

第6章 問題解答

6-1 ドリル問題

1.

反応式から明らかなように、窒素分子1個に対し水素分子が3個反応して、アンモニア分子が2個生成する。したがって、減少する水素の物質質量および生成するアンモニアの物質質量はそれぞれ減少する窒素物質質量の3倍、2倍となる。よって、
水素：0.030mol/L ずつ減少， アンモニア：0.020mol/L ずつ増加

2.

反応物に注目すると，

$$-\frac{\Delta[\text{CH}_3\text{OH}]}{\Delta t} \left(-\frac{d[\text{CH}_3\text{OH}]}{dt} \right), \quad -\frac{\Delta[\text{CH}_3\text{COOH}]}{\Delta t} \left(-\frac{d[\text{CH}_3\text{COOH}]}{dt} \right)$$

生成物に注目すると， $\frac{\Delta[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]}{\Delta t} \left(\frac{d[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]}{dt} \right), \quad \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t} \left(\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} \right)$

3.

式6-2より

$$\text{平均速度} = -\frac{1.9\text{mol/L} - 2.0\text{mol/L}}{5\text{s}} = 0.02\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$$

4.

反応式から明らかなように、水素分子1個と臭素分子1個が反応して、臭化水素分子が2個生成する。したがって、臭化水素生成する臭化水素の物質質量は減少する水素物質質量の2倍となる。水素濃度が毎秒0.005mol/L，すなわち水素減少速度は0.005mol/(L·s)であるから、臭化水素の生成速度はこの2倍の0.010mol/(L·s)となる。

5.

反応式から明らかなように、ヨウ化水素2分子から水素とヨウ素が1分子ずつ生成する。ヨウ化水素が0.30mol減少したということは、それに伴って水素分子が0.15mol生成したことを意味する。したがって、15秒間のヨウ化水素の濃度減少は0.30mol ÷ 5.0L =

0.060mol/L, 水素濃度増加は $0.15\text{mol} \div 5.0\text{L} = 0.030\text{mol/L}$ 。よって、ヨウ化水素分解平均速度および水素の平均生成速度は、

$$\text{ヨウ化水素分解平均速度} = 0.060\text{mol/L} \div 15\text{s} = 0.0040\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$$

$$\text{水素平均生成速度} = 0.030\text{mol/L} \div 15\text{s} = 0.0020\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$$

6.

濃度を3倍にしたら、速度が9倍になったということは、速度が濃度の2乗に比例することを意味している。よって、速度 v は

$$v = k[\text{A}]^2$$

7.

(1) $[\text{C}] = [\text{C}]_0 e^{-kt}$ は $[\text{C}] = 1.00e^{-0.500t}$ となるので、 t を変えて計算する。

時間(s)	60	120	150	240	300
[C] (mol/L)	0.657	0.432	0.350	0.186	0.122

(2)

式 6-2 により計算する。

(答) $t=0\text{s}$ と $t=120\text{s}$ の間 : $4.74 \times 10^{-3}\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$, $t=0\text{s}$ と $t=240\text{s}$ の間 : $3.39 \times 10^{-3}\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$, $t=0\text{s}$ と $t=300\text{s}$ の間 : $2.93 \times 10^{-3}\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$

(3) $v = k[\text{C}]$ において $k = 7.00 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ とし、(1) の [C] の値を代入して計算する。

時間(s)	60	120	150
速度 (mol/(L·s))	4.60×10^{-3}	3.02×10^{-3}	2.45×10^{-3}

8.

式 6-9 から、温度 25°C (298K) および温度 50°C (323K) のときの反応速度定数はそれぞれ、

$k_{298} = Ae^{-\frac{42000}{298R}}$, $k_{323} = Ae^{-\frac{42000}{323R}}$ となる。よって、

$$k_{323} / k_{298} = Ae^{-\frac{42000\text{Jmol}^{-1}}{323\text{K}\times R}} / Ae^{-\frac{42000\text{Jmol}^{-1}}{298\text{K}\times R}} = e^{\frac{42000\text{Jmol}^{-1}}{R} \left(\frac{1}{323\text{K}} - \frac{1}{298\text{K}} \right)}$$

これに $R = 8.3145\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ を代入、

$$k_{323} / k_{298} = e^{\frac{42000\text{Jmol}^{-1}}{8.3145\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{323\text{K}} - \frac{1}{298\text{K}} \right)} = e^{1.312} = 3.71$$

(答) 3.71 倍

9.

触媒を用いないとき、用いたときの速度定数をそれぞれ k, k_{cat} とすると

$$k = Ae^{-\frac{42000\text{Jmol}^{-1}}{298\text{K}\times R}}, k_{cat} = Ae^{-\frac{32000\text{Jmol}^{-1}}{298\text{K}\times R}} \text{ と表される。よって}$$

$$\frac{k_{cat}}{k} = \frac{Ae^{-\frac{32000\text{Jmol}^{-1}}{298\text{K}\times R}}}{Ae^{-\frac{42000\text{Jmol}^{-1}}{298\text{K}\times R}}} = e^{\frac{10000\text{Jmol}^{-1}}{298\text{K}\times R}}$$

これに $R=8.3145\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ を代入、

$$k_{cat} / k = e^{\frac{10000\text{Jmol}^{-1}}{298\text{K}\times 8.3145\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}}} = e^{4.036} = 56.6$$

(答) 56.6 倍

6-2 ドリル問題

1.

$$(1) K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2][\text{O}_2]}, (2) K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_5]}, (3) K = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}, (4) K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

2.

$$(1) K = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} \text{ に、} [\text{HI}] = 2.4\text{mol/L}, [\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0.30\text{mol/L} \text{ を代入して}$$

$$K = \frac{0.30\text{mol/L} \times 0.30\text{mol/L}}{(2.4\text{mol/L})^2} = 0.016$$

(答) 0.016

(2) 混合気体中の成分気体の濃度はその分圧に比例する(4-2-8 分圧の法則を参照のこと)。また、反対に分圧は濃度に比例するとも言える。

(1)から、HI の濃度は H_2 の濃度の8倍であるから、HI の分圧も H_2 の分圧の8倍となる。また、 I_2 の濃度は H_2 の濃度と同じだから、 I_2 の分圧は H_2 の分圧と同じになる。K の計算に濃度の代わりに分圧を用いても K は同じ値となる (p. 147 側注 3 参照)。

(答) 17.4kPa, 0.016

3.

(1) 左辺の分子数が増えることになるので、減らす方向に平衡が移動する。

右へ移動

(2) 温度の低下を打ち消す方向、すなわち発熱が起こる方向に移動する。

右へ移動

(3) 右辺の分子数が増えることになるので、減らす方向に平衡が移動する。

左へ移動

(4) 左辺と右辺の分子数は等しいため、反応が左右どちら向きに起こったとしても、圧力の変化は起こらない。このような場合には、加圧しても圧力を下げても平衡の移動は起こらない。

移動は起こらない。

4.

(1) アンモニウムイオン(NH_4^+)の濃度が高くなるため、濃度を下げる方向に平衡は移動する。 左へ移動

(2) 水の濃度が高くなるため、濃度を下げる方向に平衡は移動する。

右へ移動

(3) 平衡に関与するイオンの濃度は変化しないので影響なし。

(4) 水酸化物イオン(OH^-)の濃度が高くなるため、濃度を下げる方向に平衡は移動する。

左へ移動,

(5) 加えられた HCl (水素イオン H^+) と水酸化物イオン (OH^-) が反応することにより、水酸化物イオン (OH^-) の濃度が低くなるため、濃度を上げる方向に平衡は移動する。

右へ移動

5.

