

結晶格子・熱化学・化学平衡 練習問題【解答】

1 塩化ナトリウムの結晶

【解答】 (1) Na^+ : 4 個, Cl^- : 4 個 (2) 0.28 nm, 6 個 (3) 0.39 nm, 12 個
(4) 26 cm^3 (5) 2.2 g/cm^3

【解説】 NaCl の結晶では, Na^+ と Cl^- が接している, Na^+ どうし, Cl^- どうしは接していない。 $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm}$

(1) Na^+ (●) : $\frac{1}{4} \times 12$ (辺の中心) + 1 (中心) = 4 (個)

Cl^- (○) : $\frac{1}{8} \times 8$ (頂点) + $\frac{1}{2} \times 6$ (面の中心) = 4 (個)

(2) 立方体の中心の Na^+ に注目すると, Cl^- は上下, 左右, 前後に 1 個ずつの計 6 個。中心間の距離は一辺の長さの $\frac{1}{2}$ で, 0.28 nm

(3) 立方体の中心の Na^+ に注目すると, Na^+ は立方体の各辺の中心の計 12 個。中心間の距離は面の対角線の $\frac{1}{2}$ で, $0.56 \text{ nm} \times \frac{\sqrt{2}}{2} \times \frac{1}{2} = 0.392 \text{ nm} \approx 0.39 \text{ nm}$

(4) 単位格子 (Na^+ , Cl^- がそれぞれ 4 個ずつ) の体積が $(0.56 \text{ nm})^3 = (5.6 \times 10^{-8} \text{ cm})^3$ なので, $1 \text{ mol} (\text{Na}^+, \text{Cl}^- \text{ がそれぞれ } 6.0 \times 10^{23} \text{ 個ずつ})$ の体積は,

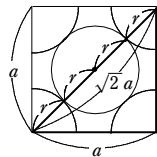
$$(5.6 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 \times \frac{6.0 \times 10^{23}}{4} = \frac{176 \times 6.0 \times 10^{-1}}{4} \text{ cm}^3 = 26.4 \text{ cm}^3 \approx 26 \text{ cm}^3$$

(5) 密度 = $\frac{\text{質量}}{\text{体積}}$ より, $\frac{58.5 \text{ g}}{26.4 \text{ cm}^3} = 2.21 \dots \text{ g/cm}^3 \approx 2.2 \text{ g/cm}^3$

2 充填率

【解答】 (1) 4 個 (2) $r = \frac{\sqrt{2}}{4} a$ (3) 74 %

【解説】 面心立方格子では, 立方体の頂点の原子と面の中心の原子が接している。原子半径が r のとき, 原子 1 個の体積は $\frac{4}{3} \pi r^3$ である。



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

頂点の原子 面の中心の原子

(2) 図の対角線について, $4r = \sqrt{2} a$ $r = \frac{\sqrt{2}}{4} a$

(3) 充填率 = $\frac{\text{単位格子中の原子の体積}}{\text{単位格子の体積}} = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 \times 4}{a^3} = \frac{\sqrt{2} \pi}{6} = 0.737 \dots \approx 74\%$

よって, 74 %

3 結晶と原子量

【解答】 (1) 面心立方格子 (2) 6.1×10^{22} 個 (3) 27

【解説】 (2) 単位格子に含まれる原子の数は,

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

頂点 面の中心

つまり, 一辺 $4.05 \times 10^{-8} \text{ cm}$ の立方体中に 4 個の原子が含まれるから, 1 cm^3 中には,

$$4 \times \frac{1 \text{ cm}^3}{(4.05 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} = \frac{4}{66 \times 10^{-24}} \approx 6.1 \times 10^{22} \text{ (個)}$$

(3) 1 cm^3 すなわち, $\frac{4}{66 \times 10^{-24}}$ 個の原子の質量が 2.7 g であるから, モル質量は,

$$2.7 \text{ g} \times \frac{6.0 \times 10^{23} / \text{mol}}{4} \approx 27 \text{ g/mol} \quad \text{よって, 原子量は } 27$$

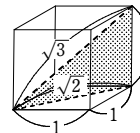
4 結晶と原子量

【解答】 (1) 体心立方格子 (2) 0.12 nm (3) 52

【解説】 (2) 体心立方格子では, 立方体の頂点と中心の原子が接しているのだから, 立方体の対角線の長さ (右図) より,

$$r[\text{nm}] \times 4 = 0.29 \text{ nm} \times \sqrt{3} \quad r \approx 0.12 \text{ nm}$$

原子の半径 単位格子の一辺



(3) 単位格子に含まれる原子の数は,

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

頂点 立方体の中心

金属 B のモル質量を $M[\text{g/mol}]$ とおくと, 原子 2 個の質量は,

$$\frac{M[\text{g/mol}]}{6.0 \times 10^{23} / \text{mol}} \times 2$$

したがって, $\frac{\text{質量}}{\text{体積}} = \text{密度}$ より, $\frac{M[\text{g/mol}]}{6.0 \times 10^{23} / \text{mol}} \times 2 = 2.9 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \times 7.2 \text{ g/cm}^3$

$$M \approx 52 \text{ g/mol} \quad \text{よって, 原子量は } 52$$

5 金属の結晶構造

【解答】 (1) 鉄 : 体心立方格子 銅 : 面心立方格子 亜鉛 : 六方最密構造

(2) (a) 8 個, $\frac{1}{8}$ 個 (b) 2 個, $\frac{1}{2}$ 個

(3) A, C : $\frac{1}{12}$ 個 B, D : $\frac{1}{6}$ 個

(4) 鉄 : 2 個 銅 : 4 個 亜鉛 : 2 個

(5) 鉄 : 8 個 銅 : 12 個 亜鉛 : 12 個

【解説】 (2) (a) 鉄の単位格子において, 立方体の頂点の原子は, 上下, 左右, 前後の計 8 個の立方体に共有されているのだから, 1 つの立方体当たり $\frac{1}{8}$ 個だけ含まれることになる。

(b) 銅の単位格子において, 面の中心の原子は, 接している 2 個の立方体に共有されているのだから, 1 つの立方体当たり $\frac{1}{2}$ 個だけ含まれることになる。

(3) 単位格子は正六角形の角柱の $\frac{1}{3}$ に当たるので, 上下の面は正三角形 2 個からなる菱形である。1 個の角柱の上下の面は, それぞれ上下の単位格子に共有されているのだから, 原子 A, C は半球 ($\frac{1}{2}$ 個) の $\frac{60^\circ}{360^\circ}$ すなわち $\frac{1}{12}$ 個が単位格子に含まれ, 原子

B, D は半球の $\frac{120^\circ}{360^\circ}$ すなわち $\frac{1}{6}$ 個が単位格子に含まれることになる。

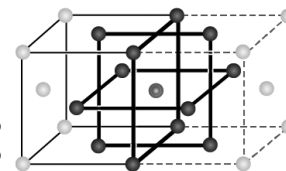
(4) 鉄 : $\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$ (個)

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

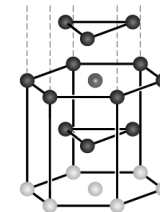
亜鉛 : $\frac{1}{12} \times 4 + \frac{1}{6} \times 4 + 1 = 2$ (個)

(5) 鉄 : 立方体の中心の原子は, 立方体の頂点の 8 個の原子に囲まれている。

銅 : 立方体を横に 2 つ並べて考えると, 1 個の原子 (図の ○) は, 上下, 左右, 前後の計 12 個の原子 (図の ●) に囲まれている。亜鉛 : 2 つの六角柱を縦に重ねて考えると, 1 個の原子 (図の ○) は, 正六角形の 6 個の原子および上, 下 2 つの三角形の計 6 個の原子, 合計 12 個の原子 (図の ●) に囲まれている。



したがって, 六方最密構造と面心立方格子は, ともに 1 個の原子が 12 個の原子に囲まれているのだから, 原子の充填率は同じであり, 面心立方格子を立方最密構造といえることがある。



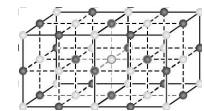
6 NaCl の結晶

【解答】 (1) Na^+ のまわりの Cl^- : 6 個, Cl^- のまわりの Na^+ : 6 個

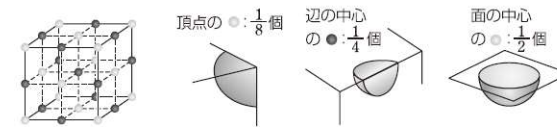
(2) Na^+ : 4 個, Cl^- : 4 個 (3) $3.9 \times 10^{-22} \text{ g}$ (4) 0.11 nm

(5) $1.8 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ (6) 2.2 g/cm^3

【解説】 (1) 問題の図で, Na^+ (●) のまわりには 6 個の Cl^- (○) が並んでいる。



また, 右図で, Cl^- のまわりには 6 個の Na^+ が並んでいる。



(2) Na^+ : $\frac{1}{4} \times 12 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ (個) Cl^- : $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ (個)

辺の中心 立方体の中心 頂点 面の中心

(3) Na 原子, Cl 原子 1 個の質量はそれぞれ $\frac{23 \text{ g/mol}}{6.0 \times 10^{23} / \text{mol}}$, $\frac{35.5 \text{ g/mol}}{6.0 \times 10^{23} / \text{mol}}$ である

から, 4 個ずつの質量は,

$$\frac{23 \text{ g/mol}}{6.0 \times 10^{23} / \text{mol}} \times 4 + \frac{35.5 \text{ g/mol}}{6.0 \times 10^{23} / \text{mol}} \times 4 = 3.9 \times 10^{-22} \text{ g}$$

(4) 立方体の辺でイオンが接しているのだから,

$$r[\text{nm}] \times 2 + 0.17 \text{ nm} \times 2 = 0.56 \text{ nm} \quad r = 0.11 \text{ nm}$$

(5) $0.56 \text{ nm} = 5.6 \times 10^{-8} \text{ cm}$ で, $5.6^3 = 1.8 \times 10^2$ より,
 $(5.6 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 1.8 \times 10^2 \times 10^{-24} = 1.8 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$

(6) 密度 = $\frac{\text{質量}}{\text{体積}}$ より, $\frac{3.9 \times 10^{-22} \text{ g}}{1.8 \times 10^{-22} \text{ cm}^3} \approx 2.2 \text{ g/cm}^3$

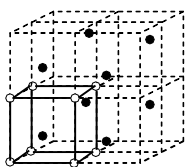
7 CsCl の結晶

【解答】 (1) Cs^+ のまわりの Cl^- : 8 個, Cl^- のまわりの Cs^+ : 8 個

(2) Cs^+ : 1 個, Cl^- : 1 個 (3) 0.18 nm (4) 41 cm^3 (5) 4.1 g/cm^3

結晶格子・熱化学・化学平衡 練習問題【解答】

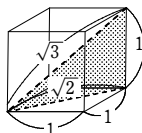
解説 (1) 問題の図で、Cs⁺ (●)のまわりには8個のCl⁻ (○)が並んでいる。右図で中心のCl⁻ (○)を共有する8個の立方体それぞれの中心にCs⁺があるので、Cl⁻も8個のCs⁺に取り囲まれているとわかる。



(2) Cs⁺ は中心の1個、Cl⁻ は頂点の8個で $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ (個)。

(3) 立方体の対角線方向にイオンが接しているの、対角線の長さより、

$$\begin{matrix} r[\text{nm}] & \times 2 + 0.17 \text{ nm} \times 2 = & 0.41 \text{ nm} & \times \sqrt{3} \\ \text{Cs}^+ \text{ の半径} & \text{Cl}^- \text{ の半径} & \text{単位格子の一边} & \\ r \approx 0.18 \text{ nm} & & & \end{matrix}$$



(4) $0.41 \text{ nm} = 4.1 \times 10^{-8} \text{ cm}$ で、 $4.1^3 = 69$ より、Cs⁺、Cl⁻ 1個ずつ(単位格子)の体積は、

$$(4.1 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 6.9 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

CsCl 1 mol、すなわち Cs⁺、Cl⁻ 6.0×10^{23} 個ずつの体積は、
 $6.9 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \times 6.0 \times 10^{23} = 41.4 \approx 41 \text{ cm}^3$

(5) CsCl の式量は 168.5 で、密度 = $\frac{\text{質量}}{\text{体積}}$ より、

$$\frac{168.5 \text{ g}}{41.4 \text{ cm}^3} \approx 4.1 \text{ g/cm}^3$$

8 ヨウ素の結晶

解答 (1) 8個 (2) 4.9 g/cm^3

解説 単位格子中のヨウ素分子の数を、面心立方格子と同様に考えて求める。

$$\text{密度} = \frac{\text{単位格子中のヨウ素分子の質量}}{\text{単位格子の体積}}$$

(1) 結晶では、単位格子の直方体が上下、左右、前後の方向に隙間なくくり返して並んでいる。よって、面心立方格子のときと同様、直方体の頂点の分子は8個の直方体に共通に含まれるので単位格子あたり $\frac{1}{8}$ 個となり、直方体の面の中央の分子は

2個の直方体に共通に含まれるので単位格子あたり $\frac{1}{2}$ 個となる。したがって、

単位格子に含まれるヨウ素分子は、 $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ (個) となる。

よってヨウ素原子は、 $4 \times 2 = 8$ (個)

(2) $I_2 = 254$ であるから、分子1個の質量は、 $\frac{254}{6.0 \times 10^{23}} \text{ g}$

$$\begin{aligned} \text{結晶の密度} &= \frac{\text{ヨウ素 4 分子の質量}}{\text{単位格子の体積}} = \frac{\frac{254}{6.0 \times 10^{23}} \times 4}{4.8 \times 10^{-8} \times 7.3 \times 10^{-8} \times 9.8 \times 10^{-8}} \\ &\approx 4.9 \text{ (g/cm}^3\text{)} \end{aligned}$$

9 充填率

解答 (1) Na : 68% Cu : 74%

(2) K : Na と同じ Ag : Cu と同じ (3) 74%

解説 (1) Na : 体心立方格子では単位格子中に原子2個が含まれるから、原子半径を r とすると、原子の占める体積は $\frac{4}{3}\pi r^3 \times 2$ となる。また、原子半径と一辺の長さ a との関係は $4r = \sqrt{3}a$ となるから、

$$\begin{aligned} \text{充填率} &= \frac{\text{単位格子中の原子の体積}}{\text{単位格子の体積}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times 2}{a^3} \\ &= \frac{\frac{4}{3}\pi \times \left(\frac{\sqrt{3}}{4}a\right)^3 \times 2}{a^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} = \frac{1.73 \times 3.14}{8} \approx 0.68 \quad \text{よって, 68\%} \end{aligned}$$

Cu : 面心立方格子では単位格子中に原子4個が含まれるから、原子半径を r とすると、原子の占める体積は $\frac{4}{3}\pi r^3 \times 4$ となる。また、原子半径と一辺の長さ a との関係は $4r = \sqrt{2}a$ となるから、

$$\begin{aligned} \text{充填率} &= \frac{\text{単位格子中の原子の体積}}{\text{単位格子の体積}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times 4}{a^3} \\ &= \frac{\frac{4}{3}\pi \times \left(\frac{\sqrt{2}}{4}a\right)^3 \times 4}{a^3} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} = \frac{1.41 \times 3.14}{6} \approx 0.74 \quad \text{よって, 74\%} \end{aligned}$$

(2) 充填率を表す式には、原子半径は含まれていないので、どのような原子の場合も、体心立方格子ならば68%、面心立方格子ならば74%になる。

(3) 六方最密構造では単位格子中に原子2個が含まれるから、原子の占める体積は $\frac{4}{3}\pi r^3 \times 2$ となる。また、単位格子の底面は一辺 a の正三角形2個からなる菱形なのでその面積は $\frac{\sqrt{3}}{4}a^2 \times 2$ 単位格子の高さは $c = \frac{2\sqrt{6}}{3}a$ であるから、

$$\begin{aligned} \text{充填率} &= \frac{\text{単位格子中の原子の体積}}{\text{単位格子の体積}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times 2}{\frac{\sqrt{3}}{4}a^2 \times 2 \times \frac{2\sqrt{6}}{3}a} \\ &= \frac{\frac{4}{3}\pi \times r^3 \times 2}{\frac{\sqrt{3}}{4}(2r)^2 \times 2 \times \frac{2\sqrt{6}}{3} \times 2r} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} = \frac{1.41 \times 3.14}{6} = 0.7379 \approx 0.74 \end{aligned}$$

よって、74%

10 結晶の組成式

解答 (1) AB (2) AB₂ (3) AB₂ (4) AB₃ (5) AB

解説 立方体の頂点の原子は8個の立方体、面の中心の原子は2個の立方体、辺の中央の原子は4個の立方体に共有されている。

単位格子中の原子の数を求め、簡単な整数比に直す。

単位格子に属する原子の数の数え方

頂点は $\frac{1}{8}$ 個、辺は $\frac{1}{4}$ 個、面は $\frac{1}{2}$ 個

立方体中にあるものはもちろん1個

(1) A $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ (個) B 1個 組成式は AB

(2) A $\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$ (個) B 4個 組成式は、 $2 : 4 = 1 : 2$ より、AB₂

(3) A $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ (個) B 8個 組成式は、 $4 : 8 = 1 : 2$ より、AB₂

(4) A $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ (個) B $\frac{1}{4} \times 12 = 3$ (個) 組成式は、AB₃

(5) A $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ (個) B $\frac{1}{4} \times 12 + 1 = 4$ (個)

組成式は、 $4 : 4 = 1 : 1$ より、AB

11 NaCl型構造の安定性

解答 (1) 0.41 (2) 小さいとき

(3) 2価のイオンであるCa²⁺とS²⁻の間にはたらく静電気力のほうが、1価のイオンであるNa⁺とCl⁻の間にはたらく静電気力よりも強いから。

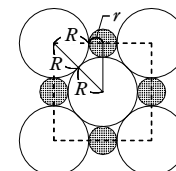
(4) 低い (理由) NaClよりもKBrのほうが陽イオンと陰イオンの距離が大きく、イオン間にはたらく静電気力が弱いから。

