

2章 物質の変化と平衡

1節 化学反応と熱・光エネルギー

問1 (教p. 83)

【解答】 55.7 kJ

【解説】 メタン 1 mol を完全燃焼させたとき、891 kJ の熱量が発生する。 CH_4 の分子量は 16.0 なので、1.00 g を完全燃焼させた場合の反応熱は、

$$891 \text{ kJ/mol} \times \frac{1.00 \text{ g}}{16.0 \text{ g/mol}} = 55.68 \text{ kJ} \\ \approx 55.7 \text{ kJ}$$

問2 (教p. 83)

【解答】 $\text{C}(\text{ダイヤモンド}) + \text{O}_2(\text{気})$
 $= \text{CO}_2(\text{気}) + 396 \text{ kJ}$

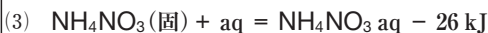
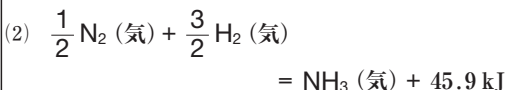
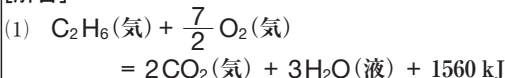
【解説】 原子量は $\text{C} = 12.0$ であるから、ダイヤモンド 1.0 mol が燃焼するときの発熱量は

$$6.60 \times \frac{12.0}{0.200} = 396 \text{ kJ}$$

この値が、ダイヤモンドの燃焼熱 [kJ/mol] になる。ダイヤモンド 1 mol が完全燃焼すると、二酸化炭素 1 mol が生じる。熱化学方程式では、物質の状態を書くこと、両辺をイコールで結ぶ(矢印ではない)こと、反応物 1 mol に対する熱量を表すので単位は kJ とする (kJ/mol ではない)ことに注意する。

問3 (教p. 85)

【解答】



【解説】

(1) 反応物であるエタンの係数を 1 とする。その結果、他の物質の係数が分数となってもかまわない。

(2) 生成物の係数が 1 になるように立てる。

(3) 溶解熱は、1 mol の物質が多量の水に溶解するときの熱量である。溶媒としての多量の水は、aq と表記して左辺におく。生じる水溶液は、化合物に aq を付して右辺におく。

問4 (教p. 86)

【解答】 $2.4 \times 10^3 \text{ kJ}$

【解説】 教科書 p.86 式〈8〉より、1 mol の水が蒸発するときに必要な熱量は、44 kJ であることがわかる。水の密度 1.0 g/cm^3 、水の分子量 18 より、1.0 L ($1.0 \times 10^3 \text{ cm}^3$) の水の物質量は、

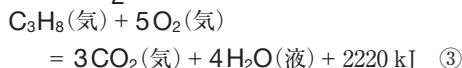
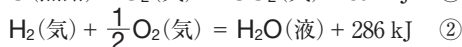
$$\frac{1.0 \text{ g/cm}^3}{18 \text{ g/mol}} \times 1.0 \times 10^3 \text{ cm}^3 = \frac{1.0 \times 10^3}{18} \text{ mol}$$
 よって、水 1.0 L が蒸発するときに必要な熱量は、

$$44 \text{ kJ/mol} \times \frac{1.0 \times 10^3}{18} \text{ mol} = 2.44 \times 10^3 \text{ kJ} \\ \approx 2.4 \times 10^3 \text{ kJ}$$

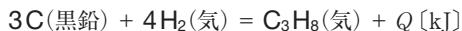
類題1 (教p. 88)

【解答】 106 kJ/mol

【解説】 与えられた生成熱と燃焼熱を熱化学方程式で表すと、次のようになる。



プロパンの生成を表す熱化学方程式は、



と表されるので、 $\textcircled{1} \times 3 + \textcircled{2} \times 4 - \textcircled{3}$ より、

$$Q = 394 \times 3 + 286 \times 4 - 2220 = 106 \text{ kJ}$$

【別解1】 プロパンの燃焼反応③において、反応物は $\text{C}_3\text{H}_8(\text{気}) + 5\text{O}_2(\text{気})$ 、生成物は $3\text{CO}_2(\text{気}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ である。プロパンの生成熱を $Q \text{ [kJ/mol]}$ とすると、

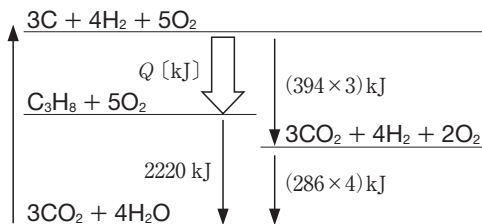
$$\begin{aligned} \text{反応熱} &= (\text{生成物の生成熱の総和}) \\ &\quad - (\text{反応物の生成熱の総和}) \end{aligned}$$

より,

$$2220 = (394 \times 3 + 286 \times 4) - (Q + 5 \times 0)$$

$$Q = 106 \text{ kJ}$$

[別解2] エネルギー図をかくと、次のようになる。



よって,

$$Q + 2220 = 394 \times 3 + 286 \times 4$$

$$Q = 106 \text{ kJ}$$

問5 (教p. 89)