(1) H_2 , I_2 , HI の濃度(体積一定としてこれら分子の数)に変化が見られなくなっていれば平衡状態であると言えるが、そのことと、これら分子の数の比が化学反応式の係数で表される分子の数の比に等しくなっていることは関係がない。したがって正しくない。

(2) 反応の速度に関することを述べているもので、化学平衡とは関係ない。したがって正しくない。(また、単位体積あたり単位時間内に H_2 と I_2 が衝突する回数そのまま HI の生成速度になるわけでない。)

(3) 平衡状態では H_2 , I_2 , HI の組成に変化が見られないのは、反応が停止したためではな

く、 H_2 と I_2 が反応して HI が生成する反応の速度と、 HI が分解して H_2 と I_2 に戻る反応の速度が等しくなっているからである。したがって正しくない。

(4) 触媒についての記述であり正しい。

(5) 実質的に(1)と同じことをいっている。したがって正しくない。

6-3 ドリル問題

1.

式6-42により計算する。 $c=0.03\text{mol/L}$, $K_a=2.75\times 10^{-5}\text{mol/L}$ として、

$$\text{電離度}(\alpha) = \sqrt{\frac{2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{0.03 \text{ mol/L}}} = \sqrt{0.000917} = 0.03$$

(答) 0.03

2.

濃度 0.03mol/L の溶液を5倍に薄めると濃度は、 0.006mol/L となる。よって、

$$\text{電離度}(\alpha) = \sqrt{\frac{2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{0.006 \text{ mol/L}}} = \sqrt{0.00458} = 0.07$$

(答) 0.07

3.

1.の場合電離度は0.03であるから、溶液中に水素イオン濃度は

$$[\text{H}^+] = 0.03 \times 0.03 \text{ mol/L} = 9 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

よってpHは式6-46より

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(9 \times 10^{-4}) = 3.0 \quad (\text{答}) \quad 3.0$$

2.の場合も同様にして

$$[\text{H}^+] = 0.07 \times 0.006 \text{ mol/L} = 4.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(4.2 \times 10^{-4}) = 3.4 \quad (\text{答}) \quad 3.4$$

4.

HCl は完全に電離していると考えられるので、水素イオン濃度は 0.02mol/L である。よってpHは

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(0.02) = 1.7$$

(答) 1.7

5.

式 6-46 より $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$ であるから、

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ と表せる。よって、}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-8.0} = 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

(答) $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

6.

5. での計算と同様にして、

pH4.0 および pH12.0 の水溶液の水素イオン濃度は、それぞれ

$$1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}, 1.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L} \text{ となる。よって、} \frac{1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}}{1.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}} = 1.0 \times 10^8$$

(答) 1.0×10^8 倍

7.

水酸化ナトリウムは完全に電離していると考えてよいから、溶液中の水酸化物イオンの濃度 $[\text{OH}^-]$ は 0.02 mol/L である。 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ より

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{0.02 \text{ mol/L}} = 5.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

よって $\text{pH} = -\log_{10}(5.0 \times 10^{-13}) = 12.3$

(答) 12.3

8.

アンモニアの電離定数は式 6-39 のように表される。酢酸の場合と同様に考えると、アンモニアの電離度 (α) は

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}}$$

K_b, c はそれぞれアンモニアの電離定数、濃度である。よって

$$\alpha = \sqrt{\frac{1.74 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{0.03 \text{ mol/L}}} = \sqrt{0.000583} = 0.02$$

(答) 0.02

9.

濃度 0.03mol/L の溶液を 5 倍に薄めると濃度は、 0.006mol/L となる。よって、

$$\text{電離度}(\alpha) = \sqrt{\frac{1.74 \times 10^{-5} \text{mol/L}}{0.006 \text{mol/L}}} = \sqrt{0.0029} = 0.05$$

(答) 0.05

10.

8. の場合電離度は 0.02 であるから、溶液中に水酸化物イオン濃度は

$[\text{OH}^-] = 0.02 \times 0.03\text{mol/L} = 6 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ となる。7. の場合と同様に

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{mol}^2/\text{L}^2}{6 \times 10^{-4} \text{mol/L}} = 1.7 \times 10^{-11} \text{mol/L}$$

よって $\text{pH} = -\log_{10}(1.7 \times 10^{-11}) = 10.8$

(答) 10.8

9. の場合も同様にして

$$[\text{H}^+] = 0.05 \times 0.006\text{mol/L} = 3 \times 10^{-4} \text{mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{mol}^2/\text{L}^2}{3 \times 10^{-4} \text{mol/L}} = 3.3 \times 10^{-11} \text{mol/L}$$

よって $\text{pH} = -\log_{10}(3.3 \times 10^{-11}) = 10.5$

(答) 10.5

11.

(1) 4. の場合と同様に pH を計算して、pH2

(2) 7. の場合と同様に pH を計算して、pH12

(3) 塩酸水溶液はほぼ 1000 倍に薄められるので、塩酸濃度は $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ となる。pH は 4 となる。

(4) 水酸化ナトリウム水溶液はほぼ 1000 倍に薄められるので、水酸化ナトリウム濃度は $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ となる。pH は 10 となる。

(5) 濃度 0.01mol/L の塩酸水溶液 8mL 中の水素イオンの物質量は、

$$\frac{0.01\text{mol/L} \times 8\text{mL}}{1000\text{mL}(1\text{L})} = 8 \times 10^{-5} \text{mol} \text{ となる。一方、水酸化ナトリウム濃度 } 0.01\text{mol/L} \text{ の水}$$

溶液 10mL 中の水酸化物イオンの物質量は、

$$\frac{0.01\text{mol/L} \times 10\text{mL}}{1000\text{mL}(1\text{L})} = 1 \times 10^{-4} \text{mol} \text{ となる。}$$

水素イオンと水酸化物イオンは数の比 1 : 1 で反応して水が生成する。したがって、物質が多い方の水酸化物イオンが残ることになる。その物質量は、 $1 \times 10^{-4} \text{mol/L} - 8 \times 10^{-5} \text{mol/L} = 2 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ となる。混合液の体積は 18mL となるから、水酸化物イオンの濃度は $\frac{2 \times 10^{-5} \text{mol}}{18 \times 10^{-3} \text{L}(18\text{mL})} = 0.001\text{mol/L}$ 。

7. の場合と同様に pH を計算して、pH11

(答) (1) < (3) < (4) < (5) < (2)

12.

pH7 が中性、pH がこれより値が小さければ酸性で、小さければ小さいほど酸性が強い。また、pH が 7 より大きければアルカリ性で、大きければ大きいほどアルカリ性が強い。

(答) 酸性 : (1), (2), (3), (4); アルカリ性 : (5), (6), (7)

最も酸性が強いもの : (1), 最もアルカリ性が強いもの : (7)

6-4 ドリル問題

1.

(1) 酸素と化合するのが酸化、酸素が取られるのが還元。

酸化された物質: Al, 還元された物質: Fe_2O_3

(2) 水素を失う反応が酸化、水素を受け取る反応が還元。

この反応では水素そのものがなくなっているが、水素自身が水素を失うと考えればよい。

酸化された物質: H_2 , 還元された物質: C_2H_4

(3) 電子を失う反応が酸化、電子を受け取る反応が還元。

CuCl_2 は Cu^{2+} と 2Cl^- というので、Cu は電子を失い、 Cl_2 は電子を得ていることになる。

酸化された物質: Cu, 還元された物質: Cl_2

2.

