

4章-1 溶液①

問題

■ 演習

【1】

解答

問1 ア ナトリウム イ 塩化物 ウ 水和 エ ヒドロキシ オ 再結晶

問2 (i) 92g (ii) 78g

問3 (i) 5% (ii) 3%

解説

問1 酸素原子と水素原子とでは、酸素原子の方が電気陰性度が大きく、かつ水分子は折れ線形をとるため、水分子は酸素原子に電子が偏った、極性のある分子となる。イオン結合をしている塩化ナトリウムが水に溶けるときには、電子が多くある酸素原子と陽イオンであるナトリウムイオンが、電子が引っ張られている水素原子と陰イオンである塩化物イオンが、それぞれ電荷を中和するように引き合う。一方、グルコースが水に溶けるときには、グルコースのもつヒドロキシ基が水分子と水素結合を形成する。

問2

(i) 硫酸ナトリウムは30℃で水100gに対して40g溶解する(溶解度は40g/100g水であるという)。Na₂SO₄・10H₂O x [g] が水50gに溶解するとき、Na₂SO₄・10H₂O中の硫酸ナトリウムは $x \times \frac{142.0}{322.0}$ [g]、水は $x \times \frac{180.0}{322.0}$ [g] であるから、溶質と溶媒について次の式が成り立つ。

$$\frac{\frac{x \times 142.0}{322.0}}{50 + \frac{x \times 180.0}{322.0}} = \frac{40}{100} \quad \therefore x = 92.4 \text{ [g]}$$

(ii) 硫酸ナトリウムの30℃での溶解度は40g/100g水であるので、30℃の硫酸ナトリウムの飽和水溶液140gには40gの硫酸ナトリウムが溶解している。硫酸ナトリウムは10℃で水100gに対して10g溶解することから y [g] のNa₂SO₄・10H₂Oが析出するとして、溶質と溶液について次の式が成り立つ。

$$\frac{40 - \frac{y \times 142.0}{322.0}}{140 - y} = \frac{10}{110} \quad \therefore y = 77.9 \text{ [g]}$$

問3

(i) 純粋な硝酸カリウムの結晶が得られなくなるのは、10℃に冷却した際にホウ酸が析出してしまふときである。ホウ酸の10℃での溶解度は5g/100g水である。いま、水100gに(A)を溶解させているので、ホウ酸が5g以上含有されていると、不純物として析出することと

なる。溶解させた(A)は100gであるから、(A)に含まれるホウ酸の含有量が $\frac{5}{100} \times 100 = 5$ [%] 以下のときに、純粋な硝酸カリウムの結晶が得られる。

(ii) 硝酸カリウムの10℃での溶解度は20g/100g水である。いま、溶媒である水は100gあり、77gが析出したことから、60℃では $20 + 77 = 97$ [g] が溶解していたとわかる。(A)には硝酸カリウムとホウ酸のみが含まれるので、(A)に含まれるホウ酸は

$$100 - 97 = 3 \text{ [g]}$$

であり、その含有率は次のように求められる。

$$\frac{3}{100} \times 100 = 3 \text{ [%]}$$

【2】

解答

問1 溶けている酸素の物質質量： 2.2×10^{-2} mol, 容器内の酸素の全物質質量： 6.6×10^{-2} mol

問2 (1) $x = (P - 2.0 \times 10^4) \times \frac{2.0 \times 10^{-6}}{22.4}$ $x = M - \frac{P - 2.0 \times 10^4}{8.3 \times 10^3 \times 333}$

(2) x ; 1.3×10^{-2} mol, P ; 1.7×10^5 Pa

解説

問1 水に溶けている酸素の物質質量は、酸素の圧力が 1.0×10^5 Pa であることと表の値より

$$\frac{5.0 \times 10^{-2}}{22.4} \times 10 = 2.23 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

気体として存在する酸素の体積は、 0°C 、 1.0×10^5 Pa において、 $11 - 10 = 1$ [L] なので、その物質質量は、気体の状態方程式より

$$\frac{1.0 \times 10^5 \times 1}{8.3 \times 10^3 \times (273 + 0)} = 4.41 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

ゆえに、酸素の全物質質量は

$$2.23 \times 10^{-2} + 4.41 \times 10^{-2} = 6.64 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

問2

(1) 酸素の分圧と水に溶けている酸素の量との間にヘンリーの法則が成り立つこと、気体として存在する酸素と水に溶けている酸素の全物質質量が M [mol] であることを利用して、それぞれ式を立てる。

まず、ヘンリーの法則より、酸素の分圧が $(P - 2.0 \times 10^4)$ [Pa] のとき*、 60°C 、10Lの水に溶ける酸素の物質質量 x [mol] は

$$x = \frac{2.0 \times 10^{-2}}{22.4} \times \frac{P - 2.0 \times 10^4}{1.0 \times 10^5} \times 10 = (P - 2.0 \times 10^4) \times \frac{2.0 \times 10^{-6}}{22.4} \quad \dots \textcircled{1}$$

*容器内の圧力 P [Pa] のうち、 60°C では水の蒸気圧が 2.0×10^4 Pa を占めることに注意する。

また、気体として存在する酸素の物質質量 n [mol] は、気体の状態方程式より

$$n = \frac{(P - 2.0 \times 10^4) \times 1}{8.3 \times 10^3 \times (273 + 60)} \text{ [mol]}$$

$$\therefore x = M - n = M - \frac{P - 2.0 \times 10^4}{8.3 \times 10^3 \times 333} \text{ [mol]} \quad \dots \textcircled{2}$$

(2) 問1より $M = 6.64 \times 10^{-2}$ [mol] であるから、これを②式に代入する。

$$x = 6.64 \times 10^{-2} - \frac{P - 2.0 \times 10^4}{8.3 \times 10^3 \times 333} \quad \dots \textcircled{2}$$

あとは①、②の連立方程式を解けばよい。

$$\therefore P = 1.67 \times 10^5 \text{ [Pa]} \quad x = 1.31 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

【3】

解答

問1 a $\frac{wRT}{p_1M}$ b $\frac{p_2w}{p_1}$ c $\frac{wRT}{p_1M}$

問2 d 変化しない e 体積 f 圧力 g 一定

問3 (イ), (エ)

問4 (イ)

理由：高温ほど分子の熱運動が激しくなり、溶けていた気体が液中から飛散しやすくなるため。(40字)

問5 水 1.0L に溶ける気体の物質量の総和： $7.6 \times 10^{-3} \text{mol}$
体積の総和： $1.9 \times 10^{-2} \text{L}$