[解答] 1412 kJ

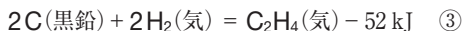
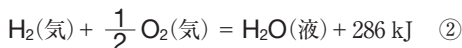
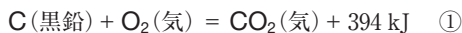
[解説] エタンの燃焼反応において、反応物は $\text{C}_2\text{H}_4(\text{気}) + 3\text{O}_2(\text{気})$ 、生成物は $2\text{CO}_2(\text{気}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ である。

$$\begin{aligned} \text{反応熱} &= (\text{生成物の生成熱の総和}) \\ &\quad - (\text{反応物の生成熱の総和}) \end{aligned}$$

よって,

$$\begin{aligned} &(394 \text{ kJ/mol} \times 2 \text{ mol} + 286 \text{ kJ/mol} \times 2 \text{ mol}) \\ &\quad - (-52 \text{ kJ/mol} \times 1 \text{ mol} + 0 \text{ kJ/mol} \times 3 \text{ mol}) \\ &= 1412 \text{ kJ} \end{aligned}$$

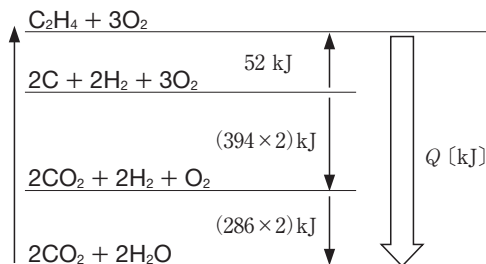
[別解1] 教科書p.89表4で与えられた生成熱を用いて、熱化学方程式をつくと、次のようになる。



よって、①×2+②×2-③より,

$$394 \text{ kJ} \times 2 + 286 \text{ kJ} \times 2 - (-52 \text{ kJ}) = 1412 \text{ kJ}$$

[別解2] エネルギー図をかくと次のようになる。

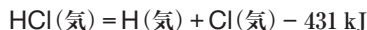


よって,

$$Q = 394 \text{ kJ} \times 2 + 286 \text{ kJ} \times 2 + 52 \text{ kJ} = 1412 \text{ kJ}$$

問6 (教p. 90)

[解答] $\text{Cl}_2(\text{気}) = 2\text{Cl}(\text{気}) - 243 \text{ kJ}$



[解説] 教科書p.90表5より、 $\text{Cl}-\text{Cl}$ の結合エネルギーは243 kJ/mol、 $\text{H}-\text{Cl}$ の結合エネルギーは431 kJ/molである。結合が切断されるときは吸熱であるため、熱化学方程式では右辺に負の値で表す。

論述問題2-1 (教p. 98)

1

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

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

節末問題2-1 (教p. 98)

1

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

[解説] 比熱が $4.18 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$ の水 1.00 kg ($= 1.00 \times 10^3 \text{ g}$) の温度を $(17.8 - 14.0) \text{ K}$ 上昇させたことから、グルコース 1.00 g の完全燃焼

によって発生した熱量は,

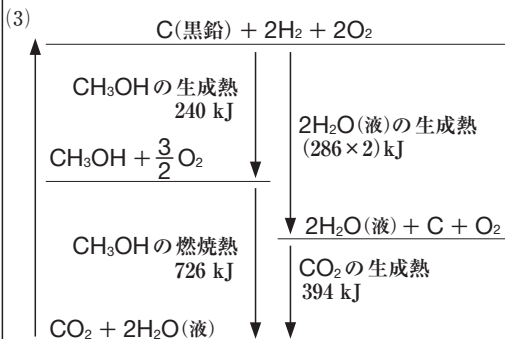
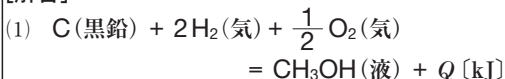
$$4.18 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K}) \times (17.8 - 14.0) \text{ K} \times 1.00 \times 10^3 \text{ g} \\ = 1.588 \times 10^4 \text{ J} \doteq 1.59 \times 10^4 \text{ J}$$

グルコース $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 180$ より, 1 mol あたりに換算すると,

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

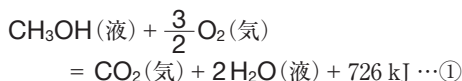
2

[解答]

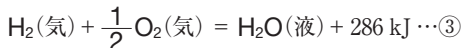


[解説] (1) 生成熱や燃焼熱は, 1 mol あたりの熱量であり, 単位に kJ/mol を用いるが, 熱化学方程式では, 係数で量的関係を表し, 単位を kJ とする。

(2) メタノールの燃焼の熱化学方程式は, 次のように表される。



炭素の燃焼熱は二酸化炭素の生成熱, 水素の燃焼熱は液体の水の生成熱とみなすことができる。これらの熱化学方程式は, 次のように表される。



メタノール 1 mol が成分元素の単体から生成する反応熱を求めると,

② + ③ × 2 - ① より,

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

したがって, 生成熱は, 240 kJ/mol となる。

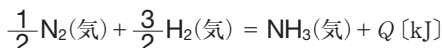
(3) のようなエネルギー図から求めてもよい。

(3) メタノールの生成は発熱反応であるから, 炭素, 水素, 酸素の単体のエネルギーが最も大きく, 燃焼によって生じる二酸化炭素と水のエネルギーが最も小さい。

3

[解答] 43.5 kJ/mol

[解説] アンモニア 1 mol が成分元素の単体から生成する反応熱を Q kJ とすると, 熱化学方程式は, 次のように表される。



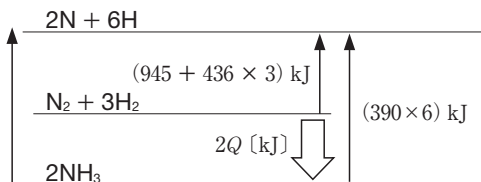
反応熱 = (生成物の結合エネルギーの総和)

