

20章 理論化学演習(2)

問題

■ 演習

【1】- I

解答

問1 ア：共有 イ：ファンデルワールス力 ウ： $n\text{C} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{LiC}_n$ エ：6

問2 $2\text{LiC}_n + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2n\text{C} + 2\text{LiOH} + \text{H}_2$

問3 オ： $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^-$

カ： $\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$

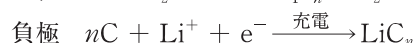
問4 キ：0.331mol ク：10.6g

問5 92.5%

解説

世界的な規模で携帯電話や、ノートパソコンのようなモバイル型電子機器が使用されるに至ったのは、高速演算処理が可能な小型チップ(高純度単体ケイ素を材料とする)の進化ともう一つ重要な要素として、充電電池(二次電池)の開発に依存しているところが大きい。これらの電源として今最も普及しているのが、リチウムイオン電池である。リチウムイオン電池は、比較的新しい電池で、一世代前の充電電池は主に、Ni-Cd(ニッケル-カドミウム)電池や、Ni-MH(ニッケル-水素、Mは金属または合金)電池などが使用されていた。リチウムイオン電池が広く使われるようになった理由は、取り出すエネルギー量で比較すれば、Ni-Cd電池や、Ni-MH電池より小型で軽量であることと、さらに、継ぎ足しの充電を行っても電池の劣化(充電されるエネルギー量の減少)が原理的に起こらないことなどがあげられる。ちなみに、これまでに使用されている二次電池の、単位質量当たりの容量(重量エネルギー密度)は、現在のところ、リチウムイオン電池が最高とされている。

リチウムイオン電池の特徴の一つは反応原理にある。大きく要約すると、 Li^+ の濃淡電池である。つまり、充電によって負極に Li^+ を安定な形で単体に近い形で保存し、高濃度を保つ。一方、正極には Li^+ 濃度を不足させた物質を用いるのである。現在使用されているリチウムイオン電池の正極の一つは LiCoO_2 (コバルト酸リチウム)、負極はC(炭素)、電解質は、 LiClO_4 (過塩素酸リチウム)、 LiPF_6 (六フッ化リン酸リチウム)が最も多いが、軽量化、大容量化、安全性、コスト等の観点から電極物質や電解質の新規の物質は開発が日々進んでいる。



この電池は、まず、充電することから始まり、 Li^+ の濃度差が過充電とならない範囲で生じた後、放電すると、理論起電力4.2V、実効起電力3.6V程度を得ることができる。

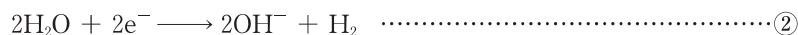
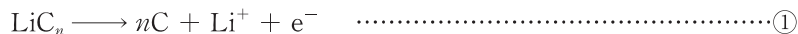
問1 ア、イ 黒鉛を構成する炭素原子は4つの価電子のうち3つを等価な π 共有結合として正三角形頂点方向に向け巨大な平面を形成している。残り1つは層内の炭素間結合の自由

電子としてや、層間のファンデルワールス力の誘起極性の発生に働いていると考えられる。

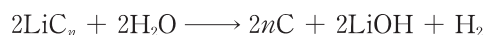
ウ 前記の電極反応参照。

エ 図2より、最も多くのLi⁺が含まれた場合、正六角形平面を構成する炭素原子6個につき、その中心にLi⁺が1つ含まれている。

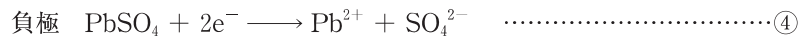
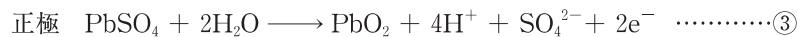
問2 負極に充電されたLi⁺は見かけ上、Li原子(還元型リチウム)とみなすことができるので、水と反応すると、アルカリ金属の特徴である、イオン化傾向の大きさから、水素を発生する。