(1) 化合物中の水素の酸化数は+1、電気的に中性の化合物の酸化数の総和は 0 と決めら

れているので、S の酸化数は -2 。

- (2) 単原子イオンの酸化数はそのイオンの価数に等しいとするので $+2$ 。
- (3) 化合物中の酸素の酸化数は -2 、電氣的に中性の化合物の酸化数の総和は 0 と決められているので、Mn の酸化数は $+4$,
- (4) 化合物中の酸素の酸化数は -2 、多原子イオンでは成分原子の酸化数の総和はそのイオンの価数に等しいとするので、S の酸化数は $+4$,
- (5) 化合物中の水素と酸素の酸化数はそれぞれ $+1$, -2 、電氣的に中性の化合物の酸化数の総和は 0 となるので、N の酸化数は $+5$,
- (6) 化合物中の酸素の酸化数は -2 、電氣的に中性の化合物の酸化数の総和は 0 となるので、Fe の酸化数は $+3$ 。
- (7) KMnO_4 は K^+ と MnO_4^- というイオン結晶である。よって、 MnO_4^- について考えればよい。(4) の場合と同様に考えて、Mn の酸化数は $+7$ 。
- (8) (4) の場合と同様に考えて、Cr の酸化数は $+6$ 。

3.

- (1) $\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{Cl}^- + 2\text{e}^-$
- (2) $2\text{I}^- + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{I}_2$
- (3) $2\text{I}^- + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$, $2\text{KI} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{KCl}$

4.

- (1) 単体の酸化数は 0 とするので、反応式左辺の N、H の酸化数はともに 0 。右辺の NH_3 では、水素の酸化数が $+1$ となるので窒素の酸化数は -3 となる。
水素の酸化数は増加、窒素の酸化数は減少する。
酸化された原子:H, 還元された原子:N
- (2) 反応にともなって、Zn は単体から 2 価の陽イオンへ、 H_2SO_4 中の 2 個の H^+ は単体の水素に変化している (SO_4^{2-} は変化なし)。Zn 酸化数は増加、H の酸化数は減少する。
酸化された原子:Zn, 還元された原子:H
- (3) 反応式左辺の Na, H は単体である。右辺の NaH のような金属水素化物では、水素の酸化数は -1 とすることになっている (p. 162 側注 5 を参照)。よって NaH 中の Na の酸化数は $+1$ 。Na の酸化数は増加、H の酸化数は減少する。
酸化された原子:Na, 還元された原子:H
- (4) 反応式左辺の Fe_2O_3 中の Fe の酸化数は $+3$ 、CO 中の C の酸化数は $+2$ である。
右辺では Fe は単体になっており、CO は CO_2 となり C の酸化が進んでいる (酸化数 $+4$)。

Fe の酸化数は減少、C の酸化数は増加する。

酸化された原子:C, 還元された原子:Fe

5.

スズよりイオン化傾向の大きい(イオンになりやすい)金属が溶けて、その金属表面にスズが析出する。

(答) (1) 亜鉛(Zn)と(3)鉄(Fe)

6.

(1) 電子が導線へ出て行く電極を負極という。したがって、負極では電子が奪われる反応が起こる。酸化反応

(2) (1)で述べたように電子は負極からは導線へ出て行く。行き先は当然陽極となる。負極から正極へ流れる

(3) 電流の流れる向きは電子の流れとは反対方向と決められている。正極から負極へ流れる

7.

(1) 正極に接続した電極:陽極, 負極に接続した電極:陰極

(2) 正極に接続した電極からは電子が奪われる。よって酸化反応が起こる。負極に接続した電極へは電子が流れ込む。よって還元反応が起こる。

第6章 演習問題

1.

3分子のAに対して、2分子のBが反応するから、Bの減少速度はAの減少速度3分の2となる。また、3分子のAが反応すると、4分子のDが生成するから、Dの増加速度はAの減少速度3分の4となる。したがって、

$$\text{Bの減少速度} = 2.35 \text{molL}^{-1}\text{s}^{-1} \times \frac{2}{3} = 1.57 \text{molL}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$\text{Dの増加速度} = 2.35 \text{molL}^{-1}\text{s}^{-1} \times \frac{4}{3} = 3.13 \text{molL}^{-1}\text{s}^{-1}$$

2.

(1) 一次反応における反応物濃度の時間変化は、ドリル問題 6-1 の 7. に示したように、

$$[C] = [C]_0 e^{-kt} \quad (1)$$

である。5分後に反応物の 5.0%が消失したということは、反応物の濃度が、はじめの 95%になったということであるから、式(1)の t に 5 min を、 $[C] = 0.95[C]_0$ を代入すると、次のようになる。

$$0.95[C]_0 = [C]_0 e^{-5k}$$

すなわち、

$$e^{-5k} = 0.95$$

両辺の対数をとると、

$$-5k = -0.0513$$

よって、

$k = 0.010 \text{ min}^{-1}$ (e^{-5k} の $5k$ には単位がない。5は min (分) の単位をもっているから、 k は min^{-1} の単位を持つ。)

(2) 反応物の 50%が消失したということは、反応物の濃度が、はじめの 50%になったということであるから、式(1)に $[C] = 0.50[C]_0$ 、 $k = 0.010 \text{ min}^{-1}$ を代入すると、次のようになる。

$$0.50[C]_0 = [C]_0 e^{-0.010t}$$

すなわち、

$$e^{-0.010t} = 0.50$$

よって、 $t = 69 \text{ min}$ 69分

反応物の 50%の 50%、すなわち、25%になるまでの時間を t [min] とすると、

$$0.25[C]_0 = [C]_0 e^{-0.010t}$$

これより、 $t = 138 \text{ min}$ 138分

反応物がはじめの 50%になるまでの時間が 69分であるから、50%が消失した時点から、残っている反応物の 50%が消失するのに要する時間は、同じく 69分となる。はじめの量(濃度)が半分になるのに要する時間も、反応のある時点における量(濃度)が、その時点から、その時点の半分になるのに要する時間も同じになる。

(3) (1)と同様にして、

$$0.75[C]_0 = [C]_0 e^{-2k}$$

すなわち、

$$e^{-2k} = 0.75$$

よって、 $k = 0.14 \text{ min}^{-1}$

温度 T_1 [K]における速度定数を k_1 , 温度 T_2 [K] における速度定数を k_2 , 活性化エネルギーを E_a とすると,

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

が成立する (p. 143, 6-1-3 の例題を参照)。上式に $T_1=298\text{K}(25^\circ\text{C})$, $T_2=323\text{K}(50^\circ\text{C})$, $k_1=0.010\text{min}^{-1}$, $k_2=0.14\text{min}^{-1}$, $R=8.3145\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ を代入して

$$\log \frac{0.14}{0.010} = -\frac{E_a}{8.3145\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{323\text{K}} - \frac{1}{298\text{K}} \right)$$

$$2.64 = \frac{E_a}{8.3145\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}} \times 2.60 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$$

$$\therefore E_a = 8.4 \times 10^4 \text{Jmol}^{-1} = 84\text{kJmol}^{-1}$$

- (4) 反応物の 50%が消失するのに要する時間は, 触媒を用いないときの 3分の1, すなわち 23 分である。したがって, 式(1)に式(1)に $[C]=0.50[C]_0$, $t=23 \text{ min}$ を代入して,

$$0.50[C]_0 = [C]_0 e^{-23k}$$

すなわち,

$$e^{-23k} = 0.50$$

よって, $k=0.030 \text{ min}^{-1}$

半減期が 3 分の 1 になったということは, 反応速度が 3 倍になったということである。したがって, 上記のような計算を行わなくても, 触媒を用いない時の速度定数は (1)より, 0.010 min^{-1} であるから, この 3 倍の 0.030 min^{-1} となることがわかる。

3.