- (反応物の結合エネルギーの総和) より,

$$390 \text{ kJ/mol} \times 3 \text{ mol} - \left(945 \text{ kJ/mol} \times \frac{1}{2} \text{ mol} + 436 \text{ kJ/mol} \times \frac{3}{2} \text{ mol} \right) = 43.5 \text{ kJ}$$

したがって, アンモニアの生成熱は 43.5 kJ/mol となる。

[別解] エネルギー図をかくと, 次のようになる (ここでは全体を 2 倍にして図示する)。



よって,

$$Q = \frac{390 \times 6 - (945 + 436 \times 3)}{2} \\ = 43.5 \text{ kJ}$$

2節 化学反応と電気エネルギー

問1 (教p.100)

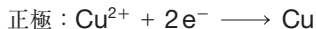
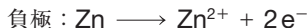
[解答] 電池の起電力は大きくなる。

[解説] 亜鉛よりイオン化傾向の大きなマグネシウムに代えると、正極の銅とのイオン化傾向の差が大きくなり、起電力は大きくなる。

問2 (教p.100)

[解答] ZnSO_4 水溶液の濃度は小さく、 CuSO_4 水溶液の濃度は大きくする。

[解説] ダニエル電池では、次の反応で、負極の亜鉛板が溶解し、正極では銅が析出する。

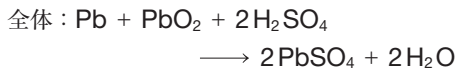
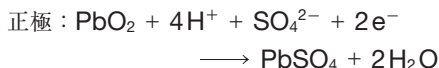
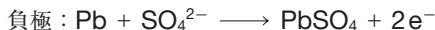


したがって、イオンが溶け出して濃度の上昇する負極側の溶液はできるだけ薄く、イオンが消費されて濃度が減少する正極側の溶液はできるだけ濃くしておいた方が放電の反応が長く続く。

問3 (教p.103)

[解答] (1) 質量は増加 (2) 質量は増加
(3) 質量は減少

[解説] 鉛蓄電池の各極の反応と全体の反応は次のようになる。

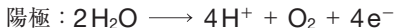


PbSO_4 は不溶性で極板に付着するので、負極は $\text{Pb} \Rightarrow \text{PbSO}_4$ 、正極は $\text{PbO}_2 \Rightarrow \text{PbSO}_4$ となっていずれも質量が増加する。一方、希硫酸は H_2SO_4 が消費されて H_2O になるので、質量は減少する。

問4 (教p.108)

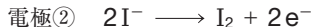
[解答] 陽極: 酸素 (O_2) 陰極: 水素 (H_2)

[解説] それぞれの電極では、次の反応が起こる (教科書 p.108 表 2 参照)。



類題1 (教p.111)

[解答] (1) 電極① $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$



(2) 水素 1.34 L

(3) ① pH は増加

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

(2) ①では水素が発生する。例題2(2)より、回路に流れた電子の物質量は 0.120 mol なので、発生する水素は、

$$0.120 \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 22.4 \text{ L/mol} = 1.344 \div 1.34 \text{ L}$$

[別解] 例題2の電極②で、酸素が 0.672 L 発生している。同じ電気量で発生する水素と酸素の体積比は $2:1$ なので、

$$0.672 \text{ L} \times 2 = 1.344 \text{ L} \div 1.34 \text{ L}$$

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

論述問題2-2 (教p.114)

1

[解答] 例 ダニエル電池は、ボルタ電池よりも放電時に起電力が下がりにくく、放電時間も長い。

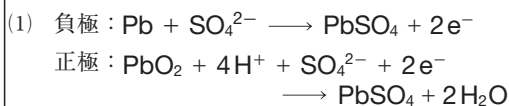
[解説] ボルタ電池、ダニエル電池ともに用いる極板は亜鉛、銅で起電力はともに 1.1 V である。ボルタ電池では電解液として希硫酸を用いるため正極(銅板)で水素が発生する。ダニエル電池では、電解液の硫酸亜鉛水溶液や硫酸銅(Ⅱ)

水溶液の濃度を変化させることで放電時間を長くすることが可能である。負極では亜鉛が酸化されるため、硫酸亜鉛水溶液の濃度をより小さくし、正極では銅板に銅が還元されて付着するため硫酸銅(Ⅱ)水溶液の濃度をより大きくすることにより、放電時間を長くすることができる。

節末問題 2-2 (教p.114)

1

[解答]



(2) 正極: 2.4 g 増加, 負極: 3.6 g 増加

[解説] (1) 鉛蓄電池の負極活物質は Pb (酸化数 0) で、放電によって電子 2 mol を失って Pb^{2+} (酸化数 + 2) となり、電解質溶液中の SO_4^{2-} と化合し、不溶性の PbSO_4 をつくって極板に析出する。正極活物質は PbO_2 (酸化数 + 4) で、放電によって電子 2 mol を受け取って Pb^{2+} (酸化数 + 2) となり、負極と同様に電解質溶液中の SO_4^{2-} と化合し、不溶性の PbSO_4 をつくって極板に析出する。

