

1章-1 反応速度①

問題

■演習

【1】

解答



問2 $0.12\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$

問3 $0.24/\text{min}$

問4 c

問5 75mL

解説

問2 分解反応の反応速度は、単位時間 Δt あたりの反応物の濃度減少量 Δc から求める。1 ~ 3min における平均反応速度を \bar{v} [mol/(L·min)] とすると

$$\bar{v} = -\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{0.38 - 0.62}{3 - 1} = 0.12 \text{ [mol}/(\text{L}\cdot\text{min})]$$

問3 問題文より、過酸化水素の分解速度はその濃度(の1乗)に比例することがわかっているので、反応速度式は $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$ (k : 反応速度定数/[min])で表される。平均の値で表せば以下の式となる。

$$\bar{v} = k[\overline{\text{H}_2\text{O}_2}] \quad (\bar{v}; \text{平均反応速度 [mol}/(\text{L}\cdot\text{min})], \overline{[\text{H}_2\text{O}_2]}; \text{平均濃度 [mol/L]})$$

1 ~ 3min における平均濃度は

$$\overline{[\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{0.38 + 0.62}{2} = 0.50 \text{ [mol/L]}$$

よって

$$0.12 = k \times 0.50 \quad \therefore k = 0.24 \text{ [/min]}$$

問4 反応物の濃度が半分に減少するまでの時間を半減期といい、放射性同位体の崩壊などの問題で扱われることが多い。 H_2O_2 の分解反応のような一次反応では、半減期は反応速度定数 k によって決まり、濃度には関係しない(《参考》を参照)。

問5 分解した H_2O_2 の物質量は

$$(0.80 - 0.18) \times \frac{10.0}{1000} = 6.2 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

よって、発生した O_2 の物質量は、化学反応式の係数より、その半分の $3.1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ である。これを体積で表すと、気体の状態方程式より

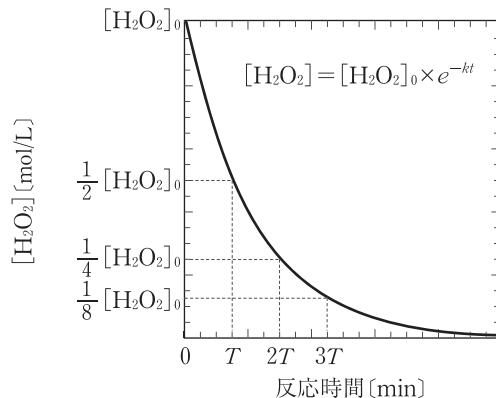
$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{3.1 \times 10^{-3} \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + 20)}{1.01 \times 10^5} = 7.47 \times 10^{-2} \text{ [L]} = 74.7 \text{ [mL]}$$

《参考》一次反応における反応物の濃度変化と反応時間の関係、半減期

たとえば、酸化マンガン(IV)を触媒とする H_2O_2 の分解反応において、時間 t [min] における H_2O_2 の濃度 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ [mol/L] は次の式で与えられる。

($[H_2O_2]_0$: H_2O_2 の初濃度 [mol/L], k : 反応速度定数 [1/min], e : 自然対数)

これをグラフで表すと以下のようになる。



半減期を T [min] とすると、反応開始から T [min] 経過したとき(つまり、 $t=T$ [min] のとき)の H_2O_2 の濃度 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ は、 $[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{1}{2} [\text{H}_2\text{O}_2]_0$ となるので、これらを※に代入すると

$$\frac{1}{2} [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \times e^{-kT}$$

$$\therefore \frac{1}{2} = e^{-kT}$$

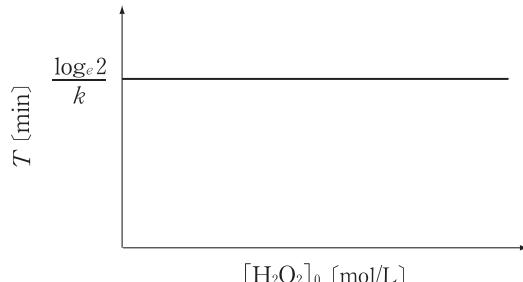
ここで、両辺の自然対数をとると

$$\log_e \frac{1}{2} = \log_e e^{-kT}$$

$$-\log_e 2 = -kT$$

$$\therefore T = \frac{\log_e 2}{k}$$

これより、一次反応の半減期 T は、初濃度 $[H_2O_2]_0$ に関係せず、反応速度定数 k によって決まることがわかる。ちなみにこれをグラフで表すと以下のとおりである。



【2】

解答

問 1 A ; n [mol] B ; $\frac{1}{2}n$ [mol]

問2 単位時間あたりに反応するAとBの濃度は、時間の経過とともに減少するため。

問3 $v=k[A]^x[B]^y$

問4 [A] を一定として [B] を 2 倍, 3 倍とすると, v は 2 倍, 3 倍となるので, v は [B] に比例する。また, [B] を一定として [A] を 2 倍, 3 倍とすると, v は 2^2 倍, 3^2 倍となるので, v は $[A]^2$ に比例する。

答 $x=2, y=1$

$$\text{問5 } 1.2 \times 10^4 \text{ L}^2 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

解説

反応の速さは、反応の種類によってそれぞれ大きく異なっている。しかし、同じ反応でも、温度、反応物質の濃度、触媒の有無などのさまざまな条件で反応の速さを変化させることができる。

問1 反応式の係数より、A 2mol と B 1mol が反応する(減少する)と、C が 2mol 生じる(増加する)。したがって、反応した A および B の物質量をそれぞれ n_A [mol], n_B [mol] とすると、反応した A, B および生成した C の物質量 n [mol] の関係について、次式が成立つ。

$$n_A : n_B : n = 2 : 1 : 2$$

$$\therefore n_A = n \text{ [mol]}, \quad n_B = \frac{1}{2}n \text{ [mol]}$$

問2 反応開始直後は、反応物質であるAとBの濃度が大きいので、AとBは反応しやすく、反応速度も大きいが、時間が経過するとAとBの濃度が減少するので、単位時間当たりの反応するAとBの濃度は減少し、反応速度は遅くなる。

問題3 反応速度 v と反応物質の濃度との関係を表した式を反応速度式という。問題文より

この比例定数 k は、反応速度定数とよばれ、反応の種類と温度によって決まる定数で、反応物質の濃度には無関係である。

問5 問4より、反応速度 v は以下のように表される。

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

実験1の結果を代入してみると

$$12 \text{ mol/(L}\cdot\text{s}) = k \times (0.10 \text{ mol/L})^2 \times 0.10 \text{ mol/L}$$

$$\therefore k = 1.2 \times 10^4 \text{ [L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})]$$

ちなみに、実験2～実験5の結果を代入しても同じ値が得られる。

【3】

解答



問2 0.21mol/L

問3 0.50mol/L

問4 0.18mol/L

問5 $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$

問6 $4.1 \times 10^{-3} \text{ /min}$

問7 (a) ; (3) (b) ; (2)

解説

問1 エステルを、酸触媒を用いて加水分解すると、カルボン酸とアルコールを生じる。

問2 酢酸エチル 2.00mL の物質量は

$$\frac{0.902 \times 2.00}{88} = 2.05 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

よってモル濃度は

$$2.05 \times 10^{-2} \times \frac{1000}{100} = 0.205 \text{ [mol/L]}$$

問3 溶液C中のHClのモル濃度を x [mol/L] とすると、混合直後には酢酸エチルの加水分解は進行していないので、溶液C中の酸はHClだけである。そのため、NaOHによって中和されたのは触媒として加えたHClだけである。塩酸と水酸化ナトリウムの中和における滴定の量的関係は以下のとおりである。

$$x \times \frac{5.00}{1000} \times 1 = 0.100 \times \frac{25.0}{1000} \times 1$$

$$\therefore x = 0.500 \text{ [mol/L]}$$

問4 触媒として加えたHClの物質量は、反応が進行していても変化しないため、毎回の滴定で、NaOH水溶液 25.0mL はHClの中和に使われている。つまり、反応開始後30分において、酢酸エチルの加水分解によって生じた酢酸の中和に使われたNaOH水溶液は

$$26.2 - 25.0 = 1.2 \text{ [mL]}$$

※実験④において、溶液Cを取り出し、水 25.0mL を加えるのは、加水分解反応を止めるためである。

溶液C中の CH_3COOH を y [mol/L] とすると、加水分解反応の前後の量的関係は以下のとおりである。

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$			
反応前	0.205	0	0
変化量	-y	+y	+y
反応後	0.205-y	y	y

[mol/L]

酢酸と水酸化ナトリウムの中和における滴定の量的関係は以下のとおりである。

$$y \times \frac{5.00}{1000} \times 1 = 0.10 \times \frac{1.2}{1000} \times 1$$

$$\therefore y = 2.4 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

よって、溶液 C 中に残っている酢酸エチルのモル濃度は

$$0.205 - y = 0.205 - 2.4 \times 10^{-2} = 0.181 \text{ [mol/L]}$$

問 5 反応開始 0 ~ 30 分の平均加水分解速度を \bar{v} [mol/(L·min)] とすると

$$\bar{v} = -\frac{\Delta [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{\Delta t} = -\frac{0.181 - 0.205}{30 - 0} = 8.0 \times 10^{-4} \text{ [mol/(L·min)]}$$

問 6 問題文にあるように、 $v = k'[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$ と考えてよい。平均の値で表せば以下の式となる。

$$\bar{v} = k' \overline{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}$$