反応速度定数 k の温度依存性は,

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

と表される。ここで, E_a は活性化エネルギー, R は気体定数, T は絶対温度, A は定数である。この式に $k=5.0\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$, $E_a=54\text{kJmol}^{-1}$, $R=8.3145\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $T=298\text{K}$ を代入し, A を求めると,

$$5.0\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1} = A e^{-\frac{54000\text{Jmol}^{-1}}{8.3145\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times 298\text{K}}}$$

$$A = 1.459 \times 10^{10} \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

速度定数が $20.0\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ となる温度を T とすると、

$$20.0\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1} = 1.459 \times 10^{10} \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1} \times e^{-\frac{54000\text{Jmol}^{-1}}{8.3145\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times T(\text{K})}}$$

よって、

$$T = 318\text{K}$$

すなわち、 45°C (答)

4.

酢酸 1 分子とエタノール 1 分子が反応して、酢酸エチル ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) 1 分子と水 1 分子が生成する。したがって、酢酸が 0.50mol になったということは、エタノールも 0.50mol になったことを意味しており、酢酸エチルおよび水が 1.00mol 生成したことを意味している。反応物、生成物ともに液体であるが、これらの混合物の体積を $V[\text{L}]$ とすると、反応物、生成物の濃度は次のように表される。

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0.50}{V} \text{mol/L}, \quad [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = \frac{0.50}{V} \text{mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = \frac{1.00}{V} \text{mol/L}, \quad [\text{H}_2\text{O}] = \frac{1.00}{V} \text{mol/L}$$

よって、平衡定数 K は

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{\frac{1.00}{V} \text{mol/L} \times \frac{1.00}{V} \text{mol/L}}{\frac{0.50}{V} \text{mol/L} \times \frac{0.50}{V} \text{mol/L}} = \frac{1.00}{0.25} = 4.0 \quad (\text{答})$$

5.

反応物計 3 分子が反応して、生成物 3 分子ができる反応である。したがって、正反応、逆反応どちらが起こっても、気体分子の総数は変化しない。このような反応の場合には、p. 149 側注 6 で述べたように圧力を高くしても温度が変化しない限り平衡は移動しない。したがって、圧力が増加しても混合物中の気体 C の体積百分率は変化しない。一方、C が生成する反応は発熱反応であるから、温度を上げると、その影響を極力減らすために平衡は温度を下げる方向に移動する。すなわち、吸熱反応である逆反応が起こり新たな平衡状態となる。したがって、温度が高いほど平衡は左に移動する結果、混合物中の気体 C の体積百分率は小さくなる。よって、答えは(エ)

6.

平衡定数 K は、次のようになる。

$$K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

溶液に水を加えることによって、 HA 、 A^- 、 H^+ が $1/a$ に薄まったとすると、その時点で平衡定数は、次のようになる。

$$K_{\text{薄}} = \frac{\frac{1}{a}[A^-] \times \frac{1}{a}[H^+]}{\frac{1}{a}[HA]} = \frac{1}{a} \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

仮に平衡の移動が起こらないとすると、平衡定数は水を加える前の $1/a$ になってしまう。温度が変わらない限り平衡定数は変化しないから、実際には平衡は右に移動して、平衡定数を一定に保つ。

7.

(1) 水酸化ナトリウム ($NaOH$) のモル質量は、 $40.0g/mol$ である。したがって、水酸化ナトリウム $4.0g$ は $0.10mol$ である。よって、溶液の濃度は

$$0.10mol \div 0.75L = 0.13mol/L$$

水酸化ナトリウムは強塩基であるから、完全に電離しているものとする。溶液中の水酸化物イオン (OH^-) の濃度は、 $0.13mol/L$ となる。したがって、溶液中の水素イオン濃度は

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} mol^2/L^2}{0.13mol/L} = 7.69 \times 10^{-14} mol/L$$

よって、 pH は

$$pH = \log_{10} \frac{1}{[H^+]} = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}(7.69 \times 10^{-14}) = 13.1 \quad (\text{答})$$

(2) pH が 2 であるから、この塩酸中の水素イオン濃度は、

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

となる。したがって、この塩酸を 100 倍に薄めると水素イオン濃度は、 $1.0 \times 10^{-4} mol/L$ となる。よって、

$$pH = \log_{10} \frac{1}{[H^+]} = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}(1 \times 10^{-4}) = 4 \quad (\text{答})$$

(3) 濃度 $0.0010mol/L$ の塩酸の水素イオン濃度は、 $0.0010mol/L$ である。水溶液の水素イオン濃度が、この値になるような濃度の酢酸水溶液をつくれればよい。この濃度を c と

すると、電離度 α は

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

と表せるから、水素イオン濃度は次のようになる。

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

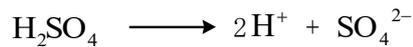
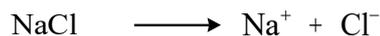
この値が 0.0010 mol/L となればよいから、

$$0.0010 = \sqrt{cK_a} = \sqrt{2.75 \times 10^{-5} c}$$

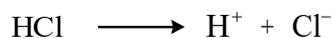
$$1.0 \times 10^{-6} = 2.75 \times 10^{-5} c$$

よって、 $c = 3.6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ (答)

8. (1) NaCl , H_2SO_4 は、それぞれ、次のように電離する。



また、 NaHSO_4 , HCl は、それぞれ、次のように電離する。



したがって、反応物、生成物ともそれを構成している原子(イオン)の酸化数に変化はない。よって、酸化還元反応ではない。

- (2) SO_2 中の硫黄原子(S)に注目すると、反応によって単体の硫黄に変化している。すなわち、酸化数は+4 から 0 に減少しているから、硫黄原子は還元されている。酸素原子は H_2O になっても、酸化数の変化はない。 SO_2 は還元されていることになる。一方、 H_2S の硫黄原子も単体の硫黄に変化しており、酸化数は-2 から 0 に増加しているから、硫黄原子は酸化されている。水素原子は水になっても酸化数の変化はない。 H_2S は酸化されていることになる。

よって、この反応は酸化還元反応で、酸化剤は SO_2 、還元剤は H_2S である。

- (3) AgCl は水に溶けにくい、 Ag^+ と Cl^- から成る物質である。一方、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ は $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ と Cl^- からなる物質で、イオンに電離している。 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ は Ag^+ と NH_3 が反応したものであるが、全体として+1 の陽イオンであるから、 Ag^+ の+1 がそのまま全体の電荷となっていると考えられる。したがって、 Ag^+ にしても NH_3 にしても特に酸化されたとか還元されたということはない。 Cl^- も反応の前後で変化がない。したがって、この反応は酸化還元反応ではない。