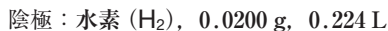
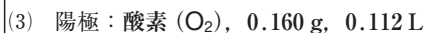
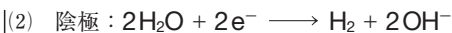
(2) この電池の正極では、電子 2 mol 分で PbO_2 (239) \rightarrow PbSO_4 (303) の変化が起こり、質量が $303 - 239 = 64 \text{ g}$ 増加する。負極では、電子 2 mol 分で Pb (分子量 207) \rightarrow PbSO_4 (303) の変化が起こり、質量が $303 - 207 = 96 \text{ g}$ 増加する。2.0 A の電流で 1.0 時間 ($= 3.6 \times 10^3 \text{ 秒}$) 放電したときの質量変化は、ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ より、

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

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

2

[解答]



[解説] (1) 陽極では、酸化される反応が起こる。

硫酸ナトリウム水溶液中の SO_4^{2-} はこれ以上酸化されないの、溶媒である水が酸化される。

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

(3) 0.500 A, 3860 s で流れた電子は、

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

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

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

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

よって、発生する O_2 の質量は、

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

また、1 mol の気体は標準状態で 22.4 L であるから、発生する O_2 の体積は、

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

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

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

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

よって、発生する H_2 の質量は、

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

発生する H_2 の体積は、

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

3節 反応の速さとしくみ

類題 1 (教p.118)

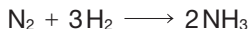
[解答] (1) $\overline{v_{\text{N}_2}} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$

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

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

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

【解説】 化学反応式は、次のようになる。



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

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

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

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

となるので, 濃度の変化量は,

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

同様に, H_2 の減少量と濃度の変化量は,

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

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

したがって, 20 秒間の平均の反応速度は,

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

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

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

$$\begin{aligned} (2) \quad \overline{v}_{\text{N}_2} : \overline{v}_{\text{H}_2} : \overline{v}_{\text{NH}_3} \\ &= 5.0 \times 10^{-4} : 1.5 \times 10^{-3} : 1.0 \times 10^{-3} \\ &= 1 : 3 : 2 \end{aligned}$$

化学反応式の係数の比と一致する。

問 1 (教p. 119)

【解答】 例気体の状態方程式 $pV = nRT$ より,

$p = \frac{n}{V} RT$ となる。 R は定数で, 温度一定 (T が一定) ならば RT は一定となるので, 気体のモル濃度 $\frac{n}{V}$ は気体の圧力 p に比例する。

【解説】 モル濃度は物質量 [mol] を体積 [L] で割った値になる。気体の状態方程式の V [L] と n

[mol] から計算される $\frac{n}{V}$ [mol/L] は気体のモル濃度になる。

問 2 (教p. 121)

【解答】 例同じ質量でも, 鉄板に比べてスチールウールの方が表面積がはるかに大きいので, 反応速度が非常に大きくなるから。

【解説】 スチールウールは, 細い線状の鉄である。鉄板と比べてはるかに表面積が大きいので, 酸素と衝突する頻度が増え, 酸化の反応が非常に速くなる。

問 3 (教p. 123)

【解答】 8 倍

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

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

となるので,

$$2 \times 2 \times 2 = 8 \text{ 倍}$$

論述問題 2-3 (教p. 133)

1

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

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

2

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

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

節末問題 2-3 (教p. 133)

1

【解答】 (1) 毎秒 0.01 mol/L ずつ増加
(2) 9 倍

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



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

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

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

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

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

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

2

【解答】 (1) (a) (2) (d) (3) (c) (4) (b)

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

- (2) 鉄が空気中でさびていくとき、くぎのような塊の場合は発熱を観測するほどではない (反応が遅い) が、粉末の場合は発熱を観測できるほど反応が速い。これは、粉末にすると表面積が大きくなり、酸素と触れやすくなるからである。
- (3) 過酸化水素水は、常温・常圧でゆっくり分解して酸素を発生する。酸化マンガン(IV) MnO_2 を加えると容易に酸素が発生するのは、 MnO_2 が触媒として働き、分解速度を大きくするからである。
- (4) 化学反応は、反応温度を上げると反応が速くなる。銅片を熱することにより、酸化の速度が速くなってすぐに黒くなる。

3

【解答】 (1) 活性化エネルギー: $y \text{ [kJ]}$
反応熱: $z \text{ [kJ]}$
(2) 活性化エネルギー: $(x + y) \text{ [kJ]}$
反応熱: $z \text{ [kJ]}$
(3) 活性化エネルギー: $(x + y + z) \text{ [kJ]}$
反応熱: $-z \text{ [kJ]}$

【解説】 (1) 触媒を用いたときは、 $y \text{ [kJ]}$ だけのエネルギー (活性化エネルギー) によって、反応物から図中の低い方のピークの活性化状態に至る。そこから生成物となるときには、 $(y + z) \text{ [kJ]}$ のエネルギーが放出されるが、先に $y \text{ [kJ]}$ の活性化エネルギーが吸収されているので、差し引き $z \text{ [kJ]}$ の反応熱となる。