問6 混合気体 A：0.17L 混合気体 B： $8.1 \times 10^{-2} \text{L}$
潜水病を起しにくい気体：B

解説

問1, 2 $\frac{w}{M}$ [mol] の気体が溶けたことから、その体積は、気体の状態方程式より

$$V_1 = \frac{wRT}{p_1M} \dots\dots\dots a$$

と表すことができる。 p_2 にした場合、溶ける気体の質量は圧力に比例することより、その質量は

$$\frac{p_2}{p_1} \times w \text{ [g]} \dots\dots\dots b$$

となる。b を用い、a と同様に考えると

$$V_2 = \frac{p_2}{p_1} \times w \times \frac{RT}{p_2M} = \frac{wRT}{p_1M} \dots\dots\dots c$$

となることが分かり、気体の体積は圧力によらず「変化しない」ことがわかる。すなわち「一定の温度で、一定量の液体に溶ける気体の、体積は「圧力に無関係に」一定である」と言える。

問3 ヘンリーの法則は、液体に溶けやすい気体、溶液中で電離する気体では成り立たない。

問4 気体の溶解度は温度の上昇とともに減少する。これは、高温ほど気体分子の熱運動が激しくなり、溶けていた気体が液中から飛散するためである。

問5 混合気体 A について、溶解する酸素、窒素それぞれの物質量は

$$\text{O}_2 : \frac{40 \times 10^{-3}}{32.0} \times \frac{1.0 \times 10^6}{1.0 \times 10^5} \times 1.0 \times \frac{20.0}{100.0} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

$$\text{N}_2 : \frac{18 \times 10^{-3}}{28.0} \times \frac{1.0 \times 10^6}{1.0 \times 10^5} \times 1.0 \times \frac{80.0}{100.0} = 5.14 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

これより、物質量の総和は

$$2.50 \times 10^{-3} + 5.14 \times 10^{-3} = 7.64 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

27°C, $1.0 \times 10^6 \text{Pa}$ での体積は, 気体の状態方程式より

$$\frac{7.64 \times 10^{-3} \times 8.3 \times 10^3 \times 300}{1.0 \times 10^6} = 1.90 \times 10^{-2} \text{ [L]}$$

問6 混合気体 A について, $1.0 \times 10^6 \text{Pa} \rightarrow 1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ となったとき, 溶解している気体のうち $\frac{9}{10}$ が放出される。圧力は $\frac{1}{10}$ になっていることより

$$1.90 \times 10^{-2} \times \frac{9}{10} \times 10 = 0.171 \text{ [L]}$$

混合気体 B について, 問5と同様に考えると

$$\text{O}_2 : \frac{40 \times 10^{-3}}{32.0} \times \frac{1.0 \times 10^6}{1.0 \times 10^5} \times 1.0 \times \frac{4.0}{100.0} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

$$\text{He} : \frac{1.3 \times 10^{-3}}{4.0} \times \frac{1.0 \times 10^6}{1.0 \times 10^5} \times 1.0 \times \frac{96.0}{100.0} = 3.12 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

これより, 物質量の総和は

$$5.00 \times 10^{-4} + 3.12 \times 10^{-3} = 3.62 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

27°C, $1.0 \times 10^6 \text{Pa}$ での溶解している気体の総体積は, 気体の状態方程式より

$$\frac{3.62 \times 10^{-3} \times 8.3 \times 10^3 \times 300}{1.0 \times 10^6} = 9.01 \times 10^{-3} \text{ [L]}$$

$1.0 \times 10^6 \text{Pa} \rightarrow 1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ となったとき, 溶解している気体のうち $\frac{9}{10}$ が放出される。圧力は $\frac{1}{10}$ になっていることより

$$9.01 \times 10^{-3} \times \frac{9}{10} \times 10 = 8.10 \times 10^{-2} \text{ [L]}$$

したがって, 放出される気体の少ない混合気体 B の方が潜水病を起こしにくいと考えられる。

4章-2 溶液②

問題

■ 演習

【1】

解答

問1 ア…蒸発 イ…凝縮 ウ…気液平衡

問2 ②, ⑤

問3 エ…c オ…a カ…b キ…a

問4 100.10℃

問5 0.52K·kg/mol

問6 754.4mmHg

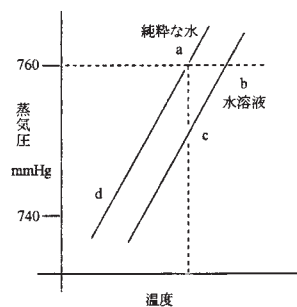
解説

沸騰について考えよう。蒸気圧は温度を上げれば上げるほど大きくなる（本問の蒸気圧曲線をもてみてもわかるであろう）。温度を上げてゆき、蒸気圧が外圧と等しいところまで大きくなった場合どうなるであろうか。このとき、それまでは液体表面からしか蒸発が起こらなかったのが、液体内部で蒸気になった分子の蒸気圧が高く外圧につぶされにくくなるため、液体内部から蒸気の泡が発生し、蒸発していく。この状態が沸騰である。

不揮発性の物質が溶媒に溶けるとその溶液の蒸気圧は低くなる。したがって、より熱を加えて温度を高くしなければ、蒸気圧は外圧と等しくならない。つまり、不揮発性物質を溶かした溶液において、沸点は上昇する。本問では、蒸気圧降下に加え、この沸点上昇に関する問題をみていく。

問3 問題に与えられているように760mmHgが大気圧である。

上述したように純水の蒸気圧と大気圧が等しくなる点が純水の沸点である。右図で純水の蒸気圧が760mmHgとなっているのは点aであることがわかる。したがって、点aにおける温度は100℃である。これより、100℃での水溶液の蒸気圧を示す点はcであることがわかる。つまり、100℃では純水であれば点aの蒸気圧であるが、水溶液では点cの蒸気圧へと蒸気圧降下していることがわかる。水溶液の沸



点は水溶液の蒸気圧が大気圧と同じ760mmHgとなるときの温度をみればよく、それは点bである。点aが水の沸点であるから、点bと点aとの温度差が沸点上昇度となる。

問4 問題の図の範囲では、蒸気圧曲線は直線であると与えられている。よって蒸気圧曲線を $y=ax+b$ と表すことができる (y には蒸気圧, x には温度の値が入る)。ここで、直線の式 $y=ax+b$ に問題文で与えられている蒸気圧および沸点の値をそれぞれ代入した以下の連立方程式を解くと、水の蒸気圧曲線の傾き a が求められる。

$$\begin{cases} 760=100a+b \\ 733.2=99a+b \end{cases}$$

$$\therefore a=26.8$$

さらに問題文では、図の範囲では溶液の蒸気圧曲線は水の蒸気圧曲線が平行移動したものとみなせる、としている。つまり溶液の蒸気圧曲線は、水の蒸気圧曲線と傾きが同じで切片のみ異なるということであるから、 $y=26.8x+b'$ と表すことができる。以下のように問題で与えられている蒸気圧および沸点の値を代入し、連立方程式を解くことで、大気圧 760mmHg における溶液の沸点を求めることができる。