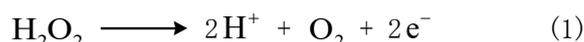
(4) SnCl_2 は Sn^{2+} と Cl^- からなる物質で、スズの酸化数は+2である。また、 SnCl_4 における塩素原子の酸化数は、 SnCl_2 の塩素原子と同様-1であるので、スズの酸化数は+4となる。したがって、スズの酸化数は+2から+4と増加しており、スズは酸化されている。一方、 HgCl_2 は Hg^{2+} と Cl^- からなる物質で、水銀原子の酸化数は+2、 Hg_2Cl_2 は Hg_2^{2+} と Cl^- からなる物質で、水銀原子の酸化数は+1となる。したがって、水銀の酸化数は+2から+1に減少しており、水銀は還元されている。よって、この反応は酸化還元反応である。酸化剤は HgCl_2 、還元剤は SnCl_2 である。

(5) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ は K^+ と $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ から成る物質で、カリウム原子および $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 中のクロム原子の酸化数は、それぞれ+1、+6である。 KOH のカリウム原子および水素原子の酸化数は、ともに+1である。また、 K_2CrO_4 は K^+ と CrO_4^{2-} からなる物質で、カリウム原子および CrO_4^{2-} 中のクロム原子の酸化数は、それぞれ+1、+6、水分子中の水素原子の酸化数は+1である。したがって、反応の前後でこれら原子の酸化数は変化していない。よって、この反応は酸化還元反応ではない。

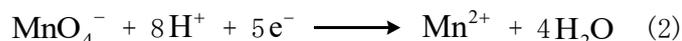
(6) 左辺Feの酸化数は0、 Fe_3O_4 中の鉄原子の酸化数は8/3である。反応にともなって鉄の酸化数は増加しており、鉄は酸化されている。一方、水分子中の水素原子の酸化数は+1、水素分子中の水素原子の酸化数は0で、反応にともなって水素原子の酸化数は減少している。したがって、水素原子は還元されている。

よって、この反応は酸化還元反応である。酸化剤は H_2O 、還元剤はFeである。

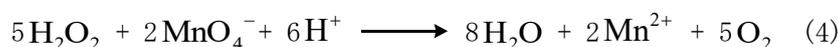
9. この場合、過酸化水素水は次のように還元剤としてはたらく。



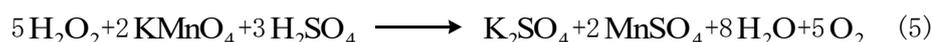
過マンガン酸カリウムは、次式のように酸化剤としてはたらく。



(2)×2+(1)×5により、電子 e^- を両辺から消去すると、次のようなイオン式となる。



したがって、硫酸酸性のもと反応式は、次のようになる。



式(5)より、過酸化水素と過マンガン酸カリウムは、物質量の比5:2で反応することになる。濃度0.0100mol/Lの過マンガン酸カリウム水溶液12.0mL中の過マンガン酸カリウムの物質量は

$$0.0100\text{mol/L} \times 0.0120\text{L} = 1.20 \times 10^{-3}\text{mol}$$

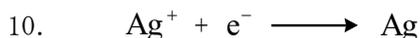
である。したがって、反応に必要な過酸化水素の物質量は

$$1.20 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{5}{2} = 3.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

となる。過酸化水素水溶液の濃度を、 $x \text{ mol/L}$ とすると、

$$x \text{ mol/L} \times 1.00 \times 10^{-2} \text{ L} = 3.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

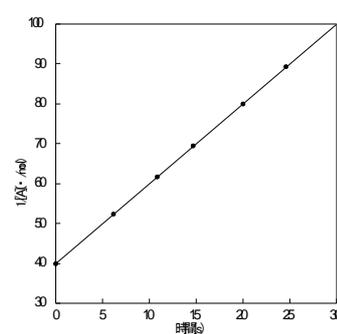
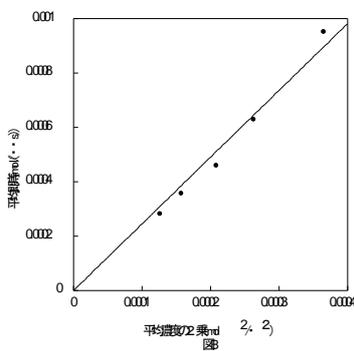
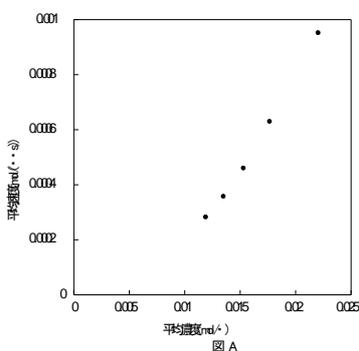
が成立する。よって、 $x = 0.300 \text{ mol/L}$



という還元反応が起こることにより銀が析出する。したがって、電子が供給される電極、すなわち陰極で上記の還元反応が起こる。電子 1 mol の持つ電気量(ファラデー定数)は 96500 C であるから、 965 C は $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ の電子が持つ電気量にあたる。したがって、銀は $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 析出することになる。すなわち、 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 107.9 \text{ g/mol} = 1.08 \text{ g}$ (答)

11. 平均濃度($\overline{[A]}$)、平均速度(\overline{v})を計算すると表のようになる。

時間(s)	[A](mol/L)	平均濃度(mol/L)	平均速度(mol/(L·s))	平均速度の2乗(mol ² /L ²)
0	0.0250			
6.2	0.0191	0.02205	0.000951613	0.00036481
10.8	0.0162	0.01765	0.000630435	0.00026244
14.7	0.0144	0.0153	0.000461538	0.00020736
20.0	0.0125	0.01345	0.000358491	0.00015625
24.6	0.0112	0.01185	0.000282609	0.00012544



平均濃度を横軸に、平均速度を縦軸にしてグラフを書くと、図 A のようになり、原点を通る直線とはならない。したがって、この反応は一次反応ではない。そこで、平均濃度の2

乗を横軸にとってみると、図Bに示すように、グラフはほぼ原点を通る直線となる。このことから、平均速度は平均濃度の2乗に比例していると考えられる。したがって、平均濃度($\overline{[A]}$)と平均速度(\bar{v})の関係は次のようになる。

$$\bar{v} = k\overline{[A]}^2$$

速度が反応物の濃度の2乗に比例するので、二次反応ということになる。定数kは反応速度定数(二次反応速度定数)で、図Bの直線の傾きからは2.45L/(mol・s)となる。また、微分の表現を用いると、次のように表せる。

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

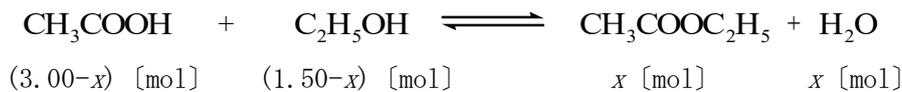
これより、反応開始前の濃度を $[A]_0$ とすると、 $[A]$ と t の間には、次のような関係があることが導かれる。

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

したがって、反応速度が反応物濃度の2乗に比例するのであれば、濃度の逆数と反応時間の間には直線関係があることになる。この関係を図C(二次プロットという)に示した。直線の傾き(二次反応速度定数)は2.00L/(mol・s)となる。

12.

