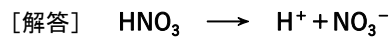


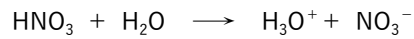
問題解答

3章1節

問1. (p.139)

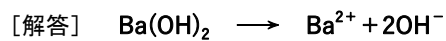


[解説] p.139 式〈5〉のように、オキソニウムイオンを用いて表すと、次のようになる。



なお、硝酸は強酸なので、電離した後、左向きの反応はほとんど起こらない。弱酸・弱塩基の場合は、電離度が小さく、生成物から反応物に戻る反応(逆反応)も起こっているため、 \rightleftharpoons で示す方がよい。

問2. (p.139)

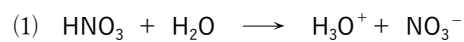


[解説] 水酸化バリウムは、2価の強塩基なので、電離して2個の水酸化物イオンを生じる。

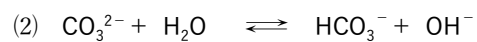
問3. (p.140)

[解答] (2)

[解説] ブレンステッドの定義によると、 H^+ を与えるものが酸である。



H_3O^+ は、 HNO_3 からの H^+ と H_2O が結合したものである。よって、 H^+ を与えたものは、 HNO_3 である。



H_2O が H^+ を CO_3^{2-} に与え、 HCO_3^- ができた。

問 4. (p141)

[解答] (1) 5.0×10^{-3} (2) $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

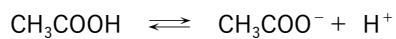
[解説] (1) 電離度 α は

$$\alpha = \frac{\text{電離した電解質のモル濃度}}{\text{溶解した電解質のモル濃度}} = \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}{0.20 \text{ mol/L}} = 5.0 \times 10^{-3}$$

(2) 電離度の定義より、

電離した電解質のモル濃度 = 溶解した電解質のモル濃度 (c) \times 電離度 (α)

となり、酢酸水溶液では、電離した電解質のモル濃度が水素イオンのモル濃度になる。

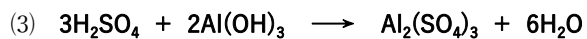
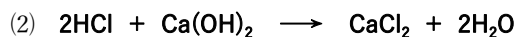
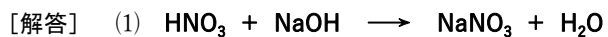


$$c(1-\alpha) \qquad c\alpha \qquad c\alpha$$

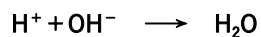
したがって、水素イオンのモル濃度は

$$0.10 \text{ mol/L} \times 0.017 = 1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

問 5. (p143)

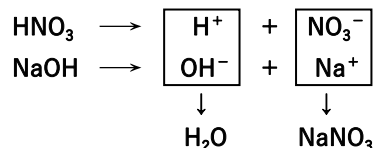


[解説] 中和反応は酸から生じた H^+ と塩基から生じた OH^- が水を生成する反応である。つまり、酸の特徴と塩基の特徴を打ち消しあうと考える。

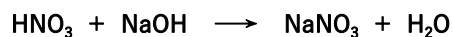


(1) HNO_3 と NaOH

各々の電離の式を考えると

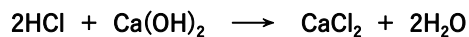
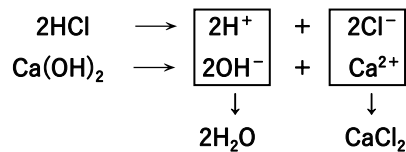
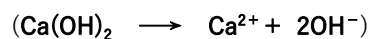
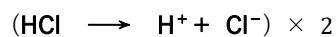


この場合は 1 : 1 の反応で中和される。



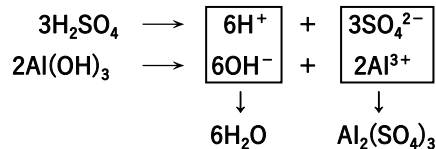
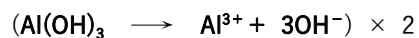
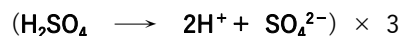
(2) HCl と $\text{Ca}(\text{OH})_2$

H^+ と OH^- の数を同じにするため、塩酸の式を 2 倍するとちょうど中和となる。



(3) H_2SO_4 と $\text{Al}(\text{OH})_3$

H^+ と OH^- の数を同じにするため、硫酸の電離の式を 3 倍、水酸化アルミニウムの電離の式を 2 倍するとちょうど中和となる。



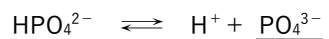
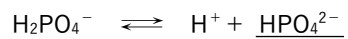
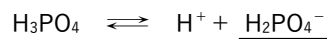
問 6. (p144)

[解答] NaH_2PO_4 (リン酸二水素ナトリウム)

Na_2HPO_4 (リン酸水素二ナトリウム)

Na_3PO_4 (リン酸ナトリウム)

[解説] リン酸は 3 価の弱酸である。次のように 3 段階に電離する。



下線部の陰イオンが各々ナトリウムイオンと結合して塩が生成される。

類題 1 (p145)

[解答] **18 mL**

[解説] 硫酸は 2 価の酸, 水酸化ナトリウムは 1 価の塩基である。

酸からの H^+ の物質量 = 塩基からの OH^- の物質量

必要な水酸化ナトリウム水溶液を x mL とすると,

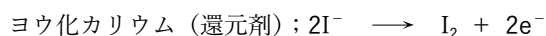
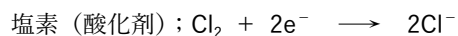
$$2 \times 9.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L} = 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{x}{1000} \text{ L}$$

$$x = 18$$

類題 2 (p153)

[解答] 50 mL

[解説] 塩素とヨウ化カリウムの反応は次のようになる。



解法 1 塩素は 1 分子が 2 個の電子を受け取り、ヨウ化カリウムはヨウ化物イオン 1 個が電子を 1 個失うので、必要なヨウ化カリウム水溶液の体積を a (mL) とすると

$$2 \times \frac{56 \text{ mL}}{22.4 \times 10^3 \text{ mL/mol}} = 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{a \text{ (mL)}}{1000 \text{ mL/L}}$$

より $a = 50 \text{ mL}$

解法 2 塩素とヨウ化カリウムの反応のイオン反応式は



となるから、 Cl_2 と KI は物質量の比 1 : 2 で反応する。

したがって

$$\frac{56 \text{ mL}}{22.4 \times 10^3 \text{ mL/mol}} : 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{a \text{ (mL)}}{1000 \text{ mL/L}} = 1 : 2$$

この式を変形すると、**解法 1** の式が得られる。

論述問題 3 章 1 節

1 (p155)

[解答] **例** 塩酸は気体の塩化水素の水溶液で、溶質の塩化水素が揮発しやすく濃度の変化しやすいので、標準溶液にはならない。

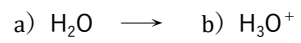
[解説] シュウ酸二水和物は、安定な固体で、質量を正確に測ることができ、水によく溶けるため、酸の標準溶液としてシュウ酸水溶液を用いる。

節末問題 3章1節

1 (p155)