(\bar{v} : 平均反応速度 [mol/(L · min)], $\overline{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}$; 平均濃度 [mol/L])

反応開始 0 ~ 30 分における平均濃度は

$$\overline{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]} = \frac{0.205 + 0.181}{2} = 0.193 \text{ [mol/L]}$$

よって

$$8.0 \times 10^{-4} = k' \times 0.193$$

$$\therefore k' = 4.14 \times 10^{-3} \text{ [/min]}$$

問 7 (a) 反応温度を上げると、分子の熱運動が活発になり、活性化エネルギー以上の運動エネルギーをもつ分子の割合が増加するので、反応速度定数は大きくなる(可逆反応の場合は、正反応、逆反応ともに反応速度定数が大きくなる)。

(b) 反応速度定数は温度によって決まる定数であるため、反応物の濃度を小さくすると、反応速度は小さくなるが、反応速度定数は変化しない。

添削課題

解答

問 1 $x=2, y=1$

$$\text{問2 } 6.0 \times 10^3 \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

問3 触媒を加えることにより、活性化エネルギーの小さい別の反応経路を経て反応が進むようになったため。

問4 多段階反応であれば、各段階の反応のうち最も反応速度の小さい反応が、全体の反応速度に大きく影響を与えるため。

解説

問1 実験1～3のデータより、ABの濃度を一定にしてC₂の濃度を2倍、3倍とすると、ABCの生成初速度も、2倍、3倍となる。これより、反応速度vは、C₂の濃度に比例すると考えられる($\therefore y=1$)。ついで、実験1、4、5のデータより、C₂の濃度を一定にしてABの濃度を2倍、3倍とすると、ABCの生成初速度は、4($=2^2$)倍、9($=3^2$)倍となる。これより、反応速度vは、ABの濃度の2乗に比例すると考えられる($\therefore x=2$)。

以上より、反応速度 v を表す式は次のようになる。

$$v=k[X]^2[Y]$$

問2 上式に実験1の結果を代入すると

$$6[\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})] = k \times (0.10[\text{mol/L}])^2 \times 0.10[\text{mol/L}]$$

$$\therefore k = 6.0 \times 10^3 \text{ [L}^2\text{/mol}^2\cdot\text{s}]$$

問4 $X+Y \longrightarrow Z$ の反応において、単純に X と Y が衝突することだけによって反応が進行し、反応が進むためにその他の条件がまったく必要ない場合(このような反応を素反応という)、反応速度は X の濃度と Y の濃度に比例し、 $v = [X][Y]$ となる。

しかし、多くの場合、1つの化学反応式で表される反応であっても、反応はいくつかの素反応が組み合わされた多段階の反応経路をもつ。

たとえば、 $2AB + C_2 \longrightarrow 2ABC$ の反応が、まず $2AB$ から A_2B_2 が生じ(①式)、これと C_2 が反応して $2ABC$ になる(②式)、という 2 段階の反応により成り立ち、かつ①式の反応の反応速度が、②式の反応の反応速度に比べて非常に小さい(つまり、 A_2B_2 が生じると、たちに A_2B_2 と C_2 が反応して生成物 ABC となる)場合を仮定してみる。



このとき、 $2AB + C_2 \longrightarrow 2ABC$ の反応速度は、 A_2B_2 が生成する①式の反応速度によりほぼ決まる。①式の反応が素反応であれば、①式の反応速度は AB の濃度の 2 乗に比例するが、 C_2 の濃度の影響は受けないので、 $2AB + C_2 \longrightarrow 2ABC$ の反応速度は AB の濃度の 2 乗に比例し、 C_2 の濃度には無関係となる。

このように、多段階の反応において、全体の反応速度は、各素反応のうち最も反応速度の小さい反応の反応速度に大きく影響されるため、化学反応の係数から反応速度の次数を決定することはできず、実験により決定しなくてはならない。

1章-2 総合演習・理論①

問題

■演習

【1】

解答

- I 問1 141g
問2 104g
問3 7.3g
問4 3.74mol/L
問5 およそ 30°C
問6 42g
- II 問1 63g
問2 (a) 25% (b) 4.1mol/L (c) 4.6mol/kg
問3 (a) 吸熱反応
(b) ア；溶解度 イ；温度 ウ；増加 エ；溶解 オ；ルシャトリエの原理
問4 24g

解説

I

問1 蒸発させなければならない水の質量を w [g] とする。80°Cの飽和溶液について、水(溶媒)と硝酸カリウム(溶質)の質量比をとると

$$\text{溶液 : 溶質} = 100 : 169 = (200 - w) : 100 \quad \therefore w = 140.82[\text{g}]$$

問2 飽和溶液 200g に溶けている硝酸カリウムの質量を x [g] とする。60°Cの飽和溶液について、溶液と溶質の質量比をとると

$$\text{溶液 : 溶質} = (100 + 109) : 109 = 200 : x \quad \therefore x = 104.3[\text{g}]$$

問3 問2の飽和溶液から水を蒸発させ、さらに 30°Cまで冷却させたので、析出後は 30°Cの飽和溶液になっている。蒸発させた水の質量を y [g] とする。30°Cの飽和溶液について、溶液と溶質の質量比をとると

$$\text{溶液 : 溶質} = (100 + 45.6) : 45.6 = (200 - y - 64) : (104.3 - 64)$$

$$\therefore y = 136 - \frac{145.6 \times 40.3}{45.6} = 7.32[\text{g}]$$

問4 溶液の質量は 146g (= 100 + 46) であるから、この体積は

$$\text{体積} = \frac{\text{質量}}{\text{密度}} = \frac{146}{1.2} [\text{cm}^3] = \frac{146}{1.2} \times 10^{-3} [\text{L}]$$

また、溶液中に溶けている硝酸カリウム KNO_3 (式量 101) の物質量は $\frac{46}{101}$ mol である。

$$\text{モル濃度} = \frac{\text{溶質の物質量 [mol]}}{\text{溶液の体積 [L]}} = \frac{46}{101} \times \frac{1.2}{146} \times 10^3 = 3.743[\text{mol/L}]$$

問5 水100gに硝酸カリウム46gが溶けているので、溶解度が46g/水100gを下回ると析出する。そのような温度は、表より約30°Cである。

問6 問2の飽和溶液200g(そのうち、溶質は104.3g)に60°Cの水を100g加え、さらに20°Cまで冷却させたので、析出後は20°Cの飽和溶液になっている。析出した硝酸カリウムの質量をz[g]とする。20°Cの飽和溶液について、溶液と溶質の質量比をとると

$$\text{溶液 : 溶質} = (100+31.6) : 31.6 = (200+100-z) : (104.3-z)$$

$$\therefore z = \frac{131.6 \times 104.3 - 31.6 \times 300}{100} = 42.4[\text{g}]$$

II

問1 50°Cの塩化カリウム飽和水溶液143g(水100gに塩化カリウム43gが溶解)を20°Cに冷却した場合、塩化カリウムが9g(=43-34)析出する。よって、50°Cの飽和水溶液1000gを20°Cに冷却した場合に析出する塩化カリウムをa[g]とすると

$$\text{溶液 : 析出量} = 143 : 9 = 1000 : a \quad \therefore a = 62.9[\text{g}]$$

問2 20°Cにおける飽和水溶液(水100gに塩化カリウム34gが溶解)を考える。

$$(a) \text{ 質量パーセント濃度} = \frac{\text{溶質の質量 [g]}}{\text{溶液の質量 [g]}} \times 100 = \frac{34}{100+34} \times 100 = 25.3[\%]$$

(b) 溶液の質量は134g(=100+34)であるから、この体積は

$$\text{体積} = \frac{\text{質量}}{\text{密度}} = \frac{134}{1.2} [\text{cm}^3] = \frac{134}{1.2} \times 10^{-3} [\text{L}]$$

また、溶液中に溶けている塩化カリウムKCl(式量74.5)の物質量は $\frac{34}{74.5}$ molである。

$$\text{モル濃度} = \frac{\text{溶質の物質量 [mol]}}{\text{溶液の体積 [L]}} = \frac{34}{74.5} \times \frac{1.2}{134} \times 10^3 = 4.08[\text{mol/L}]$$

$$(c) \text{ 質量モル濃度} = \frac{\text{溶質の物質量 [mol]}}{\text{溶媒の質量 [kg]}} = \frac{34}{74.5} \times \frac{1000}{100} = 4.56[\text{mol/kg}]$$

問3 塩化カリウムの水に対する溶解度は、温度が高くなるほど増加している。ルシャトリエの原理より、高温ほど吸熱反応の方向に平衡が移動するので、塩化カリウムの溶解は吸熱反応であると判断することができる。

問4 硫酸銅(II)五水和物の60°C飽和水溶液100gに含まれる硫酸銅(II)の質量をb[g]とする。60°Cの飽和水溶液について、溶液と溶質(硫酸銅(II))の質量比をとると

$$\text{溶液 : 溶質} = (100+40) : 40 = 100 : b \quad \therefore b = \frac{200}{7}[\text{g}]$$