(2) 触媒を用いないときは、 $(x + y) \text{ [kJ]}$ の活性化エネルギーによって、反応物から図中の高い方のピークの活性化状態に至る。そこから生成物となるときには、 $(x + y + z) \text{ [kJ]}$ のエネルギーが放出されるが、先に $(x + y) \text{ [kJ]}$ の活性化エネルギーが吸収されているので、差し引き $z \text{ [kJ]}$ の反応熱となる。

(3) 逆反応においては、生成物のもつエネルギーから活性化状態のエネルギーまでがその活性化エネルギーとなる。また、反応熱は、内部エネ

ルギーの減少分が熱となって放出されるものなので、反応の結果内部エネルギーが増加する場合は、吸熱反応となる。

4節 化学平衡

問1 (教p. 134)

[解答] (1)

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

問2 (教p. 138)

[解答] (3)

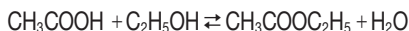
[解説] 可逆反応 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$

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

類題1a (教p. 138)

[解答] 1.6

[解説] 平衡状態における各物質の物質量の関係は、次のようになる。



反応前	3.0 mol	3.5 mol	0 mol	0 mol
	↓-1.8 mol	↓-1.8 mol	↓+1.8 mol	↓+1.8 mol
平衡時	1.2 mol	1.7 mol	1.8 mol	1.8 mol

混合液の体積を V [L] とすると、

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{1.2}{V} \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = \frac{1.7}{V} \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{1.8}{V} \text{ [mol/L]}$$

したがって、平衡定数は、

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{1.8 \times 1.8 \text{ (mol/L)}^2}{1.2 \times 1.7 \text{ (mol/L)}^2} = 1.58 \div 1.6$$

類題1b (教p. 138)

[解答] 平衡定数 = 36 HI 生成量 = 1.5 mol

[解説] 平衡状態における各物質の物質量の関係は、次のようになる。

	H_2	+	I_2	\rightleftharpoons	2HI
反応前	0.50 mol		0.35 mol		0 mol
	↓-0.30 mol		↓-0.30 mol		↓+0.60 mol
平衡時	0.20 mol		0.05 mol		0.60 mol

容器の体積を V [L] とすると、

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

$$[\text{HI}] = \frac{0.60}{V} \text{ [mol/L]}$$

したがって、平衡定数は、

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

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

	H_2	+	I_2	\rightleftharpoons	2HI
反応前	1.0 mol		1.0 mol		0 mol
	↓- x [mol]		↓- x [mol]		↓+ $2x$ [mol]
平衡時	$(1.0-x)$ [mol]		$(1.0-x)$ [mol]		$2x$ [mol]

容器の体積を V [L] とすると、

$$[\text{H}_2] = \frac{1.0-x}{V} \text{ [mol/L]} \quad [\text{I}_2] = \frac{1.0-x}{V} \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{HI}] = \frac{2x}{V} \text{ [mol/L]}$$

したがって、平衡定数は

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

よって、 $x = 0.75$

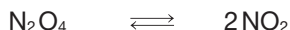
したがって、HI の生成量 ($2x$) は、

$$2 \text{ mol} \times 0.75 = 1.5 \text{ mol}$$

類題2 (教p.140)

[解答] (1) 60 % (2) $7.2 \times 10^5 \text{ Pa}$

[解説] (1) 容積と温度が一定なので、各成分気体の分圧は物質質量に比例する。平衡状態における各気体の分圧は、次のようになる。



反応前 $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 0 Pa
 $\downarrow -x \text{ [Pa]}$ $\downarrow +2x \text{ [Pa]}$

平衡時 $(2.0 \times 10^5 - x) \text{ [Pa]}$ $2x \text{ [Pa]}$

したがって、平衡時の全圧は x を用いると、

$$2.0 \times 10^5 - x + 2x = 2.0 \times 10^5 + x \text{ [Pa]}$$

となる。

$$2.0 \times 10^5 + x = 3.2 \times 10^5 \text{ より}$$

$$x = 1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$\text{解離した割合 [\%]} = \frac{1.2 \times 10^5}{2.0 \times 10^5} \times 100 = 60 \%$$

(2) N_2O_4 と NO_2 の分圧は、

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 2.0 \times 10^5 - 1.2 \times 10^5 = 8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{NO}_2} = 2 \times 1.2 \times 10^5 = 2.4 \times 10^5 \text{ Pa}$$

成分気体の分圧を用いた圧平衡定数 K_p は、

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2^2}}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(2.4 \times 10^5)^2 \text{ Pa}^2}{8.0 \times 10^4 \text{ Pa}} = 7.2 \times 10^5 \text{ Pa}$$

問3 (教p.142)

[解答] (1) 右 (2) 左

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

[別解] (1) 化学平衡の法則から、

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

がなりたつ。一定の温度のもとでは、平衡定数 K は変化しないから、 H_2 を加えたとき、 H_2 と I_2 が減少する (HI が増加する) 方向に平衡が移動する。すなわち、平衡は右に移動する。

(2) 平衡定数 K は次のように表される。(1)と同様に考えればよい。

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

問4 (教p.144)

[解答] (1) 右 (2) 左 (3) 移動しない。

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

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

(2) 固体の炭素の濃度は容器の体積に関係しない。気体だけを見ると、左辺は1 mol、右辺は2 mol なので、左に移動すると減少する。

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

[別解] 化学平衡の法則から、(1)では

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

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

(2)の平衡定数は次のようになる。

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

問5 (教p.145)