[解答] **b, c**

[解説] 反応Iでは

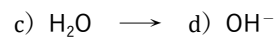


のとき H_2O は H^+ を受け取って塩基として働き, 逆反応においては

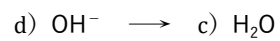


のとき H_3O^+ は H^+ を与えて酸として働いている。

反応IIでは



のとき H_2O は H^+ を与えて酸として働き



のとき OH^- は H^+ を受け取って塩基として働いている。

2 (p155)

- [解答] (1) (A) (d), (B) (e), (C) (b), (D) (c)
(2) (B)と(C)
(3) フェノールフタレイン
(4) 0.700 mol/L, 4.20 %

- [解説] (1) 滴定において、一定の体積を正確に測りとるときはホールピペット、溶液を正確に希釈するときにはメスフラスコ、反応をさせながら加えた溶液の体積を測定するにはビュレットを用いる。また、振り混ぜても溶液がとび出しにくく、ビュレットからの滴下がしやすい容器として、コニカルビーカーを用いるとよい。メスシリンダーは、おおよその体積を測定するのに使われる。また、駒込ピペットの目盛は不正確なので、滴定には用いない。
- (2) 容器に入れる前に濃度が変化してはいけないので、ビュレット、ホールピペットは、ぬれたままでの使用はいけない。そのため、共洗いをしてから使用する。こうして正確に測った溶液を入れるコニカルビーカーやメスフラスコは、溶液中の物質質量が変化しなければよいので、ぬれたままでの使用も可能である。
- (3) この中和反応は、弱酸の酢酸と強塩基の水酸化ナトリウム水溶液の反応なので、中和点は塩基性になる。よって、変色域が pH 8.0 から 9.8 のフェノールフタレインがよい。
- (4) まず、うすめた酢の中の酢酸のモル濃度 c [mol/L] を求める。

酸からの H^+ の物質質量 = 塩基からの OH^- の物質質量

$$1 \text{ 価} \times c \text{ [mol/L]} \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} = 1 \text{ 価} \times 0.100 \text{ mol/L} \times \frac{7.00}{7000} \text{ L}$$

$$c = 0.0700 \text{ mol/L}$$

10 倍にうすめる前の食酢中の酢酸 (分子量 ; 60.0) のモル濃度は、0.700 mol/L
質量パーセント濃度を x [%] とおくと、

$$0.700 \text{ mol/L} = \frac{1000 \text{ cm}^3 \times 1.00 \text{ g/cm}^3 \times \frac{x}{100}}{60.0 \text{ g/mol}}$$

$$x = 4.20 \%$$

[別解] うすめる前の食酢中の酢酸の濃度は、0.700 mol/L

1 L 中に含まれる酢酸 (分子量 ; 60.0) の質量は

$$60.0 \text{ g/mol} \times 0.700 \text{ mol/L} \times 1 \text{ L} = 42.0 \text{ g}$$

この水溶液 1 L の質量は

$$1000 \text{ cm}^3 \times 1.00 \text{ g/cm}^3 = 1000 \text{ g}$$

酢酸の質量パーセント濃度は

$$\frac{42.0}{1000} \times 100 = 4.20 \%$$

3 (p155)

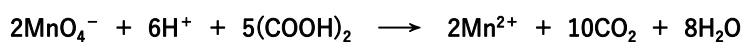
[解答] (1)

[解説] (1) HNO_3 の N の酸化数は+5, NO の N の酸化数は+2 なので変化は3である。(2) H_2O_2 の O の酸化数は-1, O_2 の O の酸化数は0 なので変化は1である。(3) HCl の H の酸化数は+1, H_2 の H の酸化数は0 なので変化は1である。(4) CaCO_3 の C も CO_2 の C も+4のまま変わらない。この反応は酸化還元反応ではない。(5) H_2SO_4 の S の酸化数は+6, SO_2 の S の酸化数は+4 で変化は2である。

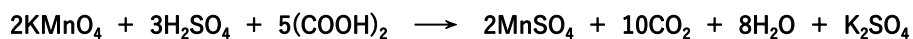
よって, (1)が最も変化が大きい。

4 (p.155)

[解答] (1) イオン反応式



化学反応式

(2) **0.025 mol/L**

[解説] (2) 半反応式より, 1 mol の過マンガン酸イオンは5個の電子を放出し, 1 mol のシュウ酸は2個の電子を受け取る。電子の授受は過不足なく行われるから

$$5 \times c \times \frac{8.0}{1000} \text{ L} = 2 \times 0.050 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L}$$

より, $c = 0.025 \text{ mol/L}$

[別解] イオン反応式または化学反応式より

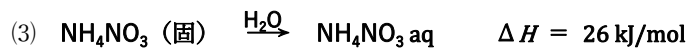
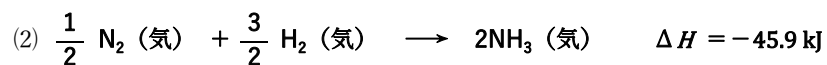
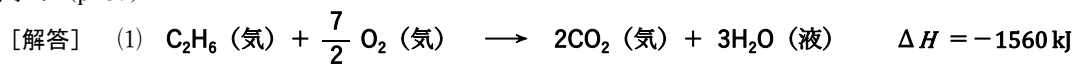
$$c \times \frac{8.0}{1000} \text{ L} : 0.050 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L} = 2 : 5 \quad \text{より}$$

$$5 \times c \times \frac{8.0}{1000} \text{ L} = 2 \times 0.050 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L}$$

$$c = 0.025 \text{ mol/L}$$

3章2節

問1. (p159)



[解説] 熱を放出する反応(発熱反応)は、エンタルピー変化 ΔH が負の値、熱を吸収する反応(吸熱反応)は、エンタルピー変化 ΔH が正の値になる。

問2. (p.161)

[解答] $2.4 \times 10^3 \text{ kJ}$

[解説] p.161の式〈8〉より、水の蒸発エンタルピーは 44 kJ/mol ($\Delta H = 44 \text{ kJ/mol}$)であるから、水の密度 1.0 g/cm^3 、水の分子量18より、 1.0 L ($1.0 \times 10^3 \text{ cm}^3$)の水の物質量は

$$\frac{1.0 \text{ g/cm}^3}{18 \text{ g/mol}} \times 1.0 \times 10^3 \text{ cm}^3 = \frac{1.0 \times 10^3}{18} \text{ mol}$$

よって、水 1.0 L が蒸発するときのエンタルピー変化 ΔH は、

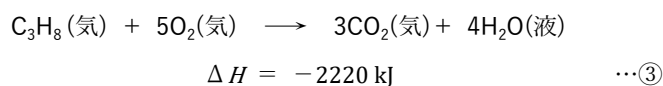
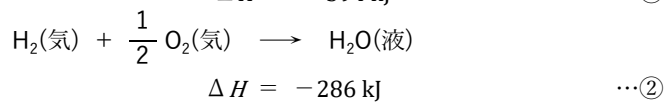
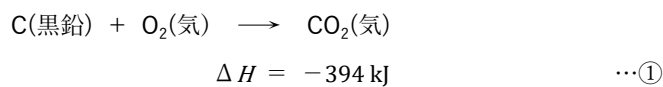
$$44 \text{ kJ/mol} \times \frac{1.0 \times 10^3}{18} \text{ mol} = 2.44 \times 10^3 \text{ kJ}$$

$$\approx 2.4 \times 10^3 \text{ kJ}$$

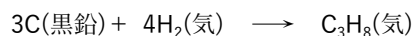
類題 1 (p.164)