析出後は20°Cの飽和溶液になっている。析出した硫酸銅(II)五水和物(式量250)の質量をc[g]とする。20°Cの飽和溶液について、溶液と溶質(硫酸銅(II)、式量160)の質量比をとると

$$\text{溶液 : 溶質} = (100+21) : 21 = (100-c) : \left(\frac{200}{7} - c \times \frac{160}{250}\right)$$

$$\therefore c = 24.0[\text{g}]$$

【2】

解答

- 問 1 $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$
問 2 0.15 mol
問 3 気体層；0.148mol 液体層；0.022mol
問 4 窒素の分圧； $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 全圧； $1.6 \times 10^5 \text{ Pa}$

解説

- 問1 容器A内の窒素、二酸化炭素の物質量の合計は

$$\frac{0.672}{22.4} = 0.0300 \text{ [mol]}$$

容器 A 内の混合気体の質量は 1.16g なので、二酸化炭素(分子量 44)と窒素(分子量 28)の物質量をそれぞれ $n_{A(\text{CO}_2)}$, $n_{A(\text{N}_2)}$ [mol] とおくと

$$\begin{cases} 44n_{\text{A(CO}_2\text{)}} + 28n_{\text{A(N}_2\text{)}} = 1.16 \\ n_{\text{A(CO}_2\text{)}} + n_{\text{A(N}_2\text{)}} = 0.0300 \end{cases}$$

$\therefore n_{\text{A(CO}_2\text{)}} = 0.020 \text{ [mol]}, \quad n_{\text{A(N}_2\text{)}} = 0.010 \text{ [mol]}$

(分圧) = (全圧) × (モル分率) より、容器 A 内の二酸化炭素の分圧 $p_{A(\text{CO}_2)}$ [Pa] と窒素の分圧 $p_{A(\text{N}_2)}$ [Pa] は

$$p_{\text{A}(\text{CO}_2)} = 7.5 \times 10^4 \times \frac{0.020}{0.030} = 5.0 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

$$p_{A(N_2)} = 7.5 \times 10^4 \times \frac{0.010}{0.030} = 2.5 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

- 問2 容器Bの気体層に存在する二酸化炭素の物質量を $n_{\text{B}(\text{CO}_2 \text{ 気})}$ [mol] とすると、気体の状態方程式より

$$2.0 \times 10^5 \times (2.0 - 0.5) = n_{\text{B}(\text{CO}_2\text{ 気})} \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)$$

$$\therefore n_{B(\text{CO}_2\text{ 気})} = 0.120 \text{ [mol]}$$

液体層に溶解する二酸化炭素の物質量を $n_{B(\text{CO}_2\text{ 液})}$ [mol] とすると、ヘンリーの法則より

$$n_{\text{B}(\text{CO}_2 \text{ 液})} = 0.03 \times \frac{0.5}{1} \times \frac{2.0 \times 10^5}{1.0 \times 10^5} = 0.03 [\text{mol}]$$

よって、容器 B 全体に存在する二酸化炭素の物質量 $n_{B(\text{CO}_2)}$ [mol] は

$$n_{B(CO_2)} = n_{B(CO_2\text{ 气})} + n_{B(CO_2\text{ 液})} = 0.120 + 0.03 = 0.15 \text{ [mol]}$$

- 問3 桜 b を開くと、容器 A と容器 B に入っていた二酸化炭素の合計 $0.17\text{mol} (=n_{\text{A(CO}_2)} + n_{\text{B(CO}_2)} = 0.020 + 0.15)$ が、気体層(2.5L)と液体層(0.5L)に分かれて存在するようになる。b を開いた後の二酸化炭素の分圧を $p'_{\text{CO}_2}[\text{Pa}]$ 、気体層の二酸化炭素の物質量を $n'_{\text{CO}_2(\text{気})}$ とする
と、気体の状態方程式より

液体層に溶解する二酸化炭素の物質量を $n'_{\text{CO}_2(\text{液})}$ とすると、ヘンリーの法則より

また、二酸化炭素の物質量は全部で 0.17mol であるから

(1)～(3)より

$$p'_{\text{CO}_2} = 1.473 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

$$n'_{\text{CO}_2(\text{気})} = 0.1479 \text{[mol]}$$

$$n'_{\text{CO}_2(\text{液})} = 0.0221 \text{ [mol]}$$

問4 水に溶解する窒素は無視してよいので、窒素はすべて気体層に存在すると考える。栓bを開く前の窒素の分圧 $p_{A(N_2)}$ は、問1より $2.5 \times 10^4\text{Pa}$ であるから、栓bを開いた後の窒素の分圧を $p'_{N_2}[\text{Pa}]$ とすると、ボイルの法則より

$$2.5 \times 10^4 \times 1.0 = p'_{\text{N}_2} \times 2.5$$

$$\therefore p'_{\text{N}_2} = 1.0 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

よって、全圧 P [Pa] は

$$P = p'_{\text{CO}_2} + p'_{\text{N}_2} = 1.473 \times 10^5 + 1.0 \times 10^4 = 1.573 \times 10^5 \text{ (Pa)}$$

【3】

解答

問 1 (ア) ; (c) (イ) ; (k) (ウ) ; (f)

$$\text{問 2 } X; nV_1N_A \quad Y; \frac{V_1N_A}{RT}$$

問3 $4.4 \times 10^{-26} \text{L}$

問4 記号；A

理由；CO₂は分子量が最も大きく、また部分的な極性も大きいため、最も分子間力の影響を受けやすいから。(47字)

解説

問1 気体の状態方程式を厳密に満たす气体を理想气体という。実際の气体は、分子自身の体積と分子間力が働く影響で、厳密には气体の状態方程式を満たさないので実在气体という。理想气体には分子間力が働かず、低温にしても气体が凝縮することはない（仮定している）。

問題中の図として示されている $Z = \frac{PV}{nRT}$ は、実在気体の理想気体からのずれの大きさを

示している。つまり、 $Z=1$ に近いほど理想気体に近い。実在気体において、 $Z < 1$ となるのは分子間力の影響を無視できないからである。分子間力は気体分子どうしの間に働く引力であり、気体の体積を小さくしようとするため、分子間力の影響が大きくなるほど、 Z の値が小さくなる。また、高圧側で $Z > 1$ になるのは、気体の体積 V が小さくなると、分子自身の体積の影響が無視できなくなるからである。実在気体の体積は、気体分子自身にも体積があるので、理想気体の体積よりも大きくなる。ただし、低圧側で気体の体積 V が大きいときには無視できるが、高圧側で気体の体積 V が小さくなるほど、分子自身の体積による増加分が大きくなり、理想気体からのずれが大きくなる。

問2 X 実在気体の分子1個の体積を V_1 とすると、分子1molの体積は V_1N_A である。

よって、 n [mol]の実在気体の体積 V_M は

Y (1)式～(3)式より

$$V = V_M + V_R = nV_1N_A + \frac{nRT}{P}$$

$$\therefore Z = \frac{PV}{nRT} = \frac{P}{nRT} \left(nV_1 N_A + \frac{nRT}{P} \right) = \frac{PV_1 N_A}{RT} + 1$$

$$\text{問3 } \frac{V_1 N_A}{R T} = 1.07 \times 10^{-8} \text{ [/Pa] より}$$

$$V_1 = 1.07 \times 10^{-8} \times \frac{RT}{N_A} = 1.07 \times 10^{-8} \times \frac{8.3 \times 10^3 \times 300}{6.0 \times 10^{23}} = 4.44 \times 10^{-26} \text{ [L]}$$

問4 H_2 , CH_4 , CO_2 はすべて無極性分子であるが、 CO_2 は分子量が大きく、C=O 結合間に生じる部分的な極性も大きいので、他の分子に比べ分子間力の影響が大きい。そのため、実在気体の体積 V が小さくなり、低圧側の Z の値は理想気体の値 ($Z=1$) に比べ、小さくなる。

2章-1 反応速度②, 化学平衡①

問題

■演習

【1】

解答

問1 $2n$ [mol]

問2 (1) (ウ) (2) 32倍 (3) 6°C

問3 (1) $\frac{1}{16}$ 倍 (2) 67分

解説

問1 反応開始後 t [分]までの分解反応の量的関係は以下のとおりである。



反応開始時	n	0	0
変化量	$-\frac{2}{3}n$	$+\frac{4}{3}n$	$+\frac{1}{3}n$
t 分後	$\frac{1}{3}n$	$\frac{4}{3}n$	$\frac{1}{3}n$

よって、反応開始後 t [分]の全物質量は $2n$ [mol]となる。

問2 (1) 反応速度定数は温度によってのみ変化し、 $[\text{N}_2\text{O}_5]$ には関係しない。

(2) 反応開始時の濃度を $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ [mol/L], 50°Cと80°Cのそれぞれにおける反応速度定数を k_{50} , k_{80} [/min]とし、これらと反応開始時の反応速度を(2)式に代入すると

$$\begin{cases} 1.0 \times 10^{-3} = k_{50} \times [\text{N}_2\text{O}_5]_0 \\ 3.2 \times 10^{-2} = k_{80} \times [\text{N}_2\text{O}_5]_0 \end{cases} \therefore k_{80} = 32k_{50}$$

(3) (2)より、反応温度が30°C上昇すると反応速度は32($=2^5$)倍になる。ある一定温度の上昇を5回行って30°C上昇し、反応速度が32倍になったとすると、「ある一定温度」は、 $30 \div 5 = 6$ [°C]と求められる。

問3 反応開始後 t [分]の濃度が、初濃度の x [倍]になったとすると、 $x = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{20}}$ である。