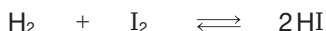
[解答] 発熱

[解説] 低温にすると、温度低下を緩和する方向、すなわち、発熱反応の方向に平衡が移動する。

問 i (教p.146)

[解答] $n = 2.0$

[解説] 平衡状態における各物質の物質量の関係は、次のようになる。



反応前 $n \text{ [mol]}$ $n \text{ [mol]}$ 0 mol

$\downarrow -x \text{ [mol]}$ $\downarrow -x \text{ [mol]}$ $\downarrow +2x \text{ [mol]}$

平衡時 $(n-x) \text{ [mol]}$ $(n-x) \text{ [mol]}$ $2x = 3.0 \text{ mol}$

これより $x = 1.5 \text{ mol}$ であり、容器は1 L であるから、

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = (n - 1.5) [\text{mol/L}]$$

$$[\text{HI}] = 3.0 \text{ mol/L}$$

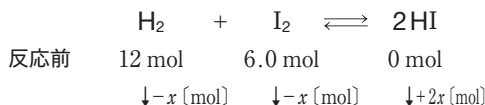
$$K = \frac{3.0^2 (\text{mol/L})^2}{(n - 1.5)^2 (\text{mol/L})^2} = 36$$

よって, $n = 2.0$

問 ii (教p. 146)

[解答] (1) 4.0 (2) 2.0 mol

[解説] (1) 平衡状態における各物質の物質量の関係は, 次のようになる。



$$\text{平衡時} \quad (12.0 - x) [\text{mol}] \quad (6.0 - x) [\text{mol}] \quad 2x = 8.0 \text{ mol}$$

これより $x = 4.0 \text{ mol}$ であり, 容器は 100 L であるから,

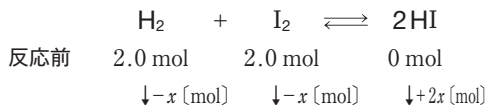
$$[\text{H}_2] = \frac{(12.0 - 4.0) \text{ mol}}{100 \text{ L}} = 0.080 \text{ mol/L}$$

$$[\text{I}_2] = \frac{(6.0 - 4.0) \text{ mol}}{100 \text{ L}} = 0.020 \text{ mol/L}$$

$$[\text{HI}] = 0.080 \text{ mol/L}$$

$$\text{これより, } K = \frac{0.080^2}{0.080 \times 0.020} = 4.0$$

(2) 平衡状態における各物質の物質量の関係は, 次のようになる。



$$\text{平衡時} \quad (2.0 - x) [\text{mol}] \quad (2.0 - x) [\text{mol}] \quad 2x [\text{mol}]$$

容器は 100 L であるから,

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{(2.0 - x) \text{ mol}}{100 \text{ L}} [\text{mol/L}]$$

$$[\text{HI}] = \frac{2x}{100} [\text{mol/L}]$$

これより, 平衡定数の式をつくると,

$$K = \frac{\left(\frac{2x}{100}\right)^2 (\text{mol/L})^2}{\left(\frac{2.0 - x}{100}\right)^2 (\text{mol/L})^2} = 4.0$$

$$\text{これより, } \frac{2x}{2.0 - x} = 2.0 \quad \text{よって, } x = 1.0$$

HI は $2x [\text{mol}]$ 生じているので,

$$2 \times 1.0 = 2.0 \text{ mol}$$

類題3 (教p. 147)

[解答] 平衡定数は小さくなる。

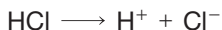
[解説] $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$

の正反応が発熱反応であるから, 温度を上昇させると平衡は左に移動し, 平衡定数の分母が大きくなり, 分子が小さくなる。したがって, 平衡定数は小さくなる。

類題4 (教p. 152)

[解答] $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $1.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$

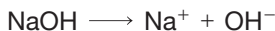
[解説] 塩酸は強酸なので, 水溶液中で完全に電離しているものとする。



0.0010 mol/L の塩酸なので,

$$[\text{H}^+] = 0.0010 \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

一方, 水酸化ナトリウムは強塩基なので, 水溶液中で完全に電離しているものとする。



よって, 0.001 mol の NaOH から 0.001 mol の OH^- ができる。

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

$$[\text{OH}^-] = 0.001 \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

より,

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

類題5 (教p. 154)

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

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

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

電離度 $\alpha = 0.010$ より,

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

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

より,

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

$$= 1.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

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

問6 (教p.155)

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

[解説] 酢酸の電離定数 K_a は、濃度を $c \text{ (mol/L)}$ 、電離度を α とすると、

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

で表される。いま、 α が小さいため $1-\alpha \div 1$ と近似すると、

$$K_a = c\alpha^2 = 0.10 \times (1.8 \times 10^{-2})^2 \text{ mol/L}$$

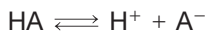
$$= 3.24 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\div 3.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

問7 (教p.155)

[解答] $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

[解説] 弱酸 HA の電離平衡は次式で表される。



したがって、平衡定数は、

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

となる。

問8 (教p.155)

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

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

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

$$\text{となるから, } \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{2.8 \times 10^{-5}}{0.070}} = 2.0 \times 10^{-2}$$

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

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

問9 (教p.155)

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

[解説] $1-\alpha \div 1$ を用いると、 $[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a}$ より、

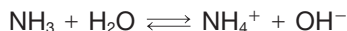
$$[\text{H}^+] = \sqrt{0.30 \times 3.0 \times 10^{-5}}$$

$$= 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

問10 (教p.157)