[解答] -106 kJ/mol

[解説] 与えられた生成エンタルピーと燃焼エンタルピーからこれらの反応の化学反応式とエンタルピー変化は次のようになる。



プロパンの生成の反応式は

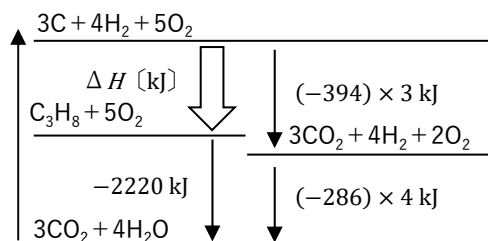


となるので、①×3 + ②×4 - ③ より

$$\Delta H = \{(-394) \times 3 + (-286) \times 4 - (-2220)\} \text{ kJ}$$

$$= -106 \text{ kJ} \quad \text{よって, } -106 \text{ kJ/mol}$$

[別解] エネルギー図をかくと、次のようになる。



よって,

$$\Delta H + (-2220 \text{ kJ}) = \{(-394) \times 3 + (-286) \times 4\} \text{ kJ}$$

$$\Delta H = -106 \text{ kJ} \quad \text{よって, } -106 \text{ kJ/mol}$$

問 3. (p.165)

[解答] **-1412 kJ**

[解説] エチレンの燃焼反応において、

反応物は C_2H_4 (気) + 3O_2 (気), 生成物は 2CO_2 (気) + $2\text{H}_2\text{O}$ (液) である。

$$\begin{aligned} \text{反応エンタルピー} &= (\text{生成物の生成エンタルピーの総和}) \\ &\quad - (\text{反応物の生成エンタルピーの総和}) \end{aligned}$$

よって、

$$\begin{aligned} \Delta H &= \{(-394) \times 2 + (-286) \times 2\} - 52 \\ &= -1412 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Thinking Point 1 (p.165)

[解答] フラーレン C_{60}

[解説] 1 mol のフラーレン C_{60} の中に C 原子は 60 mol 含まれるため、 C_{60} 中の C 原子 1 mol あたりに含まれるエネルギーは、

$$\frac{2.61 \times 10^4 \text{ kJ/mol}}{60 \text{ mol}} = 435 \text{ kJ}$$

p.164 例題 1 の式①, 式②の ΔH と比較すると、 C_{60} の炭素原子 1 mol あたりに含まれるエネルギーが最も大きいことが分かる。

問 4 3 (p.166)

[解答] $\text{Cl}_2(\text{気}) \longrightarrow 2\text{Cl}(\text{気}) \quad \Delta H = 243 \text{ kJ}$

$\text{HCl}(\text{気}) \longrightarrow \text{H}(\text{気}) + \text{Cl}(\text{気}) \quad \Delta H = 431 \text{ kJ}$

[解説] p.166 表 5 より、Cl-Cl の結合エンタルピーは 243 kJ/mol, H-Cl の結合エンタルピーは 431 kJ/mol である。分子のとき (左辺) より原子に分かれている方 (右辺) が化学エネルギーが大きいため、エンタルピー変化 ΔH は正の値になる。

Thinking Point 2 (p.168)

[解答] ナトリウム

[解説] p.168 図 14 より、波長 589 nm の電磁波の色は、黄色～オレンジ色の部分に相当する。アルカリ金属で炎色反応が黄色～オレンジ色を示す元素としてナトリウムが考えられる。

論述問題 3章2節

1 (p.175)

[解答] **例** 水の蒸発熱は大きいので、まいた水が周囲から多くの熱エネルギーを奪って蒸発するから。

[解説] 暑い日に水をまくと、水は短時間に蒸発して水蒸気となる。蒸発熱は吸熱であるから、液体から気体へと変化するとき周囲から熱を吸収する。これにより、暑い日に水をまくとその周囲は熱をうばわれるため、気温が少し下がる。

節末問題 3章2節

1 (p.175)

[解答] **$-2.86 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$**

[解説] 比熱が $4.18 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$ の水 1.00 kg ($= 1.00 \times 10^3 \text{ g}$) の温度を $(52.0 - 48.2) \text{ K}$ 上昇させたことから、グルコース 1.00 g の完全燃焼によって発生した熱量は、

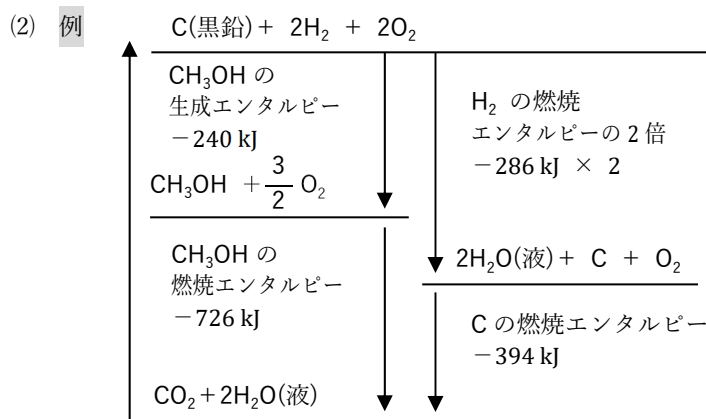
$$4.18 \text{ J/(g} \cdot \text{K)} \times (52.0 - 48.2) \text{ K} \times 1.00 \times 10^3 \text{ g} = 1.588 \times 10^4 \text{ J} \approx 1.59 \times 10^4 \text{ J}$$

グルコース $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ のモル質量は 180 g/mol より、

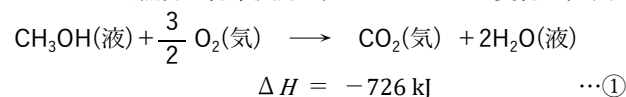
$$\Delta H = -1.588 \times 10^4 \text{ J} \times \frac{180 \text{ g/mol}}{1.00 \text{ g}} = -2.858 \times 10^6 \text{ J/mol} \approx -2.86 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$$

2 (p.175)

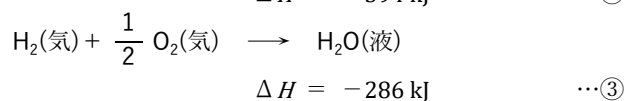
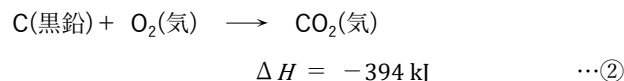
[解答] (1) -240 kJ/mol



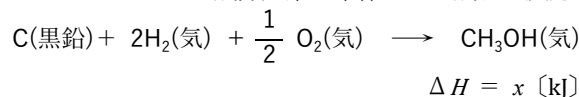
[解説] (1) メタノールの燃焼の化学反応式とエンタルピー変化は、次のように表される。



炭素の燃焼エンタルピーは二酸化炭素の生成エンタルピー、水素の燃焼エンタルピーは液体の水の生成エンタルピーとみなすことができる。これらの化学反応式とエンタルピー変化は



メタノール 1 mol が成分元素の単体から生成する反応は



となるから、②+③×2-①より

$$x = -394 \text{ kJ} + (-286 \text{ kJ}) \times 2 - (-726 \text{ kJ}) = -240 \text{ kJ}$$