解説 (1) 陰イオンと陽イオンが接し、さらに陰イオンどうし

も互いに接しているの、直角三角形の辺の関係より、

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

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



(2) $\frac{r}{R}$ が(1)の値よりも小さいと、陰イオンどうしが接し

たままなので斥力は保たれるが、陰イオンと陽イオンが離れるので引力は小さくなる。その結果、結晶は不安定となる。逆に、 $\frac{r}{R}$ が(1)の値よりも大きいと、陰イオンと陽イオンが接したままなので引力は保たれるが、陰イオンどうしが離れるので斥力は小さくなる。その結果、結晶は安定となる。

(3) イオン間にはたらく静電気力(クーロン力)は、イオンの価数が大きいほど、かつイオン間の距離が小さいほど、強くなる。イオンの価数はCaSが2価、NaClが1価と違いがあり、イオン間の距離は、CaSが $0.114 \text{ nm} + 0.170 \text{ nm} = 0.284 \text{ nm}$ 、NaClが $0.116 \text{ nm} + 0.167 \text{ nm} = 0.283 \text{ nm}$ とほぼ変わらない。よって、CaSとNaClの融点の差のおもな要因は、イオンの価数の違いであると考えられる。

(4) イオン半径は、 $K^+ > Na^+$ 、 $Br^- > Cl^-$ である。よって、KBrとNaClについて(3)と同様に考えると、KBrのほうが静電気力が弱くなる、つまり融点が高いと考えられる。

補足 実際のKBrの融点は730℃であり、NaClの801℃よりも低い。

12 ZnSの結晶

解答 (1) Zn²⁺ の数 : 4個 S²⁻ の数 : 12個 (2) 4.0 g/cm^3

解説 (1) Zn²⁺ からなる正四面体の中心にS²⁻ が位置している。よって、あるS²⁻ に最も近いZn²⁺ の数は4個である。また、S²⁻ のみに注目すると、金属の面心立方格子と同じ配置になっている。よって、あるS²⁻ に最も近いS²⁻ の数は、面心立方格子の配位数である12個である。

(2) 単位格子中に含まれる原子の数は、Zn²⁺、S²⁻ ともに4個である。

よって、密度 = $\frac{\text{質量}}{\text{体積}}$ より、 $5.4^3 = 1.6 \times 10^2$ として、

$$\frac{65 \text{ g/mol}}{6.0 \times 10^{23} \text{ /mol}} \times 4 + \frac{32 \text{ g/mol}}{6.0 \times 10^{23} \text{ /mol}} \times 4 = 4.04 \dots \text{ g/cm}^3 \approx 4.0 \text{ g/cm}^3$$

13 フラレーンの結晶

解答 1.7 g/cm^3

解説 立方体形で最密構造であるから、面心立方格子と考えられる。単位格子の一辺の

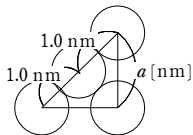
結晶格子・熱化学・化学平衡 練習問題【解答】

長さを a [nm] とすると、直角三角形の辺の関係より、

$$a \text{ [nm]} : 1.0 \text{ nm} \times 2 = 1 : \sqrt{2}$$

$$a = \sqrt{2} \text{ nm} = \sqrt{2} \times 10^{-7} \text{ cm}$$

単位格子中の C_{60} 分子の数は、 $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ (個)
頂点 面の中心



また、 C_{60} 分子 1 個の質量は、 $\frac{(12 \times 60) \text{ g/mol}}{6.0 \times 10^{23} / \text{mol}} = 1.2 \times 10^{-21} \text{ g}$ なので、密度 = $\frac{\text{質量}}{\text{体積}}$

$$\text{より、} \frac{1.2 \times 10^{-21} \text{ g} \times 4}{(\sqrt{2} \times 10^{-7} \text{ cm})^3} \approx 1.7 \text{ g/cm}^3$$

14 ダイヤモンドの結晶

解答 (1) 8 個 (2) 右図 (3) $1.5 \times 10^{-8} \text{ cm}$

(4) 3.4 g/cm^3



解説 (1) $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 + \frac{4}{1} = 8$ (個)
頂点 面の中心 立方体の内部

(3) 炭素原子間の結合距離は、単位格子の立方体の対角線の $\frac{1}{4}$ である。

したがって、単位格子の立方体の対角線の長さを x [cm] とおくと、直角三角形の辺の関係より、

$$3.6 \times 10^{-8} \text{ cm} : x \text{ [cm]} = 1 : \sqrt{3}$$

$$x = 3.6 \times 10^{-8} \times \sqrt{3} \text{ cm}$$

この長さの $\frac{1}{4}$ は、 $\frac{3.6 \times 10^{-8} \times \sqrt{3}}{4} \approx 1.5 \times 10^{-8} \text{ cm}$

(4) 炭素原子 1 個の質量は $\frac{12 \text{ g/mol}}{6.0 \times 10^{23} / \text{mol}} = 2.0 \times 10^{-23} \text{ g}$ 、よって、密度 = $\frac{\text{質量}}{\text{体積}}$ より、

$$\frac{2.0 \times 10^{-23} \text{ g} \times 8}{(3.6 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} = 3.40 \dots \approx 3.4 \text{ g/cm}^3$$

15 エンタルピー

解答 (a) 反応エンタルピー (b) 発熱 (c) 吸熱 (d) エンタルピー

(e) 大き

解説 物質は、その種類と状態に応じて決まったエネルギーをもっている。そのため、物質が変化すると、反応物と生成物のもつエンタルピーの差だけエンタルピーの出入りが起こり、これが反応エンタルピーとして現れる。

反応物のもつエンタルピーのほうが生成物のもつエンタルピーよりも大きいときは、差のエンタルピーが余り、熱が発生する(発熱反応)。

逆に、反応物のもつエンタルピーのほうが生成物のもつエンタルピーよりも小さいときは、差のエンタルピーを周囲から受け取る、すなわち熱を吸収する(吸熱反応)。

16 反応エンタルピーの名称

解答 (1) プロパンの燃焼エンタルピー

(2) 黒鉛の燃焼エンタルピー(二酸化炭素の生成エンタルピー)

(3) 一酸化炭素の燃焼エンタルピー (4) 塩化アンモニウムの溶解エンタルピー

(5) (塩酸と水酸化カリウム水溶液の) 中和エンタルピー

(6) 水の融解エンタルピー

解説 (1) 物質 1 mol が完全燃焼するときのエンタルピー変化を燃焼エンタルピーとい

う。

(2) 黒鉛 1 mol が完全燃焼しているから、黒鉛の燃焼エンタルピーである。一方、右辺の二酸化炭素からみると、化合物 1 mol が単体から生じているから、二酸化炭素の生成エンタルピーを表しているともいえる。黒鉛の燃焼で一酸化炭素が生じるときは、完全燃焼ではないので燃焼エンタルピーとはいわず、一酸化炭素の生成エンタルピーだけを表す。

(3) 一酸化炭素が燃焼しているから、一酸化炭素の燃焼エンタルピーである。この場合、(2)と同様、二酸化炭素が生じているが、一酸化炭素は単体ではないので、二酸化炭素の生成エンタルピーとはいわない。

(4) aq は多量の水、 $\text{NH}_4\text{Cl aq}$ は NH_4Cl 1 mol を含む薄い水溶液を表している。この場合のように、溶質 1 mol が多量の水(一般には多量の溶媒)に溶けるときのエンタルピー変化を溶解エンタルピーという。

(5) 酸と塩基の中和反応で水 1 mol が生じるときのエンタルピー変化を中和エンタルピーという。

(6) 固体が液体になる変化であるから、融解エンタルピーを表している。

17 反応エンタルピー

解説 (1) $\text{C}_2\text{H}_6(\text{気}) + \frac{7}{2}\text{O}_2(\text{気}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{気}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{液}) \quad \Delta H = -1561 \text{ kJ}$

(2) $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ aq} + \text{NaOH aq} \rightarrow \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ aq} + \text{H}_2\text{O}(\text{液}) \quad \Delta H = -56 \text{ kJ}$

(3) $\text{NaCl}(\text{固}) + \text{aq} \rightarrow \text{NaCl aq} \quad \Delta H = 3.88 \text{ kJ}$

(4) $\text{C}(\text{黒鉛}) + 2\text{H}_2(\text{気}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{気}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{液}) \quad \Delta H = -239 \text{ kJ}$

解説 (1) 燃焼する物質の係数を 1 とする。生成する水は、特記がなければ液体としてよい。

(2)、(3) 溶媒の水は aq、希硫酸は $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ aq}$ 、塩化ナトリウム水溶液は NaCl aq と表す。同じ物質でも、水溶液かどうかでエンタルピーが異なるので、エンタルピー変化を表すときは、(固)や aq をつけて状態を指定する。中和エンタルピーは生成する $\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ 1 mol 当たりで表すので、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ aq}$ の係数は $\frac{1}{2}$ になる。

(4) 生成エンタルピーは、化合物 1 mol が成分元素の単体から生じるときのエンタルピー変化であるから、右辺の化合物の係数が 1 である。左辺の単体は 25°C 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ で安定な状態の物質であるから、炭素はダイヤモンドではなく黒鉛、酸素は O_3 ではなく O_2 である。

18 反応エンタルピーの算出

解説 (1) $\text{C}_2\text{H}_2(\text{気}) + \frac{5}{2}\text{O}_2(\text{気}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{気}) + \text{H}_2\text{O}(\text{液}) \quad \Delta H = -1.3 \times 10^3 \text{ kJ}$

(2) $\text{NaOH}(\text{固}) + \text{aq} \rightarrow \text{NaOH aq} \quad \Delta H = -44 \text{ kJ}$

(3) $\text{H}_2\text{O}(\text{固}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{液}) \quad \Delta H = 6.0 \text{ kJ}$

(4) $2\text{C}(\text{黒鉛}) + 3\text{H}_2(\text{気}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{気}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{液}) \quad \Delta H = -2.8 \times 10^2 \text{ kJ}$

解説 エンタルピー変化は、反応式の係数が 1 の物質 1 mol 当たりで表す。燃焼エンタルピーのように、着目している物質がある場合は、その物質 1 mol あたりで表す。

(1) $\text{C}_2\text{H}_2 = 26$ であるから

$$-50 \text{ kJ} \times \frac{26 \text{ g/mol}}{1.0 \text{ g}} = -1.3 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$$

(2) $\text{NaOH} = 40$ であるから

$$-2.2 \text{ kJ} \times \frac{40 \text{ g/mol}}{2.0 \text{ g}} = -44 \text{ kJ/mol}$$

(3) $\text{H}_2\text{O} = 18$ であるから

$$334 \text{ J/g} \times 18 \text{ g/mol} = 6012 \text{ J/mol} \approx 6.0 \text{ kJ/mol}$$

(4) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 46$ であるから、

$$-30 \text{ kJ} \times \frac{46 \text{ g/mol}}{5.0 \text{ g}} = -276 \text{ kJ/mol} \approx -2.8 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$$

19 エンタルピー変化を付した反応式

解説 (1) $\text{CH}_4(\text{気}) + 2\text{O}_2(\text{気}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{気}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{液}) \quad \Delta H = -891 \text{ kJ}$

(2) $\text{C}(\text{黒鉛}) + 2\text{H}_2(\text{気}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{気}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{液}) \quad \Delta H = -239 \text{ kJ}$

(3) $\text{KNO}_3(\text{固}) + \text{aq} \rightarrow \text{KNO}_3 \text{ aq} \quad \Delta H = 35 \text{ kJ}$

(4) $\text{HCl aq} + \text{NaOH aq} \rightarrow \text{NaCl aq} + \text{H}_2\text{O}(\text{液}) \quad \Delta H = -56 \text{ kJ}$

解説 エンタルピー変化を付した反応式では着目する物質の係数を 1 とするので、他の物質の係数が分数になることもある。また、化学式には状態を付す(明らかなきときは省略可)。発熱反応は $\Delta H < 0$ 、吸熱反応は $\Delta H > 0$ である。

(3) 温度が下がったので吸熱反応である。

吸熱量 = 質量 \times 比熱 \times 温度降下度

$$= (2.0 \text{ g} + 98 \text{ g}) \times 4.1 \text{ J/(g} \cdot \text{K)} \times 1.7 \text{ K} = 697 \text{ J} = 0.697 \text{ kJ}$$

硝酸カリウム 水

$$\text{KNO}_3 \text{ 1 mol 当たり、} 0.697 \text{ kJ} \times \frac{101 \text{ g/mol}}{2.0 \text{ g}} = 35.1985 \text{ kJ/mol} \approx 35 \text{ kJ/mol}$$

(4) 水 1 mol 当たり、 $18.8 \text{ kJ} \times \frac{18 \text{ g/mol}}{6.0 \text{ g}} = 56.4 \text{ kJ/mol} \approx 56 \text{ kJ/mol}$

20 水のエネルギー

解説 (1) 蒸発エンタルピー: $\text{H}_2\text{O}(\text{液}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{気}) \quad \Delta H = 44 \text{ kJ}$

凝縮エンタルピー: $\text{H}_2\text{O}(\text{気}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{液}) \quad \Delta H = -44 \text{ kJ}$

(2) 気体は液体に比べて分子の熱運動が激しく、分子のもつエンタルピーが大きい。そのエンタルピーの差が、蒸発では吸熱、凝縮では発熱となって表されるため。

解説 (2) 同じ物質では、分子のもつエンタルピーの大きさは、気体 > 液体 > 固体である。そのため三態の変化では、各反応が発熱となるか吸熱となるかは状態変化ごとに決まる。エンタルピーが高い状態に変化するときには吸熱、低い状態に変化するときには発熱になる。

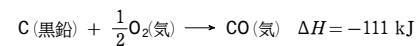
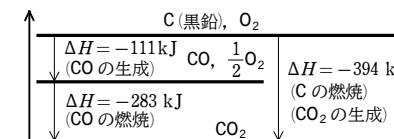
21 反応エンタルピーの算出

解説 (1) C の燃焼エンタルピー: -394 kJ/mol 、

CO_2 の生成エンタルピー: -394 kJ/mol

(2) 323 kJ

解説 (1) C の燃焼エンタルピーと CO_2 の生成エンタルピーは同じである



結晶格子・熱化学・化学平衡 練習問題【解答】

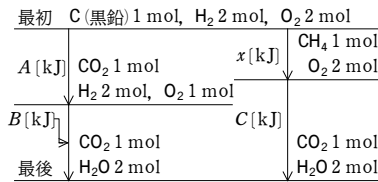
C(黒鉛) + O₂(気) → CO₂(気) ΔH = -394 kJ
 (2) 炭素 C 1 mol (= 12 g) の燃焼で生じる CO と CO₂ は合計 1 mol である。したがって、生じた CO は $\frac{1}{4}$ mol, CO₂ は $\frac{3}{4}$ mol.

$$\Delta H = (-111 \text{ kJ/mol}) \times \frac{1}{4} \text{ mol} + (-394 \text{ kJ/mol}) \times \frac{3}{4} \text{ mol} \approx -323 \text{ kJ}$$

22) ヘスの法則

解答 (a) -966 (b) 生成 (c) Q₁ = Q₂ (d) -75

解説 与えられた反応エンタルピーから未知の反応エンタルピーを求めるには、反応物、中間物、生成物の順に下図のようなエネルギー図を書けばよい。
 題意における物質の変化と熱量の関係は、次のエネルギー図で表される。



ヘスの法則は、上図で A + B = x + C であることを表している。与えられた熱量から、メタンの生成エンタルピーは (-286) × 2 + (-394) = x + (-891) x = -75 kJ

23) 反応エンタルピーの計算

解答 (1) C₂H₆(気) + $\frac{7}{2}$ O₂(気) → 2CO₂(気) + 3H₂O(液) ΔH = -1561 kJ

C(黒鉛) + O₂(気) → CO₂(気) ΔH = -394 kJ

H₂(気) + $\frac{1}{2}$ O₂(気) → H₂O(液) ΔH = -286 kJ

(2) -85 kJ/mol

解説 それぞれの反応式の反応物、生成物および係数に着目し、いくつかの反応式を組み合わせて、目的の反応式とエンタルピーを得る。

(2) エタンの生成を表す反応式は次のようになる。

2C(黒鉛) + 3H₂(気) → C₂H₆(気) ΔH = Q [kJ] …… ④

④式 = ②式 × 2 + ③式 × 3 + ①式 × (-1) より、

2C(黒鉛) + 3H₂(気) → C₂H₆(気) ΔH = -85 kJ

24) 反応エンタルピーの算出

解答 (1) -75 kJ/mol (2) -1369 kJ/mol (3) -908 kJ

解説 反応エンタルピーの算出は、次のような手順で行う。

(i) 与えられた反応エンタルピーを、化学反応式で表す。

(ii) (i) の式を代数式のように加減して、熱量を求める。

(1) C(黒鉛) + O₂(気) → CO₂(気) ΔH = -394 kJ …… ①

H₂(気) + $\frac{1}{2}$ O₂(気) → H₂O(液) ΔH = -286 kJ …… ②

CH₄(気) + 2O₂(気) → CO₂(気) + 2H₂O(液) ΔH = -891 kJ …… ③

C(黒鉛) + 2H₂(気) → CH₄(気) ΔH = Q [kJ] …… ④

④式の左辺の C に着目 → ①式 × 1

④式の左辺の 2H₂ に着目 → ②式 × 2

④式の右辺の CH₄ に着目 → ③式 × (-1)

①式 + ②式 × 2 - ③式 であるから、

Q [kJ] = (-394 kJ) + (-286 kJ) × 2 - (-891 kJ) = -75 kJ

(2) C(黒鉛) + O₂(気) → CO₂(気) ΔH = -394 kJ …… ①

H₂(気) + $\frac{1}{2}$ O₂(気) → H₂O(液) ΔH = -286 kJ …… ②

2C(黒鉛) + 3H₂(気) + $\frac{1}{2}$ O₂(気) → C₂H₆OH(液) ΔH = -277 kJ …… ③

これらより

C₂H₆OH(液) + 3O₂(気) → 2CO₂(気) + 3H₂O(液) + Q [kJ] …… ④

の Q を求める。

④式の右辺の 2CO₂ に着目 → ①式 × 2

右辺の 3H₂O に着目 → ②式 × 3

左辺の C₂H₆OH に着目 → ③式 × (-1)