平衡状態に達したときに生成している酢酸エチルの物質量を x [mol] とすると、反応物、生成物の物質量は次のようになる。



これらの混合物の体積を V [L]とすると、平衡定数は次のようになる。

$$\frac{\frac{x}{V} \text{ mol/L} \times \frac{x}{V} \text{ mol/L}}{(3.00-x) \text{ mol/L} \times (1.50-x) \text{ mol/L}} = \frac{x^2}{(3.00-x)(1.50-x)} = 4.0$$

$$x^2 - 6.00x + 6.00 = 0$$

$$x = 4.73, 1.27$$

x は1.50以下でなければならないから、 $x=1.27$ が適解である。

よって、平衡時の酢酸、エタノールおよび酢酸エチル、水の物質量はそれぞれ、1.73mol, 0.23mol, 1.27mol, 1.27molとなる。

13.

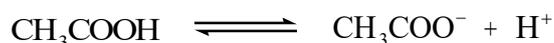
(1) 酢酸の電離定数 K_a は次のように表される。

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 2.75 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

これより、水素イオン濃度は次のように表される。

$$[\text{H}^+] = 2.75 \times 10^{-5} \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \text{ (mol/L)}$$

溶液中では、次の平衡が存在するが、



酢酸ナトリウム由来の CH_3COO^- が存在するため、平衡は左に著しくかたよっていると考えられる。つまり、 CH_3COOH はほとんど電離していないと考えられる。一方、酢酸ナトリウムは完全に電離していると考えてよい。混合溶液の体積は 1000mol/L で、酢酸の水溶液についても酢酸ナトリウムの水溶液についても、混合する前の 2 倍になっているから、混合液中の $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ と $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ は、それぞれ 0.050mol/L, 0.100mol/L となる。したがって、

$$[\text{H}^+] = 2.75 \times 10^{-5} \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 2.75 \times 10^{-5} \times \frac{0.050}{0.100} = 1.38 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

ゆえに pH は 4.9 となる。(答)

(2) 加えられた塩酸(HCl)の H^+ はすべて次の反応で酢酸に変化していると考えられる。



加えられた塩酸の物質量は

$$1.00 \text{ mol/L} \times \frac{3.00}{1000} \text{ L} = 3.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

したがって、 CH_3COOH が $3.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 増えて、 CH_3COO^- が $3.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 減ることになる。塩酸を加える前の溶液中には CH_3COOH が 0.050mol, CH_3COO^- が 0.100mol 存在していたから、塩酸を加えた後の $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ と $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ は、それぞれ

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0.050 \text{ mol} + 3.00 \times 10^{-3} \text{ mol}}{1.000 \text{ L}} = 0.053 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0.100 \text{ mol} - 3.00 \times 10^{-3} \text{ mol}}{1.000 \text{ L}} = 0.097 \text{ mol/L}$$

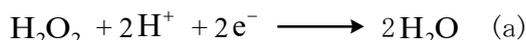
したがって、

$$[\text{H}^+] = 2.75 \times 10^{-5} \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \text{ (mol/L) より}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}(2.75 \times 10^{-5}) + \log_{10}[\text{CH}_3\text{COO}^-] - \log_{10}[\text{CH}_3\text{COOH}] \\ &= -\log_{10}(2.75 \times 10^{-5}) + \log_{10}(0.097) - \log_{10}(0.053) = 4.8 \quad (\text{答}) \end{aligned}$$

14.

(1) 過酸化水素(H_2O_2)は、次のように酸化剤として働く。



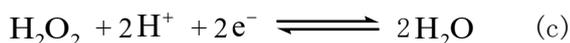
一方、二酸化硫黄(SO_2)は、次のように還元剤として働く。



(a)+(b)で電子 e^- を消去して、



過酸化水素、二酸化硫黄ともに、酸化剤、還元剤にもなり得る。これは、酸素、硫黄がいくつかの酸化数を取りうることができ、かつ、過酸化水素、二酸化硫黄中の酸素、硫黄の酸化数が最低値ないし最高値になっていないためである。具体的に言えば、酸素の取りうる酸化数は0, -1, -2であり、過酸化水素中の酸素の酸化数は-1、硫黄の取りうる酸化数は+6, +4, 0, -2であり、二酸化硫黄中の硫黄の酸化数は+4となっている。この場合、過酸化水素は酸化剤として、二酸化硫黄は還元剤として働く。このことは次のように考えるとわかる。p.170のコラムの表6.8を見ると、



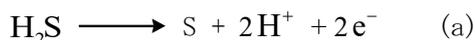
の標準電極電位は1.78Vであり、



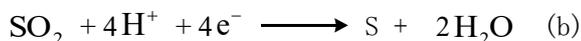
の標準電極電位は0.171Vである。

これらの反応が起こる電極を組み合わせたとすると、電流は電位の高い方から低い方へ流れるので、電流は(c)の電極から(d)の電極へ流れることになる。すなわち、電子は(d)の電極から(c)の電極へ導線を通じて移動することになる。(d)では反応が右へ、つまり酸化反応が、(c)でも反応が右へ、こちらでは還元反応が起こることになる。

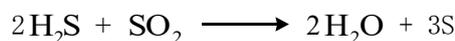
(2) 硫化水素(H_2S)は還元剤として働く。



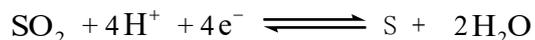
二酸化硫黄(SO_2)は、この場には合酸化剤として働く。



(a)x2+(b)で電子 e^- を消去して、



この場合も、p. 170 のコラムの表 6-8 の標準電極電位の大小関係から



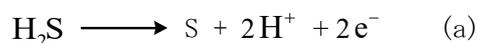
の標準電極電位は 0.45V である。



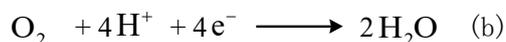
の標準電極電位は 0.171V である。

(3) で見たように、二酸化硫黄が還元剤として働く場合の標準電極電位は 0.171V となり、硫化水素が還元剤として働く場合と同じになってしまう。そこで、二酸化硫黄については、標準電極電位の高い方の反応が起こることになる。

(3) 硫化水素(H_2S)は還元剤として働く。



酸素はもちろん酸化剤として働く。



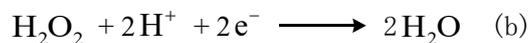
(a) $\times 2$ + (b) で電子 e^- を消去して、



(4) ヨウ化カリウム(KI)は還元剤として働く。



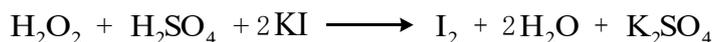
過酸化水素(H_2O_2)は、次のように酸化剤として働く。



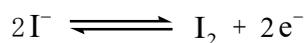
(a) + (b) で電子 e^- を消去して、



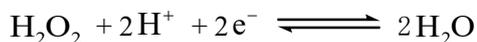
硫酸酸性ということなので、



となる。



の標準電極電位は 0.535V であり、



の 1.78V より低い。したがって、 I^- は還元剤として働くことになる。

※ 補充問題

1.

A + B \longrightarrow C + D の反応で、A の濃度を 2 倍にしたら反応速度は 8 倍になった。また、B の濃度を 2 倍にしたら反応速度は 4 倍になった。反応速度定数を k とすると、この反応の速度式はどのように表せるか。

(解) A の濃度を 2 倍にしたら反応速度は 8 倍になったことから、反応速度は A の濃度の 3 乗に比例すると考えられる。一方、B の濃度を 2 倍にしたら反応速度は 4 倍になったことから、反応速度は B の濃度の 2 乗に比例すると考えられる。以上のことから、反応速度 v は次のように表される。

$$v = k[A]^3[B]^2$$

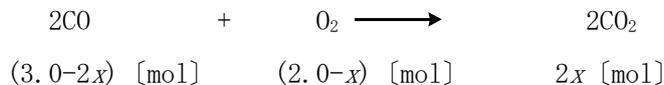
2.