$$\begin{cases} 757.2=26.8 \times 100 + b' \\ 760=26.8x + b' \end{cases}$$

$$\therefore x=100.104[^\circ\text{C}]$$

問5 問4において大気圧における溶液の沸点が 100.104 $^\circ\text{C}$ と求まった。一方、大気圧における水の沸点は 100 $^\circ\text{C}$ である。したがって $\Delta t_b=100.104-100=0.104[\text{K}]$ である。このショ糖水溶液のモル濃度が 0.200mol/kg であるから、問題で与えられている $\Delta t_b=K_b m$ の式より

$$0.104=0.200 \times K_b$$

$$\therefore K_b=0.52$$

問6 塩化ナトリウムは水溶液中で電離し、 Na^+ と Cl^- になる。したがって、水溶液中に存在する不揮発性物質の質量モル濃度は 0.400mol/kg である。問5の $\Delta t_b=0.52m$ の式より、塩化ナトリウム水溶液中における沸点上昇度 $\Delta t_b=0.52 \times 0.400=0.208[\text{K}]$ である。したがって、この水溶液の沸点は 100.208 $^\circ\text{C}$ 、いいかえれば、100.208 $^\circ\text{C}$ における水溶液の蒸気圧は 760mmHg である。100 $^\circ\text{C}$ 付近における塩化ナトリウム水溶液の蒸気圧曲線の式は $y=26.8x+b''$ と表されるので、与えられた条件を代入して

$$\begin{cases} 760=26.8 \times 100.208 + b'' \\ y=26.8 \times 100 + b'' \end{cases}$$

$$\therefore y=754.42[\text{mmHg}]$$

【2】

解答

問1 ア…B イ…過冷却 ウ…凝固

問2 d)

問3 1) 1.8×10^2 (計算式は「解説」参照)

2) 0.28°C (計算式は「解説」参照)

問4 1) $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

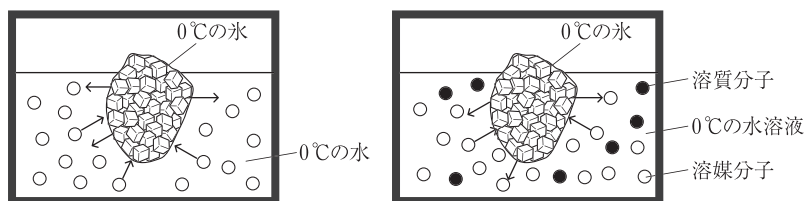
2) 0.15 (計算式は「解説」参照)

解説

不揮発性の物質が溶けているとき、液体の蒸気圧が下がることをみてきた。蒸気圧はある物質が気体と液体の平衡下にあるときの気体の圧力である。これに対し、本問では、ある物質が固体と液体の間で平衡状態(固液平衡)になっている場合どのように考えるかをみていく。

ある物質が液体から固体になる、すなわち凝固に関する問題であり、固体から液体になる融解に関する問題でもある。

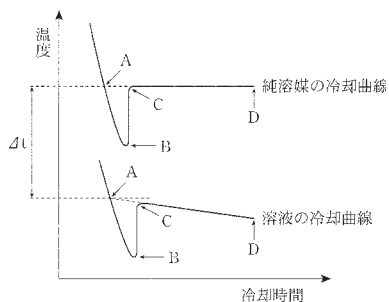
水の場合をみていこう。断熱容器内、 0°C において水と氷が共存する状況を考える。断熱であり、水の凝固点である 0°C は保たれているから、見かけ上、水と氷の状態に変化はない。しかし、この状態を詳しくみてみると、固体になる水分子の数と、液体になる水分子の数が同じであるという固液平衡の状態になっている。



それでは、なんらかの物質が溶けている場合、すなわち溶質が存在する場合どうなるであろうか。溶けて液体になる水分子の数は変わらない。しかし、溶質に邪魔されて、凍って氷になる水分子の数が減る。したがって、固液平衡の状態にする、すなわち凝固点に到達させるためには、 0°C より温度を下げなくてはならない。つまり、溶質が存在すると凝固点降下が起こる。溶質の数が増える、すなわち溶液の濃度が増すと、邪魔が増え、より凍る分子が減り、凝固点降下度は大きくなることは容易に想像がつくであろう。

このことをベースに問題をみていく。

問1, 2 冷却曲線の説明をする。純溶媒の場合を考えよう。冷却をはじめると、液体の温度は時間とともに低下する(点Aまで)。凝固点である点Aに達すると溶媒は凝固しはじめるはずだが、凝固点に達しても液体のまま温度が下がり続ける。これは液体分子の運動などのために凝固が妨げられている、過冷却とよばれる状態である。



この状態で温度が下がり続けると液体分子の運動が段々と抑制され、ある点で一気に固体になる。これがB点である。このとき凝固熱が発生し、凝固点と同じ温度であるC点まで上昇する。C点からD点までは物質から発生した熱量（凝固熱）は寒剤に吸収され、温度は一定となる。

つぎに溶液の場合を考えよう。純溶媒と顕著に異なるのは、過冷却を脱して凝固がはじまると、液温がゆっくり下がっている点である（C-D点）。これは、溶液の凝固では、溶媒だけが凝固し、溶質はそのまま溶媒に溶けているので、凝固するにつれて、残った溶液の濃度が大きくなることに由来する。上述したように濃度が大きくなると凝固点降下度が大きくなるので、段々と温度が下がり続けることになるのである。したがって、過冷却がなく理想的に凝固がはじまったとみなせる温度、すなわち凝固点は直線CDを延長したときの冷却曲線との交差点Aである。

問3

1) 凝固点降下度も沸点上昇度と同様、質量モル濃度 m [mol/kg] に比例する。すなわち沸点上昇度を、定数 K_b を用いて $\Delta t_b = K_b m$ と表すことができるのと同様に、凝固点降下度 Δt_f は、定数 K_f を用いて $\Delta t_f = K_f m$ と表すことができる (K_f はモル凝固点降下とよばれ、各溶媒によって値が異なる。本問ではすべて水を溶媒として扱っているので、 K_f は同じであることに注意する)。以下解法を示す。

非電解質の分子量を M とおく。 5.0×10^{-2} mol のスクロースを水 500g に溶かした溶液と非電解質 9.0g を水 500g に溶かした溶液を混合した溶液の凝固点は、 1.0×10^{-1} mol/kg のスクロース水溶液の凝固点と等しいと問題文にある。凝固点降下度は $\Delta t_f = K_f m$ と表すことができ、溶媒はいずれも水、すなわち K_f は同じであるから、これらの溶液の質量モル濃度は等しい。以上から次式が導かれる。

$$\left(5.0 \times 10^{-2} + \frac{9.0}{M}\right) \times \frac{1000}{500+500} = 1.0 \times 10^{-1}$$

$$\therefore M = 180$$

2) 混合水溶液の凝固点降下度を Δt とおく。食塩は、水中で Na^+ と Cl^- に電離することに注意すると、スクロースと食塩の混合溶液の濃度は

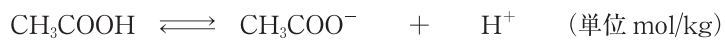
$$(5.0 \times 10^{-2} + 2 \times 5.0 \times 10^{-2}) \times \frac{1000}{500+500} = 1.5 \times 10^{-1} \text{ [mol/kg]}$$