①式 × 2 + ②式 × 3 - ③式 であるから、

Q [kJ] = (-394 kJ) × 2 + (-286 kJ) × 3 - (-277 kJ) = -1369 kJ

(3) $\frac{1}{2}$ N₂(気) + $\frac{3}{2}$ H₂(気) → NH₃(気) ΔH = -46 kJ …… ①

$\frac{1}{2}$ N₂(気) + $\frac{1}{2}$ O₂(気) → NO(気) ΔH = 90 kJ …… ②

H₂(気) + $\frac{1}{2}$ O₂(気) → H₂O(気) ΔH = -242 kJ …… ③

求める熱量を x [kJ] とすると

4NH₃(気) + 5O₂(気) → 4NO(気) + 6H₂O(気) ΔH = Q [kJ] …… ④

④式の左辺の 4NH₃ に着目 → ①式 × (-4)

右辺の 4NO に着目 → ②式 × 4

右辺の 6H₂O(気) に着目 → ③式 × 6

②式 × 4 + ③式 × 6 - ①式 × 4 であるから、

Q [kJ] = 90 kJ × 4 + (-242 kJ × 6) - (-46 kJ × 4) = -908 kJ

25) 反応エンタルピーの測定

解答 (1) T₃ - T₀

(2) HCl(aq) + NaOH(固) → NaCl(aq) + H₂O(液) ΔH = -102 kJ

(3) -45 kJ/mol

解説 (1) NaOH 投入後すぐに放熱が始まったと考え、中和完了後の温度変化を示す直線を時間 0 まで延ばし最高温度を求める。

(2) 発熱量は、 $\frac{1.02 \text{ g/cm}^3 \times 100 \text{ cm}^3 \times 4.1 \text{ J/(g} \cdot \text{K)} \times 12.4 \text{ K}}{\text{質量} \times \text{比熱} \times \text{温度上昇度}} = 5084 \text{ J} \approx 5.084 \text{ kJ}$

塩酸 100 mL 中の HCl の物質量は、 $0.50 \text{ mol/L} \times \frac{100}{1000} \text{ L} = 0.050 \text{ mol}$

加えた NaOH の物質量は、 $\frac{2.0 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}} = 0.050 \text{ mol}$

HCl と NaOH は過不足なく中和している。H₂O 1 mol 当たりの発熱量は、

$\frac{5.084 \text{ kJ}}{0.050 \text{ mol}} = 101.68 \text{ kJ/mol} \approx 102 \text{ kJ/mol}$

HCl(aq) + NaOH(固) → NaCl(aq) + H₂O(液) ΔH = -102 kJ

(3) (2) の熱量は、「NaOH の溶解エンタルピー Q [kJ/mol] + 中和エンタルピー」なので、
 $-101.68 \text{ kJ/mol} = Q [\text{kJ/mol}] + (-56.5 \text{ kJ/mol})$ Q ≈ -45 kJ/mol

26) 中和エンタルピー

解答 (1) -55 kJ/mol

(2) 強酸と強塩基の中和で起こるのは、酸の H⁺ と塩基の OH⁻ から水から生じる発熱反応のみで、その反応エンタルピーは酸と塩基の種類によらないから。

(3) 72 kJ

解説 (1) 水溶液の密度が 1.0 g/cm³ であり、1.0 mL = 1.0 cm³ なので、塩酸 200 mL

は 200 g、水酸化ナトリウム水溶液 40 mL は 40 g である。

よって、混合溶液の質量は 240 g である。

比熱(比熱容量)とは物質 1 g の温度を 1 K 上げるのに要する熱量であるから、

発熱量 = 質量 × 比熱 × 温度上昇度 より、

発熱量 = 240 g × 4.2 J/(g · K) × 2.2 K

起こった中和反応は、HCl + NaOH → NaCl + H₂O で、混合した HCl と NaOH

の物質量は、

HCl : 0.20 mol/L × $\frac{200}{1000}$ L = 0.040 mol

NaOH : 1.0 mol/L × $\frac{40}{1000}$ L = 0.040 mol

よって、過不足なく反応し、水が 0.040 mol 生じている。中和エンタルピーは中和で生じる水 1 mol 当たりで表すから、

$-\frac{240 \text{ g} \times 4.2 \text{ J/(g} \cdot \text{K)} \times 2.2 \text{ K}}{0.040 \text{ mol}} = -55440 \text{ J/mol} \approx -55 \text{ kJ/mol}$

(2) 塩酸や硫酸は、水中でほぼ完全に電離する。中和の本質の反応は、

H⁺ + OH⁻ → H₂O であり、中和エンタルピーは、酸・塩基の物質質量当たりでなく中和で生じる水 1 mol 当たりで表すので、強酸と強塩基の薄い溶液の中和では、酸・塩基の種類によらず中和エンタルピーの値は一定となる。

(3) 反応エンタルピーを反応式で表すと、

HCl(aq) + NaOH(aq) → NaCl(aq) + H₂O(液) ΔH = -55.44 kJ …… ①

NaOH(固) + aq → NaOH(aq) ΔH = -44.5 kJ …… ②

エンタルピー変化は、NaOH(固) 1.0 mol が溶解する際の溶解エンタルピーと、水 0.50 mol が生成する際の中和エンタルピーの和になるので、

(-44.5 kJ/mol) × 1.0 mol + (-55.44 kJ/mol) × 0.50 mol = -72.22 kJ ≈ -72 kJ

27) 混合気体の燃焼

解答 (1) エタン : プロパン = 2 : 1 (2) -2220 kJ/mol

解説 (1) 混合気体中のエタンを x [mol]、プロパンを y [mol] とすると、混合気体の体積より

$x + y = \frac{22.4}{22.4} = 1 \text{ (mol)}$ …… ①

C₂H₆ + $\frac{7}{2}$ O₂ → 2CO₂ + 3H₂O

C₃H₈ + 5O₂ → 3CO₂ + 4H₂O

エタンとプロパンの燃焼の反応式より、それぞれの燃焼に必要な酸素は $\frac{7}{2}x$

[mol] と 5y [mol] であるから

$\frac{7}{2}x + 5y = 4.00 \text{ (mol)}$ …… ②

①, ②より $x = \frac{2}{3} \text{ (mol)}$, $y = \frac{1}{3} \text{ (mol)}$ x : y = $\frac{2}{3} : \frac{1}{3} = 2 : 1$

(2) プロパンの燃焼エンタルピーを Q [kJ/mol] とすると、全発熱量より

結晶格子・熱化学・化学平衡 練習問題【解答】

$$-1560 \times \frac{2}{3} + Q \times \frac{1}{3} = -1780 \quad Q = -2220 \text{ (kJ/mol)}$$

28 炭素の同素体

【解答】 フラーレン>ダイヤモンド>黒鉛

【解説】 炭素 C 原子 1 mol について比較する。

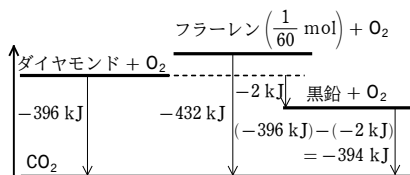
ダイヤモンドの C + O₂ は、CO₂ よりもエンタルピーが 396 kJ 大きい。

フルーレン 1 mol には C 原子が 60 mol 含まれているので、フルーレンの燃焼のエンタルピー変化は C 原子 1 mol 当たり $\frac{-25930}{60} \text{ kJ} \approx -432 \text{ kJ/mol}$ となり、フルーレン

の C + O₂ は CO₂ よりもエンタルピーが 432 kJ 大きい。

黒鉛のエンタルピーはダイヤモンドのエンタルピーより 2 kJ 小さいので、黒鉛の C + O₂ は CO₂ よりもエンタルピーが 394 kJ 大きい。

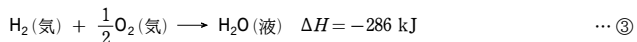
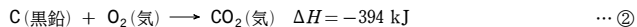
O₂ が共通なので、各同素体のもつエンタルピーの大小の順は、フルーレン>ダイヤモンド>黒鉛 となる。



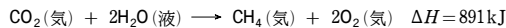
29 反応エンタルピー

【解答】 反応エンタルピーは 891 kJ/mol, 吸熱反応

【解説】 CO₂(気), H₂O(液), CH₄(気)の生成エンタルピーを式で表すと、次のようになる。



④式 - ②式 - ③式 × 2 より、



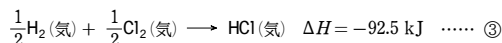
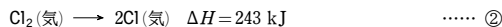
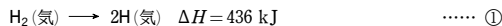
よって、問題文の①式の反応の反応エンタルピーは 891 kJ/mol である。

また、反応エンタルピーが正であるので、この反応は吸熱反応である。

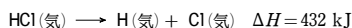
30 結合エネルギー

【解答】 (1) 432 kJ/mol (2) -46 kJ/mol (3) 738 kJ/mol

【解説】 (1) 2 個の原子が結合するのは、不対電子が対になって両方の原子核を回るほうが、原子が離れているよりも安定な(エネルギーが少ない)ためである。したがって、結合が切れて原子になるためにはエネルギーを得る必要があり、その量を結合 1 mol 当たりで表したものを**結合エネルギー**という。したがって、結合エネルギーをエンタルピー変化で表すと、 $\Delta H > 0$ となる。

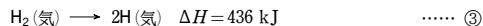
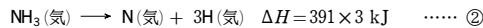
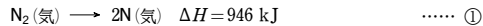


①式 × $\frac{1}{2}$ + ②式 × $\frac{1}{2}$ - ③式 より、

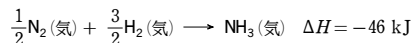


これは、H-Cl の結合エネルギーが 432 kJ/mol であることを表している。

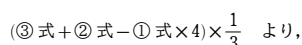
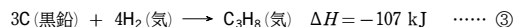
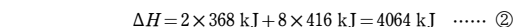
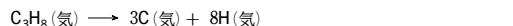
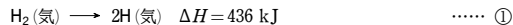
(2) 与えられた結合エネルギーをエンタルピー変化で表すと、



①式 × $\frac{1}{2}$ + ③式 × $\frac{3}{2}$ - ②式 より、



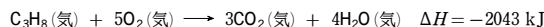
(3) 黒鉛の昇華の反応式は C(黒鉛) → C(気) であるから、この反応のエンタルピー変化を求めればよい。



31 結合エネルギーと反応エンタルピー

【解答】 331 kJ/mol

【解説】 反応熱 = (生成物の結合エネルギーの総和) - (反応物の結合エネルギーの総和)



$$(413 \text{ kJ/mol} \times 8 \text{ mol} + Q \text{ [kJ/mol]} \times 2 \text{ mol} + 498 \text{ kJ/mol} \times 5 \text{ mol})$$

$$- (799 \text{ kJ/mol} \times 6 \text{ mol} + 463 \text{ kJ/mol} \times 8 \text{ mol})$$

$$= -2043 \text{ kJ}$$

$$Q = 330.5 \text{ kJ/mol} \approx 331 \text{ kJ/mol}$$

32 光化学反応

【解答】 (1) ウ (2) イ (3) ア

【解説】 光の吸収によって引き起こされる化学反応を、光化学反応という。

(1) 化学反応に伴って光を発生する現象を化学発光という。反応エンタルピーが光エネルギーとして放出される現象で、ホタルが光を発生する現象も化学発光である。

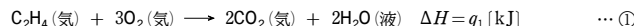
(2) 緑色植物でクロロフィルが光エネルギーを吸収して、二酸化炭素と水から糖類を合成する反応で、同時に酸素が発生する。

(3) 光が当たると触媒としてはたらくものが光触媒で、酸化チタン(IV)がよく知られている。

33 反応エンタルピーの算出

【解答】 ア

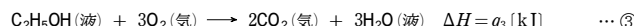
【解説】 C₂H₄(気)の燃焼エンタルピー



C₂H₄(気)の生成エンタルピー



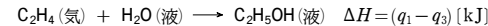
C₂H₅OH(液)の燃焼エンタルピー



C₂H₅OH(液)の生成エンタルピー



①式 - ③式 より、

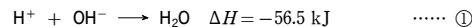


34 反応エンタルピーの算出

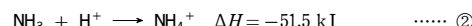
【解答】 5.0 kJ/mol

【解説】 アンモニアはほとんど電離しないので、硝酸との反応はアンモニア分子と水素イオンの反応であり、この反応の反応エンタルピーはアンモニアの電離のエンタルピーと水素イオンと水酸化物イオンの中和エンタルピーの和である。

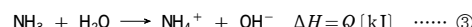
水素イオンと水酸化物イオンの中和エンタルピーは



アンモニアはほとんど電離していないから、アンモニアと硝酸の反応エンタルピーは



設問のアンモニアの電離の反応エンタルピーは



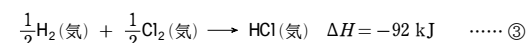
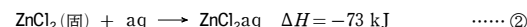
① + ③ = ② より、 $-56.5 + Q = -51.5$

$$Q = 5.0 \text{ (kJ)}$$

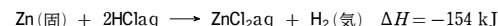
35 反応エンタルピー

【解答】 Zn(固) + 2HCl(aq) → ZnCl₂(aq) + H₂(気) ΔH = -154 kJ

【解説】 Zn(固) + Cl₂(気) → ZnCl₂(固) ΔH = -415 kJ ……①



① + ② - ③ × 2 - ④ × 2 より



【注意】 aq は多量の水を表すから、計算の結果 HCl(aq) + aq になったときは HCl(aq) でよく、2aq となったときは aq でよい。

36 反応エンタルピーの測定

【解答】 (a) 溶解 (b) t₅ - t₁ (c) -44 (d) 中和 (e) 4.5 (f) ヘス (g) -100 (h) 12

【解説】 (b) 図に示された最高温度に達するまでも、最高温度以後と同じ割合で熱が失われたとして、溶解完了後の温度変化を示す直線を時間 0 まで延ばし、得られた t₅ の温度を反応によって到達した最高温度とする。よって、温度上昇度は t₅ - t₁ の値となる。

(c) 水 (1.00 g/cm³ × 50 cm³ =) 50 g と NaOH 2.0 g の合計 52 g の水溶液の温度が 10.5 K 上昇したから、

$$\text{発熱量} = \text{質量} \times \text{比熱} \times \text{温度上昇度} \\ = 52 \text{ g} \times 4.0 \text{ J/(g} \cdot \text{K)} \times 10.5 \text{ K} = 2184 \text{ J}$$

NaOH 1 mol 当たりのエンタルピー変化

$$-2184 \text{ J} \times \frac{40 \text{ g/mol}}{2.0 \text{ g}} = -43680 \text{ J/mol} \approx -44 \text{ kJ/mol}$$

(e) 混合した溶質の物質量は、HCl が 1.0 mol/L × $\frac{100}{1000}$ L = 0.10 mol、

NaOH が 1.0 mol/L × $\frac{50}{1000}$ L = 0.050 mol したがって、0.050 mol ずつが中和する。

また、混合溶液の質量は、
 $1.02 \text{ g/cm}^3 \times 100 \text{ cm}^3 + 1.04 \text{ g/cm}^3 \times 50 \text{ cm}^3 = 154 \text{ g}$

結晶格子・熱化学・化学平衡 練習問題【解答】

発熱量 = 質量 × 比熱 × 温度上昇度 より、

$$56 \times 10^3 \text{ J/mol} \times 0.050 \text{ mol} = 154 \text{ g} \times 4.0 \text{ J/(g} \cdot \text{K)} \times \Delta T [\text{K}]$$

$$\Delta T = 4.54 \dots \text{ K} \approx 4.5 \text{ K}$$

(g) NaOHの溶解エンタルピーと中和エンタルピーの和になるので、

$$(-44 \text{ kJ/mol}) + (-56 \text{ kJ/mol}) = -100 \text{ kJ/mol}$$

溶解エンタルピー 中和エンタルピー

(h) 混合した溶質の物質量は、HClが0.10 mol、NaOHが0.050 mol、

したがって、NaOHはすべて反応する。また、混合溶液の質量は、

$$1.02 \text{ g/cm}^3 \times 100 \text{ cm}^3 + 2.0 \text{ g} = 104 \text{ g}$$

発熱量 = 質量 × 比熱 × 温度上昇度 より、

$$100 \times 10^3 \text{ J/mol} \times 0.050 \text{ mol} = 104 \text{ g} \times 3.9 \text{ J/(g} \cdot \text{K)} \times \Delta T [\text{K}]$$

$$\Delta T = 12.3 \dots \text{ K} \approx 12 \text{ K}$$

37] プロパンの不完全燃焼

解答 (1) 4.70 mol (2) $1.88 \times 10^3 \text{ kJ}$

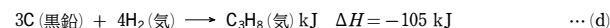
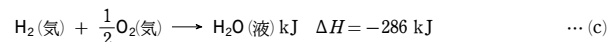
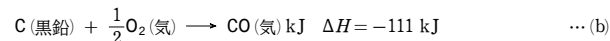
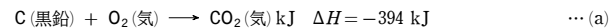
解説 完全燃焼 $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}(\text{気}) \quad \Delta H = Q_1 [\text{kJ}] \quad \dots \text{①}$

不完全燃焼 $\text{C}_3\text{H}_8 + \frac{7}{2}\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO} + 4\text{H}_2\text{O}(\text{気}) \quad \Delta H = Q_2 [\text{kJ}] \quad \dots \text{②}$

(1) 生成したCO₂とCOの割合から、①の反応をしたC₃H₈は0.800 mol、②の反応をしたC₃H₈は0.200 molとなるから、消費されたO₂は、

$$0.800 \text{ mol} \times 5 + 0.200 \text{ mol} \times \frac{7}{2} = 4.70 \text{ mol}$$

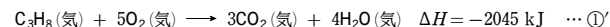
(2) 与えられた生成エンタルピーを反応式で表すと、



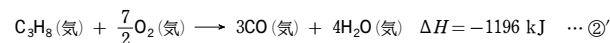
生じる水は気体であるから、H₂O(気)の生成エンタルピーは(c)式+(e)式より、