①, ②より



問3 オ, カ 鉛蓄電池の充電反応は電極I(正極:PbO₂), 電極II(負極:Pb)はそれぞれ



問4 キ 問2の①式より, Li⁺:e⁻=1:1(モル比)である。したがって

$$\frac{2.30}{6.94} = 0.3314 \text{ [mol]}$$

ク また, ③式より, (変化した)PbSO₄:e⁻=1:2(モル比), 電極Iは変化後PbO₂となるので, 変化したモル質量はSO₂の64.0[g/mol]より

$$0.3314 \times \frac{1}{2} \times 64.0 = 10.60 \text{ [g]}$$

問5 電極Iの理論的な質量変化と実際の質量変化の比が充電効率である。

$$\frac{9.80}{10.60} \times 100 = 92.45 \text{ [%]}$$

【1】-Ⅱ

解答

ア 陽イオン：4個，陰イオン：8個

イ ZrO_2 1 mol 当たり 2 mol 分の陰イオンの位置がある。CaO の 1 mol 当たり 1 mol の酸素空孔を生じるので，求める酸素空孔の割合は

$$\frac{0.15}{(0.85+0.15) \times 2} \times 100 = 7.5 \text{ [\%]}$$

(答) 7.5%

ウ 単位格子 1 個当たり 8 個の陰イオン位置があり，そのうち 7.5% が酸素空孔であるから， 1.00cm^3 の酸化物中の酸素空孔の数は次式で表される。

$$\frac{1.00}{1.36 \times 10^{-22}} \times 8 \times \frac{7.5}{100} = 4.41 \times 10^{21}$$

(答) 4.4×10^{21}

エ 陰極： $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{O}^{2-}$

陽極： $2\text{O}^{2-} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^-$

オ エに示した反応式の係数より，電子 4 mol 当たり 1 mol の酸素が移動するので，移動した酸素の $1.0 \times 10^3 \text{hPa}$ ， 800°C における体積は

$$\frac{\frac{1.93 \times 500}{9.65 \times 10^4} \times \frac{1}{4} \times 83 \times (273 + 800)}{1.0 \times 10^3} = 0.222 \text{ [L]} = 2.22 \times 10^2 \text{ [mL]}$$

(答) $2.2 \times 10^2 \text{ mL}$

解説

ア 陽イオンだけを見ると面心立方格子であるから，陽イオンは単位格子中に

$$\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4 \text{ [個]}$$

含まれている。一方，陰イオンはすべて単位格子内部に含まれており，合計 8 個となる。

イ ZrO_2 では 1 単位当たり O^{2-} が 2 個含まれている。これに対し，CaO では 1 単位当たり O^{2-} が 1 個しかなく，CaO の数だけ O^{2-} が減少し酸素空孔を生じる。

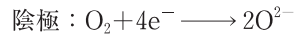
ZrO_2 と CaO の物質量の比が 0.85 : 0.15 (合計 1.0) であるから，もともと ZrO_2 1.0 mol があり，陰イオン位置は 2.0 mol あったと考ええると，そのうち 0.15 mol が酸素空孔となっているので，酸素空孔が陰イオン位置に占める割合は，次式のように表される。

$$\frac{0.15}{2.0} \times 100 = 7.5 \text{ [\%]}$$

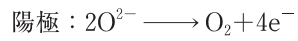
ウ 1.00cm^3 の酸化物中には $\frac{1.00}{1.36 \times 10^{-22}}$ [個] の単位格子が存在する。イより単位格子 1 個当たり 8 個の陰イオン位置があり，そのうち 7.5% が酸素空孔であるから，求める酸素空孔の数は

$$\frac{1.00}{1.36 \times 10^{-22}} \times 8 \times \frac{7.5}{100} = 4.41 \times 10^{21}$$

エ 『酸素分子は陰極で還元されて O^{2-} になって』 と与えられているので、陰極での反応は次のとおり。



一方、電解質中を移動した O^{2-} は『陽極で酸化されて O_2 に戻る』ので、陽極での反応は次のとおり。



オ エに示した電極反応の係数から、電子 4 mol 当たり 1 mol の酸素が移動する。放電により流れた電子の物質量は

$$\frac{1.93 \times 500}{9.65 \times 10^4} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

であるから、移動した酸素の物質量は

$$1.00 \times 10^{-2} \times \frac{1}{4} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

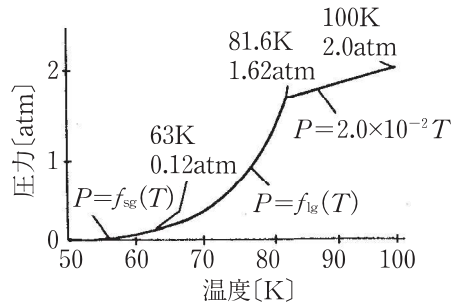
となる。したがって、移動した酸素の $1.0 \times 10^3 \text{ hPa}$ 、 800°C における体積は、気体の状態方程式より

$$\frac{2.50 \times 10^{-3} \times 83 \times (273 + 800)}{1.0 \times 10^3} = 0.222 \text{ [L]}$$