となる。これと 1.0×10^{-1} mol/kg のスクロース水溶液の凝固点降下度が 0.185°C であること、および凝固点降下度と質量モル濃度が比例することを考えると、次式が導かれる。

$$\Delta t : 0.185 = 1.5 \times 10^{-1} : 1.0 \times 10^{-1}$$

$$\therefore \Delta t = 0.2775 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

問4 塩化ナトリウムは水溶液中で完全に電離する。一方で、酢酸のような弱酸はその一部が電離し、溶液中には、酢酸 (CH_3COOH)、酢酸イオン (CH_3COO^-)、水素イオン（プロトン、 H^+) の3種類が共存することになる。各分子およびイオンの質量モル濃度は、酢酸の質量モル濃度を c [mol/kg]、電離度を α とおくと、次のようになる。



反応前

c

平衡時

$c(1-\alpha)$

$c\alpha$

$c\alpha$

したがって平衡時の CH_3COOH , CH_3COO^- , H^+ の質量モル濃度の和は

$$c(1+\alpha) = 1.0 \times 10^{-3}(1+\alpha) \text{ [mol/kg]}$$

凝固点降下度と質量モル濃度は比例するので

$$1.15 = \frac{1.0 \times 10^{-3}(1+\alpha)}{1.0 \times 10^{-3}}$$

$$\therefore \alpha = 0.15$$

【3】

解答

- 問1 $1.5 \times 10^3 \text{Pa}$
 問2 4.0mg
 問3 10cm

解説

問1 77g のおもりを水銀柱の高さに換算すると、水銀の密度 13.5g/cm^3 と、U字管の内側の断面積 5.0cm^2 より

$$\frac{77[\text{g}]}{13.5[\text{g/cm}^3] \times 5.0[\text{cm}^2]} = 1.14 [\text{cm}]$$

大気圧 ($1.0 \times 10^5 \text{Pa}$) は高さ $760 \text{mm} = 76.0 \text{cm}$ の水銀柱の圧力に相当することから、おもりによる圧力は

$$1.0 \times 10^5 \times \frac{1.14}{76.0} = 1.50 \times 10^3 [\text{Pa}]$$

と求められる。これは水溶液の浸透圧に等しい。

問2 混合物に含まれるブドウ糖と尿素がそれぞれ $x[\text{g}]$, $y[\text{g}]$ であったとすると、次の式が成り立つ。

$$x + y = 4.5 \times 10^{-3} \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

ブドウ糖、尿素の分子量はそれぞれ 180 , 60 であり、共に非電解質であるから、水溶液のモル濃度は

$$\left(\frac{x}{180} + \frac{y}{60} \right) \times \frac{1000}{50} [\text{mol/L}]$$

である。問1で求めた浸透圧について、ファンツホッフの式を用いると

$$1.50 \times 10^3 = \left(\frac{x}{180} + \frac{y}{60} \right) \times \frac{1000}{50} \times 8.3 \times 10^3 \times 300 \dots\dots\dots \textcircled{2}$$

と表せる。①、②を解いて

$$x = 4.04 \times 10^{-3} [\text{g}], \quad y = 4.6 \times 10^{-4} [\text{g}]$$

問3 水の液面が $h [\text{cm}]$ 下がり、水溶液の液面が $h [\text{cm}]$ 上がったとすると、水溶液の体積が増加するので、浸透圧は減少する。問1で求めた浸透圧に対し、ここでの浸透圧は

$$1.50 \times 10^3 \times \frac{50}{50 + 5.0h} [\text{Pa}]$$

となる。これが、水面の高さの差 $2h [\text{cm}]$ 分の水溶液柱による圧力とつりあう。水溶液柱を水銀柱の高さに換算すると、水溶液の密度が 1.0g/cm^3 であるので

$$\frac{2h[\text{cm}] \times 5.0[\text{cm}^2] \times 1.0[\text{g/cm}^3]}{13.5[\text{g/cm}^3] \times 5.0[\text{cm}^2]} = \frac{2h}{13.5} [\text{cm}]$$

これより次式が成り立つ。

$$1.50 \times 10^3 \times \frac{50}{50 + 5.0h} = 1.0 \times 10^5 \times \frac{2h}{76.0 \times 13.5}$$

$$\therefore h^2 + 10h - 76.95 = 0$$

76.95 \approx 77 としこれに二次方程式の解の公式を用いると

$$h = \frac{-10 \pm \sqrt{100 + 4 \times 77}}{2} = \frac{-10 \pm \sqrt{408}}{2} = \frac{-10 \pm 2\sqrt{2}\sqrt{51}}{2} = \frac{-10 \pm 20.1}{2}$$

$h > 0$ であることから

$$2h = 10.1 \text{ [cm]}$$

添削課題

解答

問1 (3)

問2 ヘンリー

問3 (4)

問4 温度が高くなると気体分子のもつエネルギーが高くなり、分子運動が激しくなるために溶液から飛び出しやすくなるから。(55字)

問5 (エ) $5.0 \times \frac{A}{A+B}$ (オ) $7A : 3B$

問6 $8.8 \times 10^{-2} \text{mol}$

解説

問1 炭酸水は水に二酸化炭素を加えることでつくられるが、この際、容器内を高圧にして、水中に二酸化炭素を溶解させている。容器を開封すると、容器中の二酸化炭素の分圧が下がり、水中の二酸化炭素が発泡してくる。(ア)の後の文章から考えても、栓を開けて気泡が生じる、つまり気体の溶解度が下がっていることと、気体の溶解度は気体の圧力に比例することから、気体の圧力が下がることがわかる。

問2, 3 ヘンリーの法則は、溶媒分子と反応せず、溶媒への溶解度が小さい気体で、圧力が比較的低い場合について(理想気体の法則にはほぼ従う程度に低い圧力範囲で)成り立つ。

溶媒分子と反応する場合や、溶解度が大きい場合には、圧力に無関係に溶けるため、式が成立せず、また、圧力が高すぎる場合には、溶媒分子と溶質分子の間に働く分子間力が強くなり、この影響が無視できなくなる。

問4 温度は気体分子のもつエネルギーと相関しており、高い温度では分子のもつエネルギーも高くなる。気体分子のもつエネルギーが高くなると、その分子の運動が激しくなり、溶液から飛び出しやすくなる。