(1) 上式に $t=80$ [分]を代入すると、 $x = \frac{1}{16}$ [倍]。

(2) 上式に $x = \frac{1}{10}$ を代入して、両辺の常用対数をとると

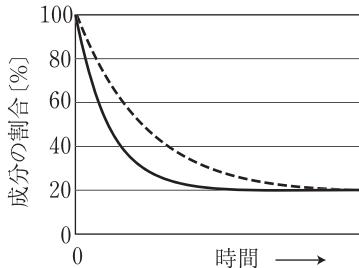
$$\log_{10} \frac{1}{10} = -\log_{10} 2^{\frac{t}{20}} \quad -1 = -\frac{t}{20} \times 0.30 \quad \therefore t = 66.6 \text{ [分]}$$

【2】

解答

問1 4.0 問2 $x+y$ 問3 z 問4 y 問5 z 問6 $x+y+z$

問7



問8 この反応は発熱反応であり、低温にするとBが生成する方向に平衡が移動するため、平衡定数は大きくなる。(49字)

解説

問1 可逆反応 $A \rightleftharpoons B$ の平衡定数 K は、平衡状態における A, B のモル濃度を $[A]$, $[B]$ とすると、次のように表される。

$$K = \frac{[B]}{[A]} \quad \dots \dots \dots \text{※}$$

反応開始前の A の濃度を n [mol/L] とすると、図1より、平衡時の A のモル濃度 $[A]$ は $0.20n$ [mol/L] である。したがって、 $0.80n$ [mol/L] の A が反応して同濃度の B が生成したことがわかる。したがって、平衡定数 K は

$$K = \frac{0.80n}{0.20n} = 4.0 \quad (\text{単位なし})$$

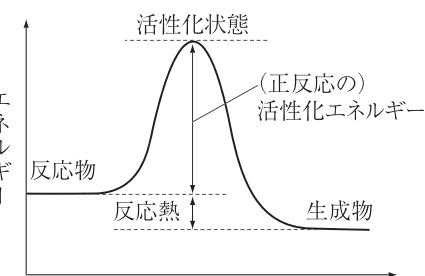
問2, 問4, 問6 化学反応が進行するとき、反応

物はエネルギーの高い活性化状態を経て生成物となる。この活性化状態になるのに必要なエネルギー(= 反応物と活性化状態のエネルギーの差)を、活性化エネルギーという。

したがって、触媒を用いない場合の、正反応(反応物 $A \rightarrow$ 生成物 B)の活性化エネルギーは、A と活性化状態とのエネルギー差であるから $x+y$ [kJ] であり、逆反応($B \rightarrow A$)の活性化エネルギーは、B と活性化状態とのエネルギー差であるから $x+y+z$ [kJ] である。

また、触媒を用いた場合の活性化エネルギーは、触媒を用いた反応経路における活性化状態となるために必要なエネルギーであるから、この場合の正反応の活性化エネルギーは y [kJ]、逆反応の活性化エネルギーは $y+z$ [kJ] である。

問3, 問5 反応熱とは、反応物が生成物になるときに吸収されたり放出されたりする熱のことであるから、その値は、反応経路には関係なく、反応物と生成物のエネルギー差によってのみ決まる。触媒を用いても、反応物と生成物の状態は変化しないので、触媒の有無に関係なく、反応熱は z [kJ] となる。



問7 触媒を用いると反応速度は大きくなるが、平衡状態は変わらない。したがって、平衡状態における成分の割合に変化はなく、平衡に達するまでの時間が、触媒がないとき(破線)に比べて短くなる点に留意してグラフをかけばよい。

問8 図2より、反応物Aは生成物Bよりもエネルギー値の高い状態にあるので、 $A \longrightarrow B$ の反応がおこると、この差の分だけエネルギーが放出される。したがって、この右向きの反応($A \longrightarrow B$)は発熱反応であるとわかる。

ルシャトリエの原理より、温度を下げると平衡は発熱反応の方向に移動するので、Aの濃度は小さくなり、Bの濃度は大きくなる。すなわち、※式において、分子が大きくなり分母が小さくなるので、平衡定数の値は大きくなる。

【3】

解答

問1 右辺から左辺への反応

問2 $3.0 \times 10^6 \text{ L}^2/\text{mol}^2$

問3 0.70 倍

解説

問1 この反応は発熱反応であるため、反応物のエネルギーの方が生成物のエネルギーよりも高いことがわかる。また、反応が進行するために必要な活性化状態は正反応、逆反応ともに等しいので、右辺から左辺への逆反応の方が活性化エネルギーが大きい。

問2 反応開始時と平衡時における量的関係は以下のとおりである。

	$\text{A}_2(\text{気})$	$+ 3\text{X}_2(\text{気})$	\rightleftharpoons	$2\text{AX}_3(\text{気})$
反応開始時	4.5	5.5		0
変化量	-1.5	-4.5		+3.0
平衡時	3.0	1.0		3.0 [mol]

平衡時の A_2 , X_2 , AX_3 の濃度をそれぞれ $[\text{A}_2]$, $[\text{X}_2]$, $[\text{AX}_3]$ [mol/L] とすると、化学平衡の法則より

$$K_c = \frac{[\text{AX}_3]^2}{[\text{A}_2][\text{X}_2]^3} = \frac{\left(\frac{3.0}{1000}\right)^2}{\frac{3.0}{1000} \times \left(\frac{1.0}{1000}\right)^3} = 3.0 \times 10^6 \text{ [L}^2/\text{mol}^2\text{]}$$

問3 反応開始時と平衡時では、体積と温度は一定である。よって、気体の全圧は、気体の全物質量に比例する。反応開始時の気体の全物質量は $10.0 (=4.5+5.5+0)$ mol, 平衡時のそれは $7.0 (=3.0+1.0+3.0)$ mol であるから、平衡時の全圧は、反応開始時の全圧の 0.70 倍 $\left(=\frac{7.0}{10.0}\right)$ となる。

添削課題

解答

- $$1; k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] \quad 2; E_3 - E_2 \quad 3; \text{大き} \quad 4; k_2[\text{HI}]^2 \quad 5; E_3 - E_1 \\ 6; E_1 - E_2 \quad 7; 0.32 \quad 8; 5.0 \times 10^{-3} \quad 9; 64 \quad 10; 0.32$$

解説

1～6 $\text{H}_2(\text{気}) + \text{I}_2(\text{気}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{気})$ の反応は、 H_2 分子と I_2 分子の衝突によって進行する素反応であるため、正反応と逆反応の反応速度は、化学反応式中のそれぞれの物質のモル濃度の係数乗に比例する。

エネルギー図より、正反応の活性化エネルギーは、 E_3-E_2 で示され、活性化エネルギーの値が大きいほど反応は起こりにくい。また、逆反応の活性化エネルギーは、 E_3-E_1 、逆反応の反応熱は E_1-E_2 ($E_1 < E_2$ であるから負の値になる。吸熱反応)でそれぞれ示される。

7 ①式に各値を代入すると

$$8.0 \times 10^{-2} = k_1 \times 0.5 \times 0.5$$

$$\therefore k_1 = 0.32 \text{ [L/(mol·min)]}$$

8 ②式に各値を代入すると

$$5.0 \times 10^{-3} = k_2 \times (1.0)^2$$

$$\therefore k_2 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ [L/(mol·min)]}$$

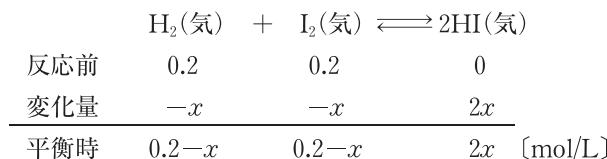
9 平衡状態では、正反応と逆反応の速度が等しく、 $v_1=v_2$ である。①式、②式より

$$k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2[\text{HI}]^2$$

よって、この反応の平衡定数 K は

$$K = \frac{[H_1]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{0.32}{5.0 \times 10^{-3}} = 64 \quad (\text{単位はない} \text{ [無名数という]})$$

10 平衡時の $[HI]$ を $2x$ [mol/L] とすると、反応前と平衡時の量的関係は以下のとおりである。



これより

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(2x)^2}{(0.2-x)(0.2-x)} = 64$$

$$\therefore x = 0.16 \text{ [mol/L]}$$

以上より

$$[\text{HI}] = 2x = 2 \times 0.16 = 0.32 \text{ mol/L}$$

2章-2 総合演習・理論②

問題

■ 演習

[1]

$$\text{問1} \quad \text{i) } \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{BaCl}_2 \longrightarrow \text{BaCO}_3 + 2\text{NaCl}$$

$$\text{iii : } \text{NaOH} + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{問2 } \text{NaOH} + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

間3 7.5×10^{-3} mol/L

間 4 $3.1 \times 10^{-2}\%$

解説

空気を水酸化ナトリウム水溶液に通じると、酸性酸化物である二酸化炭素が水酸化ナトリウムと反応し、吸収される。



つまり、通気後の溶液は、反応せずに残った水酸化ナトリウムと生成した炭酸ナトリウムの混合溶液になっている。

問1 試料溶液に塩化バリウムを加えると、炭酸バリウムが沈殿する。



炭酸バリウムの白色沈殿が生成しなくなるまで塩化バリウムを加えると、溶液中の炭酸ナトリウムはすべて反応して残っていない。そのため、引き続きフェノールフタレンを指示薬として、塩酸で滴定すると残った水酸化ナトリウムのみが中和される。