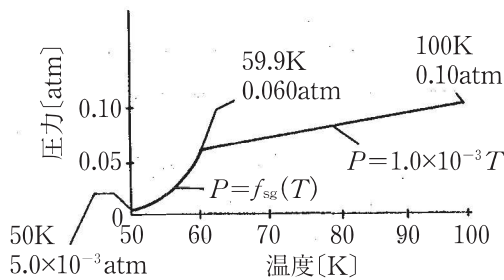
【2】

解答

ア ①



②



- イ ① 100K ~ 81.6K 気体だけが存在
 81.6K ~ 63K 気体と液体の平衡状態(共存)
 63K 気体・液体・固体の平衡状態(共存)
 63K ~ 50K 気体と固体の平衡状態(共存)
- ② 100K ~ 59.9K 気体だけが存在
 59.9K ~ 50K 気体と固体の平衡状態(共存)
- ウ ① 気体だけが存在しているときは、温度は連続的に低下する。また、気体と液体または気体と固体が平衡状態にあるときは、気体の微量ずつが凝縮または固体となり、蒸気圧が連続的に下がり、温度も連続的に低下する。しかし、三重点の63Kでは、存在する液体がすべて凝固して固体になるまで蒸気圧は一定で、冷凍機的能力は凝固熱を奪うことに使われ、温度は一定のままである。
- ② 三重点を通過しないので、すべての温度領域で温度は連続的に低下する。
- エ グラフより、55Kにおける蒸気圧は約0.0175atmであるから、気体として存在する窒素の物質質量 n_g [mol]は、

$$0.0175 \times 5.0 = n_g \times 0.082 \times 55 \quad \therefore n_g = 0.019 \text{ [mol]}$$

① 封入した窒素の物質質量 n' は

$$6.0 \times 5.0 = n' \times 0.082 \times 300 \quad \therefore n' = 1.219 \text{ [mol]}$$

したがって、55Kにおいて固体として存在する窒素の質量は、 $N_2 = 28$ より

$$28 \times (1.219 - 0.019) = 33.6 \text{ [g]}$$

② 封入した窒素の物質質量 n'' は

$$0.30 \times 5.0 = n'' \times 0.082 \times 300 \quad \therefore n'' = 0.0609 \text{ [mol]}$$

$$28 \times (0.0609 - 0.019) = 1.17 \text{ [g]}$$

(答) ① 34g ② 1.2g

解説

気体の状態の窒素は理想気体と見なせることから、気体領域では状態方程式が使える。グラフ上にまず状態方程式の直線を書いてみる。Iの問題文にある①の条件では、これが蒸気圧曲線と交わったところから窒素がどう変化するかをよく考える。気体の圧力は飽和蒸気圧より大きくなることはないから、温度を下げていくと窒素の一部が凝縮し、気体は飽和蒸気圧を保てる量に減っていく。すなわち、気液平衡(蒸発平衡)の状態になり、温度と圧力の関係は蒸気圧曲線上を変化する。三重点で液体は固体になり、その後は固体と気体の平衡状態で昇華圧曲線上を変化する。②の条件では窒素の量が少ないので、状態方程式の直線は昇華圧曲線に交わり、気体の一部が直接固体に変化して気体は飽和蒸気圧を保つ。書いたグラフを使って値を読み取り計算する必要もあるので、図1の上にてできるだけ正確にグラフを書くこと。グラフ上の値を読むときは、なるべく最小目盛りの10分の1まで目分量で読んでおく方がよい。

ア 窒素が気体として存在している間は、理想気体の状態方程式に従うから、圧力 P は絶対温度 T に比例する。これを

$$P = aT \quad (a: \text{比例定数}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

と表すと、① 6.0atm の場合、(1)式の比例定数 a は

$$6.0 = a \times 300 \quad \therefore a = 2.0 \times 10^{-2}$$

仮に $T = 100[\text{K}] \sim 50[\text{K}]$ までの間、気体で存在しているとすると、100K での圧力 $P_{100} [\text{atm}]$ は

$$P_{100} = 2.0 \times 10^{-2} \times 100 = 2.0 \text{ [atm]}$$

50K での圧力 $P_{50} [\text{atm}]$ は

$$P_{50} = 2.0 \times 10^{-2} \times 50 = 1.0 \text{ [atm]}$$

となる。この直線は、100K から、曲線 A-D(蒸気圧曲線)との交点まで成り立ち、それより低温では蒸気圧曲線上を、交点 \rightarrow D \rightarrow (昇華圧曲線) \rightarrow C と変化する。蒸気圧曲線との交点は図1より読み取る。[約 81.6K, 約 1.62atm]

