}{2}\log 2 - \log 10^{-2} = -\frac{1}{2} \times 0.300 + 2 = 1.85$$

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

問4 正極での反応は $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

よって 2mol の e^- が流れると 1mol の H_2O が生じるから, $1.93 \times 10^8 \text{C}$ の電気量が得られたときに生じた水は

$$18 \times \frac{1.93 \times 10^8}{2 \times 9.65 \times 10^4} \times 10^{-3} = 18 \text{ [kg]}$$

問5 硫酸銅(II)水溶液における陰極の反応式は $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

$$\text{よって, } \frac{12.7}{63.5} \times 2 \times \frac{1}{4} \times 22.4 \times \frac{100}{20.0} = 11.2 \text{ [L]}$$

【2】

<解答>

- (1) 7.7×10^{-5} mol (2) 680 mm (3) 69 %
 (4) 25°C (5) 320 mm (6) 低い

<解説>

実験前の状態で、 $h_1 = 760$ mm であるから大気圧は 1.01×10^5 Pa。エタノールを加えたとき、エタノールの蒸気圧とガラス管内の水銀柱の圧力の和が大気圧になる。

- (1) 実験1の最初の状態でのエタノールの蒸気圧は $760 - 730 = 30$ mm の水銀柱の圧力、操作1でのエタノールの蒸気圧は $760 - 710 = 50$ mm の水銀柱の圧力である。エタノールの蒸気が 30 mm の水銀柱の圧力で、ガラス管 270 mm の高さ分だけあるときの物質量が 4.3×10^{-5} mol であるから、50 mm の水銀柱の圧力で、ガラス管 290 mm の高さ分だけあるときの物質量 n [mol]は

$$\frac{30 \times 270}{50 \times 290} = \frac{4.3 \times 10^{-5}}{n} \quad n \doteq 7.7 \times 10^{-5} \text{ [mol]}$$

- (2) 表より 30°C のエタノール飽和蒸気圧は、水銀柱の高さ 80 mm の圧力であるから、水銀柱の高さは $760 - 80 = 680$ [mm]
 (3) ガラス管の上部空間の体積を v [L]、操作2, 3のときのエタノール蒸気の物質量をそれぞれ n_1, n_2 [mol] とすると、状態方程式より

$$\frac{80}{760} \times 1.01 \times 10^5 \times v = n_1 \times R \times 303, \quad \frac{23}{760} \times 1.01 \times 10^5 \times v = n_2 \times R \times 283$$

したがって $\frac{n_1 - n_2}{n_1} \times 100 \doteq 69$ [%]

- (4) 窒素とエタノールの蒸気の圧力の和は、水銀柱の高さ $760 - 640 = 120$ mm の圧力。窒素とエタノールの物質量は同じであるから、エタノールの蒸気圧は、水銀柱の高さ $\frac{120}{2} = 60$ mm の圧力。これを圧力一定で冷却するから、飽和蒸気圧が水銀柱 60 mm の圧力になる温度で凝縮し始める。この温度をグラフから求めると 25°C である。
 (5) 圧縮することによりエタノール蒸気の圧力が 50°C の飽和蒸気圧の値 = 水銀柱の高さ 220 mm の圧力になると、凝縮が始まる。このとき窒素の圧力も、同じ水銀柱の高さ 220 mm になっているから、気体部分の圧力は 440 mm の水銀柱の圧力。よってガラス管内の水銀の圧力は、水銀柱の高さで $760 - 440 = 320$ mm の圧力である。
 (6) 操作4では、エタノール蒸気の圧力を一定に保ちながら温度を下げている、エタノールの蒸気圧は、水銀柱の高さ 60 mm の圧力で一定。操作6では、エタノールの蒸気の体積を一定に保ちながら温度を下げている、エタノール蒸気の圧力はシャルルの法則により下がる。したがって、操作4でエタノール蒸気が凝縮する温度では、操作6でのエタノール蒸気の圧力は飽和蒸気圧に達せず凝縮しない。