①式の反応のQ₁[kJ]は、(a)式×3+(f)式×4-(d)式より、



②式の反応のQ₂[kJ]は、(b)式×3+(f)式×4-(d)式より、



よって、トータルエンタルピー変化[kJ]

$$= (-2045 \text{ kJ/mol}) \times 0.800 \text{ mol} + (-1196 \text{ kJ/mol}) \times 0.200 \text{ mol}$$

$$= -1875.2 \approx -1.88 \times 10^3 \text{ kJ}$$

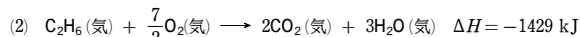
38] 結合エネルギーと反応エンタルピー

解答 (1) 413 kJ/mol (2) 324 kJ/mol (3) -2056 kJ/mol

解説 (1) $\text{CH}_4(\text{気}) \rightarrow \text{C}(\text{気}) + 4\text{H}(\text{気}) \quad \Delta H = 1652 \text{ kJ}$

CH₄1分子中にC-Hが4個含まれるから、C-H 4 molの結合エネルギーが1652 kJである。よって、

$$\frac{1652 \text{ kJ/mol}}{4} = 413 \text{ kJ/mol}$$



反応エンタルピー=(反応物の結合エネルギーの総和)

-(生成物の結合エネルギーの総和)より、

$$\left(\frac{413 \text{ kJ/mol} \times 6 \text{ mol} + x [\text{kJ/mol}] \times 1 \text{ mol} + 498 \text{ kJ/mol} \times \frac{7}{2} \text{ mol} \right)}{\text{C-H} \quad \text{C-C} \quad \text{O=O}}$$

$$- \left(\frac{799 \text{ kJ/mol} \times 4 \text{ mol} + 463 \text{ kJ/mol} \times 6 \text{ mol} \right)}{\text{C=O} \quad \text{O-H}}$$

$$= -1429 \text{ kJ}$$

$$x = 324 \text{ kJ/mol}$$

(3) C₃H₈は分子中にC-H結合8個、C-C結合2個を含む。



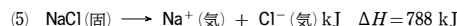
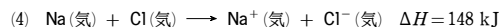
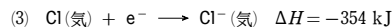
$$Q [\text{kJ}] = \left(\frac{413 \text{ kJ/mol} \times 8 \text{ mol} + 324 \text{ kJ/mol} \times 2 \text{ mol} + 498 \text{ kJ/mol} \times 5 \text{ mol} \right)}{\text{C-H} \quad \text{C-C} \quad \text{O=O}}$$

$$- \left(\frac{799 \text{ kJ/mol} \times 6 \text{ mol} + 463 \text{ kJ/mol} \times 8 \text{ mol} \right)}{\text{C=O} \quad \text{O-H}}$$

$$= -2056 \text{ kJ}$$

39] 格子エネルギー

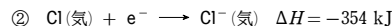
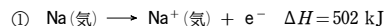
解答 (1) 電子親和力 (2) Na(気)



解説 (1), (3) [ア]の354 kJに対応する変化は、Cl(気) + e⁻ → Cl⁻(気)であり、Cl原子がe⁻を得てCl⁻イオンになるときに放出するエンタルピーを表している。

(2) 昇華エンタルピー107 kJに対応する変化は Na(固) → [イ]、イオン化エネルギー502 kJに対応する変化は [イ] → Na⁺(気) + e⁻であるから、[イ]はNa(気)とわかる。

(4) Na(気) + Cl(気) → Na⁺(気) + Cl⁻(気)の反応エンタルピーは、



の和であるから、

$$502 \text{ kJ} + (-354 \text{ kJ}) = 148 \text{ kJ}$$

(5) ヘスの法則より、NaCl(固)がNa⁺(気)と

Cl⁻(気)になる(矢印→)ときのエンタルピー

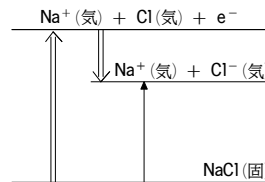
変化Q[kJ]は、⇒で示される変化の反応

エンタルピーの総和に等しいから、

$$Q [\text{kJ}] = 411 \text{ kJ}(\text{逆反応}) + 107 \text{ kJ}$$

$$+ 122 \text{ kJ} + 502 \text{ kJ} + (-354 \text{ kJ})$$

$$= 788 \text{ kJ}$$



40] 反応速度

解答 (a) 減少 (b) 生成物 (c) 衝突 (d) 大き (e) 大き (f) 大き

解説 反応速度は、単位時間に減少する反応物のモル濃度(または物質質量)、あるいは単位時間に増加する生成物のモル濃度(または物質質量)で表される。

$$\text{反応速度} = \frac{\text{反応物のモル濃度の減少量(または生成物のモル濃度の増加量)}}{\text{反応時間}}$$

反応速度は、物質の濃度、圧力、温度、触媒により変化する。

化学反応は、物質の原子の組合せの変化であるから、新しい組合せの相手と遭遇する、すなわち反応物粒子どうしが衝突することが必要条件となる。

単位時間に衝突する回数が多ければ、それだけ反応は多く起こる。

したがって、反応物の濃度が大きいと単位時間当たりの衝突回数が増し、反応速度は大きくなる。一般に反応速度は衝突する粒子のモル濃度の何乗かに比例する。気体の反応では圧力が高いと単位体積当たりの分子の数が多く、反応速度は大きくなる。

41] 反応速度

解答 (1) Aの減少速度: $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$, Bの減少速度: $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$

$$(2) 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$$

解説 (1) 化学反応式の係数の比より、Aの減少速度はCの生成速度の $\frac{1}{2}$ である。

$$\frac{1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}}{2} = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$$

Bの減少速度は、Cの生成速度と同じである。

(2) Cの生成速度がBのモル濃度の2乗に比例するから、モル濃度を3倍にするとCの生成速度は3²=9(倍)になる。よって、

$$1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)} \times 9 \approx 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$$

42] 反応速度

解答 (a) $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$ (b) $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$

解説 (a) $\frac{[\text{HI}] \text{の減少量} [\text{mol/L}]}{\text{反応時間} [\text{s}]} = \frac{0.20 \text{ mol}}{10 \text{ L} \times 5.0 \text{ s}} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$

(b) $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ より、H₂の生成速度はHIの分解速度の $\frac{1}{2}$ であるから、

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

43] 反応速度

解答 (1) $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$ (2) $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/s}$

解説 (1) $\frac{[\text{H}_2\text{O}_2] \text{の減少量} [\text{mol/L}]}{\text{反応時間} [\text{s}]} = \frac{-(0.20 - 0.35) \text{ mol/L}}{(5.0 \times 60) \text{ s}} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$

(2) $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ より、O₂の発生量[mol]は、

$$(0.35 - 0.20) \text{ mol/L} \times \frac{100}{1000} \text{ L} \times \frac{1}{2} = 7.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

[H₂O₂]の変化量 / 溶液の体積 反応式の係数比

$$\frac{\text{O}_2 \text{の発生量} [\text{mol}]}{\text{反応時間} [\text{s}]} = \frac{7.5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{(5.0 \times 60) \text{ s}} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/s}$$

44] 反応速度式

解答 (1) 0.5倍 (2) (反応)速度定数 (3) $1.8 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$ (4) 触媒

解説 (1) vは[A]の2乗と[B]に比例するから、[A]が0.5倍、[B]が2倍になると、vは0.5²×2=0.5(倍)になる。

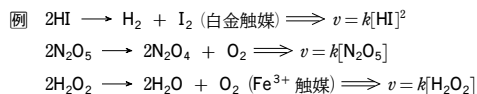
(3) $v = k[\text{A}]^2[\text{B}]$ より、

$$v [\text{mol/(L} \cdot \text{s)}] = 5.0 \times 10^{-2} \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s}) \times (0.30 \text{ mol/L})^2 \times 0.40 \text{ mol/L} = 1.8 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$$

補足 本問ではvは[A]²と[B]に比例し、モル濃度の乗数は反応式の係数と同じに

結晶格子・熱化学・化学平衡 練習問題【解答】

なっている。しかし、化学反応式は最終的な結果のみを記したものであり、左辺の粒子が係数で示された数だけ同時に衝突して反応が起きるわけではない。そのため、反応速度と反応物のモル濃度の関係は化学反応式からはわからず、実験の結果によることになる。そして、求められた反応速度式から実際の反応の様子を説明していくのである。



(4) 速度定数 k は、反応の種類や温度により変わるが、反応物の濃度変化の影響を受けない。したがって、設問で加えた物質は A や B ではない。よって、速度定数を大きくしたのは、反応が速く起こるような経路をつくる物質、触媒である。

45) 反応速度

【解答】 (1) $a=2, b=1$ (2) $60 \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$ (3) 0.75

【解説】 (1) [Y] が一定の実験 ①, ④, ⑤ で, [X] が 2 倍, 3 倍になると, Z の生成速度が 4 倍, 9 倍, すなわち 2^2 倍, 3^2 倍になるから, $a=2$ 。
 [X] が一定の実験 ①, ②, ③ で, [Y] が 2 倍, 3 倍になると, Z の生成速度が 2 倍, 3 倍になるから, $b=1$ 。

(2) (1) より, Z の生成の反応速度式は, $v = k[\text{X}]^2[\text{Y}]$ 。この式に実験 ① のデータを代入して,

$$0.060 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s}) = k \times (0.10 \text{ mol}/\text{L})^2 \times 0.10 \text{ mol}/\text{L}$$

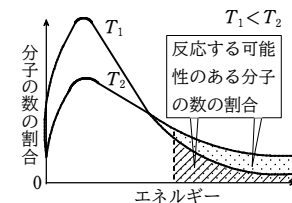
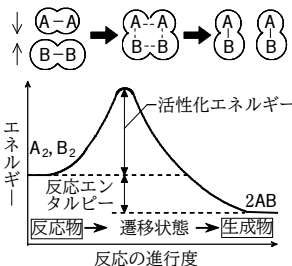
$$k = 60 \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

(3) $v [\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})] = \frac{60 \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s}) \times (0.25 \text{ mol}/\text{L})^2 \times 0.20 \text{ mol}/\text{L}}{k [\text{X}]^2 [\text{Y}]}$
 $= 0.75 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$

46) 反応速度とエネルギー

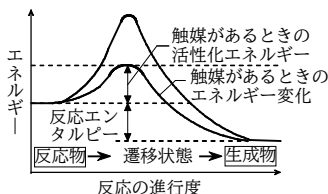
【解答】 (a) 活性化エネルギー (b) 触媒 (c) 小さ (d) 変わらない(同じである)

【解説】 (a) 分子が衝突しても、必ず反応が起こるわけではない。反応が起こるのは、ある大きさ以上のエネルギーをもった分子が適切な方向で衝突したときだけである。その結果、それまでの結合が緩み、新しい結合が生じたエネルギーの高い不安定な中間状態(遷移状態)になり、さらにそれまでの結合が切れて新しい結合が生じた結果、安定な生成物の分子になる。



この遷移状態になるために必要なエネルギーを活性化エネルギーという。
 反応は活性化エネルギー以上のエネルギーをもった分子間で起こるが、温度が高くなるとこの分子の数が増えるので、反応が速くなる。
 (b)~(d) 触媒は反応しやすい中間体をつくる。すなわち、触媒は活性化エネルギーの小さい反応経路をつくるため、

エネルギーの小さい反応物の粒子も反応できるようになり、反応が速くなる。反応エンタルピーの総和は、反応経路に関係なく、反応前と反応後の物質の種類と状態により決まる(ヘスの法則)。よって、触媒が存在するときとしないときで、反応エンタルピーは変わらない。



47) 温度と濃度変化

【解答】 (1) ウ (2) ウ

【解説】 (1) 分解速度が大きいと、一定時間における反応物の濃度の減少が大きくなり、濃度曲線の傾きが急である。
 (2) 温度が高いと反応が速く、一定時間後の濃度が最も低い。

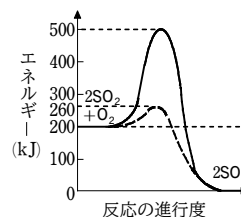
48) 2分子の単体の反応

【解答】 (1) 遷移状態(活性化状態) (2) 活性化エネルギー (3) 放出する (4) ある

【解説】 物質が反応するには、反応物の粒子が衝突し、反応物の結合が切れかかり、同時に新しい結合が生じた中間状態(遷移状態)を経なければならない。この中間の状態は、エネルギーの高い状態である。よって、反応物の粒子が中間体と反応物の差以上のエネルギーをもっていないと、衝突しても反応が起こらない。
 遷移状態から反応物の結合が切れて新しい結合が生じると、生成物になる。このとき、遷移状態と生成物の差のエネルギーを放出する。また、遷移状態になっても反応が進行するとは限らず、もとの状態にもどることも多い。

49) 反応経路図

【解答】 (1) $-200 \text{ kJ}/\text{mol}$ (2) 300 kJ (3) 500 kJ (4) $200 \text{ kJ}/\text{mol}$ (5) 右図



【解説】 活性化エネルギー = (遷移状態のエネルギー) - (反応物のエネルギー)
 反応エンタルピー = (反応物のエンタルピー) - (生成物のエンタルピー)

- (1) $\Delta H = 0 \text{ kJ} - 200 \text{ kJ} = -200 \text{ kJ}$
 (2) $500 \text{ kJ} - 200 \text{ kJ} = 300 \text{ kJ}$
 (3) $500 \text{ kJ} - 0 \text{ kJ} = 500 \text{ kJ}$
 (4) $\Delta H = 200 \text{ kJ} - 0 \text{ kJ} = 200 \text{ kJ}$

50) 反応経路図

【解答】 (1) オ (2) 120 kJ (3) イ (4) オとク (5) ウ

【解説】 (1) 反応物と生成物のエネルギーの差が反応エンタルピーで、生成物のエネルギーのほうが低いときは発熱反応、高いときは吸熱反応である。
 (2) 反応物と遷移状態のエネルギーの差が活性化エネルギーである。
 (3) 発熱反応は、生成物のエンタルピーのほうが反応物のエンタルピーよりも低い反応であるから、(ア)(イ)(ウ)(カ)(キ)が該当する。そのうち、発熱量が最も大きいものは、生成物と反応物のエンタルピーの差が最も大きい(イ)である。

- (4) 正反応の活性化エネルギー Q_1 と逆反応の活性化エネルギー Q_2 が逆になっているものを選ばばよい。よって(オ)と(ク)。
 (5) 反応前後のエネルギーがそれぞれ同じで、活性化エネルギーが小さくなっているものを選ぶ。

51) 反応速度と温度

【解答】 (1) 活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子の数が増加するため。(31字)
 (2) 8.1×10^2 分

【解説】 (1) 分子の運動が速いと分子のもつエネルギーは大きく、遅いと分子のもつエネルギーは小さくなる。そのため、温度が上昇すると、分子どうしの衝突回数の増加とともに、活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子の増加をもたらす、反応速度は大きくなる。

ある温度での気体分子の運動エネルギーは同じではなく、0 から非常に大きい値まで広い範囲に山型に分布している。温度が高くなるとエネルギーの小さい分子が減り、エネルギーの大きい分子が増えるので、エネルギー分布の山は全体的にエネルギーの大きい方向にずれ、山の高さは低くなる。このとき温度が 10 K 上がると活性化エネルギー以上のエネルギーをもった分子の数が 2~3 倍になることが多く、反応の速度は 2~3 倍になる。

(2) 温度が 10 K 下がると反応速度が $1/3$ になるから、40 K 下がると $(1/3)^4$ になる。よって、反応に必要な時間は、 $3^4 = 81$ (倍) になる。
 $10 \text{ 分} \times 81 = 810 \text{ 分} = 8.1 \times 10^2 \text{ 分}$

52) 反応速度

【解答】 (1) 0.30 mol (2) (a) $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ (b) 0.085 mol/L
 【解説】 (1) 生成量 [mol] = 生成速度 [mol/(L·s)] × 体積 [L] × 時間 [s]
 $= 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s}) \times 10.0 \text{ L} \times 50 \text{ s} = 0.30 \text{ mol}$

【別解】 50 秒後の C の生成量を x [mol] とすると、

$$\frac{\text{生成物の増加量} [\text{mol}/\text{L}]}{\text{反応時間} [\text{s}]} = \frac{x [\text{mol}]}{50 \text{ s}} = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

$$x = 0.30 \text{ mol}$$

(2) (a) A と C の係数の比より、A の反応速度は C の生成速度の $\frac{1}{2}$

$$\frac{6.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})}{2} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

(b) 最初の A のモル濃度は、 $\frac{1.00 \text{ mol}}{10.0 \text{ L}} = 0.100 \text{ mol}/\text{L}$

A のモル濃度の減少量は、

$$\frac{3.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s}) \times 50 \text{ s}}{\text{A の反応速度}} = 0.015 \text{ mol}/\text{L}$$

反応後のモル濃度は、 $0.100 \text{ mol}/\text{L} - 0.015 \text{ mol}/\text{L} = 0.085 \text{ mol}/\text{L}$

【別解】 (1) より、反応した A の物質量は $\frac{0.30 \text{ mol}}{\text{C の生成量}} \times \frac{1}{2} = 0.15 \text{ mol}$

したがって、反応後の A の物質量とモル濃度は、

$$1.00 \text{ mol} - 0.15 \text{ mol} = 0.85 \text{ mol}$$

$$\frac{0.85 \text{ mol}}{10.0 \text{ L}} = 0.085 \text{ mol}/\text{L}$$

53) 過酸化水素の分解

【解答】 (1) 0.24 /min (2) モル濃度によらず一定である。

結晶格子・熱化学・化学平衡 練習問題【解答】

解説 (1) 平均の反応速度 $v = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2] \text{の減少量} [\text{mol/L}]}{\text{反応時間} [\text{min}]} = \frac{-(0.38 - 0.62) \text{ mol/L}}{2.0 \text{ min}} = 0.12 \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$

平均のモル濃度 $[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{(0.62 + 0.38) \text{ mol/L}}{2} = 0.50 \text{ mol/L}$

v は $[\text{H}_2\text{O}_2]$ に比例するから、 $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$ より、

$$k = \frac{v}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{0.12 \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}}{0.50 \text{ mol/L}} = 0.24 / \text{min}$$

補足 反応時間を秒 (s) で表すと、

$$\text{平均の反応速度 } v = \frac{-(0.38 - 0.62) \text{ mol/L}}{(2.0 \times 60) \text{ s}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$$

$$k = \frac{v}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}}{0.50 \text{ mol/L}} = 4.0 \times 10^{-3} / \text{s} \quad \text{となる。}$$