② 0.30atm の場合、(1)式の比例定数 a は

$$0.30 = a \times 300 \quad \therefore a = 1.0 \times 10^{-3}$$

この場合、100K の圧力 $P_{100}' [\text{atm}]$ は

$$P_{100}' = 1.0 \times 10^{-3} \times 100 = 0.10 \text{ [atm]}$$

50K での圧力 $P_{50}' [\text{atm}]$ は

$$P_{50}' = 1.0 \times 10^{-3} \times 50 = 0.050 \text{ [atm]}$$

また、65K(拡大図の右端)では

$$P_{65}' = 1.0 \times 10^{-3} \times 65 = 0.065 \text{ [atm]}$$

である。この直線がグラフの曲線と交わるのは昇華圧曲線上である。交点は拡大図より読み取る。[約 59.9K, 約 0.060atm]

イ 気体の領域では気体だけが存在するが、蒸気圧曲線上では気体と液体が平衡状態(気液平衡)にあり、昇華圧曲線上では気体と固体が平衡状態(固気平衡)にある。

ウ 問アで書いたグラフ上で、温度が一定のまま状態の変化する点があれば、その点では冷凍機を働かせてもしばらくの間温度が下がらないことになる。三重点では、熱を奪っても蒸気圧と温度が変化しないまま液体が固体に変化する。

エ $T=55[\text{K}]$ では、①と②はいずれも固体と気体の平衡状態にあり、気体の量は等しい。初めに封入した窒素の量から 55K で気体として存在する窒素の量を引いたものが、固体の量になる。

【3】- I

解答

問1 $\frac{V}{22.4}$ [mol]

問2 $\frac{0.242}{22.4} V$ [mol]

問3 $\frac{0.032}{22.4} V$ [mol]

問4 1.8atm

問5 7.2%

解説

問1 1.0atm, 0°Cであるから, V [L]の気体の物質量 n [mol]は, 気体の状態方程式より

$$1.0 \times V = n \times 0.082 \times (273 + 0) \quad \therefore n = \frac{V}{22.4} \text{ [mol]}$$

問2 隔壁を取り除いて十分に時間をおいた後では, 気体Bの液体Aへの溶解と, 液体Aの蒸発の両方の平衡状態が成り立っている。このうち溶解平衡の方は溶解度がわからないが, 気相の平衡状態は気体となったAが飽和蒸気圧分存在しているので, 気体となったA(物質質量 n_A [mol]とする)のみの状態方程式をつくると, 気相の体積は21%増加して1.21V[L]となっているから

$$0.2 \times 1.21V = n_A \times 0.082 \times (273 + 0) \quad \therefore n_A = \frac{0.242}{22.4} V \text{ [mol]}$$

問3 平衡状態における気相の全圧は1.0atm, いま, 気体となったAの分圧が0.2atmであるから, 気体Bの分圧は0.8atm。同温・同体積下では, 分圧比 = 物質質量比 が成り立つので, 気体A, Bについて

$$A : B = 0.2 : 0.8 = n_A : n_B \quad \therefore n_B = \frac{0.242}{22.4} V \times \frac{0.8}{0.2} = \frac{0.968}{22.4} V \text{ [mol]}$$

これが, 気相に存在する気体Bの物質質量である。問1より, 気体Bの全物質質量はわかっているので, 不足分が液体Aに溶解しているBである。

$$\frac{1}{22.4} V - \frac{0.968}{22.4} V = \frac{0.032}{22.4} V \text{ [mol]}$$

問4 容器内の圧力を2.0atmに上げ十分に時間をおくと, 気相液相ともに新たな平衡状態となる。しかし, 温度が変わらなければ飽和蒸気圧は変わらないので, 気体となったAの分圧は0.2atm。全圧が2.0atmであるから気体Bの分圧は, $2.0 - 0.2 = 1.8$ [atm]。

問5 ヘンリーの法則が成り立つので, 気体Bの溶解度はBの分圧に比例する。全圧1.0atm(気体Bの分圧0.8atm)の溶解量をもとに考える。全圧2.0atmでは気体Bの分圧は1.8atmであるから, 問3の溶解量の $\frac{1.8}{0.8}$ 倍。

$$\frac{0.032}{22.4} V \times \frac{1.8}{0.8} = \frac{0.072}{22.4} V \text{ [mol]}$$