容積 3.0L の容器に一酸化炭素(CO) 3.0mol と酸素(O₂) 2.0mol を入れ、温度を一定として次の反応を行わせた。



反応開始後 30 秒に、容器内気体の全圧が反応開始前の 0.85 倍になった。この間の CO₂ 生成の平均速度を求めなさい。

(解) 反応開始から 30 秒後までに減少した酸素の物質量を x [mol] とすると、
反応開始から 30 秒の時点で、容器内にある各気体の物質量は次の通りとなる。



したがって、容器内にある気体の総物質量は、 $(5.0-x)$ [mol] となる。容器の容積および反応温度は一定であるから、容器内の気体の圧力は、容器内の気体の物質量に比例する。容器内にある気体の総物質量が $(5.0-x)$ [mol] となったときの圧力が、気体の総物質量が 5.0mol であった反応前の圧力の 0.85 倍になったのであるから、次の関係が成立する。

$$5.0 : (5.0 - x) = 1 : 0.85$$

$$\text{これより, } x = 0.75 \text{ mol}$$

したがって、CO₂ はこの倍の 1.5 mol 生成していることになる。容器の容積は 3.0dm³ であるから、CO₂ の濃度は $1.5 \text{ mol} \div 3.0 \text{ dm}^3 = 0.50 \text{ mol/L}$ となる。よって、CO₂ 生成の平均速度は、

$$0.50\text{mol/L} \div 30\text{s} = 0.017\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

3.

濃度 0.10mol/L の酢酸水溶液を 5 倍に希釈した。このとき、水溶液中の酢酸の電離度はもとの水溶液の何倍になるか。

(解) 濃度 0.10mol/L の酢酸水溶液中の酢酸の電離度を α_1 、この溶液を 5 倍に希釈した、濃度 0.020mol/L の酢酸水溶液中の酢酸の電離度を α_2 とすると、 α_1 と α_2 は次のようになる。

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{K_a}{0.10}}, \quad \alpha_2 = \sqrt{\frac{K_a}{0.020}}$$

よって、

$$\alpha_2 / \alpha_1 = \frac{\sqrt{\frac{K_a}{0.020}}}{\sqrt{\frac{K_a}{0.10}}} = \sqrt{\frac{0.10}{0.020}} = \sqrt{5.0} = 2.2$$

4.

臭化ナトリウム (NaBr) を濃度 $1.00 \times 10^{-6}\text{mol/L}$ で、ヨウ化ナトリウム (NaI) を濃度 $1.00 \times 10^{-7}\text{mol/L}$ で含む水溶液がある。この溶液に硝酸銀 (AgNO_3) 水溶液を少しずつ加えていくとき、 AgBr 、 AgI のどちらが先に沈殿するか。ただし、 AgBr 、 AgI の溶解度積はそれぞれ、 $2.11 \times 10^{-10}\text{mol}^2/\text{L}^2$ 、 $1.53 \times 10^{-13}\text{mol}^2/\text{L}^2$ とする。

(解) 硝酸銀水溶液を加えていったとき、ハロゲン化物イオン (Br^- 、 I^-) の濃度と、銀イオン Ag^+ の濃度の積が溶解度積より大きくなると、ハロゲン化銀 (AgBr 、 AgI) が沈殿することになる。

AgBr の場合、 $[\text{Br}^-] = 1.00 \times 10^{-6}\text{mol/L}$ であるから

$$[\text{Ag}^+] = \frac{2.11 \times 10^{-10}\text{mol}^2/\text{L}^2}{1.00 \times 10^{-6}\text{mol/L}} = 2.11 \times 10^{-4}\text{mol/L}$$

したがって、銀イオン濃度が $2.11 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ より大きくなると、沈殿が生じることになる。

AgI の場合、 $[\text{I}^-] = 1.00 \times 10^{-7}\text{mol/L}$ であるから

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1.53 \times 10^{-13}\text{mol}^2/\text{L}^2}{1.00 \times 10^{-7}\text{mol/L}} = 1.53 \times 10^{-6}\text{mol/L}$$

したがって、銀イオン濃度が $1.53 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ より大きくなると、沈殿が生じることになる。

よって、AgI が先に沈殿する。

5.

弱塩基を B と表すことにすると、水中での電離平衡は次のように表される。



塩基の電離定数を K_b ，弱塩基の濃度を $c \text{ mol/L}$ ，電離度を α (はじめに溶かした B が BH^+ になった割合) とするとき、

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}}$$

となることを示しなさい。ただし、 $1 - \alpha = 1$ と近似できるものとする。

(解) K_b は次のように表される。

$$\frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = K_b$$

弱塩基の濃度を $c \text{ mol/L}$ ，電離度を α とすると、平衡状態における各物質の濃度は

$[\text{B}] = c(1 - \alpha)$ $c \text{ mol/L}$ ， $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] = c\alpha \text{ mol/L}$ となるから、これらを上式に代入、 $1 - \alpha = 1$ と近似できるものとする、 $c\alpha^2 = K_b$ となるので電離度 α は

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}} \quad (3)$$

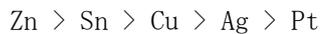
となる。

6.

金属のイオンを含む水溶液に金属を入れたとき、イオンが金属として析出してくるのは、次のうちどれか。

- (1) 塩化銅(II)の水溶液に亜鉛板を入れる。
- (2) 塩化銅(II)の水溶液に白金線を入れる。
- (3) 硝酸銀水溶液に銅線を入れる。
- (4) 硝酸銀水溶液に白金線を入れる。
- (5) 塩化スズ(II)の水溶液に亜鉛板を入れる。
- (6) 塩化スズ(II)の水溶液に銅線を入れる。

(解) 銅(Cu) , 亜鉛(Zn) , 白金(Pt) , 銀(Ag) , スズ(Sn)のイオン化傾向は



の順で小さくなる。このことを念頭に置くと、

- (1)では、亜鉛の方が銅よりイオン化傾向が大きいから、銅が金属として析出する。
(2)では、銅の方が白金よりイオン化傾向が大きいから銅は金属として析出しない。
(3)では、銅の方が銀よりイオン化傾向が大きいから銀が金属として析出する。
(4)では、銀の方が白金よりイオン化傾向が大きいから銀は金属として析出しない。
(5)では、亜鉛の方がスズよりイオン化傾向が大きいから、スズが金属として析出する。
(6)では、スズの方が銅よりイオン化傾向が大きいのでスズは金属として析出しない。
よって、イオンが金属として析出するのは、(1)と(3)と(5)である。

7.