[解答] $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

[解説] アンモニア水のモル濃度を c 、電離度を α とすると、反応前と平衡状態での量的関係は、次のようになる。



反応前 c 0 0

電離平衡 $c(1-\alpha)$ $c\alpha$ $c\alpha$

$$c = 0.10 \text{ mol/L}, \alpha = 0.013 \text{ より,}$$

$$[\text{OH}^-] = 0.10 \text{ mol/L} \times 0.013$$

$$= 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

類題6 (教p.158)

[解答] (1) $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (2) $\text{pH} = 11.2$

[解説] (1) アンモニア水の濃度 $c' = 0.10 \text{ mol/L}$ 、電離定数 $K_b = 1.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ より、

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{c'K_b}$$

$$= \sqrt{0.10 \text{ mol/L} \times 1.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}$$

$$= \sqrt{1.7 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)}^2}$$

$$= 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

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

より、

$$[\text{H}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2}{1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} = \frac{1.0 \times 10^{-11}}{1.3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10} \left(\frac{1.0 \times 10^{-11}}{1.3} \right) = \log_{10} 1.3 + 11$$

$$= 0.18 + 11 = 11.18 \div 11.2$$

問iii (教p.160)

[解答] pH は、小さい方から 7 に近づく (7 を超えない)。

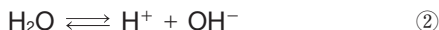
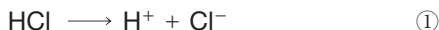
[解説] 1000 倍に薄めた塩酸の濃度は、

$$1 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 0.001 = 1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

となるが、このような希薄な溶液では、水の電離で生じる水素イオンの濃度を考慮しなくてはいけない。水から生じた水素イオンのため、pHは7より大きくなる(塩基性になる)ことはない。

[補足] pHの値がいくらになるか考えてみる。

塩酸と水の電離は、次のように表される。



この水溶液の $[\text{H}^+]$ は、式①と式②で生じるものの合計になる。式②で生じる $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ は等しいので、

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

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

より、

$$1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$$

$$= (1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L} + [\text{OH}^-])[\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = 9.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L} + 9.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$= 1.05 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

よって、

$$\text{pH} = -\log(1.05 \times 10^{-7}) = 6.978 \div 6.98$$

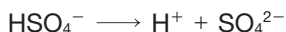
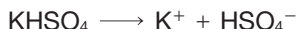
このように、計算上はほとんど7になるが、実際には、実験に用いる純水が空気中の CO_2 を溶かしているため、 $\text{pH} = 6$ 程度になる。

問11 (教p. 162)

[解答] (1) 酸性 (2) 塩基性 (3) 中性
(4) 中性 (5) 酸性

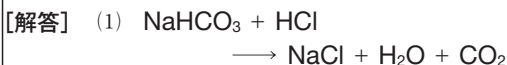
[解説] 塩の成分となる酸や塩基の強い方の性質が現れる。

- (1) 弱塩基 NH_3 と強酸 HNO_3 からなる正塩
- (2) 強塩基 NaOH と弱酸 H_2CO_3 からなる正塩
- (3) 強塩基 NaOH と強酸 HNO_3 からなる正塩
- (4) 強塩基 NaOH と強酸 H_2SO_4 からなる正塩
- (5) 強酸 H_2SO_4 と強塩基 KOH の酸性塩で、

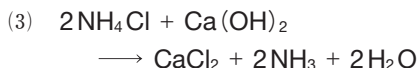


となり酸性を示す。

問12 (教p. 163)



(2) 反応しない。



(4) 反応しない。

[解説] (1) 弱酸の塩である炭酸水素ナトリウムに強酸である塩酸を加えると、弱酸である炭酸が遊離する反応が起こる。生じた炭酸はすぐに分解し、二酸化炭素と水になる。

(2) 強酸と強塩基の塩である硝酸カリウムは硫酸とは反応しない。

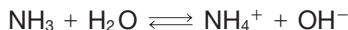
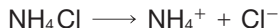
(3) 弱塩基の塩である塩化アンモニウムに強塩基である水酸化カルシウムを加えて加熱すると、弱塩基であるアンモニアが遊離する。

(4) 強酸と強塩基の塩である硫酸ナトリウムは水酸化カリウムとは反応しない。

類題 i (教p. 167)

[解答] $\text{pH} = 9.4$

[解説] NH_4Cl は水溶液中で完全に電離し、 NH_3 は水溶液中で一部が電離している。



混合水溶液 1 L 中で、アンモニアの電離平衡は塩化アンモニウムから生じた NH_4^+ によって左に偏り、アンモニアの電離で生じる NH_4^+ の量は非常に小さく、ほとんどが NH_3 になっているとみなせる。(ただし、その場合も $[\text{OH}^-] = 0 \text{ mol/L}$ ではない。)

溶液の混合によって体積は2倍になったので、

$$[\text{NH}_4^+] = 0.050 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_3] = 0.050 \text{ mol/L}$$

とみなせる。

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \text{ より、}$$

$$K_b = 2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \text{ であるから、}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.050 \text{ mol/L}}{0.050 \text{ mol/L}} \times 2.3 \times 10^{-5}$$

$$= 2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{よって, } [\text{H}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.3 \times 10^{-5}} = 2.3^{-1} \times 10^{-9}$$