よって、液体Aに溶けている気体Bの割合は

$$\frac{\frac{0.072}{22.4} V}{\frac{V}{22.4}} \times 100 = 7.2 \text{ [%]}$$

になる。

〈注〉 正確には、全圧 1.0atm のときと全圧 2.0atm のときでは液体Aの量が異なる(全圧 2.0atm のとき気相の体積は減少しているので、その分液体Aは若干増えている)。しかし、題意より、この増加量が無視できるほどはじめの液体Aの量は多かったとみなすことができる。

【3】-Ⅱ

解答

問 i $\frac{(M+hSd)g}{S}$

問 ii $\frac{3Mhs}{2(M-2hSd)}$

問 iii $8M-13hSd$

解説

単位については、以下のように換算できる。

$$(\text{圧力})[\text{Pa}] = \frac{(\text{力})[\text{N}]}{(\text{断面積})[\text{m}^2]}$$

$$(\text{力})[\text{N}] = (\text{質量})[\text{kg}] \times (\text{加速度})[\text{m/s}^2]$$

問 i まず状態 A での純水の液面でのつり合いを考える。大気圧を相殺すれば、純水側には何も載っておらず、水溶液側には高さが $h[\text{m}]$ 分の溶液とおもり $M[\text{kg}]$ が載っている。水溶液中とおもりの質量の合計は $M+hSd[\text{kg}]$ であることから、純水と同じ高さの溶液面にかかる圧力は次のようになる。

$$\frac{(M+hSd)g}{S}$$

これが浸透圧と等しい。

問 ii 状態 A と状態 B の浸透圧について、溶質の物質量を n 、気体定数 R 、温度を T 、状態 B での溶液の体積を V_B とおくと、ファントホッフの式が成り立つので

$$\text{A} \quad \frac{(M+hSd)g}{S} \times (V_B+hS) = nRT$$

$$\text{B} \quad \frac{(2M-hSd)g}{S} \times V_B = nRT$$

なお、B では水溶液の液面と同じ高さで、 $2M[\text{g}]$ のおもりによる圧力と、 $(hSd[\text{g}])$ の水による圧力 + 浸透圧) がつり合っていると考えればよい。この2つの関係式より

$$\frac{(M+hSd)g}{S} \times (V_B+hS) = \frac{(2M-hSd)g}{S} \times V_B$$

$$\therefore V_B = \frac{(M+hSd)hS}{M-2hSd}$$

また、状態 C での体積を V_C とすると、状態 B から $\frac{h}{2}[\text{m}]$ ずつ両液面が変化して高さが等しくなった。よって、増えた水溶液の体積は $\frac{hS}{2}[\text{m}^3]$ である。

$$V_C = V_B + \frac{hS}{2} = \frac{(M+hSd)hS}{M-2hSd} + \frac{hS}{2} = \frac{3MhS}{2(M-2hSd)}$$

問 iii ここで、状態 C の温度を T' とおくと、ファントホッフの式より

$$\frac{2Mg}{S} \times V_C = nRT'$$

が成り立つ。おもりを取った状態での液面の差を X [m] とおく。この状態を D とすると、水溶液の体積は

$$V_C + \frac{XS}{2} \text{ [m}^3\text{]}$$

である。状態 D で純水の液面の高さでのつり合いを考える。水溶液側に XSd のおもりが載っていると考えれば、これが浸透圧に等しく、次の式が成り立つ。

$$\frac{XSdg}{S} \times \left(V_C + \frac{XS}{2} \right) = nRT' = \frac{2Mg}{S} \times V_C$$

$$S^2 d X^2 + 2SdV_C X - 4MV_C = 0$$

解の公式を利用すると ($X > 0$)

$$\begin{aligned} X &= \frac{-2SdV_C + \sqrt{4S^2 d^2 V_C^2 + 16S^2 d M V_C}}{2S^2 d} \\ &= \frac{-2SdV_C + 2S\sqrt{d^2 V_C^2 + 4dM V_C}}{2S^2 d} \\ &= \frac{-dV_C + \sqrt{d^2 V_C^2 + 4dM V_C}}{Sd} \end{aligned}$$

ここで、問題文に与えられた式を参照する。

$$(\text{ピストンの高さの差}) = \frac{3Mh}{2(M-2hSd)} \left(-1 + \sqrt{\frac{\quad}{3hSd}} \right)$$