解答する単位に特に指定がない場合は、反応時間は問題文中の単位 (秒 (s), 分 (min), 時間 (h)) に合わせて計算してよい。

(2) c (mol/L) の H_2O_2 水の濃度が $\frac{1}{2}c$ (mol/L) になるまでの時間を t (s) とすると、

$$\text{反応速度 } v = \frac{\frac{1}{2}c \text{ (mol/L)}}{t \text{ (s)}} = \frac{c}{2t} \text{ (mol/(L} \cdot \text{s))}$$

$$\text{平均のモル濃度 } [\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{(c + \frac{1}{2}c) \text{ (mol/L)}}{2} = \frac{3}{4}c \text{ (mol/L)}$$

$$v = k[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ より、} \frac{c}{2t} \text{ (mol/(L} \cdot \text{s))} = k \times \frac{3}{4}c \text{ (mol/L)}$$

$$t \text{ (s)} = \frac{2}{3k} \text{ (s)}$$

時間 t (s) には濃度の項 (c (mol/L)) は含まれていないので、濃度によらず一定である。

54 過酸化水素の分解

解答 (1) 0.187 mol/L (2) 7.65×10^{-4} mol (3) 0.599 mol/L

(4) 3.40×10^{-3} mol/(L·s) (5) 6.91×10^{-3} /s

解説 (1) $-(0.813 - 1.000) \text{ mol/L} = 0.187 \text{ mol/L}$

(2) $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

発生した O_2 の物質量 = 減少した H_2O_2 の物質量の $\frac{1}{2}$ であるから、

$$0.153 \text{ mol/L} \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} \times \frac{1}{2} = 7.65 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$(3) \frac{(0.660 + 0.538) \text{ mol/L}}{2} = 0.599 \text{ mol/L}$$

$$(4) \frac{[\text{H}_2\text{O}_2] \text{の減少量} [\text{mol/L}]}{\text{反応時間} [\text{s}]} = \frac{0.102 \text{ mol/L}}{30 \text{ s}} = 3.40 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$$

(5) 平均の分解速度 v が平均の濃度 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ に比例するとき、 $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$ が成りたち、

k は $\frac{v}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$ より求められる。

$$[0 \sim 30 \text{ 秒}] \frac{6.23 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}}{0.907 \text{ mol/L}} \approx 6.87 \times 10^{-3} / \text{s}$$

$$[30 \sim 60 \text{ 秒}] \frac{5.10 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}}{0.737 \text{ mol/L}} \approx 6.92 \times 10^{-3} / \text{s}$$

$$[60 \sim 90 \text{ 秒}] \frac{4.07 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}}{0.599 \text{ mol/L}} \approx 6.79 \times 10^{-3} / \text{s}$$

$$[90 \sim 120 \text{ 秒}] \frac{3.40 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}}{0.487 \text{ mol/L}} \approx 6.98 \times 10^{-3} / \text{s}$$

$$[120 \sim 150 \text{ 秒}] \frac{2.73 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}}{0.395 \text{ mol/L}} \approx 6.91 \times 10^{-3} / \text{s}$$

各計算値は一定とみなされるので、 $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$ の式は成りたつと判断でき、120～150秒での k の値は $6.91 \times 10^{-3} / \text{s}$ となる。

55 反応速度と温度

解答 T_2

解説 反応速度式が $v = k[A]$ で表される反応は、同じ温度のとき、A の濃度が半分になる時間 (半減期) が一定である。したがって、反応開始時の濃度 (初濃度) に対する半減期に注目する。図 2 より、初濃度 0.6 mol/L が半分の 0.3 mol/L になっている時間、すなわち半減期は 80 分である。図 1 において半減期が 80 分であるのは、温度が T_2 のグラフである。

別解 温度が同じとき、同じ濃度の範囲 (例えば 0.6 mol/L～0.3 mol/L) の平均の反応速度は等しくなるので、反応時間も同じはずである。図 2 で 0.6 mol/L～0.3 mol/L の反応時間は 80 分であるので、図 1 において 0.6 mol/L～0.3 mol/L の反応時間が 80 分であるグラフを選ぶと、温度は T_2 となる。

56 反応速度

解答 (1) 活性化エネルギーのより小さな反応経路ができて、活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子の数が増加するため。(54 字)

(2) 化学反応は複数の段階を経て進行する場合が多く、化学反応式通りの段階を経るとは限らないため。(45 字)

解説 (2) 単一の段階のみを経る反応を素反応、複数の段階を経る反応を多段階反応という。多段階反応は複数の素反応からなり、その反応速度は、最も遅い反応速度の素反応に依存する。そのため、反応速度と反応物の濃度との関係を全体の化学反応式のみから決めることはできない。

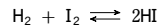
57 平衡状態

解答 (a) 大き(速) (b) 小さ(遅) (c) 小さ(遅) (d) 大き(速)

(e) 同じ(等しく) (f) v' (g) 化学平衡 (h) $\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$ (i) 平衡定数

(j) 化学平衡 (質量作用)

解説 水素とヨウ素からヨウ化水素が生じる反応は可逆反応で、次式で表される。



この正反応の反応速度 v は $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$ と表されることが知られているので、反応の初期の $[\text{H}_2]$ 、 $[\text{I}_2]$ の大きいときは反応は速い。しかし、反応が進むに従い、 $[\text{H}_2]$ 、 $[\text{I}_2]$ とも小さくなり、 v も小さくなる。

一方、逆反応の反応速度 v' は、 $v' = k'[\text{HI}]^2$ と表されることが知られている。 H_2 と I_2 の混合直後は HI が存在しないので、逆反応の反応速度は 0 であるが、 H_2 と I_2 の反応が進んで HI が増加するに従い、 v' は大きくなる。

可逆反応 $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons p\text{P} + q\text{Q}$ が平衡状態にあるとき、各物質のモル濃度

$[\text{A}]$ 、 $[\text{B}]$ 、 $[\text{P}]$ 、 $[\text{Q}]$ の間には、次の関係がある。

$$K_c = \frac{[\text{P}]^p [\text{Q}]^q}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} = \text{一定} \quad (K_c: \text{平衡定数})$$

これを $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ に適用すると、 $K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$ となる。

58 平衡定数

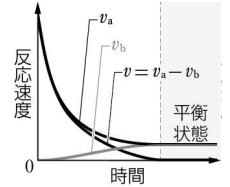
解答 (1) 正反応と逆反応の反応速度が等しくなり、反応が止まったように見える状態。(35 字)

(2) ヨウ素 : 0.25 mol ヨウ化水素 : 2.50 mol

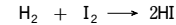
(3) $K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$ 、 $K = 50$ 、単位はなし (4) 変わらない。

解説 (1) 容積一定の密閉容器に水素とヨウ素を入れ、

圧力・温度を一定に保つと、正反応の反応速度 v_a と逆反応の反応速度 v_b は右図のように変化する。ある時刻以降、 v_a と v_b が等しくなると、見かけ上の反応速度 $v (= v_a - v_b)$ は 0 になり、反応が止まったように見える。この状態を化学平衡の状態、もしくは平衡状態という。



(2) 反応した H_2 は、 $1.75 \text{ mol} - 0.50 \text{ mol} = 1.25 \text{ mol}$



(反応前) 1.75 1.50 0 (mol)

(変化量) -1.25 -1.25 +2.50 (mol)

(平衡時) 0.50 0.25 2.50 (mol)

(3) 容器の容積を V [L] とすると、平衡時の各物質のモル濃度は、

$$[\text{H}_2] = \frac{0.50}{V} \text{ (mol/L)}, [\text{I}_2] = \frac{0.25}{V} \text{ (mol/L)}$$

$$[\text{HI}] = \frac{2.50}{V} \text{ (mol/L)}$$

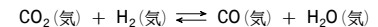
$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{2.50}{V} \text{ (mol/L)}\right)^2}{\frac{0.50}{V} \text{ (mol/L)} \times \frac{0.25}{V} \text{ (mol/L)}} = 50$$

(4) 平衡定数 K は、温度が同じであれば、濃度や圧力が変わっても一定である。

59 反応生成量

解答 一酸化炭素 : 0.50 mol, 水 : 0.50 mol

解説 生じる CO を x [mol] とすると、生じる H_2O も x [mol] である。



(反応前) 3.00 1.50 0 0 (mol)

(変化量) $-x$ $-x$ $+x$ $+x$ (mol)

(平衡時) $3.00 - x$ $1.50 - x$ x x (mol)

容器の容積を V [L] とすると、平衡時の各物質の濃度は、

$$[\text{CO}_2] = \frac{3.00 - x}{V} \text{ (mol/L)} \quad [\text{H}_2] = \frac{1.50 - x}{V} \text{ (mol/L)}$$

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{x}{V} \text{ (mol/L)}$$

したがって、平衡定数は、

$$K = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{\frac{x}{V} \text{ (mol/L)} \times \frac{x}{V} \text{ (mol/L)}}{\frac{3.00 - x}{V} \text{ (mol/L)} \times \frac{1.50 - x}{V} \text{ (mol/L)}} = 0.100$$

$$2x^2 + x - 1 = (2x - 1)(x + 1) = 0 \quad x = -1.0 \text{ mol}, 0.50 \text{ mol}$$

結晶格子・熱化学・化学平衡 練習問題【解答】

平衡時の各物質の物質量は正なので、 $3.00 - x > 0$ 、 $1.50 - x > 0$ 、 $x > 0$ これより、 $0 \text{ mol} < x < 1.50 \text{ mol}$ よって、 $x = 0.50 \text{ mol}$

60 エステル生成量

解答 (1) 4.0 (2) 酢酸エチル生成の方向

解説 (1)	CH_3COOH	$+$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	$+$	H_2O	
(反応前)	3.0		3.0		0		0	(mol)
(変化量)	-2.0		-2.0		+2.0		+2.0	(mol)
(平衡時)	1.0		1.0		2.0		2.0	(mol)

溶液の体積を V [L] とすると、各物質のモル濃度は、

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = \frac{1.0}{V} \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{2.0}{V} \text{ [mol/L]}$$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{\frac{2.0}{V} \text{ [mol/L]} \times \frac{2.0}{V} \text{ [mol/L]}}{\frac{1.0}{V} \text{ [mol/L]} \times \frac{1.0}{V} \text{ [mol/L]}} = 4.0$$

(2) 酢酸の物質量は、 $1.0 \text{ mol} + 1.0 \text{ mol} = 2.0 \text{ mol}$

酢酸エチルの物質量は、 $2.0 \text{ mol} + 1.0 \text{ mol} = 3.0 \text{ mol}$

溶液の体積を V' [L] とし、これらの値を平衡定数の式に代入してみると、

$$K' = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{\frac{3.0}{V'} \text{ [mol/L]} \times \frac{2.0}{V'} \text{ [mol/L]}}{\frac{2.0}{V'} \text{ [mol/L]} \times \frac{1.0}{V'} \text{ [mol/L]}} \stackrel{(1) \text{で求めた } K \text{ の値}}{=} 3.0 < 4.0$$

K' は K より小さいから、4.0 になるまで分子の物質が増え、分母の物質が減る。すなわち、平衡は右に移動し、酢酸エチルの量が増す。

61 圧平衡定数

解答 (1) N_2O_4 の分圧 $p_{\text{N}_2\text{O}_4} : 4.3 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、 NO_2 の分圧 $: 5.7 \times 10^4 \text{ Pa}$

(2) $7.6 \times 10^4 \text{ Pa}$

解説 (1) 最初の N_2O_4 の物質量を n [mol] とすると、反応した N_2O_4 は $0.40n$ [mol] である。

	N_2O_4	\rightleftharpoons	2NO_2	
(反応前)	n		0	[mol]
(変化量)	$-0.40n$		$+0.80n$	[mol]
(平衡時)	$0.60n$		$0.80n$	[mol]

平衡時の物質量の合計は、

$$0.60n \text{ [mol]} + 0.80n \text{ [mol]} = 1.40n \text{ [mol]}$$

分圧 = 全圧 \times モル分率 より、

$$\text{N}_2\text{O}_4 \text{ の分圧 } p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{0.60n \text{ [mol]}}{1.40n \text{ [mol]}} = \frac{3}{7} \times 10^5 \text{ Pa} \approx 4.3 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$\text{NO}_2 \text{ の分圧 } p_{\text{NO}_2} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{0.80n \text{ [mol]}}{1.40n \text{ [mol]}} = \frac{4}{7} \times 10^5 \text{ Pa} \approx 5.7 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$(2) \text{ 圧平衡定数 } K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left(\frac{4}{7} \times 10^5 \text{ Pa}\right)^2}{\frac{3}{7} \times 10^5 \text{ Pa}} \approx 7.6 \times 10^4 \text{ Pa}$$

62 平衡の移動

解答 (1) 右 (2) 移動しない (3) 左 (4) 左 (5) 移動しない (6) 左

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

- 加熱する \implies 加熱を打ち消すよう吸熱の方向 = 右に移動
- 圧力を高くする \implies 圧力が低くなる方向 \implies 気体分子の総数減少の方向に平衡が移動。両辺の気体の物質量が同じ場合は、どちらへ移動しても気体分子の総数は変わらない = 平衡は移動しない。
- 塩化水素を通じる \implies 水溶液中の Cl^- が増えるので、 Cl^- の増加を打ち消すよう Cl^- 消費の方向 = 左に移動
- 全圧一定でアルゴンを加える \implies アルゴンの分圧の分だけ N_2 、 H_2 、 NH_3 の圧力が下がるので、圧力低下を打ち消す方向、すなわち気体分子の総数増加の方向 = 左に移動
- 体積一定でアルゴンを加える \implies アルゴンの分圧の分だけ全圧が増すが、 N_2 、 H_2 、 NH_3 の圧力は変化しない = 平衡は移動しない。
- 固体が含まれている場合、固体の量は他の物質の平衡には影響しないので H_2O (気)、 CO 、 H_2 の間の関係だけ考えればよい。圧力を高くする \implies 圧力の上昇を打ち消す方向、すなわち気体分子の総数減少の方向 = 左に移動

63 平衡移動の条件

解答 エ

解説 気体 C の平衡時の濃度が大きくなるということは、平衡が右に移動することである。高温で平衡が右に移動するから、右向き反応は吸熱反応で、 $Q > 0$ となる。また、高压で平衡が右に移動するから、右向き反応は気体分子の総数が減少する反応で、係数の総和は右辺のほうが小さく、 $a + b > c$ となる。

64 アンモニアの合成

解答 (1) エ (2) ア (3) Fe_3O_4 (または Fe)

解説 (1) 温度が低いと、反応速度は小さくなる。また、反応式より、正反応は発熱反応であるため、ルシャトリエの原理より、平衡が右へ移動し、生成率は大きくなる。(2) 触媒を加えると、平衡に達するまでの反応時間は短くなるが、平衡時の生成率は変化しない。(3) 触媒の主成分の Fe_3O_4 が H_2 によって Fe へ還元され、この Fe が触媒としてはたらく。

65 pH の計算

解答 (1) 2.3 (2) 2.8 (3) 12.7 (4) 1.3

解説 $x = 10^n$ のとき、 n を x の対数(常用対数)といい、 $n = \log_{10} x$ と表す。

対数を用いて、 $[\text{H}^+] = a$ [mol/L] の水溶液の pH は次式で定義されている。

$$\text{pH} = -\log_{10} a$$

- $[\text{H}^+] = \text{酸の価数} \times \text{濃度} \times \text{電離度}$ より、
 $[\text{H}^+] = 1 \times 0.0050 \text{ mol/L} \times 1.0 = 0.0050 \text{ mol/L} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
 $\text{pH} = -\log_{10}(5.0 \times 10^{-3}) = -\log_{10}\left(\frac{1.0}{2.0} \times 10^{-2}\right) = -(\log_{10} 2.0^{-1} + \log_{10} 10^{-2})$
 $= -(-\log_{10} 2.0 - 2) = 2 + \log_{10} 2.0 = 2.30$
- $[\text{H}^+] = 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times 0.016 = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
 $\text{pH} = -\log_{10}(1.6 \times 10^{-3}) = -\log_{10}(16 \times 10^{-4}) = -(\log_{10} 2.0^4 + \log_{10} 10^{-4})$
 $= -(4\log_{10} 2.0 - 4) = 4 - 4\log_{10} 2.0 = 2.80$
- $[\text{OH}^-] = \text{塩基の価数} \times \text{濃度} \times \text{電離度}$ より、

$$[\text{OH}^-] = 1 \times 0.050 \text{ mol/L} \times 1.0 = 0.050 \text{ mol/L} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = 2.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(2.0 \times 10^{-13}) = -(\log_{10} 2.0 + \log_{10} 10^{-13}) = 13 - \log_{10} 2.0 = 12.70$$

(4) 塩酸の出す H^+ は 0.30 mol 、水酸化ナトリウム水溶液の出す OH^- は 0.20 mol 。よって、混合溶液 (2.0 L) は酸が過剰。残る H^+ の濃度は、

$$[\text{H}^+] = \frac{0.30 \text{ mol} - 0.20 \text{ mol}}{2.0 \text{ L}} = 0.050 \text{ mol/L} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(5.0 \times 10^{-2}) = -\log_{10}\left(\frac{1.0}{2.0} \times 10^{-1}\right) = -(\log_{10} 2.0^{-1} + \log_{10} 10^{-1}) = 1 + \log_{10} 2.0 = 1.30$$

66 水のイオン積

解答 (1) $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ (2) $1.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$

(3) $5.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$ (4) 1.8×10^{-9}

(5) 純水に酸を加えると水溶液中の $[\text{H}^+]$ が大きくなるが、水のイオン積

$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ を一定に保つため、水の電離平衡 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ が左に移動する。そのため、水の電離度は小さくなる。

解説 (1) この関係は、酸や塩基の水溶液中でも成りたつ。

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \quad (25^\circ\text{C})$$

(2) $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ より、 $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$ $= \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{0.010 \text{ mol/L}} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$

(3) 水酸化カルシウムは $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$ と電離する 2 価の強塩基(電離度 1.0)であるから、 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ より、

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{\frac{2 \times 0.010 \text{ mol/L} \times 1.0}{\text{電離度}}} = 5.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

(4) (1) より、水 1 L から生じる H^+ 、 OH^- は $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}$ である。また、

$$\text{水 } 1 \text{ L} = 1 \text{ kg} = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} \text{ であるから、電離度} = \frac{1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}}{\frac{1000}{18} \text{ mol}} = 1.8 \times 10^{-9}$$