問5

(エ) 酸素と窒素の体積比が $A : B$ であり、全圧が 5.0 気圧であるから、酸素の分圧は

$$5.0 \times \frac{A}{A+B} \text{ [気圧]}$$

となる。

(オ) 酸素は 1.0 気圧で 0°C の水 1.0L に 49 mL、すなわち $\frac{49 \times 10^{-3}}{22.4}$ [mol] 溶解するので、 0°C 、

20L の水、 $5.0 \times \frac{A}{A+B}$ [気圧] で溶解する質量は次のようになる。

$$5.0 \times \frac{A}{A+B} \times 20 \times \frac{49 \times 10^{-3}}{22.4} \times 32 \text{ [g]} \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

一方、窒素は 1.0 気圧で 0°C の水 1.0L に 24mL 溶解し、その分圧は $5.0 \times \frac{B}{A+B}$ [気圧] であ

るから、 0°C 、 20L の水に溶解する質量は次のようになる。

$$5.0 \times \frac{B}{A+B} \times 20 \times \frac{24 \times 10^{-3}}{22.4} \times 28 \text{ [g]}$$

したがって、溶解する酸素と窒素の質量比は

$$\begin{aligned} & 5.0 \times \frac{A}{A+B} \times 20 \times \frac{49 \times 10^{-3}}{22.4} \times 32 : 5.0 \times \frac{B}{A+B} \times 20 \times \frac{24 \times 10^{-3}}{22.4} \times 28 \\ &= 49 \times 32 \times A : 24 \times 28 \times B \\ &= 7^2 \times 2^5 \times A : 2^3 \times 3 \times 2^2 \times 7 \times B \\ &= 7A : 3B \end{aligned}$$

問6 $7A : 3B = 14 : 9$ より、 $A : B = 2 : 3$ である。①式より、質量に変換する「 $\times 32$ 」を省けば、物質量が求められる。

$$5.0 \times \frac{2}{2+3} \times 20 \times \frac{49 \times 10^{-3}}{22.4} = 8.75 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

5章-1 熱化学

問題

■ 演習

【1】

解答

問1 2.4kJ

問2 $\text{HCl}_{\text{aq}} + \text{NaOH}_{\text{aq}} = \text{NaCl}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O} + 58\text{kJ}$

問3 18kJ

解説

問1 右図のように補助線を書くと、水酸化ナトリウムを加えたことによって31℃まで上昇したことがわかる。

したがって、水酸化ナトリウム2.0gを加えたことにより、水溶液52.0gを31-20=11〔℃〕上昇させたことになるから、その発熱量は

$$\begin{aligned} 4.2 \times 52.0 \times 11 &= 2.40 \times 10^3 \text{ [J]} \\ &= 2.40 \text{ [kJ]} \end{aligned}$$

問2 NaOH2.0gを物質量に換算すると

$$\frac{2.0}{40.0} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

である。一方、加えたHClの物質量は

$$1.0 \times 75 \times 10^{-3} = 7.5 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

である。この反応は、 $\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ で表されることから、実際に反応したのは、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ である。したがって、中和熱〔kJ/mol〕は次のように求められる。

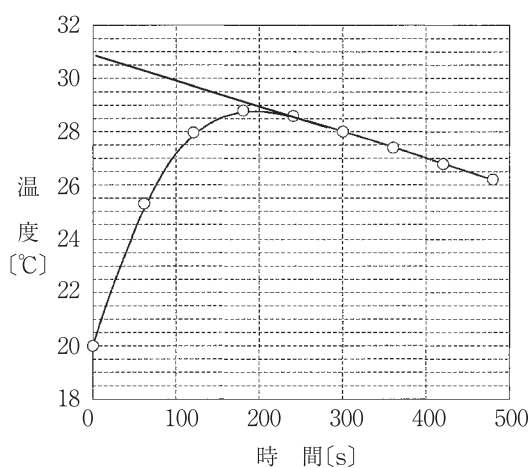
$$\frac{4.2 \times (52 + 75 \times 1.0) \times 5.4}{5.0 \times 10^{-2}} = 5.76 \times 10^4 \text{ [J/mol]} = 57.6 \text{ [kJ/mol]}$$

問3 〔実験3〕から、濃硫酸の水への溶解による発熱量 Q_3 は

$$Q_3 = 4.2 \times (10 \times 1.8 + 100 \times 1.0) \times 25 = 1.239 \times 10^4 \text{ [J]} = 12.39 \text{ [kJ]}$$

である。求める反応熱は、濃硫酸の水への溶解による発熱量と、濃硫酸と水酸化ナトリウムの中和熱の和であるが、強酸と強塩基の中和熱は種類によらずほぼ一定なので、 Q_3 と、問2で求めた値を用いることができる。硫酸の物質量は0.18molであるから、中和する酸・塩基の物質量は、水酸化ナトリウムの物質量の0.10molに等しいので

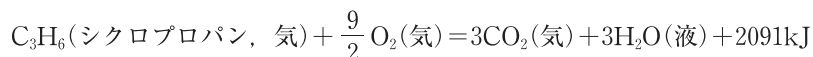
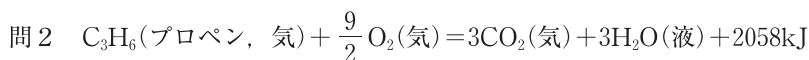
$$Q = 12.39 + 57.6 \times 0.10 = 18.15 \text{ [kJ]}$$



【2】

解答

問1 炭素原子からなる単体のうち、25℃、 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ で最も安定に存在するのは黒鉛であるため、これを化合物の生成熱の基準とする。



(生成熱) プロペン; -18kJ/mol , シクロプロパン; -51kJ/mol

(安定な化合物) プロペン

(理由) シクロプロパンに比べ、プロペンの方がエネルギーが小さいため安定といえる。

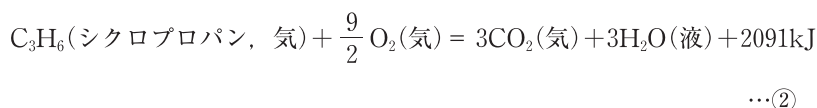
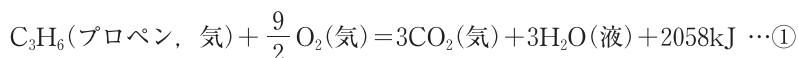
問3 $+33\text{kJ}$ (1 mol のシクロプロパンあたり)

問4 プロペン; -3kJ/mol , シクロプロパン; $+81\text{kJ/mol}$

解説

問1 生成熱は、25℃、 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ で安定な単体を基準としている(熱化学的標準状態)。同素体が存在する場合は、最も安定に存在するものが基準となる。酸素ではオゾン O_3 ではなく酸素 O_2 である。また、炭素では黒鉛(ダイヤモンドのエネルギー値は高い)、水は液体の状態を基準とする。