問 ii より

$$V_C = \frac{3MhS}{2(M-2hSd)}$$

であるから、 $\frac{V_C}{S}$ でくくればよいことがわかる。

$$X = \frac{-dV_C + \sqrt{d^2 V_C^2 \left(1 + \frac{4M}{dV_C} \right)}}{Sd} = \frac{V_C}{S} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4M}{dV_C}} \right)$$

となり、ここに V_C を代入して整理する。

$$\begin{aligned} X &= \frac{3Mh}{2(M-2hSd)} \times \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4M \times 2(M-2hSd)}{d \times 3MhS}} \right) \\ &= \frac{3Mh}{2(M-2hSd)} \times \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{8M-16hSd}{3hSd}} \right) \end{aligned}$$

【4】

解答

問1 ア；酸 イ；塩基 ウ；5

問2 I； $x + \frac{y}{2}$ II； $\frac{y}{2}$

問3 A； $\frac{K_w}{K_1}$ B； $\frac{K_w}{K_2}$ C； $\frac{K_3}{K_2}$ D； $10K_2K_w$

問4 (i) 6.2×10^{-8} mol/L
 (ii) (2)式の平衡定数 K_2 を用いると

$$[H^+] = \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} \times K_2$$

と表せるので、加えた 0.10mol/L 塩酸の体積を v [mL]、塩酸を加えた後の水溶液の体積を V [L] とすると

$$1.0 \times 10^{-7} = \frac{\frac{0.10 \times (10+v) \times 10^{-3}}{V}}{\frac{0.10 \times (10-v) \times 10^{-3}}{V}} \times 6.2 \times 10^{-8}$$

$$\therefore v = 2.34 \text{ [mL]}$$

また、塩酸の添加による各イオン濃度の増加量 $\Delta[H^+]$ と $\Delta[Cl^-]$ は

$$\Delta[H^+] = 1.0 \times 10^{-7} - 6.2 \times 10^{-8} = 3.8 \times 10^{-8} \text{ [mol/L]}$$

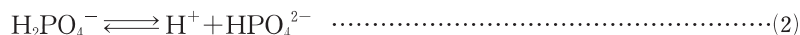
$$\Delta[Cl^-] = \frac{0.10 \times 2.34 \times 10^{-3}}{(20 + 2.34) \times 10^{-3}} = 1.04 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore \frac{\Delta[H^+]}{\Delta[Cl^-]} = \frac{3.8 \times 10^{-8}}{1.04 \times 10^{-2}} = 3.65 \times 10^{-6}$$

(答) 加えた塩酸の体積；2.3mL、増加量の比； 3.7×10^{-6}

解説

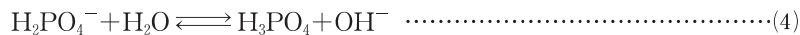
問1～問3 まず、0.10mol/L の NaH_2PO_4 水溶液の平衡を考える。 $H_2PO_4^-$ が酸として働くとき、リン酸の2段目の電離平衡



が成り立つ。(2)式の平衡定数は次のようになる。

$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6.2 \times 10^{-8} \text{ [mol/L]}$$

一方、 $H_2PO_4^-$ は塩基としても働くことができ、加水分解をして OH^- を生じる。



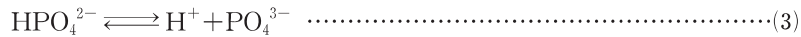
溶媒の水は他の物質に比べて非常に多いので、 $[H_2O]$ は一定とみなすと、(4)式の平衡定数は

$$K_4 = \frac{[H_3PO_4][OH^-]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-][H^+]} \times [H^+][OH^-] = \frac{K_w}{K_1}$$

$$= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{7.5 \times 10^{-3}} = 1.33 \times 10^{-12} \text{ [mol/L]}$$

となる。この K_4 の値は K_2 の値に比べて非常に小さいので、 H_2PO_4^- は塩基として働くよりも、酸として働くことがわかる。したがって、この水溶液は、酸性(ウの答)を示す。

次に、 0.10mol/L の Na_2HPO_4 水溶液の平衡を考える。 HPO_4^{2-} が酸として働くとき、リン酸の3段目の電離平衡



が成り立つ。(3)式の平衡定数は次のようになる。

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 2.1 \times 10^{-13} \text{ [mol/L]}$$

一方、 HPO_4^{2-} は塩基としても働くことができ、加水分解をして OH^- を生じる。

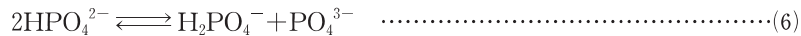


(4)式と同様に考えると、(5)式の平衡定数は

$$\begin{aligned} K_5 &= \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]} \times [\text{H}^+][\text{OH}^-] = \frac{K_W}{K_2} \\ &= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-8}} = 1.61 \times 10^{-7} \text{ [mol/L]} \end{aligned}$$