67 塩基性水溶液の pH

解答 (1) 12 (2) 13 (3) 11

解説 塩基の水溶液の $[\text{OH}^-] = \text{塩基の価数} \times \text{濃度} \times \text{電離度}$ である。

塩基の水溶液の pH は、 $[\text{OH}^-]$ から水のイオン積を利用して求める。

(1) 水酸化ナトリウムは、 $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ と電離する 1 価の強塩基(電離度 1.0)であるから、 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ より、

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{1 \times 0.010 \text{ mol/L} \times 1.0} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

よって、 $\text{pH} = 12$

(2) 水酸化バリウムは、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$ と電離する 2 価の強塩基(電離度 1.0)であるから、 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ より、

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{2 \times 0.050 \text{ mol/L} \times 1.0} = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

よって、 $\text{pH} = 13$

(3) アンモニアは、 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ と電離する 1 価の弱塩基で、 0.050 mol/L のときの電離度は 0.020 であるから、 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ より、

結晶格子・熱化学・化学平衡 練習問題【解答】

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{1 \times 0.050 \text{ mol/L} \times 0.020} = 1.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

よって、pH=11

68 pHと酸の濃度

解答 2.0 × 10⁻⁴ mol/L

解説 pH=3.7 より、

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

硝酸は1価の強酸であるから、濃度は[H⁺]と同じ2.0 × 10⁻⁴ mol/Lとなる。

69 水溶液のpH

解答 (1) 1.3 (2) 9.0 (3) 約7

解説 (1) pH=1.0 ⇒ [H⁺]=1.0 × 10⁻¹ mol/L

pH=3.0 ⇒ [H⁺]=1.0 × 10⁻³ mol/L

$$\text{混合液の} [\text{H}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L} \times 1.0 \text{ L} + 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 1.0 \text{ L}}{1.0 \text{ L} + 1.0 \text{ L}}$$

$$= 5.05 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(5.05 \times 10^{-2}) = -(0.70 - 2) = 1.30$$

(2) pH=11.0 ⇒ [H⁺]=1.0 × 10⁻¹¹ mol/L

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

NaOH水溶液は1.0 × 10⁻³ mol/Lで、これを100倍に薄めると、

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \Rightarrow [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(1.0 \times 10^{-9}) = 9.0$$

(3) pH=5.0 ⇒ [H⁺]=1.0 × 10⁻⁵ mol/L ⇒ 塩酸は1.0 × 10⁻⁵ mol/L

1000倍に薄めた塩酸は、1.0 × 10⁻⁸ mol/Lとなるので、塩化水素の電離により、

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

ここで、pH=8としてはいけない。このような薄い酸では酸の電離によるH⁺は無視できるほど少なく、水の電離によるH⁺、OH⁻を考える必要がでてくる。水の電離によりH⁺とOH⁻が同量生じているから、酸の水溶液はどんなに薄めても必ず[H⁺] > [OH⁻]になり、塩基性(pH > 7)になることはなく、pHは7に近づいていく。よって、水溶液のpHは約7となる。

70 酢酸の電離定数

解答 (1) 酢酸分子：0.99 mol/L、酢酸イオン：5.3 × 10⁻³ mol/L、

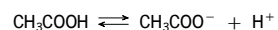
水素イオン：5.3 × 10⁻³ mol/L

$$(2) 2.3 \quad (3) K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$(4) \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}, [\text{H}^+] = \sqrt{cK_a}, K_a = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$(5) \alpha = 1.2 \times 10^{-2}, [\text{H}^+] = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}, \text{pH} = 2.6$$

解説 (1) c [mol/L]のときのCH₃COOHの電離度をαとすると、



(電離前) c 0 0 [mol/L]

(変化量) -α +α +α [mol/L]

(電離後) c(1-α) α α [mol/L]

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c(1-\alpha) \text{ [mol/L]} = 1.0 \text{ mol/L} \times (1 - 0.0053)$$

$$= 0.9947 \approx 0.99 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = c\alpha \text{ [mol/L]} = 1.0 \text{ mol/L} \times 5.3 \times 10^{-3} = 5.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$(2) \text{pH} = -\log_{10}(5.3 \times 10^{-3}) = -(\log_{10} 5.3 + \log_{10} 10^{-3}) = -(0.72 - 3) = 2.28 \approx 2.3$$

$$(4) K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{c\alpha \times c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

α < 1であるから、1 - α ≈ 1と近似できる。

$$\text{よって、} K_a \approx c\alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

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

$$K_a = c\alpha^2 = 1.0 \text{ mol/L} \times (5.3 \times 10^{-3})^2 = 2.809 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \approx 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$(5) \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{0.20 \text{ mol/L}}} = \sqrt{1.4 \times 10^{-4}} = 1.2 \times 10^{-2}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a} = \sqrt{0.20 \text{ mol/L} \times 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} = \sqrt{5.6 \times 10^{-6}} \text{ mol/L} = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} - \log_{10}(2.4 \times 10^{-3}) = -(\log_{10} 2.4 + \log_{10} 10^{-3})$$

$$= -(0.38 - 3) = 2.62 \approx 2.6$$

71 NH₃の電離

$$\text{解答 (1) } K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (2) \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}}, [\text{OH}^-] = \sqrt{cK_b}$$

$$(3) \alpha = 1.5 \times 10^{-2}, [\text{OH}^-] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (4) 11.2$$

解説 (1) NH₃ + H₂O ⇌ NH₄⁺ + OH⁻の電離において、次式が成りたつ。

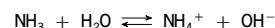
$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]} = K \text{ (一定)}$$

[H₂O]はアンモニア水中の水のモル濃度であるが、NH₃の電離のために消費される分は非常に少ないので、[H₂O]=一定と考えてよく、この値を上式のKに含めると、次式ようになる。

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_b \text{ (一定)}$$

このK_bをアンモニアの電離定数という。

(2) c [mol/L]のときのNH₃の電離度をα (α < 1)とすると、



(電離前) c 0 0 [mol/L]

(変化量) -α +α +α [mol/L]

(電離後) c(1-α) α α [mol/L]

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \approx c\alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}}$$

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

$$(3) \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}} = \sqrt{\frac{2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{0.10 \text{ mol/L}}} = \sqrt{2.3 \times 10^{-4}} = 1.5 \times 10^{-2}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{cK_b} = \sqrt{0.10 \text{ mol/L} \times 2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} = \sqrt{2.3 \times 10^{-6}} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$(4) [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} = \frac{1.0}{1.5} \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}\left(\frac{1.0}{1.5} \times 10^{-11}\right) = -(\log_{10} 1.0 - \log_{10} 1.5 + \log_{10} 10^{-11})$$

$$= -(0 - 0.18 - 11) = 11.18 \approx 11.2$$

72 ギ酸の電離定数

解答 (1) 4.5 × 10⁻³ mol/L (2) 0.22 (3) 2.9 × 10⁻⁴ mol/L

解説 (1) ギ酸のモル濃度をx [mol/L]とすると、中和の関係式

酸の価数 × 濃度 × 体積 = 塩基の価数 × 濃度 × 体積 より、

$$1 \times x \text{ [mol/L]} \times \frac{20.0}{1000} \text{ L} = 1 \times 0.010 \text{ mol/L} \times \frac{9.0}{1000} \text{ L}$$

$$x = 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

(2) pH=3.0であるから、[H⁺]=1.0 × 10⁻³ mol/L

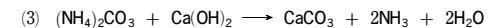
[H⁺]=酸の価数 × 濃度 × 電離度 より、

$$1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 1 \times 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times \alpha \quad \alpha = \frac{1.0}{4.5} = 0.222 \dots \approx 0.22$$

$$(3) K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{4.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times \left(\frac{1.0}{4.5}\right)^2}{1 - \frac{1.0}{4.5}} = \frac{1.0 \times 10^{-3}}{4.5 - 1.0} \text{ mol/L} \approx 2.9 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

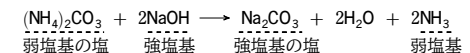
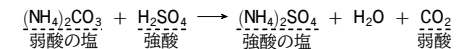
73 弱酸・弱塩基の遊離

解答 (1) A : イ C : エ (2) B : 二酸化炭素, CO₂ D : アンモニア, NH₃



解説 (1), (2) 炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃は、弱酸である炭酸H₂CO₃と弱塩基である

アンモニアNH₃からなる塩である。したがって、強酸と反応すると弱酸である炭酸が遊離し、強塩基と反応すると弱塩基であるアンモニアが遊離する。



(3) 石灰水は、強塩基である水酸化カルシウムの水溶液である。したがって、炭酸アンモニウム水溶液に注ぐと、弱塩基であるアンモニアが遊離する。

74 塩の加水分解

解答 (a) 塩基 (b) 大きい (c) 酢酸イオン (d) 水酸化物イオン

(e) 加水分解

解説 電離度の小さな弱酸に由来する陰イオンや弱塩基に由来する陽イオンは、一部が水と反応してもとの酸や塩基にもどり、OH⁻やH⁺(H₃O⁺)を生じる。この反応を塩の加水分解という。したがって、塩を構成する酸や塩基に弱酸や弱塩基が含まれている場合には、正塩であっても水溶液が中性とはならない。

75 塩の加水分解

解答 (1) 中性 (2) 酸性 (3) 塩基性 (4) 中性 (5) 塩基性 (6) 酸性

理由 (1) 強酸と強塩基からなる正塩で、加水分解を起こさないから。

(2) 強酸と弱塩基からなる塩で、NH₄⁺ + H₂O → NH₃ + H₃O⁺の反応が起こるから。

(3) 弱酸と強塩基からなる塩で、HCO₃⁻ + H₂O → H₂CO₃ + OH⁻の反応が起こるから。

(4) 強酸と強塩基からなる正塩で、加水分解を起こさないから。

(5) 弱酸と強塩基からなる塩で、CH₃COO⁻ + H₂O → CH₃COOH + OH⁻の反応が起こるから。

(6) 強酸と強塩基からなる酸性塩で、加水分解は起こさず、電離してH⁺を出す

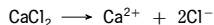
結晶格子・熱化学・化学平衡 練習問題【解答】

から。

解説 〈塩の水溶液の性質〉 一般に、塩の水溶液の性質は次のようになる。

- 強酸と強塩基からなる正塩 …… 中性 (加水分解しない)
- 強酸と強塩基からなる酸性塩 …… 酸性 (加水分解しない。電離する。)
- 強酸と弱塩基からなる塩 …… 酸性
- 弱酸と強塩基からなる塩 …… 塩基性

(1) 水溶液中の CaCl_2 はすべて電離している。また、水溶液中には、水の電離による H^+ と OH^- がわずかに存在している。



Ca^{2+} は強塩基の陽イオン、 Cl^- は強酸の陰イオンであるから、 H^+ とも OH^- とも反応しない。よって、 H^+ も OH^- も量の変化はなく、水溶液は中性を示す。

(2) 水溶液中の $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ はすべて電離している。また、水溶液中には、水の電離による H^+ と OH^- がわずかに存在している。



NH_4^+ は弱塩基の陽イオンであるから、一部が OH^- と反応して NH_3 分子と H_2O 分子になる。そのため、 H^+ の量が OH^- よりも多くなり、水溶液は酸性を示す。



② 式と ③ 式から、



(3) 水溶液中の NaHCO_3 はすべて電離している。また、水溶液中には、水の電離による H^+ と OH^- がわずかに存在している。



HCO_3^- は弱酸の陰イオンであるから、一部が H^+ と反応して H_2CO_3 分子になる。そのため、 OH^- の量が H^+ よりも多くなり、水溶液は塩基性を示す。



② 式と ③ 式から、



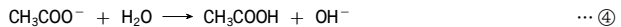
(5) 水溶液中の CH_3COONa はすべて電離している。また、水溶液中には、水の電離による H^+ と OH^- がわずかに存在している。



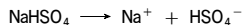
CH_3COO^- は弱酸の陰イオンであるから、一部が H^+ と反応して CH_3COOH 分子になる。そのため、 OH^- の量が H^+ よりも多くなり、水溶液は塩基性を示す。



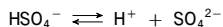
② 式と ③ 式から、



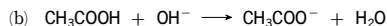
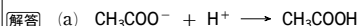
(6) 水溶液中の NaHSO_4 はすべて電離している。



HSO_4^- はさらに電離して、 H^+ が生成する。



76 緩衝液



(c) 緩衝液

解説 CH_3COOH と CH_3COONa の混合溶液中では、 CH_3COOH も CH_3COO^- もともに多く、少量の酸や塩基を加えて (a) や (b) の反応が起こっても、その濃度はほとんど変わらないので、 $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ の関係から、 $[\text{H}^+]$ もほとんど変わらない。

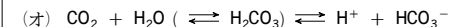
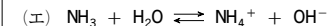
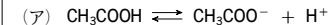
また、水を加えても $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ の値は変わらないので、 $[\text{H}^+]$ も一定を保つ。

77 緩衝液

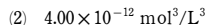
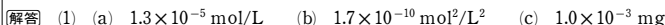
解答 ア, エ, オ

弱酸とその酸の塩の混合溶液 }
弱塩基とその塩の塩の混合溶液 } は、緩衝作用を示す。

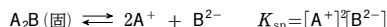
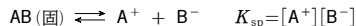
(ア) と (カ) は弱酸とその酸の塩、(エ) は弱塩基とその塩の塩で、 H^+ 授受の平衡が成りたっている。



78 溶解度積と沈殿の生成



解説 水に難溶性の塩の固体と水溶液中のイオンの間には溶解平衡が成りたつ。固体の量は平衡に関与しないので、溶解平衡の平衡定数は次のように表される。



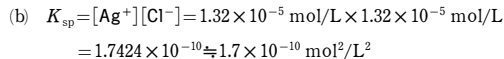
この K_{sp} を溶解度積という。

(1) (a) AgCl (式量 143.5) 1.9 mg は、

$$\frac{1.9 \times 10^{-3} \text{ g}}{143.5 \text{ g/mol}} = 1.324 \dots \times 10^{-5} \approx 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

これが 1 L 中に含まれるから、 AgCl は、 $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

溶解した AgCl は、 $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ のように電離しているから、 Ag^+ 、 Cl^- のモル濃度は AgCl のモル濃度と同じで、
 $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$



(c) $[\text{Ag}^+]$ と $[\text{Cl}^-]$ の積が AgCl の溶解度積よりも大きいと、沈殿が生じる。

$[\text{Ag}^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 $K_{sp} = 1.74 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ より、沈殿が生じるときの $[\text{Cl}^-]$ は、

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > 1.74 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$[\text{Cl}^-] > \frac{1.74 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} = 1.74 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

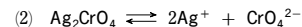
よって、この濃度になるときの加えた NaCl の物質と質量は、

$$1.74 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \times \frac{100}{1000} \text{ L} = 1.74 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

$$58.5 \text{ g/mol} \times 1.74 \times 10^{-8} \text{ mol} = 1.0179 \times 10^{-6} \text{ g} \approx 1.0 \times 10^{-3} \text{ mg}$$

各イオンのモル濃度の積 $> K_{sp} \Rightarrow$ 沈殿が生じる

各イオンのモル濃度の積 $\leq K_{sp} \Rightarrow$ 沈殿は生じない



$$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ (式量 332)} \quad 3.32 \times 10^{-2} \text{ g} \text{ は、} \frac{3.32 \times 10^{-2} \text{ g}}{332 \text{ g/mol}} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

これが 1 L 中に含まれるから、 Ag_2CrO_4 は、 $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

$$[\text{Ag}^+] = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \times 2 = 2.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L})^2 \times 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

 $= 4.00 \times 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$

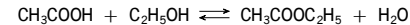
79 エステルの生成量

解答 35 g

解説 反応前の物質量は、酢酸： $\frac{300 \text{ g} \times 0.40}{60 \text{ g/mol}} = 2.0 \text{ mol}$

エタノール： $\frac{46 \text{ g}}{46 \text{ g/mol}} = 1.0 \text{ mol}$ 水： $\frac{300 \text{ g} \times (1 - 0.40)}{18 \text{ g/mol}} = 10 \text{ mol}$

酢酸エチルが x [mol] 生じたとする。



(反応前)	2.0	1.0	0	10	[mol]
-------	-----	-----	---	----	-------

(変化量)	-x	-x	+x	+x	[mol]
-------	----	----	----	----	-------

(平衡時)	2.0-x	1.0-x	x	10+x	[mol]
-------	-------	-------	---	------	-------

溶液の体積を V [L] とすると、

$$K = \frac{\frac{x}{V} [\text{mol/L}] \times \frac{10+x}{V} [\text{mol/L}]}{\frac{2.0-x}{V} [\text{mol/L}] \times \frac{1.0-x}{V} [\text{mol/L}]} = 4.0$$

$$3x^2 - 22x + 8 = 0 \quad x = \frac{11 \pm \sqrt{97}}{3} \text{ mol} = 0.40 \text{ mol}, 6.9 \text{ mol}$$

0 mol < x < 1.0 mol より、 $x = 0.40 \text{ mol}$

よって、酢酸エチルの質量は、 $88 \text{ g/mol} \times 0.40 \text{ mol} \approx 35 \text{ g}$

80 ヨウ化水素の生成量

解答 (1) 0.020 (2) 1.9 mol

解説 (1) 最初の HI を n [mol] とする。



(反応前)	n	0	0	[mol]
-------	---	---	---	-------

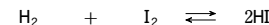
(変化量)	-0.22n	+0.11n	+0.11n	[mol]
-------	--------	--------	--------	-------

(平衡時)	0.78n	0.11n	0.11n	[mol]
-------	-------	-------	-------	-------

容器の容積を V [L] とすると、

$$K = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{\frac{0.11n}{V} [\text{mol/L}] \times \frac{0.11n}{V} [\text{mol/L}]}{\left(\frac{0.78n}{V} [\text{mol/L}]\right)^2} \approx 0.020$$

(2) HI が x [mol] 生じたとする。



結晶格子・熱化学・化学平衡 練習問題【解答】

(反応前)	1.0	2.0	0 [mol]
(変化量)	$-\frac{1}{2}x$	$-\frac{1}{2}x$	$+x$ [mol]
(平衡時)	$1.0-\frac{1}{2}x$	$2.0-\frac{1}{2}x$	x [mol]