ちなみに、混合溶液中に残っていた水酸化ナトリウムの濃度 $x[\text{mol/L}]$ は

$$0.100 \times \frac{16.0}{1000} \times 1 = x \times \frac{20.0}{1000} \times 1$$

$$\therefore x = 8.00 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

であることがわかる(本問では問われていない)。

問2 水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合溶液を、メチルオレンジを指示薬として、塩酸で滴定すると、水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの両方が中和される。



問3 水酸化ナトリウムの中和には、操作Aより塩酸16.0mLが必要であることがわかって
いるので、操作Bの結果も考慮すると、炭酸ナトリウムの中和に必要な塩酸は

$$19.0 - 16.0 = 3.0 \text{ [mL]}$$

よって、2価の塩基としてはたらく炭酸ナトリウムの濃度を $y[\text{mol/L}]$ とすると

$$0.100 \times \frac{3.0}{1000} \times 1 = y \times \frac{20.0}{1000} \times 2$$

$$\therefore y = 7.5 \times 10^{-3} [\text{mol/L}]$$

問4 ※式より、多量の水酸化ナトリウム水溶液に吸収された二酸化炭素の物質量は、生成した炭酸ナトリウムの物質量に等しい。試料溶液の全量は 250 mL なので、これに吸収された二酸化炭素の物質量は

$$7.5 \times 10^{-3} \times \frac{250}{1000} = 1.87 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

27°C, 1000 hPa における二酸化炭素の体積を $V[\text{L}]$ とすると、気体の状態方程式より

$$V = \frac{1.87 \times 10^{-3} \times 83.1 \times (273 + 27)}{1000} = 4.66 \times 10^{-2} [\text{L}]$$

よって、空気中の二酸化炭素の体積組成は、通気した空気の体積が 150 L であるから

$$\frac{4.66 \times 10^{-2}}{150} \times 100 = 3.10 \times 10^{-2} [\%]$$

【2】

解答

- 問1 ア；ホールピペット イ；ビュレット
- 問2 指示薬 A；名称④, 変色域③
指示薬 B；名称②, 変色域④
- 問3 $\text{NaOH} + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 問4 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{BaCl}_2 \longrightarrow \text{BaCO}_3 + 2\text{NaCl}$
- 問5 水酸化ナトリウム；1.00g 炭酸ナトリウム；2.12g

解説

問1 試料溶液を正確に測りとるガラス器具は、ホールピペットである。駒込ピペットを使用してはいけない。コニカルビーカーの代わりに、三角フラスコを使用してもよい。しかし、正確に溶液の体積を測り、濃度を調製するメスフラスコの代わりに、メスシリンダーを使用することはできない。

試料を滴下するビュレット、およびホールピペットは、使用する溶液ですすいでから使用しなければならない(共洗い)。しかし、メスフラスコは共洗いせず、純水ですすいでから使用する。

ガラス器具は加熱によって変形する可能性があるので、加熱乾燥してはいけない。

問2、問4 水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合水溶液を塩酸で滴定する二段階滴定であり、炭酸ナトリウムを炭酸バリウムとして沈殿させてからろ液を滴定するワインクラー法である。

前者の滴定

水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合水溶液の中和滴定である。メチルオレンジ(変色域：pH3.1～4.4)の変色によって、水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの両方を完全に中和するのに必要な塩酸の体積を判断することができる。滴定の結果、その体積は32.5mLであった。

後者の滴定

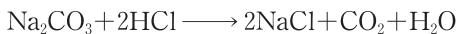
炭酸ナトリウムを炭酸バリウムとして沈殿させてからろ液を滴定しているので、水酸化ナトリウムのみの中和滴定である。フェノールフタレイン(変色域：pH8.0～9.8)の変色によって、水酸化ナトリウムを完全に中和するのに必要な塩酸の体積を判断することができる。滴定の結果、その体積は12.5mLであった。

両者の滴定結果からわかること

水酸化ナトリウムを完全に中和するのに必要な塩酸の体積；12.5mL

炭酸ナトリウムを完全に中和するのに必要な塩酸の体積；20.0(=32.5-12.5)mL

問3 水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合水溶液の中和滴定では、水酸化ナトリウムが先に完全に中和される(炭酸ナトリウムは、水酸化ナトリウムとの混合水溶液では共通イオン効果によってほとんど加水分解せず、 OH^- を放出しにくいため)。



問5 混合水溶液 200 mL 中に含まれる水酸化ナトリウムの物質量を $x[\text{mol}]$, 炭酸ナトリウムの物質量を $y[\text{mol}]$ とすると, 滴定に使用した混合水溶液 10.0mL 中にはそれぞれ $\frac{10.0}{200}x$ [mol], $\frac{10.0}{200}y[\text{mol}]$ 含まれる。

混合溶液 200 mL 中に含まれる水酸化ナトリウム(式量 40.0)の重量

$$\frac{10.0}{200}x \times 1 = 0.100 \times \frac{12.5}{1000} \times 1 \quad \therefore x = \frac{25.0}{1000}[\text{mol}]$$

$$\frac{25.0}{1000} \times 40.0 = 1.00[\text{g}]$$

混合溶液 200 mL 中に含まれる炭酸ナトリウム(式量 106.0)の重量

$$\frac{10.0}{200}y \times 2 = 0.100 \times \frac{20.0}{1000} \times 1 \quad \therefore y = \frac{20.0}{1000}[\text{mol}]$$

$$\frac{20.0}{1000} \times 106.0 = 2.12[\text{g}]$$

[3]

解答

- I 問 1 (ア)；ハロゲン (イ)；共有 (ウ)；ファンデルワールス(分子間)

問 2 (1) $2\text{NaI} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{NaCl} + \text{I}_2$
 (2) 酸化剤； Cl_2 還元剤； NaI

問 3 (1) $2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{KI} \longrightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{I}_2 + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$
 (2) $+7 \rightarrow +4$

問 4 (c) $3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{O}_3$
 (d) $\text{O}_3 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{I}_2 + 2\text{KOH}$

問 5 単体のヨウ素は無極性分子なので、極性溶媒である水には溶解しにくく、無極性溶媒であるヘキサンには溶解する。(52字)

問 6 (1) 2.24mL
 (2) $2.46 \times 10^{-4}\%$

II 問 1 ア；二酸化硫黄 イ；硫黄 ウ；還元 エ；酸化 オ；還元 力；(D)

問 2 a : $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 b : $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \longrightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
 c : $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4$

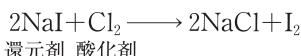
問 3 ア(二酸化硫黄)の物質量； $1.5 \times 10^{-3}\text{mol}$
 ア(二酸化硫黄)の標準状態における体積； $3.4 \times 10^{-2}\text{L}$
 亜硫酸ナトリウムの質量；0.19g

解説

I

- 問1 ヨウ素は無極性分子であるが、分子量が大きいため、ファンデルワールス力が他のハロゲン単体よりも強く働き、室温では固体となる。ただし、ファンデルワールス力は結合力が弱いので、固体のヨウ素を加熱すると昇華して気体となる。

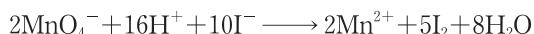
問2 ハロゲンは原子番号が大きいほど酸化力が弱くなり、より酸化力が強い(原子番号の小さい)ハロゲン単体に酸化される。



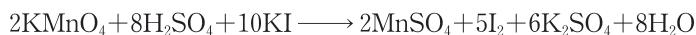
- 問3 (1) 硫酸酸性条件では、過マンガン酸カリウムは非常に強い酸化剤として作用する。



〔1〕式×2+〔2〕式×5 より

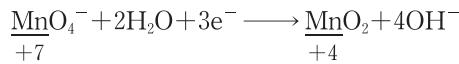


両辺に 12K^+ , 8SO_4^{2-} を加えると化学反応式が完成する。



- (2) MnO_4^- は、酸性条件のときに酸化剤として①式のように働き、 Mn^{2+} (淡桃色溶液)を生じる。しかし、中性または塩基性条件のときは、酸化剤として以下のように働き、酸化マン

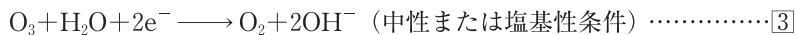
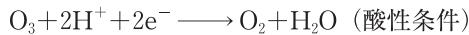
ガン(IV)MnO₂(褐色沈殿)を生じる。



問4 (c) オゾンは、酸素に紫外線照射したり、酸素中で無声放電することによって生成する。



(d) オゾンは強い酸化剤として働く。



一方、ヨウ化物イオンは還元剤として[2]式のように働く。

[2]式+[3]式より

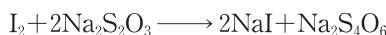


両辺に 2K^+ を加えると化学反応式が完成する。



問5 電解質や極性分子は、水溶液中で水分子と静電気的に引き合い水和されることで、電荷が弱まり水中に拡散していく。これを溶解という。しかし、無極性分子は水分子と引き合はず、また水分子どうしが静電気的に引き合い凝集しているので、無極性分子が水中に拡散することはない。しかし、無極性溶媒は分子間力が弱く、無極性分子も溶媒中に拡散するため、無極性分子は無極性溶媒に溶解する。

問6 (1) 以下の2つの式より、ヨウ化カリウム水溶液に完全に吸収されたオゾンの物質量は、滴下したチオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の物質量の半分であることがわかる。



実験結果より、滴下したチオ硫酸ナトリウムの物質量は

$$2.00 \times 10^{-2} \times \frac{10.0}{1000} = 2.00 \times 10^{-4} [\text{mol}]$$