となる。この K_5 の値は K_3 の値に比べて非常に大きいので、この水溶液は HPO_4^{2-} の加水分解により塩基性(エの答)を示す。

さらに、次の平衡を考える。

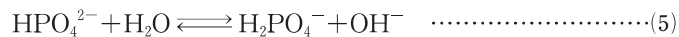


(6)式の平衡定数は次のようになる。

$$\begin{aligned} K_6 &= \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]^2} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \times \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]} = \frac{K_3}{K_2} \\ &= \frac{2.1 \times 10^{-13}}{6.2 \times 10^{-8}} = 3.38 \times 10^{-6} \text{ [mol/L]} \end{aligned}$$

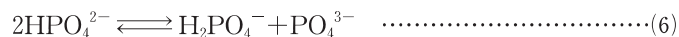
これらの平衡のうち、(3)式と(5)式の平衡定数を比較すると、(5)式の平衡定数の方が十分に大きいので(オの答)、(3)式の平衡は無視することができ、(5)式と(6)式の平衡を考慮すればよいことがわかる。

(5)式によって消費される HPO_4^{2-} の濃度を x [mol/L]、(6)式によって消費される HPO_4^{2-} の濃度を y [mol/L] とすると、(5)式より



	変化量	$-x$		$+x$	$+x$	[mol/L]
--	-----	------	--	------	------	---------

また、(6)式より



	変化量	$-y$	$+\frac{y}{2}$	$+\frac{y}{2}$	[mol/L]
--	-----	------	----------------	----------------	---------

この結果、平衡時における $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ は、 H_2PO_4^- が(5)式と(6)式によって生じることから

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = x + \frac{y}{2} \text{ [mol/L]}$$

となる。また、 $[\text{OH}^-]$ は、 OH^- が(5)式によって生じることから

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

一方, $[\text{PO}_4^{3-}]$ は, PO_4^{3-} が(6)式によって生じることから

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{y}{2} \text{ [mol/L]}$$

と表される。また, 平衡時における $[\text{HPO}_4^{2-}]$ は, (5)式と(6)式によって消費された分を考慮すると

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.10 - x - y \text{ [mol/L]}$$

であるが, x の値も y の値も 0.10 に対してきわめて小さいので, 問題文に示されているとおり

$$[\text{HPO}_4^{2-}] \doteq 0.10 \text{ [mol/L]}$$

と近似できる。

これらを, (5)式と(6)式の平衡定数を表す式に代入すると

$$K_5 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{\left(x + \frac{y}{2}\right)x}{0.10} = \frac{K_W}{K_2}$$

$$\therefore \left(x + \frac{y}{2}\right)x = \frac{K_W}{10K_2} \dots\dots\dots \text{[1]}$$

$$K_6 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]^2} = \frac{\left(x + \frac{y}{2}\right)\frac{y}{2}}{0.10^2} = \frac{K_3}{K_2}$$

$$\therefore \left(x + \frac{y}{2}\right)\frac{y}{2} = \frac{K_3}{100K_2} \dots\dots\dots \text{[2]}$$

[1]式より

$$x + \frac{y}{2} = \frac{K_W}{10K_2x} \quad \therefore \frac{y}{2} = \frac{K_W}{10K_2x} - x$$

これを[2]式に代入して, y を消去する。

$$\frac{K_W}{10K_2x} \times \left(\frac{K_W}{10K_2x} - x\right) = \frac{K_3}{100K_2}$$

さらに, 両辺に $100K_2^2$ をかけると

$$\frac{K_W^2}{x^2} - 10K_2K_W = K_2K_3$$

先に求めたとおり, $[\text{OH}^-] = x$ [mol/L] であるから

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_W^2}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{K_W^2}{x^2} = K_2K_3 + 10K_2K_W$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{K_2K_3 + 10K_2K_W}$$

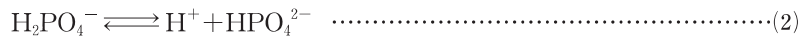
問4

(i) 水溶液の混合後, H_2PO_4^- と HPO_4^{2-} の濃度は

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.10 \times \frac{10}{10+10} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.10 \times \frac{10}{10+10} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