問2 分子式 C_3H_6 の化合物としては、プロペンとシクロプロパンがある。この2つの化合物の燃焼熱を表す熱化学方程式は、次のように書ける。



また、水素(気)と炭素(黒鉛)の燃焼熱を表す熱化学方程式は、次のように書ける。



プロペン、シクロプロパンの生成熱 Q_p [kJ/mol], Q_c [kJ/mol] を表す熱化学方程式は次のように書ける。



⑤式は、③式 $\times 3$ + ④式 $\times 3$ - ①式より

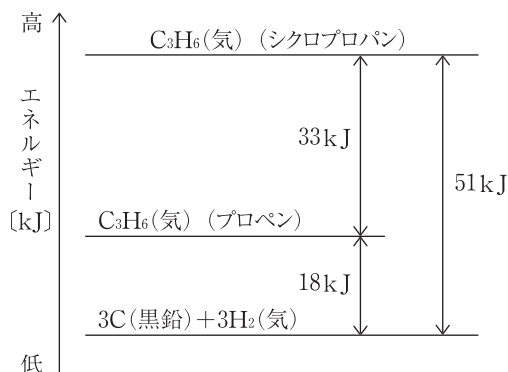
$$Q_p = 286 \times 3 + 394 \times 3 - 2058 = -18 \text{ [kJ/mol]}$$

⑥式は、③式 $\times 3$ + ④式 $\times 3$ - ②式より

$$Q_c = 286 \times 3 + 394 \times 3 - 2091 = -51 \text{ [kJ/mol]}$$

したがって、プロペン、シクロプロパンは $3\text{C}(\text{黒鉛}) + 3\text{H}_2(\text{気})$ に比べて、それぞれ 18kJ 、

51kJ だけエネルギーが高い。よって、エネルギーの低いプロペンのほうがより安定である。



問3 上のエネルギー図より、 $51-18=33$ [kJ] の発熱とわかる。

問4 黒鉛を炭素原子にするエネルギーを表す熱化学方程式は次のように書ける。

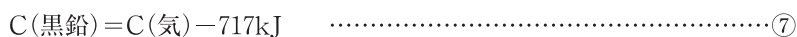
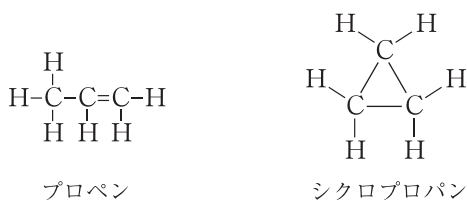


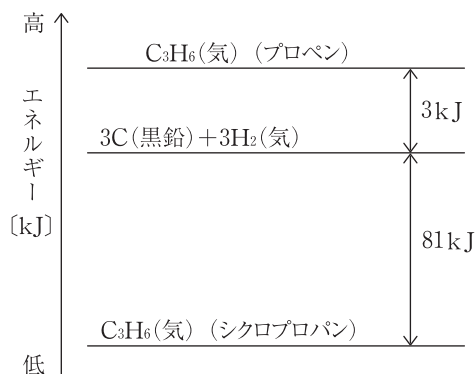
表2の値を用いてプロペンとシクロプロパンの生成熱 Q_p [kJ/mol], Q_c [kJ/mol] を考える。



$$Q_p = 416 \times 6 + 612 + 348 - (717 \times 3 + 436 \times 3) = -3 \text{ [kJ/mol]}$$

$$Q_c = 416 \times 6 + 348 \times 3 - (717 \times 3 + 436 \times 3) = +81 \text{ [kJ/mol]}$$

とくにシクロプロパンでは、問2で求めた生成熱の値と比べると大きな差がある。シクロプロパンでは、環を構成しているC原子の結合角は、アルカンの一般的なC-C結合の結合角(109.5°)よりもかなり小さく、環に大きな歪みを生じている。このため、シクロプロパンのC-Cの結合エネルギーは、アルカンのC-Cの結合エネルギーに比べてかなり小さな値となっている。



【3】

解答

$$-7.2 \times 10^2 \text{kJ}$$

解説

KCl(固)が K^+ (気)と Cl^- (気)になる変化は、次のような段階を経ると考えられる。

① KCl(固)がK(固)と $\frac{1}{2}\text{Cl}_2$ (気)になる。これはKCl(固)の生成反応の逆反応だから、問

題文の熱化学方程式より437kJの吸熱となる。

② K(固)がK(気)になる。K(固)の昇華だから、89kJの吸熱である。

③ K(気)が K^+ (気)になる。K(気)のイオン化エネルギーより、419kJの吸熱となる。

④ $\frac{1}{2}\text{Cl}_2$ (気)がCl(気)になる。 Cl_2 (気)の結合エネルギーの半分で、 $\frac{1}{2} \times 240$ [kJ] の吸熱

となる。

⑤ Cl(気)が Cl^- (気)になる。Cl(気)の電子親和力より、349kJの発熱である。

ヘスの法則より、 Q は①～⑤の熱量の総和になる。

$$Q = -437 - 89 - 419 - 240 \times \frac{1}{2} + 349 = -716 \text{ [kJ]}$$

5章-2 電池・電気分解

問題

■ 演習

【1】

解答

問1 2

問2 2

問3 2

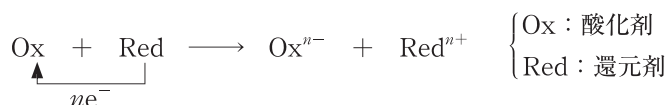
問4 2.05 V

問5 0

解説

問題を解く前に酸化還元について確認しよう。

化合物が電子を失うことを酸化といい、電子を受け取ることを還元という。



上式では、Ox と表した方の化合物が n [個]の電子を受け取っており、すなわち還元されている。Red と表した方の化合物は n [個]の電子を失っており、すなわち酸化されている。

相手から電子を奪って酸化し、自身は還元される Ox と表した化合物群は酸化剤 (oxidizing agent) とよばれる。一方、相手に電子を与え還元し、自身は酸化される Red と表した化合物群は還元剤 (reducing agent) とよばれる。酸化還元反応には酸化される側と還元される側が、必ず存在することにも注意しよう。

具体的な例をあげてさらに酸化還元反応を説明する。2価の銅イオンと水素を反応させたとする。すると、水素から銅イオンに電子が移動し、金属の銅と H^+ となることがある。この場合、水素が還元剤、銅が酸化剤になっている。

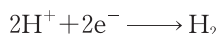


どの化合物が酸化剤・還元剤として反応するかは相手による。上記では、逆反応である H^+ と金属の銅との間での反応速度は速くはないであろう。しかし、たとえば、金属リチウムと H^+ を反応させたとする。リチウムから H^+ にすみやかに電子が移り、リチウムイオンと水素が得られる。この場合、リチウムが還元剤、 H^+ が酸化剤になっている。