よって、吸収されたオゾンの物質量は、その半分の $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$ である。これを標準状態(0°C , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)の体積で表すと

$$1.00 \times 10^{-4} \times 22.4 \times 10^3 = 2.24 [\text{mL}]$$

(2) 通気した大気は、 27°C , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ において $1000\text{L} (= 5.00 \times 200)$ である。一方、 27°C , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ におけるオゾン $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$ の体積は、シャルルの法則より

$$2.24 \times 10^{-3} \times \frac{273 + 27}{273} = 2.461 \times 10^{-3} [\text{L}]$$

よって、通気した大気に占めるオゾンの体積の割合は

$$\frac{2.461 \times 10^{-3}}{1000} \times 100 = 2.461 \times 10^{-4} [\%]$$

II

問1、問2ア～オ 亜硫酸ナトリウムは、弱酸(亜硫酸 H_2SO_3)の塩であり、強酸である希硫酸を作用させると、弱酸である亜硫酸が遊離し、その分解によって二酸化硫黄が発生する。



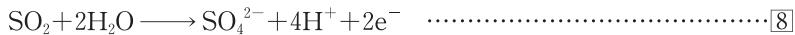
二酸化硫黄は還元剤であるが、硫化水素のような強い還元剤には、酸化剤として働く。



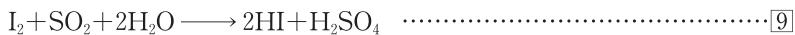
〔5〕式+〔6〕式×2 より



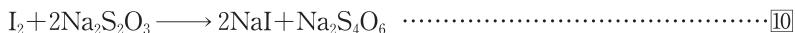
また、ヨウ素を含むヨウ化カリウム水溶液(=ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液=ヨウ素液)に二酸化硫黄を通じると、ヨウ素液中のヨウ素分子は酸化剤として、二酸化硫黄は還元剤として働く。



□7式+□8式より



問2カ、問3　還元剤である二酸化硫黄を、ヨウ素を含むヨウ化カリウム水溶液に通じて完全に吸収させたが、溶液の色は褐色のままであったので、酸化剤であるヨウ素がまだ残っている(正しくは、 $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ の平衡状態)。そこで、還元剤であるチオ硫酸ナトリウム $Na_2S_2O_3$ によって、「残ったヨウ素」を滴定している。



チオ硫酸ナトリウムによるヨウ素溶液の滴定(ヨウ素滴定という)では、溶液の褐色が薄くなってきたら(I_2 の量が減少してきたら)，指示薬であるデンプン溶液を加える。これは、デンプンが加水分解されるのを防ぐためである。チオ硫酸ナトリウムによってヨウ素が完全に還元されると、ヨウ素デンプン反応を示さなくなり、溶液の青紫色が消える。

⑩式より、「残ったヨウ素」の物質量は、滴下したチオ硫酸ナトリウムの物質量の半分であることがわかる。

$$0.2 \times \frac{35.0}{1000} \times \frac{1}{2} = 3.5 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

一方、最初に存在していたヨウ素の物質量は

$$0.05 \times \frac{100}{1000} = 5.0 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

これより、二酸化硫黄と反応したヨウ素の物質量は

$$5.0 \times 10^{-3} - 3.5 \times 10^{-3} = 1.5 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

⑨式より、二酸化硫黄とヨウ素は1:1の物質量比で反応する。よって、ヨウ素と反応した二酸化硫黄の物質量は 1.5×10^{-3} molである(これが亜硫酸ナトリウムと希硫酸との反応によって発生した二酸化硫黄に相当する)。この二酸化硫黄の標準状態における体積は

$$1.5 \times 10^{-3} \times 22.4 = 3.36 \times 10^{-2} [\text{L}]$$

また、④式より、反応に用いられた亜硫酸ナトリウム Na_2SO_3 (式量 126)の物質量は、発生した二酸化硫黄に等しく、 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ である。これを質量にすると

$$1.5 \times 10^{-3} \times 126 = 0.189 \text{ [g]}$$

3章－1 化学平衡②

問題

■演習

【1】

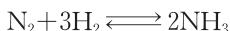
解答

- 問1 ア；低い イ；大きい ウ；小さく エ；触媒
オ ハーバー・ボッシュ カ；活性化 キ；変化しない
- 問2 $4.5 \times 10^{-2} \text{L}^2/\text{mol}^2$
- 問3 変わらない
(理由) 体積一定でヘリウムを加えても、平衡に関与する気体の分圧は変化しないため。
- 問4 減少する

(理由) 反応開始前の各物質の濃度で $\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$ を計算すると、平衡定数 $4.5 \times 10^{-2} \text{L}^2/\text{mol}^2$ よりも大きく、平衡定数の値をとるまで平衡が左へ移動するため。

解説

- 問1 窒素と水素からアンモニアを工業的に合成する方法はハーバー・ボッシュ法とよばれており、四酸化三鉄を主成分とする触媒を用いて高温・高圧下で反応させている。



平衡を右に移動させるために、高圧条件下で反応させると気体の総分子数を減少させる (NH_3 の生成) 方向へ平衡が移動する。この反応は発熱反応であるため、より低温で反応させるほど、平衡は右へ移動するが、低温では反応速度が遅くなってしまうので、実際のアンモニアの製造では触媒を用いて、高温・高圧条件下で行う。触媒は、それ自身は反応の前後で変化せず、活性化エネルギーの小さい別の反応経路によって反応を進行させるため、反応速度が大きくなる。しかし、触媒を用いても平衡は移動しないため、生成物の生成量は変化せず、平衡定数や反応熱は変化しない。

- 問2 反応前と平衡時における量的関係は以下のとおりである。

	N_2	$+ 3\text{H}_2$	$\rightleftharpoons 2\text{NH}_3$
反応前	1.3	2.9	0
変化量	-0.3	-0.9	+0.6
平衡時	1.0	2.0	0.6 [mol]

平衡時の N_2 , H_2 , NH_3 の濃度をそれぞれ $[\text{N}_2]$, $[\text{H}_2]$, $[\text{NH}_3]$ [mol/L] とすると、化学平衡の法則より

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{\left(\frac{0.6}{1.0}\right)^2}{\frac{1.0}{1.0} \times \left(\frac{2.0}{1.0}\right)^3} = 4.5 \times 10^{-2} [\text{L}^2/\text{mol}^2]$$

問3 体積 1.0 L の反応容器に体積一定でヘリウムを加えても、全圧は大きくなるが、平衡に関する気体 N₂, H₂, NH₃ の分圧は変化しないため、平衡は移動しない。

問4 仮に、反応前の濃度で化学平衡の法則を適用してみると

$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{\left(\frac{2.2}{2.0}\right)^2}{\frac{0.4}{2.0} \times \left(\frac{1.2}{2.0}\right)^3} = 28.0 \text{ [L}^2/\text{mol}^2]$$

平衡定数は、問2より $4.5 \times 10^{-2} \text{ L}^2/\text{mol}^2$ であり、温度が変化しなければ常に一定である。

よって、 $\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$ の値が 28.0 から 4.5×10^{-2} になるまで平衡移動が起こる。すなわち、[N₂] と [H₂] が反応前よりも大きく、[NH₃] が反応前よりも小さくなるような平衡移動が起こる(つまり、平衡は左に移動する)ということである。

【2】

解答

- 問1 (a) ; (イ) (b) ; (ウ) (c) ; (ウ)
 問2 (ウ)
 問3 (イ)
 問4 (ア)

解説

問1 $A + 3B \rightleftharpoons 2C$ の平衡において、温度上昇とともに平衡定数が小さくなつた(=平衡が左へ移動した)ので、正反応は発熱反応であることがわかる。そのため、低温の方が、平衡が右に移動し、平衡状態における気体Cの生成量は多くなるが、分子の熱運動が弱くなり、活性化エネルギーを超える運動エネルギーをもつ分子の割合が低下するので、平衡状態に達するまでの時間が長くなつてしまふ。そこで、触媒を作用させると、活性化エネルギーのより小さい反応経路で反応が進行するため、平衡状態に達するまでの時間が短くなる。ただし、触媒を作用させても、平衡は移動しない。また、反応熱はヘスの法則により反応の経路にはよらないため、触媒を作用させても反応熱は変化しない。

問2 反応開始時と平衡時における量的関係は以下のとおりである。

A(気)	+	3B(気)	\rightleftharpoons	2C(気)
反応前	1	3	0	
変化量	$-x$	$-3x$	$+2x$	
平衡時	$1-x$	$3(1-x)$	$2x$	[mol]

平衡時のA、B、Cの分圧をそれぞれ p_A 、 p_B 、 p_C とすると、(分圧)=(全圧)×(モル分率)より

$$p_A = P \times \frac{1-x}{(1-x) + 3(1-x) + 2x} = P \times \frac{1-x}{4-2x}, \quad p_B = P \times \frac{3(1-x)}{4-2x}, \quad p_C = P \times \frac{2x}{4-2x}$$

この反応の圧平衡定数 K_P は以下のように求められる。

$$K_P = \frac{p_C^2}{p_A \cdot p_B^3} = \frac{\left(P \times \frac{2x}{4-2x}\right)^2}{\left(P \times \frac{1-x}{4-2x}\right) \left(P \times \frac{3(1-x)}{4-2x}\right)^3} = \frac{4x^2(4-2x)^2}{27P^2(1-x)^4} = \frac{4x^2 \{2+2(1-x)\}^2}{27P^2(1-x)^4}$$