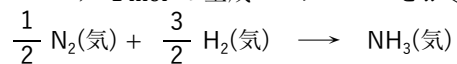
(2)のようなエネルギー図から求めてもよい。

(2) メタノールの生成は発熱反応 ($\Delta H < 0$) であるから、炭素、水素、酸素の単体の化学エネルギーが最も大きく、メタノールの化学エネルギーはそれより小さく、発熱反応である燃焼によって生じる二酸化炭素と水の化学エネルギーが最も小さい。

3 (p.175)

[解答] -44 kJ/mol

[解説] アンモニア 1 mol の生成エンタルピーを $x \text{ [kJ/mol]}$ とすると



$$\Delta H = x \text{ [kJ]}$$

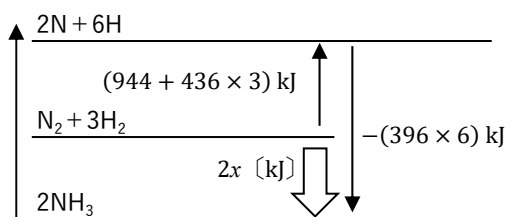
反応エンタルピー = (反応物の結合エンタルピーの総和)

− (生成物の結合エンタルピーの総和) より

$$x = 944 \times \frac{1}{2} + 436 \times \frac{3}{2} - 390 \times 3 = -44 \text{ kJ/mol}$$

[別解] エネルギー図をかくと、次のようになる

(ここでは全体を 2 倍にして図示する)。



よって、

$$x = \frac{(944 \text{ kJ} + 436 \text{ kJ} \times 3) - (390 \text{ kJ} \times 6)}{2}$$

$$= -44 \text{ kJ}$$

3章3節

Thinking Point 1(p.177)

[解答] **例** 反応速度を、着目する物質の化学反応式中の係数で割り、同じ物質あたりの反応速度として比較する。

類題 1 (p.177)

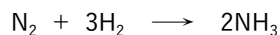
[解答] (1) $\overline{v_{\text{N}_2}} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$

$$\overline{v_{\text{H}_2}} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

$$\overline{v_{\text{NH}_3}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

(2) $\overline{v_{\text{N}_2}} : \overline{v_{\text{H}_2}} : \overline{v_{\text{NH}_3}} = 1 : 3 : 2$

[解説] (1) 化学反応式は、次のようになる。



NH_3 の反応前の物質量は 0 mol, 反応後は 0.040 mol で, 反応容器の体積は 2.0 L であるから, 濃度の変化量は,

$$\Delta [\text{NH}_3] = \frac{0.040 \text{ mol}}{2.0 \text{ L}} = 0.020 \text{ mol/L}$$

また, この反応で NH_3 が 0.040 mol 生成したときの N_2 の物質量の減少量は, 反応式より,

$$0.040 \text{ mol} \times \frac{1}{2} = 0.020 \text{ mol}$$

となるので, 濃度の変化量は,

$$\Delta [\text{N}_2] = \frac{-0.020 \text{ mol}}{2.0 \text{ L}} = -0.010 \text{ mol/L}$$

同様に, H_2 の減少量と濃度の変化量は,

$$0.040 \text{ mol} \times \frac{3}{2} = 0.060 \text{ mol}$$

$$\Delta [\text{H}_2] = \frac{-0.060 \text{ mol}}{2.0 \text{ L}} = -0.030 \text{ mol/L}$$

したがって, 20 秒間の平均の反応速度は,

$$\overline{v_{\text{N}_2}} = -\frac{\Delta [\text{N}_2]}{\Delta t} = -\frac{-0.010 \text{ mol/L}}{20 \text{ s}} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

$$\overline{v_{\text{H}_2}} = -\frac{\Delta [\text{H}_2]}{\Delta t} = -\frac{-0.030 \text{ mol/L}}{20 \text{ s}} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

$$\overline{v_{\text{NH}_3}} = \frac{\Delta [\text{NH}_3]}{\Delta t} = \frac{0.020 \text{ mol/L}}{20 \text{ s}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

(2) $\overline{v_{\text{N}_2}} : \overline{v_{\text{H}_2}} : \overline{v_{\text{NH}_3}} = 5.0 \times 10^{-4} : 1.5 \times 10^{-3} : 1.0 \times 10^{-3}$
 $= 1 : 3 : 2$

化学反応式の係数の比と一致する。

Thinking Point 2 (p.178)

[解答] 気体の状態方程式 $pV = nRT$ を変形すると、 $p = \frac{n}{V}RT$ となり、気体定数 R と絶対温度 T は一定とみなせるので、比例するといえる。

Thinking Point 3 (p.179)

[解答] 例 スチールウールは鉄を繊維状にしたものであり、鉄板に比べて表面積が大きく、酸素分子と衝突できる部分が多いから。

問 1. (p.181)

[解答] 8 倍

[解説] この反応は、温度が 10 K 上昇すると反応速度定数が 2 倍になる。反応温度を 25 °C から 55 °C にすると、

$$25\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow[\times 2]{+10\text{ K}} 35\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow[\times 2]{+10\text{ K}} 45\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow[\times 2]{+10\text{ K}} 55\text{ }^{\circ}\text{C}$$

となるので、

$$2 \times 2 \times 2 = 8 \text{ 倍}$$

論述問題 3 章 3 節

1 (p.189)

[解答] 例 気体の反応において、成分気体の分圧はその濃度に比例するから、気体の分圧が大きくなると反応速度も大きくなる。

[解説] 化学反応は、粒子が衝突をし、その衝突エネルギーが活性化エネルギーを超えることにより進む。気体反応において、その成分気体の分圧が大きくなるということは、 $p = \frac{n}{V}RT$ より濃度 $\frac{n}{V}$ が大きくなる。このことによって、衝突回数が増え、反応できる粒子が増えるため反応速度は大きくなる。

2 (p.189)

[解答] 例 触媒を加えると遷移状態のエネルギーが低くなり、正反応と逆反応の活性化エネルギーはともに小さくなる。そのため、正反応だけでなく、逆反応の反応速度も大きくなる。

[解説] 化学反応において、触媒は活性化エネルギーを小さくする役割がある。触媒を用いても反応エンタルピーは変わらないため、正反応も逆反応も活性化エネルギーが小さくなる

節末問題 3章3節

1 (p.189)

[解答] (1) 毎秒 0.01 mol/L ずつ増加

(2) 9 倍

[解説] (1) 水素とヨウ素からヨウ化水素が生成する反応は、次の式で表される。



よって、ヨウ素 1 mol が消費される時、ヨウ化水素が 2 mol 生成する。すなわち、ヨウ化水素の濃度の増加量はヨウ素の濃度の減少量の 2 倍となるので、

$$0.005 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s}) \times 2 = 0.01 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$$

(2) $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C}$

この反応において、反応速度 v は、 $[\text{A}]$ を 2 倍にしたら 2 倍になることから $[\text{A}]$ に比例し、 $[\text{B}]$ を 3 倍にしたら 3 倍になることから $[\text{B}]$ にも比例する。したがって、反応速度式は、次のように書くことができる。

$$v = k [\text{A}] [\text{B}]$$

よって、 $[\text{A}]$ と $[\text{B}]$ をともに 3 倍にすれば、 v は $3 \times 3 = 9$ 倍になる。

2 (p.189)