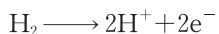


金属リチウムは1電子を放出すれば希ガス型の安定な電子配置となるので還元剤として機能しやすくと定性的には説明できる。しかし、いったいどのような化合物がどのような場合に酸化剤・還元剤として働くのであろうか。このことをしっかりとした数値的基準をもって、定量的に評価したいと考えるのはごく自然なことである。そのような定量的な酸化還元能の評価を行っているのが本問である。

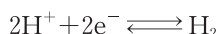
装置の簡単な説明をする。まず装置の左側の槽を見てみよう。 H_2 と H^+ (HCl が電離)が共存していることがわかるであろう。つまり水素が電子を受け取る側になる場合は



の反応が起こり、水素が電子を与える側になる場合には

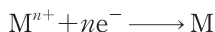


の反応が起こる。合わせて書けば



であり、電子を受け取る場合には右に、与える場合には左に反応が進む。

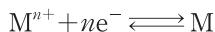
次に右側の槽を見てみよう。左側の槽は水素に固定しているが、右側は物質を変えている。ある金属を例にとり M と表現すると、 M と M^{n+} を共存させている。 M が電子を受け取る側になる場合には



の反応が起こり、 M が電子を与える側になる場合には



の反応が起こる。合わせて書けば



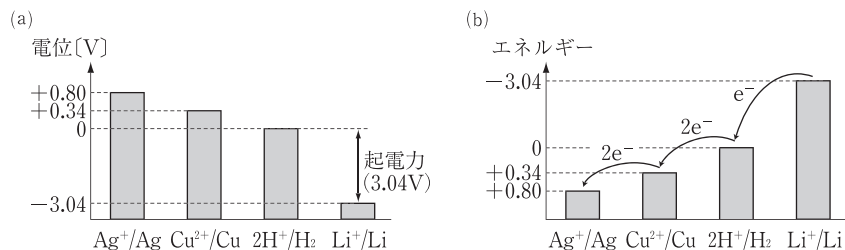
であり、電子を受け取る場合には右に、与える場合には左に反応が進む。

左側の槽と右側の槽は電位差計のついた導線および塩橋(電荷を円滑に移動させるものと考えればよい)でつながれており、酸化還元反応は導線を介した電子の受け渡しで達成される。酸化還元に伴う電子の流れる向きおよびその電位の高低で、酸化還元能が評価できる。

上記のことを表1の具体的な例を使ってみていこう。左側の槽は水素および H^+ に固定されており、これが基準となる。右側の物質に金属の銅および Cu^{2+} を用いた場合、水素から Cu^{2+} へと電子の受け渡しが起こる($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ の反応は左に、 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ の反応は右に進む)。つまり左側の槽から右側の槽へと電子が流れる。このときの電位差計の値が $+0.34\text{V}$ になる。 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ を基準(0V)と定めれば、この「 $+0.34\text{V}$ 」が Cu/Cu^{2+} の酸化還元能の目安の値となる。同様に、仮に右側の槽に金属のリチウムおよび Li^+ を用いることができる考えた場合、今度は金属リチウムから H^+ へと電子の受け渡しが起こる。つまり右側の槽から左側の槽へと電子が流れ、このときの電位差計の値が -3.04V になる。この「 -3.04V 」が Li/Li^+ の酸化還元能の目安である。

このことを図にしてまとめる。縦軸を電位として書けば図(a)のようになる。大雑把に言えばこの縦軸をエネルギーとして考えることができ、軸の方向を電位と反対にして考えるとよい(図(b))。図(b)の上に行くほど、エネルギーは高くなる。電子の流れもあわせて書いた。これは表1の電位の値がマイナス方向に大きくなればなるほど、電子を受け取る時(右向きの反応)に必要なエネルギー、および放出するとき(左向きの反応)のエネルギーが大きくなるというこ

とである。つまり酸化還元反応における電子の移動はエネルギーを放出して高いところから低いところへと移る現象に他ならない。電子がエネルギーの高いところから低いところに移るといごく自然なルールが、そのまま酸化還元反応が起こるルールなのである。



問1 上述のように表1で水素より上側の物質は、水素と比較すると、電子をもった状態すなわち反応式の右辺の状態のエネルギーが高い。したがって、反応を左に進め電子を失う傾向にある。これとは逆に、水素より下側の物質は、水素と比較すると、電子を安定にもつことができる、すなわち反応式の右辺の状態が安定である。したがって、反応を右に進め電子を受け取る傾向にある。したがって正解は2。

問2 本文にあるように金属が電子を放出して(酸化されて)陽イオンになる性質を金属のイオン化傾向という。すなわち、表1で上にいくほど、この傾向は大きくなる(イオン化傾向は必ず覚えておこう)。

K Ca Na Mg Al Zn Fe Ni Sn Pb [H₂] Cu Hg Ag Pt Au
貸(そう)かな、まああてにすんなひどすぎ(る)借金

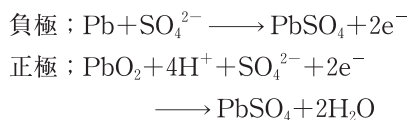
実際には、イオン化列から解答した方が確実ではあるが、問題を見ると、アルカリ金属元素の次に陽イオンになりやすい元素を選べばよいのであるから、2族のMgとあたりはつくであろう。

問3 電池とは、酸化還元反応で電子が移動する際に放出されるエネルギーを、電気エネルギーの形で取り出す装置である。酸化還元反応の際に電子が放出するエネルギーすなわち電位の差を起電力とよぶ(つまり起電力は表1の電位の差に等しい)。電位の高い方から低い方の値を引くと起電力の値が得られる。

ダニエル電池は銅と亜鉛で作られた電池である。ダニエル電池の起電力、すなわち銅と亜鉛の酸化還元反応における電位差は1.10Vと与えられている。したがって亜鉛の電位を E_{Zn} [V] とすると

$$0.34 - E_{Zn} = 1.10 \quad \therefore E_{Zn} = -0.76 \text{ [V]}$$

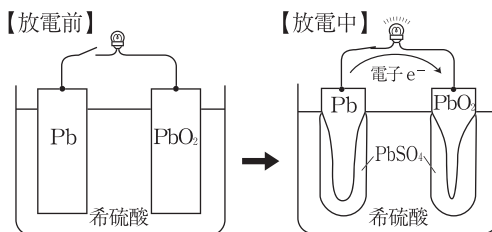
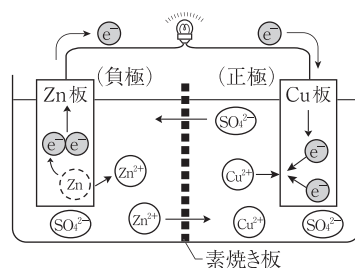
問4 鉛蓄電池は以下の半反応式の組合せにより構成されている。