K_P の概算式を求める際、 $1-x \approx 1$ と仮定してよいから、 $K_P = \frac{64x^2}{27P^2}$ となる。

問3 気体Aの物質量を n_A [mol]、体積を V [L] とすると、理想気体の状態方程式より

$$p_A V = n_A RT \quad \therefore p_A = \frac{n_A}{V} RT = [A]RT$$

問4 化学平衡の法則より、 $K_C = \frac{[C]^2}{[A][B]^3}$ であるから

$$K_P = \frac{p_C^2}{p_A \cdot p_B^3} = \frac{([C]RT)^2}{([A]RT)([B]RT)^3} = \frac{[C]^2}{[A][B]^3} (RT)^{-2} = K_C (RT)^{-2}$$

$$\therefore K_C = K_P (RT)^2$$

【3】

解答

問1 ルシャトリエの原理より、冷却すると平衡は発熱方向、つまり左へ移動するため、赤褐色の NO_2 が減少し、無色の N_2O_4 が増加するので、色は薄くなる。(71字)

問2 a) $\frac{4n_0\alpha^2}{V_1(1-\alpha)}$ b) $V_0(1+\alpha)$ c) $\frac{4\alpha^2 P}{1-\alpha^2}$ d) $K_c RT$

解説

問1 以下の反応では、正反応が吸熱反応である。このため、反応容器を冷却すると、ルシャトリエの原理より、発熱方向、つまり左へ平衡が移動する。



よって、赤褐色の NO_2 (気)が減少し、無色の N_2O_4 (気)が増加するため、反応容器内の色は薄くなる。

問2 a) 解離した N_2O_4 の物質量を、解離度 α を用いて表すと $n=n_0\alpha$ となる。反応開始時と平衡時における量的関係は以下のとおりである。

$\text{N}_2\text{O}_4(\text{気}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{気})$		
反応前	n_0	0
変化量	$-n_0\alpha$	$+2n_0\alpha$
平衡時	$n_0(1-\alpha)$	$2n_0\alpha$ [mol]

平衡時の N_2O_4 , NO_2 の濃度をそれぞれ $[\text{N}_2\text{O}_4]$, $[\text{NO}_2]$ とすると、化学平衡の法則より

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\left(\frac{2n_0\alpha}{V_1}\right)^2}{\frac{n_0(1-\alpha)}{V_1}} = \frac{4n_0\alpha^2}{V_1(1-\alpha)}$$

b) 反応前と平衡時では、温度・圧力一定なので、気体の体積比は物質量比に等しい。反応前の全物質量は n_0 [mol], 平衡時の全物質量は $n_0(1+\alpha)$ [mol] であるから

$$V_0 : V_1 = n_0 : n_0(1+\alpha) \quad \therefore \quad V_1 = V_0(1+\alpha)$$

c) 平衡時の N_2O_4 , NO_2 の分圧をそれぞれ $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$, p_{NO_2} とする。 $(\text{分圧}) = (\text{全圧}) \times (\text{モル分率})$ より

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = P \times \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1+\alpha)} = P \times \frac{1-\alpha}{1+\alpha}, \quad p_{\text{NO}_2} = P \times \frac{2n_0\alpha}{n_0(1+\alpha)} = P \times \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

この反応の圧平衡定数 K_p は以下のように求められる。

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left(P \times \frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{P \times \frac{1-\alpha}{1+\alpha}} = \frac{4\alpha^2 P}{1-\alpha^2}$$

d) 理想気体の状態方程式 $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = [\text{N}_2\text{O}_4]RT$, $p_{\text{NO}_2} = [\text{NO}_2]RT$ より

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

《参考》 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ における色の変化

たとえば、ピストンつきの反応容器でピストンを押し込むことで加圧し、体積を急激に小さくすると、気体の総分子数が小さくなる方向へ平衡が移動するので、平衡が左へ移動し、問1と同様に色が薄くなるように思える。ただし、まず体積を小さくしたことで、気体の密度が大きくなるので、色がかなり濃くなる。その後、ゆっくりと平衡が移動し反応容器内の色は少し薄くなるが、全体としてみれば、加圧する前よりも濃くなっているので、注意が必要である。

しかし、上の説明は、反応容器を横から見ている場合である。それに対し、反応容器の底（断面）から観察すると、反応容器の断面積は変化しないので、加圧しても色は濃くならず、平衡の移動によって NO_2 分子が減少することで、反応容器内の色は少し薄くなるように観測される。

添削課題

解答

問1 (1) ; 3.0 (2) ; 12.0 (3) ; 3.0 (4) ; 3.8 (5) ; 11.0

問2 ③

問3 3.0

問4 12.0

解説

問1 (1) 塩酸は1価の強酸(HCl)の水溶液であり、電離度は1としてよい。

$$[\text{H}^+] = 0.10 \times \frac{1.0}{1000} \times \frac{1000}{100} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(1.0 \times 10^{-3}) = 3.0$$

(2) 水酸化バリウムは2価の強塩基である。この水溶液も電離度は1としてよい。

$$[\text{OH}^-] = 5.0 \times 10^{-3} \times 2 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

水のイオン積を用いて

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

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(1.0 \times 10^{-12}) = 12.0$$

(3) 酢酸は1価の弱酸である。電離度を考慮すると

$$[\text{H}^+] = 0.10 \times 0.010 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(1.0 \times 10^{-3}) = 3.0$$

(4) (3)と同様に計算する。

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-3} \times 0.15 = 1.5 \times 10^{-4} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = 4 - \log_{10}1.5 = 4 - 0.18 = 3.82$$

(5) アンモニアは1価の弱塩基である。

$$[\text{OH}^-] = 5.0 \times 10^{-2} \times 0.020 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]}$$

水のイオン積を用いて

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

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(1.0 \times 10^{-11}) = 11.0$$

問2 ① 電離度は濃度が小さくなるにつれて大きくなる(誤)。

② 電離度とは、電解質全体の物質量に対する、電離している電解質の物質量の割合である。

水の密度を1.0g/cm³とすると、1Lの水は1000gであり、これを物質量にすると $\frac{1000}{18}\text{mol}$

となる。水のイオン積より、純水1L中の水素イオンは $1.0 \times 10^{-7}\text{mol}$ であるから電離した水の物質量も $1.0 \times 10^{-7}\text{mol}$ となる。よって、水の電離度は以下のとおりである(誤)。

$$\frac{1.0 \times 10^{-7}}{\frac{1000}{18}} = 1.8 \times 10^{-9}$$

- ③ 温度が一定であれば、水のイオン積はつねに一定である。ちなみに、温度が大きくなるほど、水のイオン積は大きくなる(正)。
- ④ たとえば、1L ずつ混合したとする。1価の酸である塩酸中の水素イオンの物質量は $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$, 1価の塩基である水酸化ナトリウム水溶液中の水酸化物イオンの物質量は $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ である。よって、混合すると水溶液は塩基性になるが、水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ は

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.0 \times 10^{-2} - 1.0 \times 10^{-4}}{1+1} = 4.95 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]}$$

つまり、 $10^{-3} < [\text{OH}^-] < 10^{-2}$ である。水のイオン積を用いると、 $10^{-12} < [\text{H}^+] < 10^{-11}$ と求まるから、この水溶液の pH は $11 < \text{pH} < 12$ である(誤)。

- ⑤ 酢酸は弱酸なのでわずかしか電離していない(つまり、酢酸イオンはわずか)。水酸化ナトリウム水溶液による中和で、水素イオンが消費されていくため、それを補うように酢酸の電離が進む。よって、中和が進行すると酢酸イオンは増加する(誤)。

問3 たとえば、1L ずつ混合したとする。2価の酸である硫酸中の水素イオンの物質量は $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$, 水酸化ナトリウム水溶液中の水酸化物イオンの物質量は $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ である。よって、混合すると水溶液は酸性になるが、水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ は

$$[\text{H}^+] = \frac{4.0 \times 10^{-3} - 2.0 \times 10^{-3}}{1+1} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(1.0 \times 10^{-3}) = 3.0$$

問4 水酸化ナトリウム水溶液中の水酸化物イオンの物質量は $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$, 塩化水素の吸収後に電離によって生じ得る水素イオンの物質量は $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ であるから、塩化水素を吸収させた後の水溶液は塩基性となるが、水酸化物イオン濃度は

$$[\text{OH}^-] = (1.0 \times 10^{-2} - 5.0 \times 10^{-3}) \times \frac{1000}{500} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

水のイオン積を用いて

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

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(1.0 \times 10^{-12}) = 12.0$$

3章-2 総合演習・理論③

問題

■演習

【1】

解答

問1 ア；低く イ；溶質 ウ；比例 エ；溶媒

問2 146

問3 33%

解説

問1 不揮発性の溶質を加えた希薄溶液の凝固点は、純溶媒に比べて低くなる。これを凝固点下降といふ。希薄溶液の凝固点下降度は、溶質の種類には無関係で、溶質粒子の質量モル濃度に比例する。溶質の質量モル濃度が 1.0 mol/kg の溶液の凝固点下降度をモル凝固点下降 [$^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg/mol}$] といい、溶媒に固有の値である。

溶質が電解質の場合、溶質がイオンに電離するため、同濃度の非電解質溶液に比べて溶質粒子が多くなり、したがって凝固点下降度が大きくなる。逆に、本問のように、2分子が会合して二量体を形成する場合は、同濃度の非電解質溶液に比べて溶質粒子が少なくなり、したがって凝固点下降度が小さくなる。