[解答] (1) (a) (2) (d) (3) (c) (4) (b)

[解説] (1) 空気中には酸素が約 20% 含まれる。酸素中 (酸素 100%) の方が激しく燃えるのは、酸素の濃度が大きいからである。

(2) 鉄が空気中でさびていくとき、くぎのような塊の場合は発熱を観測するほどではない (反応が遅い) が、粉末の場合は発熱を観測できるほど反応が速い。これは、粉末にすると表面積が大きくなり、酸素と触れやすくなるからである。

(3) 過酸化水素水は、常温・常圧でゆっくり分解して酸素を発生する。酸化マンガン(IV) MnO_2 を加えると容易に酸素が発生するのは、 MnO_2 が触媒として働き、分解速度を大きくするからである。

(4) 化学反応は、反応温度を上げると反応が速くなる。銅片を熱することにより、酸化の速度が速くなってすぐに黒くなる。

3 (p.189)

- [解答] (1) ① 活性化エネルギー y kJ
反応エンタルピー $-z$ kJ
- ② 活性化エネルギー $(x+y)$ kJ
反応エンタルピー $-z$ kJ
- ③ 活性化エネルギー $(x+y+z)$ kJ
反応エンタルピー z kJ

(2) ① 誤 ② 正

- [解説] (1) ① 触媒を用いたときは, y kJ だけのエネルギー (活性化エネルギー) を受け取って, 反応物から図中の低い方のピークの遷移状態になる。そこから生成物となるときは, $(y+z)$ kJ だけ化学エネルギーが小さくなるが, 先に y kJ の活性化エネルギーを受け取っているので, 差し引きの反応エンタルピーは $y-(y+z)=-z$ となる。
- ② 触媒を用いないときは, $(x+y)$ kJ だけのエネルギー (活性化エネルギー) を受け取って, 反応物から図中の高い方のピークの遷移状態になる。そこから生成物となるときは, $(x+y+z)$ kJ だけ化学エネルギーが小さくなるが, 先に $(x+y)$ kJ の活性化エネルギーを受け取っているので, 差し引きの反応エンタルピーは $(x+y)-(x+y+z)=-z$ となる。
- ③ 生成物から反応物ができる反応を逆反応という。触媒を用いないときの逆反応では, $(x+y+z)$ kJ だけのエネルギー (活性化エネルギー) を受け取って, 生成物から図中の高い方のピークの遷移状態になり, そこから反応物に戻るときは $(x+y)$ kJ だけ化学エネルギーが小さくなるから, 反応エンタルピーは $(x+y+z)-(x+y)=z$ となる。
- (2) ① 図より, 反応物より生成物の方が化学エネルギーが小さいから, 活性化エネルギーは触媒があるときもないときも, 生成物から反応物に戻るときの方が, 反応物から生成物になるときより大きくなる。よって誤り。
- ② 触媒の有無にかかわらず, エンタルピー変化は同じである。

3章4節

問1. (p.190)

[解答] (1)

[解説] (1)は、気体が発生して反応系から出て行くので、不可逆反応になる。(2)は、窒素と水素から生じたアンモニアが、同じ高温・高圧の条件で窒素と水素に分解するので、可逆反応である

問2. (p.193)

[解答] (3)

[解説] 可逆反応 $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ が化学平衡の状態にあるとき、右向き（アンモニアの生成）と左向き（アンモニアの分解）の反応速度が等しくなっていて見かけ上反応していないように見えるが、反応が止まっているわけではない。また、反応に関係する各物質の濃度は等しいとは限らず、平衡定数によって決まる

類題1 (p.193)

[解答] (1) **1.6**

(2) **平衡定数 36**

HI 生成量 1.5 mol

[解説] (1) 平衡状態における各物質の物質量の関係は、次のようになる。

	CH_3COOH	+	C_2H_5OH	\rightleftharpoons	$CH_3COOC_2H_5$	+	H_2O
反応前	3.0 mol		3.5 mol		0 mol		0 mol
	↓ -1.8 mol		↓ -1.8 mol		↓ +1.8 mol		↓ +1.8 mol
平衡時	1.2 mol		1.7 mol		1.8 mol		1.8 mol

混合液の体積を V [L] とすると、

$$[CH_3COOH] = \frac{1.2 \text{ mol}}{V}$$

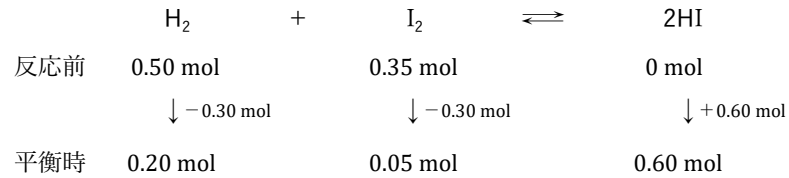
$$[C_2H_5OH] = \frac{1.7 \text{ mol}}{V}$$

$$[CH_3COOC_2H_5] = [H_2O] = \frac{1.8 \text{ mol}}{V}$$

したがって、平衡定数は、

$$K = \frac{[CH_3COOC_2H_5] [H_2O]}{[CH_3COOH] [C_2H_5OH]} = \frac{1.8 \times 1.8 (\text{mol/L})^2}{1.2 \times 1.7 (\text{mol/L})^2} = 1.58 \approx 1.6$$

(2) 平衡状態における各物質の物質量の関係は、次のようになる。



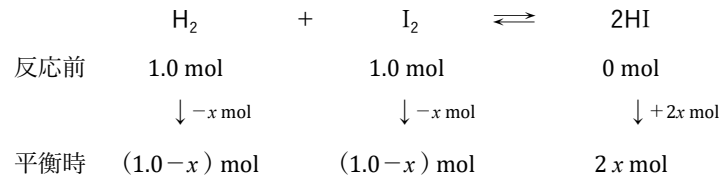
容器の体積を V [L] とすると、

$$[\text{H}_2] = \frac{0.20 \text{ mol}}{V} \quad [\text{I}_2] = \frac{0.05 \text{ mol}}{V} \quad [\text{HI}] = \frac{0.60 \text{ mol}}{V}$$

したがって、平衡定数は、

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]} = \frac{0.60^2 (\text{mol/L})^2}{0.20 \times 0.05 (\text{mol/L})^2} = 36$$

温度が一定なので、平衡定数も等しくなる。水素とヨウ素がそれぞれ x mol 反応して平衡状態になったとすると、各物質の物質量の関係は、



容器の体積を V [L] とすると、

$$[\text{H}_2] = \frac{(1.0 - x) \text{ mol}}{V} \quad [\text{I}_2] = \frac{(1.0 - x) \text{ mol}}{V} \quad [\text{HI}] = \frac{2x \text{ mol}}{V}$$

したがって、平衡定数は、

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]} = \frac{4x^2}{(1.0 - x)^2} = 36$$

よって、 $x = 0.75$

したがって、HI の生成量 ($2x \text{ mol}$) は、 $2 \times 0.75 \text{ mol} = 1.5 \text{ mol}$

問 3. (p.196)

[解答] (1) 右 (2) 左

[解説] ルシャトリエの原理から、(1)では H_2 の濃度の増加を緩和する方向に平衡が移動し、(2)では CO の濃度の減少を緩和する方向に平衡が移動すると考える。