したがって表1よりその起電力は

$$1.69 - (-0.36) = 2.05 \text{ [V]}$$

問5 電子を放出する側が負極である。したがって、最も電子を放出しやすいLiを選べばよい。



【2】

解答

問1 (一) $\text{H}_2|\text{H}_3\text{PO}_4\text{aq}|\text{O}_2(+)$

問2 図1の燃料電池が放電するときの全体の反応は $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ で表されることから、消費された H_2 の物質量は生成した H_2O と等しく $\frac{1.00 \times 10^3}{18}$ mol である。したがって、

求める体積は、理想気体の状態方程式より

$$\frac{\frac{1.00 \times 10^3}{18} \times 8.31 \times 10^3 \times 300}{1.013 \times 10^5} = 1.367 \times 10^3 \text{ [L]}$$

(答) $1.37 \times 10^3 \text{ L}$

問3 エタノール： $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^-$

グルコース： $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 6\text{CO}_2 + 24\text{H}^+ + 24\text{e}^-$

問4 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \longrightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

問5 問3より、電子 1mol 分を取りだした場合に消費される量を質量に換算すると

$$\text{CH}_3\text{OH}; 32 \times \frac{1}{6} = \frac{32}{6} \text{ [g]} \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}; 46 \times \frac{1}{12} = \frac{23}{6} \text{ [g]} \dots \text{最小}$$

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6; 180 \times \frac{1}{24} = \frac{45}{6} \text{ [g]}$$

となる。最小のエタノールの質量は $\frac{23}{6} = 3.83 \text{ [g]}$

(答) 燃料；エタノール，消費量；3.8 g

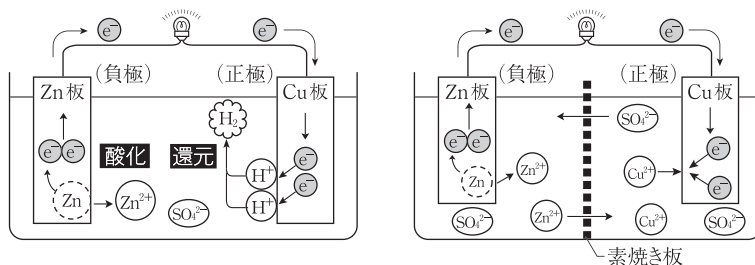
解説

ボルタ電池とダニエル電池について確認しておこう。

初期の電池であるボルタ電池は、放電すると正極である銅板まわりで $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ の反応が起こり、水素が発生する。発生した水素が銅板を覆うと、水素は電気を通しにくいので、 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ の反応が妨げられる。これが一因となり、起電力が低下する。このように、一般に、電池の放電により極板に生じた物質によって起電力が低下する現象を電池の分極とよぶ。

ダニエル電池はボルタ電池を改良したもので、分極が起こりにくい構造となっている。電子の受け取り手を H^+ から Cu^{2+} (Cu 板まわりを CuSO_4 溶液で満たしている) にしている。正極である Cu 板まわりで起こる反応は $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ となっている。 Zn 板まわりに CuSO_4 があると導電線を介さず酸化還元反応が起こってしまうから、素焼き板で区切り、 Zn 板まわりは ZnSO_4 溶液で、 Cu 板まわりは CuSO_4 溶液で満たしてある。ここで、区切りがガラス板などではなく、細孔をもつ素焼き板であるのは重要である。負極では、 $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ の反応が起こり、正極では、 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ の反応が起こるため、負極まわりでは、 SO_4^{2-} が足りなくなり、正極まわりでは、 SO_4^{2-} が過剰になり、それ以上反応が進まなくなってしまう。しかし、素焼き板には細かい穴（細孔）が空いておりイオンを通すことができる。これに

より、 Zn^{2+} が正極側に SO_4^{2-} が負極側に移動することで電荷を中和し、反応が止まることを防いでいる。

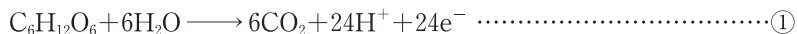


本問の燃料電池は本文によると、原理がダニエル電池と本質的には変わらないが、反応物質（燃料）が外部から供給されて、反応生成物が外部に排出されるという点で異なる電池である。以下問題を見ていこう。

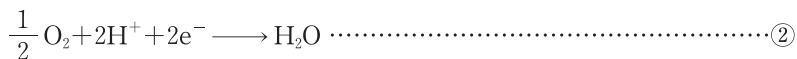
問1 一般に電池式は左側に負極物質，中央に電解液，右側に正極物質を使って表すことが多い。したがって，図1の燃料電池の電池式は「解答」のようになる。

問3 有機化合物中の炭素が完全に酸化されると，問3のメタノールの例のように CO_2 となる。メタノールの例のように，すべての炭素が CO_2 となるように水を加え，余った水素は H^+ とし，その電荷分を補うように電子を右辺に加えればよい。

問4 負極の反応は問3で考えた通り



となる。正極の酸素の反応は問題で与えられているとおり



となる。電子の収支をそろえて，①式 + ②式 × 12 とすれば



となる。両辺から $6H_2O$ を引けば答となる。

【3】**解答**問1 $1.4 \times 10^3 \text{C}$

問2 0.27A

問3 0.20mol/L

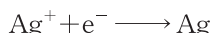
問4 ア；D イ；G

問5 反応式： $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ 気体の物質質量： $2.5 \times 10^{-3} \text{mol}$ **解説**

問1 電流×時間＝電気量の関係より

$$0.800 \times (30 \times 60) = 1440 \text{ [C]}$$

問2 電解槽(I)の陰極では次の反応により銀が析出する。



流れた電子の物質質量は $\frac{0.540}{108} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$ である。これを電気量に換算すると

$$5.00 \times 10^{-3} \times 9.65 \times 10^4 = 482.5 \text{ [C]}$$

であり、電流を流した時間 1800 秒より

$$\frac{482.5}{1800} = 0.268 \text{ [A]}$$

問3 電気分解前に存在した Ag^+ は

$$0.30 \times \frac{50}{1000} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

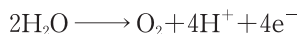
であり、析出した量を引くと、電気分解終了時の物質質量は

$$1.5 \times 10^{-2} - 5.00 \times 10^{-3} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

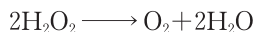
溶液の体積変化は無視できるので、その濃度は

$$1.0 \times 10^{-2} \times \frac{1000}{50} = 0.20 \text{ [mol/L]}$$

問4 電解槽(II)の陽極では



の反応により O_2 が発生する。実験室で酸素を得るには、過酸化水素水に触媒として酸化マンガン(IV)を加える。



なお、陰極での反応は次で示される。



問5 両槽の陽極の反応は次のとおり。



問1および問2より、電解槽(II)に流れた電子の物質質量は

$$\frac{1440 - 482.5}{9.65 \times 10^4} = 9.92 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

電子 1mol が流れたときに発生する酸素は $\frac{1}{4}$ mol であるから

$$9.92 \times 10^{-3} \times \frac{1}{4} = 2.48 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$