容器の容積を V' [L], この反応の平衡定数を K' とすると,

$$K' = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{x}{V'} \text{ [mol/L]}\right)^2}{\frac{1.0-\frac{1}{2}x}{V'} \text{ [mol/L]} \times \frac{2.0-\frac{1}{2}x}{V'} \text{ [mol/L]}} = \frac{1}{0.020}$$

$$0.46x^2 - 3x + 4 = 0$$

$$x = \frac{3 \pm \sqrt{1.64}}{0.92} \text{ mol} = \frac{3 \pm 1.28}{0.92} \text{ mol} \approx 4.7 \text{ mol}, 1.9 \text{ mol}$$

$$0 \text{ mol} < x < 2.0 \text{ mol} \text{ より}, x = 1.9 \text{ mol}$$

81) N2O4の解離

【解答】 (1) $6.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (2) $1.6 \times 10^4 \text{ Pa}$

【解説】 (1) N_2O_4 が x [mol] 反応したとする。

	N_2O_4	\rightleftharpoons	2NO_2	総物質質量
(反応前)	0.90		0	0.90 [mol]
(変化量)	$-x$		$+2x$	$+x$ [mol]
(平衡時)	$0.90-x$		$2x$	$0.90+x$ [mol]

総物質質量より, $0.90 \text{ mol} + x \text{ [mol]} = 1.00 \text{ mol}$ であるから, $x = 0.10 \text{ mol}$

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{(0.90-0.10) \text{ mol}}{8.0 \text{ L}} = 0.10 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NO}_2] = \frac{0.20 \text{ mol}}{8.0 \text{ L}} = 0.025 \text{ mol/L}$$

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0.025 \text{ mol/L})^2}{0.10 \text{ mol/L}} = 6.25 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \approx 6.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

(2) 平衡時の分圧を $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$, p_{NO_2} , 物質量を $n_{\text{N}_2\text{O}_4}$, n_{NO_2} とすると, 気体の状態方程式

$pV = nRT$ より,

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} \times V = n_{\text{N}_2\text{O}_4} \times R \times T \quad p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{V} RT = [\text{N}_2\text{O}_4] RT$$

$$p_{\text{NO}_2} \times V = n_{\text{NO}_2} \times R \times T \quad p_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{V} RT = [\text{NO}_2] RT$$

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{([\text{NO}_2] RT)^2}{[\text{N}_2\text{O}_4] RT} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} RT = K_c RT$$

$$= \frac{6.25 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times (273+27) \text{ K}}{1.6 \times 10^4 \text{ Pa}}$$

82) 圧平衡定数

【解答】 (1) $3.0 \times 10^{-5} \text{ /Pa}$ (2) $1.8 \times 10^5 \text{ Pa}$

【解説】 (1) 分圧 = 全圧 \times モル分率 であるから, 各気体の分圧は,

$$1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{1}{3} = \frac{1.0 \times 10^5}{3} \text{ Pa}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{p_{\text{C}_2\text{H}_4} \times p_{\text{H}_2}} = \frac{\frac{1.0 \times 10^5}{3} \text{ Pa}}{\frac{1.0 \times 10^5}{3} \text{ Pa} \times \frac{1.0 \times 10^5}{3} \text{ Pa}} = 3.0 \times 10^{-5} \text{ /Pa}$$

(2) C_2H_6 x [mol] が生じて平衡に達したとする。

	C_2H_4	$+$	H_2	\rightleftharpoons	C_2H_6	全物質質量
(反応前)	2.0		1.0		0	3.0 [mol]
(変化量)	$-x$		$-x$		$+x$	$-x$ [mol]
(平衡時)	$2.0-x$		$1.0-x$		x	$3.0-x$ [mol]

それぞれの気体の物質量は,

$$\text{C}_2\text{H}_6: \text{モル分率が} \frac{1}{3} \text{ となるので,}$$

$$\frac{\text{C}_2\text{H}_6 \text{ の物質質量}}{\text{全物質質量}} = \frac{x \text{ [mol]}}{3.0 \text{ mol} - x \text{ [mol]}} = \frac{1}{3} \quad x = \frac{3}{4} \text{ mol}$$

$$\text{C}_2\text{H}_4: 2.0 \text{ mol} - x \text{ [mol]} = 2.0 \text{ mol} - \frac{3}{4} \text{ mol} = \frac{5}{4} \text{ mol}$$

$$\text{H}_2: 1.0 \text{ mol} - x \text{ [mol]} = 1.0 \text{ mol} - \frac{3}{4} \text{ mol} = \frac{1}{4} \text{ mol}$$

$$\text{全物質質量: } 3.0 \text{ mol} - x \text{ [mol]} = 3.0 \text{ mol} - \frac{3}{4} \text{ mol} = \frac{9}{4} \text{ mol}$$

全圧を P [Pa] とすると, それぞれの気体のモル分率と分圧は,

$$\text{C}_2\text{H}_6: \text{モル分率} = \frac{1}{3} \quad \text{分圧} = \frac{1}{3} P \text{ [Pa]}$$

$$\text{C}_2\text{H}_4: \text{モル分率} = \frac{\frac{5}{4} \text{ mol}}{\frac{9}{4} \text{ mol}} = \frac{5}{9} \quad \text{分圧} = \frac{5}{9} P \text{ [Pa]}$$

$$\text{H}_2: \text{モル分率} = \frac{\frac{1}{4} \text{ mol}}{\frac{9}{4} \text{ mol}} = \frac{1}{9} \quad \text{分圧} = \frac{1}{9} P \text{ [Pa]}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{p_{\text{C}_2\text{H}_4} \times p_{\text{H}_2}} = \frac{\frac{1}{3} P \text{ [Pa]}}{\frac{5}{9} P \text{ [Pa]} \times \frac{1}{9} P \text{ [Pa]}} = \frac{27}{5P \text{ [Pa]}} = \frac{3.0 \times 10^{-5} \text{ /Pa}}{(1) \text{ より}}$$

$$P = 1.8 \times 10^5 \text{ Pa}$$

83) KpとKc

【解答】 (1) $3.6 \times 10^4 \text{ Pa}$ (2) $4.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

【解説】 (1) 固体と気体の反応では, 固体の量は平衡に関与しないので, $K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$ と

なる。同様に, 圧平衡定数 $K_p = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}}$ となる。よって,

$$K_p = \frac{(2.0 \times 10^5 \text{ Pa})^2}{1.1 \times 10^6 \text{ Pa}} = 3.63 \dots \times 10^4 \text{ Pa} \approx 3.6 \times 10^4 \text{ Pa}$$

(2) CO_2 , CO の物質量を n_{CO_2} [mol], n_{CO} [mol], 容器の容積を V [L] とすると, 気

体の状態方程式 $pV = nRT$ より,

$$p_{\text{CO}_2} \times V = n_{\text{CO}_2} \times R \times T \quad \frac{n_{\text{CO}_2}}{V} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{RT} = [\text{CO}_2]$$

$$p_{\text{CO}} \times V = n_{\text{CO}} \times R \times T \quad \frac{n_{\text{CO}}}{V} = \frac{p_{\text{CO}}}{RT} = [\text{CO}]$$

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{RT}\right)^2}{\frac{p_{\text{CO}_2}}{RT}} = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2} RT}$$

$$= \frac{(2.0 \times 10^5 \text{ Pa})^2}{1.1 \times 10^6 \text{ Pa} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times (273+27) \text{ K}}$$

$$\approx 4.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

84) 平衡の移動とグラフ

【解答】 (1) ア (2) カ (3) オ (4) エ

【解説】 (1) 気体分子数減少の発熱反応であるから, 高圧・低温ほど生成物が多くなる。
 (2) 気体分子数不変の吸熱反応であるから, 圧力は平衡に関係なく, 高温ほど生成物が多くなる。
 (3) 気体分子数不変の発熱反応であるから, 圧力は平衡に関係なく, 低温ほど生成物が多くなる。
 (4) 気体分子数増加の吸熱反応であるから, 低圧・高温ほど生成物が多くなる。

85) 中和とpH変化

【解答】 6

【解説】 (i) 滴下量が 9.9 mL のとき, 過剰の OH^- は,

$$1 \times 0.010 \text{ mol/L} \times \frac{100.0}{1000} \text{ L} - 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{9.9}{1000} \text{ L} = \frac{0.01}{1000} \text{ mol}$$

NaOH から生じる OH^- HCl から生じる H^+

$$[\text{OH}^-] = \frac{\frac{0.01}{1000} \text{ mol}}{\frac{100.0+9.9}{1000} \text{ L}} = \frac{0.01}{109.9} \text{ mol/L} = \frac{1}{1.099} \times 10^{-4} \text{ mol/L} \approx \frac{1}{1.1} \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{\frac{1}{1.1} \times 10^{-4} \text{ mol/L}} = 1.1 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(1.1 \times 10^{-10}) = 10 - \log_{10} 1.1 = 9.96$$

(ii) 滴下量が 10.1 mL のとき, 過剰の H^+ は,

$$1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{10.1}{1000} \text{ L} - 1 \times 0.010 \text{ mol/L} \times \frac{100.0}{1000} \text{ L} = \frac{0.01}{1000} \text{ mol}$$

HCl から生じる H^+ NaOH から生じる OH^-

$$[\text{H}^+] = \frac{\frac{0.01}{1000} \text{ mol}}{\frac{100.0+10.1}{1000} \text{ L}} = \frac{0.01}{110.1} \text{ mol/L} = \frac{1}{1.101} \times 10^{-4} \text{ mol/L} \approx \frac{1}{1.1} \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}\left(\frac{1}{1.1} \times 10^{-4}\right) = -(-\log_{10} 1.1 + \log_{10} 10^{-4}) = -(-0.04 - 4) = 4.04$$

$$\text{よって, pH 変化量} = 9.96 - 4.04 \approx 6$$

86) 水の電離

【解答】 (1) 温度が高いと大きくなる。 (2) 6.5 (3) 5.7 (4) 6.98

【解説】 (1) 温度が高いほど水の電離 ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$) が進み, $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ が大きくなる。

よって, 水のイオン積 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ の値も大きくなる。

(2) $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2$, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ であるから,

$$[\text{H}^+]^2 = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \quad [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-6.5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(1.0 \times 10^{-6.5}) = 6.5$$

結晶格子・熱化学・化学平衡 練習問題【解答】

(3) $[H^+] = x$ [mol/L] とすると $[OH^-] = \frac{x}{400}$ [mol/L]

$$K_w = x \text{ [mol/L]} \times \frac{x}{400} \text{ [mol/L]} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$x^2 = 4.0 \times 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \quad x = 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(2.0 \times 10^{-6}) = 6 - \log_{10} 2.0 = 5.7$$

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

10000 倍に薄めると、塩化水素の電離による $[H^+] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

水の電離 ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$) による $[H^+]$ を $x \text{ mol/L}$ とすると、 $[\text{OH}^-]$ も $x \text{ mol/L}$ 。

塩酸中の $[H^+]$ は、塩化水素の電離によるものと水の電離によるものとの和であるから、 $[H^+] = (1.0 \times 10^{-8} + x) \text{ [mol/L]}$

$$K_w = [H^+][OH^-] = (1.0 \times 10^{-8} + x) \text{ mol/L} \times x \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$x^2 + 1.0 \times 10^{-8}x - 1.0 \times 10^{-14} = 0$$

$$x = \frac{-1.0 \times 10^{-8} \pm \sqrt{1.0 \times 10^{-16} + 4.0 \times 10^{-14}}}{2} \approx \frac{-1.0 \times 10^{-8} \pm 2.0 \times 10^{-7}}{2}$$

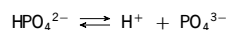
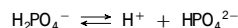
$$x > 0 \text{ より, } x = \frac{-1.0 \times 10^{-8} + 2.0 \times 10^{-7}}{2} = 9.5 \times 10^{-8}$$

よって、 $[H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L} + 9.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}}{\text{塩化水素の電離} \quad \text{水の電離}} = 1.05 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

$$\text{pH} = -\log_{10}(1.05 \times 10^{-7}) = 7 - \log_{10} 1.05 = 7 - 0.02 = 6.98$$

87 多価酸の電離

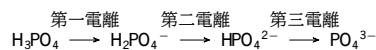
【解答】 (1) (a) $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$



(b) $K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$ (c) $6.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

(2) (a) $K_2 = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$ (b) 0.94

【解説】 (1) (a) 1 個ずつ H^+ が取れるから、次のように変化する。



(c) $K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$ において、 $[H_2PO_4^-] = [HPO_4^{2-}]$ であるから、 $K_2 = [H^+]$

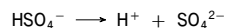
となる。

$\text{pH} = 7.2$ より、

$$[H^+] = 10^{-7.2} \text{ mol/L} = 10^{-8} \times 10^{0.8} \text{ mol/L} = 6.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

よって、 $K_2 = 6.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

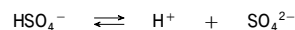
(2) (a) $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ (完全電離)



第二電離の電離定数 $K_2 = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$

(b) 第一電離より、 $[H^+] = [HSO_4^-] = 0.10 \text{ mol/L}$

第二電離について、 HSO_4^- の電離度を α とすると、



(電離前)	0.10	0.10	0	(mol/L)
(変化量)	-0.10 α	+0.10 α	+0.10 α	(mol/L)
(電離後)	0.10(1- α)	0.10(1+ α)	0.10 α	(mol/L)

$$K_2 = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = \frac{0.10(1+\alpha) \times 0.10\alpha}{0.10(1-\alpha)} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$$

$$5\alpha^2 + 6\alpha - 1 = 0 \quad \alpha = \frac{-3 \pm \sqrt{14}}{5} = \frac{-3 \pm 3.74}{5}$$

$$\alpha > 0 \text{ より, } \alpha = \frac{-3 + 3.74}{5} = 0.148$$

$$[H^+] = 0.10 \times (1 + 0.148) = 0.1148 \text{ (mol/L)}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(1.148 \times 10^{-1}) = 1 - \log_{10} 1.148 = 0.94$$

88 CO2水溶液

【解答】 (a) 2.0×10^{-5} (b) 2.6×10^{-6} (c) 5.6

【解説】 (a) CO_2 の溶解量は分圧に比例するから、

$$0.054 \text{ mol} \times \frac{1.01 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{0.037}{100}}{1.01 \times 10^5 \text{ Pa}} = 1.998 \times 10^{-5} \text{ mol} \approx 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

(b) 炭酸の電離は、 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$

$$[H^+] = [HCO_3^-], \text{ 電離度 } \alpha \ll 1 \text{ より,}$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{[H^+]^2}{[H_2CO_3]} = \frac{[H^+]^2}{2.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} = 3.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$[H^+]^2 = 6.8 \times 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \quad [H^+] = 2.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

(c) $\text{pH} = -\log_{10}(2.6 \times 10^{-6}) = 6 - \log_{10} 2.6 = 5.59 \approx 5.6$

89 酢酸の電離定数

【解答】 (1) $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$, $[H^+] = \sqrt{cK_a}$ (2) 3.2 倍 (3) 0.5 大きくなる



(電離前)	c	0	0	(mol/L)
(変化量)	$-c\alpha$	$+c\alpha$	$+c\alpha$	(mol/L)
(電離後)	$c(1-\alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$	(mol/L)

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{c\alpha \times c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

$\alpha \ll 1$ であるから、 $1 - \alpha \approx 1$ と近似できる。

$$\text{よって, } K_a \approx c\alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \quad [H^+] = c\alpha = c \times \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{cK_a}$$

(2) c [mol/L] のとき、 $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$

$$\frac{1}{10}c \text{ [mol/L] のとき, } \alpha' = \sqrt{\frac{10K_a}{c}}$$

$$\frac{\alpha'}{\alpha} = \sqrt{10} = 3.2 \text{ (倍)}$$

(3) c [mol/L] のとき、 $[H^+] = \sqrt{cK_a}$

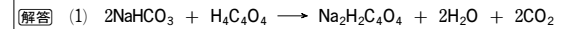
$$\text{pH} = -\log_{10} \sqrt{cK_a} = -\log_{10}(cK_a)^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2}(\log_{10} c + \log_{10} K_a) = A \text{ とする。}$$

$$\frac{1}{10}c \text{ [mol/L] のとき, } [H^+] = \sqrt{\frac{cK_a}{10}}$$

$$\text{pH} = -\log_{10} \sqrt{\frac{cK_a}{10}} = -\log_{10} \left(\frac{cK_a}{10} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= -\frac{1}{2}(\log_{10} c + \log_{10} K_a) + \frac{1}{2} \log_{10} 10 = A + 0.5$$

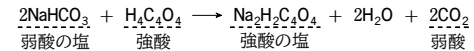
90 入浴剤の成分



(2) 炭酸塩から二酸化炭素が遊離したことから、フマル酸のほうが炭酸よりも強い酸であると考えられる。

(3) 加熱する。

【解説】 (1), (2) 炭酸水素ナトリウムとフマル酸の反応式は、次の通り。



フマル酸は弱酸であるが、炭酸よりも強い酸であるので、炭酸塩に対しては強酸のように反応する。

(3) 一般に、固体どうしの反応は、常温では非常に遅く、ほとんど進まない。加熱すると、粒子の熱運動が激しくなり、反応速度を上げることができる。

91 CH3COONa水溶液

【解答】 (1) $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ (2) $K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$

(3) 8.7

【解説】 (2) (1) の式より、 $K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$ が得られ、 $[\text{H}_2\text{O}]$ の変化量は小さく一定

であるとみなして $[\text{H}_2\text{O}]$ を K に含めると、 $K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$ となる。この

K_h を加水分解定数という。

(3) $K_h = \frac{K_w}{K_a}$, $K_h = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c}$ より、 $\frac{[\text{OH}^-]^2}{c} = \frac{K_w}{K_a}$, $[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{cK_w}{K_a}}$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = K_w \times \frac{1}{[\text{OH}^-]} = \sqrt{\frac{K_a K_w}{c}}$$

[OH⁻]の逆数

$$= \sqrt{\frac{2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{0.070 \text{ mol/L}}} = 2.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(2.0 \times 10^{-9}) = 9 - \log_{10} 2.0 = 8.7$$

【補足】 $K_h = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c}$ の式は、次のようにして導かれる。

(2) の式の分子、分母に $[H^+]$ を掛けて変形すると、

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

一方、(1) の式より $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$ となるので、(2) の式は、