[別解] (1) 化学平衡の法則から、

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] [\text{H}_2]^2}$$

は、温度一定では変化しないから、 H_2 を加えたとき、 H_2 が減少するように、すなわち N_2 もともに減少し、 NH_3 が増加する方向（右向き）に平衡が移動する。

(2) 平衡定数 K は次のように表される。(1)と同様に考えればよい。

$$K = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 [\text{O}_2]}$$

Thinking Point 1 (p196)

[解答] **例** 反応の前後で気体分子数の変化がないので、平衡は移動しない。

問 4. (p.197)

[解答] (1) 右 (2) 左 (3) 移動しない

[解説] ルシャトリエの原理から、体積の減少による圧力の増加を緩和する方向、すなわち、気体の物質量の和が減少する方向に平衡が移動すると考える。

(1) 左辺は合わせて 3 mol、右辺は 2 mol なので、右に移動すると減少する。

(2) 固体の炭素は容器内の圧力に関係しない。気体だけを見ると、左辺は 1 mol、右辺は 2 mol なので、左に移動すると減少する。

(3) 両辺とも 2 mol なので (H_2O が気体であることに注意)、平衡は移動しない。

[別解] 化学平衡の法則から、(1)では

$$K = \frac{[\text{CO}_2]^2}{[\text{CO}]^2 [\text{O}_2]}$$

がなりたつ。圧力を加えて体積が小さくなると、それぞれの物質の濃度が大きくなるから、その影響が小さくなる方向、すなわち、右に平衡が移動する。(2)、(3)も同様に考えることができる。

(2)の平衡定数は次のようになる。

$$K = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$

類題 2 (p.197)

[解答] ウ

[解説] この反応は $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ と表される発熱反応 ($\Delta H < 0$) であるので、温度が高い方が右辺の物質の割合は小さくなるので、グラフは右下がりになり、圧力が大きい方が分子数の少ない右辺に平衡が偏るので、高圧のときの曲線が上になる。

類題 3 (p.205)

[解答] (1) $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

(2) $1.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 11.0$

[解説] (1) アンモニア水の濃度 $c = 0.10 \text{ mol/L}$,

電離度 $\alpha = 0.010$ より,

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= c\alpha = 0.10 \text{ mol/L} \times 0.010 \\ &= 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

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

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

$$\text{pH} = -\log_{10}(1.0 \times 10^{-11}) = 11.0$$

問 5. (p.206)

[解答] $3.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

[解説] 酢酸の電離定数 K_a は、濃度を c [mol/L], 電離度を α とすると,

$$K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

で表される。いま、 α が 1 に比べて十分小さいため $1 - \alpha \approx 1$ と近似すると,

$$\begin{aligned} K_a &= c\alpha^2 = 0.10 \times (1.8 \times 10^{-2})^2 \text{ mol/L} \\ &= 3.24 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \\ &\approx 3.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

問 6. (p.206)

[解答] (1) 2.0×10^{-2} (2) $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

[解説] (1) 電離度を α とおくと、酢酸の電離定数が小さいので、 α は 1 に比べて十分小さいとみなしてよい

$$K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \approx c\alpha^2$$

となるから

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{0.070 \text{ mol/L}}} = 2.0 \times 10^{-2}$$

$$(2) \quad [\text{H}^+] = c\alpha = \sqrt{cK_a} = \sqrt{0.10 \text{ mol/L} \times 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} \\ = 1.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Thinking Point 2 (p.207)

[解答] 例 1 価の強酸である塩酸は完全に電離するが、2 価の強酸である硫酸は 2 段階で電離し、1 段階目が完全に電離するのに対して、2 段階目は一部しか電離しないため、水溶液中の $[\text{H}^+]$ は硫酸よりも塩酸の方が大きい。したがって、塩酸の方が pH は小さい。

[解説] 水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ が大きいほど pH は小さくなる。

問 7. (p.207)

[解答] (1) $1.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (2) 2.6×10^{-2}

[解説] (1) アンモニア水の電離定数 K_b は、濃度を c' (mol/L)、電離度を α とすると、

$$K_b = \frac{c'\alpha^2}{1-\alpha}$$

で表される。いま、 α が 1 に比べて十分小さいため $1-\alpha \approx 1$ と近似すると、

$$K_b = c'\alpha^2 = 0.10 \times 0.013^2 \text{ mol/L} \\ = 1.69 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \\ \approx 1.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$(2) \quad \alpha' = \sqrt{\frac{K_b}{c'}} = \sqrt{\frac{1.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{0.025 \text{ mol/L}}} \\ = 2.60 \times 10^{-2} \approx 2.6 \times 10^{-2}$$

問 8. (p.209)

[解答] $2.52 \cong \text{pH} \cong 4.52$

[解説] $\frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HA}}} \leq 0.1$ となる $[\text{H}^+]$ が $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ で

$\frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HA}}} \leq 10$ となる $[\text{H}^+]$ が $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ である。

$[\text{H}^+] = 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ のとき,

$$\text{pH} = -\log_{10}(3.0 \times 10^{-5}) = 5 - 0.48 = 4.52$$

$[\text{H}^+] = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ のとき,

$$\text{pH} = -\log_{10}(3.0 \times 10^{-3}) = 3 - 0.48 = 2.52$$

問 9 (p.216)

[解答] $3.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$

[解説] 塩化銀の溶解度積は, p.216 表 6 より, $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ であるから, $[\text{Cl}^-] = 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ のとき

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{6.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} \\ &= 3.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

なお, $[\text{Cl}^-] = 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ になるわけは, 0.10 mol/L の NaCl 水溶液 4.0 mL 中の Cl^- が, 加えた AgCl と $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$ の反応で消費され, 残ったのは

$$0.10 \times \frac{4.0}{1000} - 0.10 \times \frac{1.0}{1000} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

であり, これが溶液 $4.0 + 1.0 = 5.0 \text{ mL}$ 中に溶けているから,

$$[\text{Cl}^-] = 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \frac{1000 \text{ mL/L}}{5.0 \text{ mL}} = 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

となるからである。

Thinking Point 3 (p.217)

[解答] 例 Ag^+ が少なくなるので, 溶解平衡が Ag^+ が増える方向に移動して, 塩化銀の沈殿がなくなる。

節末問題 3章4節

1 (p.221)

[解答] (c)

[解説] 左辺(反応物)は NO と O₂ が計 3 mol, 右辺(生成物)は NO₂ が 2 mol なので, 右辺の方が物質量が少ない。また, 右方向が発熱反応である。

この反応を右辺に進めるには,

①気体の物質量を減少させる方向に平衡を移動させればよい。この反応は, 関係する物質がすべて気体なので, 体積一定の条件で圧力を高くすれば, 物質量が減少する方向に平衡が移動して, 圧力増加の変化を緩和しようとする。

②発熱する方向に平衡を移動させればよい。温度を低くすれば, その変化を緩和しようとして発熱する方向に平衡が移動する。

①②をともに満たすのは(c)である。

2 (p.221)

[解答] (1) 酢酸エチル **0.7 mol**,

エタノール **0.3 mol**, 水 **0.7 mol**

(2) **5**

[解説] (1) 反応開始時と平衡状態における各物質の物質量の関係を書き表すと

	CH ₃ COOH	+	C ₂ H ₅ OH	⇌	CH ₃ COOC ₂ H ₅	+	H ₂ O
開始時	1 mol		1 mol		0 mol		0 mol
	↓ -0.7 mol		↓ -0.7 mol		↓ +0.7 mol		↓ +0.7 mol
平衡時	0.3 mol		0.3 mol		0.7 mol		0.7 mol