析出する金属の質量が 1.00g になるように電気分解を行うとき、流すべき電気量を計算しなさい。



(解) 金属 1.00g の物質質量が何 mol になるかがわかれば、流すべき電気量は、1価の陽イオンであれば、その物質質量と同じ数の電子が持つ電気量となり、2価の陽イオンであれば、その物質質量の倍の数の電子が持つ電気量となる。ちなみに 1mol の電子が持っている電気量は 96500C である。

(1) スズ原子のモル質量は 118.7g/mol であるから、1.00g は

$$1.00\text{g} \div 118.7\text{g/mol} = 8.42 \times 10^{-3}\text{mol}$$

Sn^{2+} は 2 価の陽イオンであるから、流すべき電気量は $8.42 \times 10^{-3}\text{mol}$ の 2 倍の電子の持つ電気量である。したがって、

$$8.42 \times 10^{-3}\text{mol} \times 2 \times 96500\text{C/mol} = 1.63 \times 10^3\text{C}$$

(2) 銀原子のモル質量は 107.9g/mol であるから、1.00g は

$$1.00\text{g} \div 107.9\text{g/mol} = 9.27 \times 10^{-3}\text{mol}$$

Ag^+ は 1 価の陽イオンであるから、流すべき電気量は $9.27 \times 10^{-3}\text{mol}$ の電子の持つ電気量である。したがって、

$$9.27 \times 10^{-3}\text{mol} \times 96500\text{C/mol} = 895\text{C}$$

以下 Ni^{2+} , Cu^{2+} は Sn^{2+} の場合と同様に考えて、

(3) Ni^{2+} の場合 : $1.00\text{g} \div 58.69\text{g/mol} = 1.70 \times 10^{-2}\text{mol}$

$$1.70 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 2 \times 96500 \text{ C/mol} = 3.29 \times 10^3 \text{ C}$$

(4) Cu^{2+} の場合： $1.00 \text{ g} \div 63.55 \text{ g/mol} = 1.57 \times 10^{-2} \text{ mol}$

$$1.57 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 2 \times 96500 \text{ C/mol} = 3.04 \times 10^3 \text{ C}$$

8.

水酸化ナトリウム水溶液を白金電極を用いて、0.250Aの電流を1050秒間流した。このとき次の間に答えなさい。

- (1) 陰極で起こる反応を、イオン反応式で示しなさい。また、発生する気体の体積は、標準状態で何Lか。
- (2) 陽極で起こる反応を、イオン反応式で示しなさい。また、発生する気体の体積は、標準状態で何Lか。
- (3) 電気分解の進行にともなって、水酸化ナトリウム水溶液の濃度はどのように変化するか。

(解)

- (1) ナトリウムイオン(Na^+)は還元されず、次のように水が還元される。



流れた電気量は、

$$0.250\text{A} \times 1050\text{s} = 262.5\text{As} = 262.5\text{C}$$

となる。これは、

$$262.5\text{C} \div 96500\text{C/mol} = 2.72 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

の電子の持つ電気量にあたる。したがって、上のイオン反応式からわかるように、発生する水素分子は

$$2.72 \times 10^{-3} \text{ mol} \div 2 = 1.36 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

となる。よって、発生水素の標準状態における体積は、

$$1.36 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 22.41\text{L/mol} (\text{標準状態における } 1\text{mol} \text{ の気体の体積}) = 3.05 \times 10^{-2} \text{ L}$$

となる。

- (2) 陽極では、次のように水酸化物イオン(OH^-)が酸化される。



流れた電気量は262.5Cで、これは $2.72 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の電子の持つ電気量にあたる。したがって、上のイオン反応式からわかるように、発生する酸素分子は

$$2.72 \times 10^{-3} \text{ mol} \div 4 = 6.80 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

となる。よって、発生酸素の標準状態における体積は、

$6.80 \times 10^{-4} \text{mol} \times 22.41 \text{L/mol}$ (標準状態における 1mol の気体の体積) $= 1.52 \times 10^{-2} \text{L}$ となる。

(3) (1), (2) のイオン反応式から, 電子 e^- を消去すると

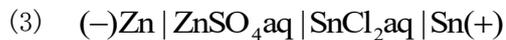


という反応が起こることになる。したがって, 電気分解の進行にともなって, 水分子の数は減ることになるが, 水酸化ナトリウム自体には何ら変化はない。

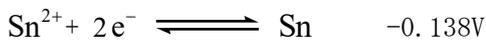
よって, 水酸化ナトリウムの濃度は高くなることになる。

9.

次のような電池をつくったとすると, 最も起電力が高いのはどれか。



(解) p.170 のコラムの表 6-8 より, 亜鉛, 銅, 銀, スズ電極の標準電極電位は, 次の通り。



起電力は正極と負極の電位の差となるから, 各電池の起電力は

(1) 1.10V, (2) 1.56V, (3) 0.63V

となる。よって, 起電力が最も高いのは(2)の電池。

10.

塩化ナトリウム水溶液を, 陽極に炭素の棒, 陰極に鉄を用い, さらに陽極と陰極との間を陽イオン交換膜で仕切り, 一定の電流を流して電気分解した。電極で発生する気体の体積 (25°C, 101.3kPa での値) は毎分 $3.80 \times 10^{-2} \text{L}$ であった。ただし, 発生気体に含まれる水蒸気量は無視できるものとする。このとき, 次の間に答えなさい。

(1) 陽極および陰極で起こる反応をイオン式で示しなさい。また, この電気分解全体として起こっている反応を化学式で示しなさい。

(2) 流している電流は何 A か。

(3) 電解時間 20 分の時点で, 生成している気体以外の生成物の量は何 g か。

(解)

(1) 陽極では次のように塩素イオンが酸化される。



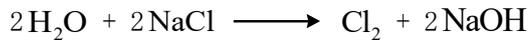
陰極では次のように水が還元される。



(a)+(b) で電子 e^- を消去して、



未変化のナトリウムイオン(Na^+)を考慮すると、



(2) 陽極で塩素(Cl_2)が発生する。発生体積は 25°C , 101.3kPa で毎分 $3.80 \times 10^{-2}\text{L}$ であり,
 0°C , 101.3kPa では体積は、毎分

$$3.80 \times 10^{-2}\text{L} \cdot \frac{273}{298} = 3.48 \times 10^{-2}\text{L}$$

である。これは、毎分 $3.48 \times 10^{-2}\text{L} \div 22.4\text{Lmol}^{-1} = 1.55 \times 10^{-3}\text{mol}$ 塩素が発生していることを示している。(1)の式(a)から明らかのように、塩素 1mol が発生するとき、電子は 2mol 放出されることになる。したがって、塩素が $1.55 \times 10^{-3}\text{mol}$ が発生すると、それにとまって電子は $3.10 \times 10^{-3}\text{mol}$ 放出されることになる。すなわち、毎分流れている電気量は

$$3.11 \times 10^{-3}\text{mol} \times 96500\text{Cmol}^{-1} = 300\text{C}$$

である。60 秒(s) (1 分)間に 300C の電気量が流れるのであるから、電流(A)は

$$300\text{C}(\text{As}) \div 60\text{s} = 10\text{A}$$

となる。

(3) 気体以外の生成物は水酸化ナトリウムである。(1)の式(b)からわかるように、水酸化ナトリウム(イオン反応式上は OH^-) 1mol が生成するためには、 1mol の電子が必要となる。電解時間 20 分間に流れる電気量は、 $10\text{A} \times (20 \times 60\text{s}) = 12000\text{C}$ であるから、これは電子

$$12000\text{C} \div 96500\text{Cmol}^{-1} = 0.124\text{mol}$$

に相当する。実際には水溶液となっているが、固体として取り出したとすると、水酸化ナトリウムの式量は 40.0 であるから(モル質量 40.0gmol^{-1})、その質量は

$$0.124\text{mol} \times 40.0\text{gmol}^{-1} = 4.96\text{g}$$

となる。