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

加水分解の割合は小さいから、加水分解後の $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ は、加水分解前の

$[\text{CH}_3\text{COONa}]$ と同じとみなせる (近似できる)。よって、 $K_h = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c}$

結晶格子・熱化学・化学平衡 練習問題【解答】

92 NH₄Cl 水溶液

解答 5.3

解説 $K_h = \frac{K_w}{K_b}$, $K_h = \frac{[H^+]^2}{c}$ より, $\frac{[H^+]^2}{c} = \frac{K_w}{K_b}$, $[H^+] = \sqrt{\frac{cK_w}{K_b}}$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{0.050 \text{ mol/L} \times 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}(5.0 \times 10^{-6}) = -\log_{10}\left(\frac{1.0}{2.0} \times 10^{-5}\right) \\ &= -(-\log_{10} 2.0 + \log_{10} 10^{-5}) = -(-0.30 - 5) = 5.30 \end{aligned}$$

補足 $K_h = \frac{[H^+]^2}{c}$, $K_h = \frac{K_w}{K_b}$ の式は, 次のようにして導かれる。

NH₄Cl の加水分解は $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ と表されるので,

$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]}$ と表され, [H₂O] の変化量は小さく一定であるとみなして [H₂O] を

K に含めると, $K_h = \frac{[\text{NH}_3][H^+]}{[\text{NH}_4^+]}$ となる。加水分解で生じる NH₃ と H⁺ は同量である

から, [NH₃] = [H⁺]。また, 加水分解の割合は小さいから, 加水分解後の [NH₄⁺]

は, 加水分解前の [NH₄Cl] と同じとみなせる (近似できる)。よって, $K_h = \frac{[H^+]^2}{c}$

一方, K_h を表す式の分子, 分母に [OH⁻] を掛けて変形すると,

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

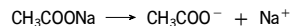
93 緩衝液の [H⁺]

解答 (a) c_S (b) c_A (c) $\frac{c_A}{c_S} K_a$

解説 酢酸水溶液中では次式の電離平衡が成り立つ。



この水溶液中に酢酸ナトリウムを溶かすと, 酢酸ナトリウムは塩なので, すべて電離する。



水溶液中の CH₃COO⁻ が増すので, ① 式の平衡は左にかたより, CH₃COOH の電離はおさえられる。そのため, 水溶液中の [CH₃COOH] は最初の酢酸の濃度とほぼ等しく, [CH₃COO⁻] は最初の酢酸ナトリウムの濃度とほぼ等しい, と考えることができる。

これより, 酢酸の電離定数 $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ に関して, 次の近似式が成り立つ。

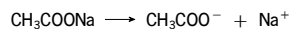
$$K_a = \frac{\text{酢酸ナトリウムの濃度} \times [\text{H}^+]}{\text{酢酸の濃度}} = \frac{c_S [\text{H}^+]}{c_A}$$

よって, $[\text{H}^+] = \frac{c_A}{c_S} K_a$ となる。

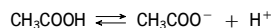
94 緩衝液の [H⁺]

解答 (1) 1.0 × 10⁻⁴ mol/L (2) 1.0 × 10⁻⁴ mol/L (3) 5.0 × 10⁻³ mol/L

解説 (1) CH₃COONa は塩なので, すべて電離する。



CH₃COONa の電離で生じた CH₃COO⁻ のため, CH₃COOH の電離がおさえられる (平衡が左にかたよる)。



そのため, CH₃COOH の電離で生じる CH₃COO⁻ は無視でき, 溶液中の [CH₃COOH] は, 最初の酢酸の濃度, [CH₃COO⁻] は最初の酢酸ナトリウムの濃度とみなしてよい。

$$\text{最初の酢酸の濃度} = \frac{0.050 \text{ mol}}{\frac{100}{1000} \text{ L}} = 0.50 \text{ mol/L}$$

$$\text{最初の酢酸ナトリウムの濃度} = \frac{0.014 \text{ mol}}{\frac{100}{1000} \text{ L}} = 0.14 \text{ mol/L}$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{0.14 \text{ mol/L} \times [\text{H}^+]}{0.50 \text{ mol/L}} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

(2) 加えた HCl は, 0.50 mol/L × $\frac{1.0}{1000}$ L = 5.0 × 10⁻⁴ mol

HCl を加えると, 次の反応が起こる (弱酸の遊離)。



(反応前)	0.014	5.0 × 10 ⁻⁴	0.050	0	(mol)
(変化量)	-5.0 × 10 ⁻⁴	-5.0 × 10 ⁻⁴	+5.0 × 10 ⁻⁴	+5.0 × 10 ⁻⁴	(mol)
(反応後)	0.0135	0	0.0505	5.0 × 10 ⁻⁴	(mol)

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0.0135 \text{ mol}}{\frac{101 \times 10^{-3} \text{ L}}{\text{反応後の体積} = 100 \text{ mL} + 1.0 \text{ mL}}} = \frac{13.5}{101} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0.0505 \text{ mol}}{101 \times 10^{-3} \text{ L}} = \frac{50.5}{101} \text{ mol/L}$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\frac{13.5}{101} \text{ mol/L} \times [\text{H}^+]}{\frac{50.5}{101} \text{ mol/L}} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = 1.047 \dots \times 10^{-4} \text{ mol/L} \approx 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

(3) [H⁺] = 1.0 × 10⁻⁴ mol/L の塩酸は 1.0 × 10⁻⁴ mol/L, この塩酸 100 mL 中の HCl は 1.0 × 10⁻⁵ mol。これに 0.50 mol/L の塩酸 1.0 mL を加えると, HCl は 1.0 × 10⁻⁵ mol + 5.0 × 10⁻⁴ mol = 5.1 × 10⁻⁴ mol となる。よって, HCl のモル濃度, すなわち [H⁺] は,

$$\frac{5.1 \times 10^{-4} \text{ mol}}{101 \times 10^{-3} \text{ L}} = \frac{510}{101} \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = 5.049 \dots \times 10^{-3} \text{ mol/L} \approx 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

補足 (1)~(3) より, CH₃COOH と CH₃COONa の混合溶液の [H⁺] の変化, すなわち pH の変化は非常に小さいことがわかる。

また, (2), (3) でそれぞれ塩酸の代わりに 0.50 mol/L の NaOH 水溶液を 1.0 mL 加えた場合は次のようになる。

(2)' 加えた NaOH は, 0.50 mol/L × $\frac{1.0}{1000}$ L = 5.0 × 10⁻⁴ mol

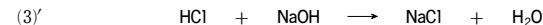


(反応前)	0.050	5.0 × 10 ⁻⁴	0.014	(mol)
(変化量)	-5.0 × 10 ⁻⁴	-5.0 × 10 ⁻⁴	+5.0 × 10 ⁻⁴	(mol)
(反応後)	0.0495	0	0.0145	(mol)

(2) と同様 to 求めると, [CH₃COOH] = $\frac{49.5}{101}$ mol/L, [CH₃COO⁻] = $\frac{14.5}{101}$ mol/L

$$K_a = \frac{\frac{14.5}{101} \text{ mol/L} \times [\text{H}^+]}{\frac{49.5}{101} \text{ mol/L}} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] \approx 9.56 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$



(反応前)	1.0 × 10 ⁻⁵	5.0 × 10 ⁻⁴	0	(mol)
(変化量)	-1.0 × 10 ⁻⁵	-1.0 × 10 ⁻⁵	1.0 × 10 ⁻⁵	(mol)
(反応後)	0	4.9 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁵	(mol)

$$[\text{OH}^-] = \frac{4.9 \times 10^{-4} \text{ mol}}{101 \times 10^{-3} \text{ L}} = \frac{49}{101} \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{\frac{49}{101} \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = \frac{101}{49} \times 10^{-12} \text{ mol/L} \approx 2.06 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

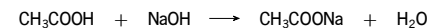
(1), (2)', (3)' より, CH₃COOH と CH₃COONa の混合溶液 [H⁺] の変化, pH の変化は非常に小さいことがわかる。

95 緩衝液の pH

解答 4.9

解説 最初の CH₃COOH の物質量は, 0.10 mol/L × $\frac{10.0}{1000}$ L = 1.0 × 10⁻³ mol

加えた NaOH の物質量は, 0.10 mol/L × $\frac{7.0}{1000}$ L = 7.0 × 10⁻⁴ mol



(反応前)	1.0 × 10 ⁻³	7.0 × 10 ⁻⁴	0	(mol)
(変化量)	-7.0 × 10 ⁻⁴	-7.0 × 10 ⁻⁴	+7.0 × 10 ⁻⁴	(mol)
(反応後)	3.0 × 10 ⁻⁴	0	7.0 × 10 ⁻⁴	(mol)

反応後の溶液は, 酢酸と酢酸ナトリウムの混合溶液とみなせる。そのため, [CH₃COOH] は酢酸の濃度, [CH₃COO⁻] は酢酸ナトリウムの濃度と表すことができる。混合後の溶液の体積は 10.0 mL + 7.0 mL = 17.0 mL なので,

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\frac{7.0 \times 10^{-4} \text{ mol}}{17.0 \times 10^{-3} \text{ L}} \times [\text{H}^+]}{\frac{3.0 \times 10^{-4} \text{ mol}}{17.0 \times 10^{-3} \text{ L}}} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 12 \times 10^{-6} \text{ mol/L} = 2.0^2 \times 3.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(2.0^2 \times 3.0 \times 10^{-6}) = 6 - 2\log_{10} 2.0 - \log_{10} 3.0 = 4.92 \approx 4.9$$

96 酪酸の中和

解答 (1) 2.8 (2) 4.8 (3) 8.9 (4) 12.3

解説 (1) 0.16 mol/L の酪酸の pH を求める。近似式 [H⁺] = $\sqrt{cK_a}$ より,

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0.16 \text{ mol/L} \times 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} = 16 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(2.0^4 \times 10^{-4}) = 4 - 4\log_{10} 2.0 = 2.8$$

結晶格子・熱化学・化学平衡 練習問題【解答】

(2) C_3H_7COOH の物質量は, $0.16 \text{ mol/L} \times \frac{50}{1000} \text{ L} = 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$NaOH$ の物質量は, $0.25 \text{ mol/L} \times \frac{16}{1000} \text{ L} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$



(反応前)	8.0×10^{-3}	4.0×10^{-3}	0	(mol)
(変化量)	-4.0×10^{-3}	-4.0×10^{-3}	$+4.0 \times 10^{-3}$	(mol)
(反応後)	4.0×10^{-3}	0	4.0×10^{-3}	(mol)

C_3H_7COONa はすべて電離する。また, C_3H_7COOH の電離度は小さい(弱酸である)から, C_3H_7COOH の物質量は $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$, $C_3H_7COO^-$ の物質量も $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ としてよい。溶液の体積は $50 \text{ mL} + 16 \text{ mL} = 66 \text{ mL}$ なので,

$$K_a = \frac{[C_3H_7COO^-][H^+]}{[C_3H_7COOH]} = \frac{\frac{4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{66 \times 10^{-3} \text{ L}} \times [H^+]}{\frac{4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{66 \times 10^{-3} \text{ L}}} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[H^+] = 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 16 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log_{10}(2.0^4 \times 10^{-6}) = 6 - 4\log_{10}2.0 = 4.8$$

(3) $NaOH$ の物質量は, $0.25 \text{ mol/L} \times \frac{32}{1000} \text{ L} = 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

C_3H_7COOH と $NaOH$ が過不足なく中和し, $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の C_3H_7COONa の水溶液になっている。この溶液の体積は $50 \text{ mL} + 32 \text{ mL} = 82 \text{ mL}$ なので, 濃度は,

$$\frac{8.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{82 \times 10^{-3} \text{ L}} = \frac{4.0}{41} \text{ mol/L}$$

弱酸と強塩基の塩の $[H^+]$ を表す式 $[H^+] = \sqrt{\frac{K_a K_w}{c}}$ より,

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{\frac{4.0}{41} \text{ mol/L}}} = \sqrt{1.64 \times 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{L}^2} = 1.28 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log_{10}(1.28 \times 10^{-9}) = 9 - \log_{10}1.28 = 8.89 \approx 8.9$$

(4) 過剰の $NaOH$ は,

$$0.25 \text{ mol/L} \times \frac{40}{1000} \text{ L} - 0.16 \text{ mol/L} \times \frac{50}{1000} \text{ L} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

NaOH の物質量 C_3H_7COOH の物質量

$NaOH$ の濃度, すなわち OH^- の濃度は,

$$\frac{2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{(50 + 40) \times 10^{-3} \text{ L}} = \frac{2.0}{90} \text{ mol/L}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{\frac{2.0}{90} \text{ mol/L}} = \frac{9.0}{2.0} \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log_{10}\left(\frac{9.0}{2.0} \times 10^{-13}\right) = 13 - 2\log_{10}3.0 + \log_{10}2.0 = 12.34 \approx 12.3$$

97 沈殿の生成

解答 (1) $8.9 \times 10^{-5} \text{ g}$ (2) $AgCl$, $1.0 \times 10^{-4} \text{ mL}$

解説 (1) 塩酸 100 mL について, $pH = 5.0$ より,

$$[H^+] = [Cl^-] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

塩酸に溶解する $AgCl$ の物質量を $x \text{ mol}$ とすると,

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \frac{x \text{ mol}}{\frac{100}{1000} \text{ L}} = 10x \text{ mol/L}$$

$AgCl$ が溶解後の $[Cl^-]$ は, $\frac{1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} + 10x \text{ mol/L}}{HCl \text{ の } [Cl^-]} \quad AgCl \text{ の } [Cl^-]$

$AgCl$ の溶解度積について,

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 10x \text{ mol/L} \times (1.0 \times 10^{-5} + 10x) \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$10^2 x^2 + 10^{-4} x - 10^{-10} = 0$$

$$x^2 + 10^{-6} x - 10^{-12} = 0$$

$$x = \frac{-10^{-6} \pm \sqrt{10^{-12} + 4 \times 10^{-12}}}{2} = \frac{-10^{-6} \pm \sqrt{5} \times 10^{-6}}{2} = \frac{-1 \pm 2.24}{2} \times 10^{-6}$$

$$x > 0 \text{ より, } x = \frac{-1 + 2.24}{2} \times 10^{-6} = 6.2 \times 10^{-7}$$

よって, 溶解する $AgCl$ の質量は, $143.5 \text{ g/mol} \times 6.2 \times 10^{-7} \text{ mol} \approx 8.9 \times 10^{-5} \text{ g}$

(2) $AgCl$ が沈殿し始めるときの $[Ag^+]$ は,

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = [Ag^+] \times 0.010 \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \text{ より,}$$

$$[Ag^+] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

Ag_2CrO_4 が沈殿し始めるときの $[Ag^+]$ は,

$$K_{sp} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = [Ag^+]^2 \times 0.010 \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3 \text{ より,}$$

$$[Ag^+]^2 = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$[Ag^+] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

沈殿し始めるときの $[Ag^+]$ は, Ag_2CrO_4 より $AgCl$ のほうが小さいから, $AgCl$ が先に沈殿する。このとき, 加えた $AgNO_3$ を $x \text{ mL}$ とすると, 溶液は $(100 + x) \text{ mL}$ になるから, $[Ag^+]$ について,

沈殿し始めるときの Ag^+ の物質量

$$\left\{ \frac{0.010 \text{ mol/L} \times x}{1000} \right\}$$

$$\left\{ \frac{100 + x}{1000} \right\} \text{ L} \quad \text{沈殿し始めるときの } Ag^+ \text{ の濃度}$$

沈殿し始めるときの溶液の体積

$$x = 1.0 \times 10^{-4}$$

各イオンのモル濃度の積 $> K_{sp} \implies$ 沈殿が生じる

各イオンのモル濃度の積 $\leq K_{sp} \implies$ 沈殿は生じない

98 金属硫化物の沈殿

解答 (1) 共通イオン効果 (2) 0.10 mol/L (3) $9.6 \times 10^{-21} \text{ mol/L}$

(4) Cu^{2+} (5) $1.0 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$

解説 (1) H_2S 水溶液に H^+ を加えると, H^+ 減少の方向に平衡が移動する。このように, 平衡状態にある系のいずれかと同じイオンを加えると平衡が移動する現象を共通イオン効果という。

(2) $pH = 1.0$ は $[H^+] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ のことである。

$$(3) K_a = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[H_2S]} = \frac{(1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L})^2 \times [S^{2-}]}{0.10 \text{ mol/L}} = 9.6 \times 10^{-22} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$[S^{2-}] = 9.6 \times 10^{-21} \text{ mol/L}$$

(4) CuS , FeS のそれぞれについて, 各イオンの濃度の積と溶解度積の大きさを比較する。

$$CuS : [Cu^{2+}][S^{2-}] = 0.010 \text{ mol/L} \times \frac{9.6 \times 10^{-21} \text{ mol/L}}{(3) \text{ より}}$$

$$= 9.6 \times 10^{-23} \text{ mol}^2/\text{L}^2 > \frac{6.0 \times 10^{-36} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{CuS \text{ の } K_{sp}}$$

よって, CuS は沈殿する。

$$FeS : [Fe^{2+}][S^{2-}] = 0.060 \text{ mol/L} \times \frac{9.6 \times 10^{-21} \text{ mol/L}}{(3) \text{ より}}$$

$$= 5.76 \times 10^{-22} \text{ mol}^2/\text{L}^2 < \frac{6.0 \times 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{FeS \text{ の } K_{sp}}$$

よって, FeS は沈殿しない。

(5) FeS が沈殿し始めるときの $[S^{2-}]$ は,

$$K_{sp} = [Fe^{2+}][S^{2-}] = 0.060 \text{ mol/L} \times [S^{2-}] = 6.0 \times 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$[S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$$

$[S^{2-}]$ がこれより大きくなると, FeS は沈殿する。

補足 このときの $[H^+]$ と pH を, H_2S の K_a から求めると,

$$K_a = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[H_2S]} = \frac{[H^+]^2 \times 1.0 \times 10^{-16} \text{ mol/L}}{0.10 \text{ mol/L}} = 9.6 \times 10^{-22} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$[H^+]^2 = 96 \times 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \quad [H^+] = 9.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log_{10}(9.8 \times 10^{-4}) = 4 - \log_{10}9.8 = 4 - 0.99 \approx 3.0$$