(2) この反応では, 反応の進行による物質量の変化がない。また, 液体の反応であり, 気体の発生や固体の析出もないので, 反応の全体を通じて液体の体積 v [L] は変わらないものと考えられる。したがって, 反応に関わる物質のそれぞれの濃度は

$\frac{\text{物質量 [mol]}}{v[\text{L}]}$ で表されるから,

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{\left(\frac{0.7 \text{ mol}}{v}\right)^2}{\left(\frac{0.3 \text{ mol}}{v}\right)^2}$$

$$= 5.4 \approx 5$$

3 (p.221)

[解答] (c), (d)

[解説] (a) 誤っている。 $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$ の関係があり、濃度が小さいほど電離度は大きくなる。

(b) 誤っている。強電解質とは、水に溶かしたときにほとんど電離する物質のことをいう。よって、電離度はほぼ 1 とみなすことができる。

(c), (d) 正しい。 $[H^+] = c\alpha$ であるから、 $pH = -\log_{10} c\alpha$ となり、 c と pH が等しければ、電離度 α は等しくなる。

4 (p.221)

[解答] (1) 1×10^{-3} mol (2) 5.0 (3) 13.0 (4) 10.6

[解説] (1) $pH = 2$ より、 $[H^+] = 1 \times 10^{-2}$ mol/L であるから、この水溶液 100 mL 中に含まれる H^+ は、

$$1 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 0.1 \text{ L} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(2) $pH = 3$ より、 $[H^+] = 1 \times 10^{-3}$ mol/L であるから、水で 100 倍に薄めると、

$$[H^+] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log_{10} (1 \times 10^{-5}) = 5.0$$

(3) NaOH の式量は 40 なので、その 2.0 g の物質量は、

$$\frac{2.0 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}} = 0.050 \text{ mol}$$

これを水に溶かして 500 mL にすると、濃度は、

$$\frac{0.050 \text{ mol}}{0.500 \text{ L}} = 0.10 \text{ mol/L}$$

NaOH は強塩基で、電離度 1 なので、

$$[OH^-] = 0.10 \text{ mol/L}$$

水のイオン積より、

$$[H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{0.10 \text{ mol/L}} = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log_{10} (1.0 \times 10^{-13}) = 13.0$$

(4) アンモニア水の濃度 $c = 0.01 \text{ mol/L}$, 電離度 $\alpha = 0.04$ より,

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{0.01 \times 0.04 \text{ mol/L}}$$

$$= \frac{1.0 \times 10^{-10}}{4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10} \frac{1.0 \times 10^{-10}}{4}$$

$$= -\{\log_{10}(1.0 \times 10^{-10}) - \log_{10} 2^2\}$$

$$= -(-10 - 2 \log_{10} 2)$$

$$= -(-10 - 2 \times 0.3)$$

$$= 10.6$$

5 (p.221)

[解答] $2.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

[解説] $K_a = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ であるから,

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

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

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

$c = 0.28 \text{ mol/L}$ とすると, 電離度 $\alpha \ll 1$ であるから,

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c(1 - \alpha) \approx c = 0.28 \text{ mol/L}$$

となるので,

$$[\text{H}^+]^2 = 2.8 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0.28 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

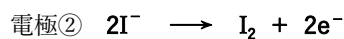
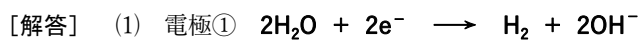
$$= 2.8^2 \times 10^{-6} (\text{mol/L})^2$$

よって,

$$[\text{H}^+] = 2.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

3章5節

類題2 (p.234)



(2) 水素 1.79 L

(3) ① pH は増加

[解説] (1) 電極①は陰極で、 K^+ はイオン化傾向が大きく水溶液では電子を受け取りにくいので、代わりに水が電子を受け取り水素を発生させる。電極②は陽極で、水溶液中にヨウ化物イオン I^- があるので、これが電子を放出し、 I_2 が生成する。

(2) 電極①では水素が発生する。例題2(2)より、回路に流れた電子の物質量は0.160 molなので、発生する水素は、

$$0.160 \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 22.4 \text{ L/mol} = 1.792 \approx 1.79 \text{ L}$$

[別解] 例題2の電極②で、酸素が0.896 L発生している。同じ電気量で発生する水素と酸素の体積比は2:1なので、

$$0.896 \text{ L} \times 2 = 1.792 \text{ L} \approx 1.79 \text{ L}$$

(3) 反応式から、電極①の付近で OH^- が生成。よって、電極①付近の水溶液のpHが増加する。

論述問題 3章5節

1 (p.236)

[解答] 例 イオン化傾向は $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Sn}$ である。金属表面に傷がついたとき、トタンではイオン化傾向の大きい亜鉛が先に酸化され鉄はさびにくく、ブリキではイオン化傾向の大きい鉄が先に酸化される。

[解説] めっきに傷がついて内部の鉄が現れた場合、トタンでは鉄は表面の亜鉛よりイオン化傾向が小さいが、ブリキでは鉄が表面のスズよりイオン化傾向が大きい。

2 (p.236)

[解答] 例 電極の表面積が大きくなると、単位時間に反応する活物質が増加し、流れる電流が大きくなる。

1 (p.236)

[解答] $E > C > B > A > D$

[解説] 文章より金属A～Eのイオン化傾向の大きさを考えてみる。

- (1) 塩酸と反応する方がイオン化傾向は大きい。
 $B, C, E > A, D$
- (2) イオン化傾向がAgより大きい金属は、硝酸と反応する(ただし、Al, Fe, Niは、濃硝酸とは不動態となって反応しない)。
 $B, C, E, A > D$
- (3) 室温の水と反応する金属は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属で、イオン化傾向が大きい。
 $E > B, C, A, D$
- (4) 金属Cのイオン化傾向が大きいので、Cが酸化されて電子を放出し、その電子を受け取って金属Bが析出した。
 $C > B$

2 (p.236)

- [解答] (1) 負極: $Pb + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 + 2e^-$
 正極: $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$
- (2) 正極: **2.4 g 増加**, 負極: **3.6 g 増加**

- [解説] (1) 鉛蓄電池の負極活物質はPb(酸化数0)で、放電によって電子2 molを失って Pb^{2+} (酸化数+2)となり、電解質溶液中の SO_4^{2-} と反応し、不溶性の $PbSO_4$ をつくって極板に析出する。正極活物質は PbO_2 (酸化数+4)で、放電によって電子2 molを受け取って Pb^{2+} (酸化数+2)となり、負極と同様に電解質溶液中の SO_4^{2-} と化合し、不溶性の $PbSO_4$ をつくって極板に析出する。
- (2) この電池の正極では、電子2 mol分で PbO_2 (式量 239) \longrightarrow $PbSO_4$ (式量 303)の変化が起こり、質量が $303 - 239 = 64$ g増加する。負極では、電子2 mol分でPb(原子量 207) \longrightarrow $PbSO_4$ (式量 303)の変化が起こり、質量が $303 - 207 = 96$ g増加する。2.0 Aの電流で1.0時間(= 3.6×10^3 秒)放電したときの質量変化は、ファラデー定数 9.65×10^4 C/molより、

$$\text{正極: } \frac{64}{2} \text{ g} \times \frac{2.0 \text{ A} \times 3.6 \times 10^3 \text{ s}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} \doteq 2.4 \text{ g}$$

$$\text{負極: } \frac{96}{2} \text{ g} \times \frac{2.0 \text{ A} \times 3.6 \times 10^3 \text{ s}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} \doteq 3.6 \text{ g}$$