問2 凝固点下降度 Δt_f 、モル凝固点下降 K_f 、質量モル濃度 m の関係は、 $\Delta t_f = K_f \times m$ である。
見かけの分子量を M とすると

$$(5.53 - 4.25) = 5.12 \times \left(\frac{3.66}{M} \times \frac{1000}{100} \right)$$

$$\therefore M = 146.4$$

問3 会合前のカルボン酸 A の物質量を n [mol]、二量体を形成したカルボン酸の割合を α とすると、会合前と会合後(平衡時)における量的関係は以下のとおりである。

	2A	\rightleftharpoons	A ₂
反応前	n		0
変化量	$-n\alpha$	$+ \frac{n\alpha}{2}$	
平衡時	$n(1-\alpha)$	$\frac{n\alpha}{2}$	全物質量 $n\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)$

見かけの分子量は 146.4、単量体 A の分子量は 122、二量体 A₂ の分子量は 244 であるから

$$146.4 = 122 \times \frac{n(1-\alpha)}{n\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)} + 244 \times \frac{\frac{n\alpha}{2}}{n\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)}$$
$$\therefore \alpha = 0.333$$

【2】

解答

- I 問1 (ウ)
問2 $5.85 \times 10^2 \text{ kg}$
問3 1.26 mol/L
問4 $2.48 \times 10^6 \text{ Pa}$
- II 問1 $1.4 \times 10^{-3} \text{ K}$
問2 $2.9 \times 10^{-3} \text{ K}$
問3 14cm
問4 浸透圧

解説

I

問1 半透膜を隔てて海水と純水を接すると、純水が半透膜を通って海水側に浸透し、浸透圧が生じる。このとき、浸透圧と同じ圧力を海水側に加えると海水側に純水が移動しなくなる。さらに、より大きな圧力を海水側に加えると、海水側から純水側へ純水が移動する。この原理を逆浸透法といい、海水の淡水化に応用されている。

問2 $1\text{m}^3 = 1000\text{L}$ であるから、水溶液 20.0m^3 に含まれる NaCl(式量 58.5) の質量は
$$0.500 \times (20.0 \times 1000) \times 58.5 = 5.85 \times 10^5 [\text{g}] = 5.85 \times 10^2 [\text{kg}]$$

問3 この水溶液 1L の質量は

$$1.05 \times 1000 = 1.05 \times 10^3 [\text{g/L}]$$

これに溶解している NaCl の物質量の値は、求めるモル濃度の値に等しいので

$$\frac{1.05 \times 10^3 \times 0.0700}{58.5} = 1.256 [\text{mol/L}]$$

問4 NaCl 水溶液側に浸透圧と等しい圧力を加えると、純水側からの水の移動がなくなる。また、NaCl は水溶液中で $\text{NaCl} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ と完全電離するので、溶質粒子の濃度は、NaCl 水溶液の濃度の 2 倍であることに注意する。問題文中の式を用いて浸透圧 π を求めると

$$\begin{aligned}\pi &= (0.500 \times 2) \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + 25) \\ &= 2.476 \times 10^6 [\text{Pa}]\end{aligned}$$

II

問1 沸点上昇度 Δt_b 、モル沸点上昇 K_b 、質量モル濃度 m の関係は、 $\Delta t_b = K_b \times m$ である。溶媒の質量は $88.0\text{g} (= 0.880 \times 100)$ であるから、沸点上昇度 Δt_b は

$$\Delta t_b = 2.53 \times \left(\frac{1.00}{20000} \times \frac{1000}{88.0} \right) = 1.43 \times 10^{-3} [\text{K}]$$

問2 凝固点降下度 Δt_f 、モル凝固点降下 K_f 、質量モル濃度 m の関係は、 $\Delta t_f = K_f \times m$ である。問1 と同様に求めると

$$\Delta t_f = 5.12 \times \left(\frac{1.00}{20000} \times \frac{1000}{88.0} \right) = 2.90 \times 10^{-3} [\text{K}]$$

問3 液面の高さの差 h [cm] に相当する圧力が、この溶液の浸透圧 π である。問題文より、浸透圧の大きさは、液面の高さの差 h [cm] と密度 d [g/cm³] の積に比例し、また密度 13.6g/cm³ の水銀柱 76.0cm が 1.01×10^5 Pa に相当するので、密度 0.880g/cm³ のベンゼン柱 h [cm] の示す圧力(つまり、浸透圧 π)は

$$\pi = 1.01 \times 10^5 \times \frac{h \times 0.880}{76.0 \times 13.6} [\text{Pa}]$$

一方、ファンントホッフの式を用いれば、浸透圧 π は

$$\pi = \left(\frac{1.00}{20000} \times \frac{1000}{100} \right) \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27) [\text{Pa}]$$

よって

$$1.01 \times 10^5 \times \frac{h \times 0.880}{76.0 \times 13.6} = \left(\frac{1.00}{20000} \times \frac{1000}{100} \right) \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)$$

$$\therefore h = 14.4 [\text{cm}]$$

問4 問1～問3の結果から、高分子の分子量を求めるにあたり、沸点上昇度や凝固点下降度の値は非常に小さく(1.4×10^{-3} K, 2.9×10^{-3} K), 実験値として読み取ることはほぼ不可能である(問題文に「温度は 0.1°C の位まで読み取ることができる」と示されている)。これは、高分子の分子量が大きく、溶質粒子の物質量が小さくなるからである。それに対し、浸透圧の値(14cm)は、実験値として読み取ることが十分に可能である(問題文に「長さは 0.1mm の位まで読み取ることができる」と示されている)。このように、高分子の分子量の測定には浸透圧を利用することが最も適している。

【3】

解答

問1 ⑦

問2 (b) ; ④ (c) ; ⑩

問3 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$

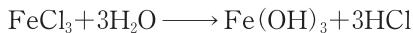
問4 4.1×10^2 個

問5 ⑤

問6 ①

解説

問1 塩化鉄(Ⅲ)水溶液を沸騰水に加えると、赤褐色の水酸化鉄(Ⅲ) Fe(OH)_3 のコロイド溶液が得られる。



Fe(OH)_3 は本来であれば、赤褐色の沈殿粒子である。しかし、高温で実験を行うことで加水分解反応が急速に進み、 Fe(OH)_3 が十分に成長できないまま、コロイド粒子として水中に分散したものである。このようなコロイドを分散コロイドという。

問2 コロイド溶液に強い光をあてると、コロイド粒子によって光が散乱させられるため、光の通路が明るく見える。この現象をチンダル現象という。また、コロイド粒子は必ず正負の電荷をもつので、コロイド溶液に2本の電極を入れ直流電源につなぐと、コロイド粒子はどちらかの電極に引き寄せられる。この現象を電気泳動という。 Fe(OH)_3 は正コロイドなので、電気泳動によって陰極側に移動する。

問3 水溶液中に含まれる FeCl_3 (式量 162.5)の物質量は

$$\frac{1 \times 0.40}{162.5} = 2.46 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

これがすべて加水分解してコロイド粒子となったので、コロイド粒子に含まれる鉄原子もこれと同じ物質量となる。

問4 溶液中のコロイド粒子の物質量を n [mol] とすると、ファントホップの式より

$$3.0 \times 10^2 = \left(n \times \frac{1000}{50} \right) \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)$$

$$\therefore n = 6.02 \times 10^{-6} [\text{mol}]$$

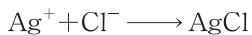
浸透圧によって求められた溶液中のコロイド粒子の物質量は、問3で求めた鉄原子の物質量よりも小さい。これは、1個のコロイド粒子中に x [個] の鉄原子が含まれているからである。つまり、分散コロイド Fe(OH)_3 は、 $[\text{Fe(OH)}_3]_x$ なのである。よって

$$6.02 \times 10^{-6} \times x = 2.46 \times 10^{-3}$$

$$\therefore x = 4.08 \times 10^2 [\text{個}]$$

問5 下線部(a)で生成した Fe(OH)_3 のコロイド溶液には、不純物として H^+ や Cl^- が含まれている。そこで、半透膜の袋に入れ純水に浸しておくと、 H^+ や Cl^- は半透膜を通って純水中へ拡散していくが、 Fe(OH)_3 のコロイド粒子は半透膜を通り抜けないため、不純物を分離し、コロイド溶液を精製することができる。このような操作を透析という。ビーカー内の

溶液には Cl^- が存在するので、 Ag^+ を含む水溶液を加えると、塩化銀 AgCl の白色沈殿が生成する。



問6 コロイド粒子は必ず正負どちらかの電荷をもつため、コロイド粒子どうしが反発しあっており、凝集せずに大きな沈殿粒子まで成長しない。そこで、コロイドと反対符号のイオンを加えると、コロイドがイオンに強く吸着され電荷が打ち消される。その結果、電荷を失ったコロイド粒子どうしが凝集し、沈殿する。水との親和性の小さい疎水コロイドは、少量の電解質を加えるだけで沈殿する。このような現象を凝析という。コロイドと反対符号のイオンの価数が大きいほど、凝析効果は大きく、より少量でも凝析が起きる。

Fe(OH)_3 は疎水コロイドであり、かつ正コロイドなので、加える電解質の陰イオンの価数が大きいほど凝析しやすく、多量の沈殿が生じる。