である。(2)式の平衡定数は



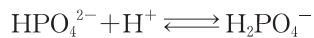
$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6.2 \times 10^{-8} \text{ [mol/L]}$$

と表せるので

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \times K_2 \\ &= \frac{5.0 \times 10^{-2}}{5.0 \times 10^{-2}} \times 6.2 \times 10^{-8} = 6.2 \times 10^{-8} \text{ [mol/L]} \end{aligned}$$

(ii) 塩酸を加える前の H_2PO_4^- および HPO_4^{2-} の物質量は, どちらも $0.10 \times 10 \times 10^{-3} \text{ mol}$ である。また, 加えた 0.10 mol/L 塩酸の体積を $v \text{ [mL]}$ とすると, その物質量は $0.10 \times v \times 10^{-3} \text{ [mol]}$ である。

塩酸を加えると



のように, H^+ は HPO_4^{2-} と反応して H_2PO_4^- が生じる。したがって, 塩酸を加えた後の水溶液の体積を, $(20+v) \times 10^{-3} = V \text{ [L]}$ とすると, H_2PO_4^- および HPO_4^{2-} のモル濃度は次のようになる。

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{0.10 \times (10+v) \times 10^{-3}}{V} \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{0.10 \times (10-v) \times 10^{-3}}{V} \text{ [mol/L]}$$

これらを「解答」のように(2)式の平衡定数 K_2 を表す式に代入すると, v が求められる。

添削課題**解答**

ア 同温・同圧下，気体の体積は物質質量に比例し

$$n(\text{放出空気}) = n_1(\text{乾燥空気}) + n_2(\text{エタノール})$$

より， $V = V_1 + V_2$ が成り立つ。

(答) $V = V_1 + V_2$

イ ボイル・シャルルの法則より，求める乾燥空気の体積を V_1 [L] とすると

$$V_1 = 0.60 \times \frac{760 + 30 - 27}{760} \times \frac{310}{300} = 0.622 \text{ [L]}$$

(答) 0.62L

ウ 気体の状態方程式より，求めるエタノールの体積を V_2 [L] とすると

$$1.01 \times 10^5 \times V_2 = \frac{0.20}{46.0} \times 8.31 \times 10^3 \times 310 \quad \therefore V_2 = 0.110 \text{ [L]}$$

(答) 0.11L

エ 混合気体では，(成分気体の分圧) = (モル分率) × (全圧) = (体積分率) × (全圧) が成り立つ。

エタノールで飽和した，310K， 1.01×10^5 Pa の空気の体積を V [L] とすると

$$V = V_1 + V_2 = 0.732 \text{ [L]}$$

$V_2 = 0.110$ [L]，また全圧は 1.01×10^5 Pa であるから， 1.01×10^5 Pa のエタノールで飽和した空気中のエタノールの分圧は

$$760 \times \frac{0.110}{0.732} = 1.14 \times 10^2 \text{ [mmHg]}$$

(答) 1.1×10^2 mmHg

オ エーテルはほぼ無極性の分子である。ジエチルエーテルはジメチルエーテルより分子量が大きく，分子間にファンデルワールス力が強く働くため沸点が高い。(71字)

解説

ア エタノールで飽和した，大気中へ放出された空気の物質質量 n は，ガラスびんから送り込まれて乾燥された空気の物質質量 n_1 と蒸発して飽和したエタノールの物質質量 n_2 の合計に等しく

$$n = n_1 + n_2$$

これと，同温・同圧下では気体の体積は物質質量に比例することより

$$V = V_1 + V_2$$

(気体定数を R とすると，気体の状態方程式より， $n = \frac{V}{RT}$ ， $n_1 = \frac{V_1}{RT}$ ， $n_2 = \frac{V_2}{RT}$ が成り立

つ。これを， $n = n_1 + n_2$ に代入すれば， $V = V_1 + V_2$ が得られる。)

イ 水蒸気で飽和した空気中に含まれている空気の分圧は，300K の下で

$$760 + 30 - 27 = 763 \text{ [mmHg]}$$

である。

オ エーテル分子 R_1-O-R_2 の極性は小さく、ほぼ無極性分子とみなすことができるので、分子間の相互に働く引力としてファンデルワールス力だけを考えればよい。構造が似た分子に働くファンデルワールス力は分子量に依存し、分子量が大きくなれば強く作用するようになる。したがって、分子量が大きく、ファンデルワールス力が強く働くジエチルエーテルの方が、ジメチルエーテルに比べて沸点が高くなる。

C3J
東大化学



会員番号	
------	--

氏名	
----	--

不許複製