3 (p.236)

- [解答] (1) $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$
(2) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
(3) 陽極：酸素 (O_2), 0.160 g, 0.112 L
陰極：水素 (H_2), 0.0200 g, 0.224 L

[解説] (1) 陽極では、酸化される反応が起こる。硫酸ナトリウム水溶液中の SO_4^{2-} はこれ以上酸化されないの、溶媒である水が酸化される。

(2) 陰極では、還元される反応が起こる。 Na^+ は還元されないの、溶媒である水が還元される。

(3) 0.500 A, 3860 s で流れた電子は、

$$\frac{0.500 \text{ A} \times 3860 \text{ s}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} = 0.0200 \text{ mol}$$

陽極では、(1)より、電子 4 mol 分で O_2 が 1 mol (= 32.0 g) 発生するから、電子 0.0200 mol のときに発生する O_2 の物質量は、

$$4 \text{ mol} : 1 \text{ mol} = 0.0200 \text{ mol} : x \text{ [mol]}$$

$$x = 0.00500 \text{ mol}$$

よって、発生する O_2 の質量は、

$$32.0 \text{ g/mol} \times 0.00500 \text{ mol} = 0.160 \text{ g}$$

また、1 mol の気体は 0°C , $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ で 22.4 L であるから、発生する O_2 の体積は、

$$22.4 \text{ L/mol} \times 0.00500 \text{ mol} = 0.112 \text{ L}$$

同様に、陰極では、(2)より、電子 2 mol 分で H_2 1 mol (= 2.00 g) が発生するから、電子 0.0200 mol のときに発生する H_2 の物質量は、

$$2 \text{ mol} : 1 \text{ mol} = 0.0200 \text{ mol} : y \text{ [mol]}$$

$$y = 0.0100 \text{ mol}$$

よって、発生する H_2 の質量は、

$$2.00 \text{ g/mol} \times 0.0100 \text{ mol} = 0.0200 \text{ g}$$

発生する H_2 の体積は、

$$22.4 \text{ L/mol} \times 0.0100 \text{ mol} = 0.224 \text{ L}$$

章末問題

1 (p.237)

[解答] (1) **1.21 °C** (2) **-56.0 kJ/mol**

[解説] (1) 溶液の体積変化は無視するので、100 mL の溶液の温度が x [°C] 上昇したとすると、

$$4.18 \text{ J} / (\text{mL} \cdot ^\circ\text{C}) \times 100 \text{ mL} \times x \text{ [}^\circ\text{C]} = 505 \text{ J}$$

$$x = 1.208 \text{ }^\circ\text{C} \doteq 1.21 \text{ }^\circ\text{C}$$

(2) 実験Bにおいて、NaOH 0.200 g を水に溶解したとき 225 J の発熱があったことより、実験Aの発熱量のうち 225 J は溶解によるものと考えられる。よって、中和による発熱量は、

$$505 \text{ J} - 225 \text{ J} = 280 \text{ J}$$

ΔH は 1 mol あたりの熱量なので、NaOH の式量 40.0 より

$$\Delta H = -280 \text{ J} \div \frac{0.200 \text{ g}}{40.0 \text{ g/mol}}$$

$$= -5.60 \times 10^4 \text{ J/mol} = -56.0 \text{ kJ/mol}$$

(0.1 mol/L HCl 100 mL 中の HCl は 0.01 mol で、0.200 g (0.00500 mol) の NaOH に対して過剰であるため、NaOH はすべて反応したことになる。)

2 (p.237)

[解答] (1) $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$

(2) $4.1 \times 10^{-3} / \text{s}$

[解説] (1) 0 ~ 60 秒の間に発生した酸素の体積が 18.0 mL であるから、酸素の物質量は、

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{(1.010 - 0.040) \times 10^5 \text{ Pa} \times 0.0180 \text{ L}}{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}} = 0.701 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

となる。この酸素は、



の反応で発生したものであるから、分解した過酸化水素は、

$$0.701 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 2 = 1.40 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

したがって、平均の反応速度は、

$$\begin{aligned} v &= \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1.40 \times 10^{-3} \text{ mol}/0.0100 \text{ L}}{60 \text{ s}} \\ &= 2.33 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s}) \\ &\approx 2.3 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s}) \end{aligned}$$

(2) (1)の結果から、60 秒後のモル濃度は、

$$(0.640 - 0.140) \text{ mol/L} = 0.500 \text{ mol/L}$$

になるから、0 ~ 60 秒の平均の濃度は、

$$\frac{(0.640 + 0.500) \text{ mol/L}}{2} = 0.570 \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} k &= \frac{v}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{2.33 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})}{0.570 \text{ mol/L}} \\ &= 4.08 \times 10^{-3} / \text{s} \approx 4.1 \times 10^{-3} / \text{s} \end{aligned}$$

3 (p.237)

[解答] 6.0

[解説] 反応前と平衡状態での量的関係は、次のようになる。

	H_2O	+	CO	\rightleftharpoons	H_2	+	CO_2
反応前	3.00 mol		4.00 mol		0 mol		0 mol
	↓ -2.40 mol		↓ -2.40 mol		↓ +2.40 mol		↓ +2.40 mol
平衡時	0.60 mol		1.60 mol		2.40 mol		2.40 mol

容積を v [L] としたとき、

$$[\text{H}_2] = \frac{2.40 \text{ mol}}{v}$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{2.40 \text{ mol}}{v}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{0.60 \text{ mol}}{v}$$

$$[\text{CO}] = \frac{1.60 \text{ mol}}{v}$$

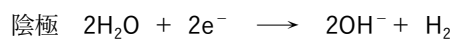
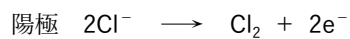
したがって平衡定数は、

$$K = \frac{[\text{H}_2][\text{CO}_2]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]} = \frac{2.40 \times 2.40}{0.60 \times 1.60} = 6.0$$

4 (p.237)

[解答] (1) **56.0 mL** (2) **H₂, 56.0 mL** (3) **12.7**

[解説] それぞれの電極では、次の反応が起こる。



(1) (2) 両極とも、電子 2 mol で気体 1 mol (=22.4 L) が発生する。16 分 5 秒 = 965 秒であるから、

$$22.4 \text{ L} \times \frac{0.500 \text{ A} \times 965 \text{ s}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol} \times 2 \text{ mol}} = 0.0560 \text{ L} = 56.0 \text{ mL}$$

(3) 陰極では、電子 1 mol で OH⁻ が 1 mol 生成するから、この実験で生成する OH⁻ は、

$$\frac{0.500 \text{ A} \times 965 \text{ s}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

溶液が 100 mL であることより、濃度は、

$$[\text{OH}^-] = \frac{5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.100 \text{ L}} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

水のイオン積より、

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

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

$$= 13 - \log_{10} 2$$

$$= 13 - 0.3 = 12.7$$