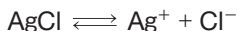
$$\text{pH} = -\log_{10}(2.3^{-1} \times 10^{-9}) = 9.0 + \log_{10} 2.3$$

$$= 9.0 + 0.36 = 9.36 \div 9.4$$

問13 (教p. 171)

【解答】 例塩化銀の沈殿は溶解し, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ が生成して無色透明になる。

【解説】 塩化銀は普通不溶性とされるが, 溶解平衡の状態になってわずかに銀イオン Ag^+ が生じている。



アンモニア NH_3 を加えると, Ag^+ が NH_3 と配位結合して $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ となるため, Ag^+ は減少し, 溶解平衡が右に移動する。よって, 塩化銀はどんどん溶解する。

類題7 (教p. 172)

【解答】 ZnS は $[\text{Zn}^{2+}] > 2.1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ のとき沈殿する。

CuS は $[\text{Cu}^{2+}] > 6.5 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$ のとき沈殿する。

【解説】 教科書p.170表6 または例題7に記載されている溶解度積は,

$$[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 2.1 \times 10^{-18} (\text{mol/L})^2$$

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 6.5 \times 10^{-30} (\text{mol/L})^2$$

であるから, 沈殿の生じ始める濃度は,

$$[\text{Zn}^{2+}] > \frac{2.1 \times 10^{-18}}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{2.1 \times 10^{-18}}{1.0 \times 10^{-16}}$$

$$= 2.1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] > \frac{6.5 \times 10^{-30}}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{6.5 \times 10^{-30}}{1.0 \times 10^{-16}}$$

$$= 6.5 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$$

論述問題2-4 (教p. 175)

1

【解答】 例正反応と逆反応の反応速度が等しくな

り, 見かけ上, 反応が止まっているような状態。

【解説】 化学平衡とは, 可逆反応において正反応と逆反応の反応速度が同じ状態をいう。

2

【解答】 例 NaCl は溶けて Na^+ と Cl^- に電離するだけなので中性だが, NaHCO_3 は電離して生じた HCO_3^- が水と反応し, OH^- を生じるため弱塩基性となる。

【解説】 塩化ナトリウムは, 強酸である塩化水素と強塩基である水酸化ナトリウムとの中和反応で生成される塩である。この塩の水溶液はナトリウムイオンと塩化物イオンに電離をするが加水分解はしない。しかし, 炭酸水素ナトリウム水溶液ではナトリウムイオンと炭酸水素イオンに電離をしたのち, 炭酸水素イオンが加水分解をするため水酸化イオンが生じ塩基性を示す(教科書p.162〈62〉式)。

節末問題2-4 (教p. 175)

1

【解答】 (c)

【解説】 $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2 + 56.5 \text{ kJ}$

左辺(反応物)は NO と O_2 が計3 mol, 右辺(生成物)は NO_2 が2 mol なので, 右辺の方が物質量が少ない。また, 右方向が発熱反応である。

この反応を右辺に進めるには,

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

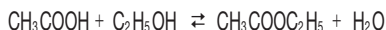
②発熱する方向に平衡を移動させればよい。温度を低くすれば, その変化を緩和しようとして発熱する方向に平衡が移動する。

①②をとともに満たすのは(c)である。

2

[解答] (1) 酢酸エチル 0.7 mol, エタノール 0.3 mol, 水 0.7 mol (2) 5

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



開始時	1 mol	1 mol	0 mol	0 mol
	↓-0.7 mol	↓-0.7 mol	↓+0.7 mol	↓+0.7 mol
平衡時	0.3 mol	0.3 mol	0.7 mol	0.7 mol

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

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{\left(\frac{0.7}{v}\right)^2}{\left(\frac{0.3}{v}\right)^2} = 5.4 \div 5$$

3

[解答] (c), (d)

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

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

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

4

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

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

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

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

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

$\alpha \ll 1$ であるから、

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

となるので、

$$[\text{H}^+]^2 = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 0.28 \text{ mol/L} = 2.8^2 \times 10^{-6} (\text{mol/L})^2$$

$$[\text{H}^+] = \pm \sqrt{2.8^2 \times 10^{-6} (\text{mol/L})^2}$$

濃度は正の値をとるので、

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

5

[解答] (1) $1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (2) 5.0
(3) 13.0 (4) 10.6

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

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

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

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

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

(3) NaOH の式量は 40 なので、その 2.0 g の物質量は、

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

これを水に溶かして 500 mL にすると、濃度は、

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

NaOH は、強塩基で電離度 1 なので、

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

水のイオン積より、

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

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

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

$$[\text{OH}^-] = c\alpha = 0.01 \text{ mol/L} \times 0.04 = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}} \\
 &= \frac{1.0 \times 10^{-10}}{4} \text{ mol/L} \\
 \text{pH} &= -\log_{10} \frac{1.0 \times 10^{-10}}{4} \\
 &= -\{\log_{10} (1.0 \times 10^{-10}) - \log_{10} 2^2\} \\
 &= -(-10 - 2 \log_{10} 2) \\
 &= -(-10 - 0.6) \\
 &= 10.6
 \end{aligned}$$

章末問題 2章 (教p. 180)

1

[解答] (1) 1.21 °C (2) 56.0 kJ

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

$$\begin{aligned}
 4.18 \text{ J/(mL} \cdot ^\circ\text{C)} \times 100 \text{ mL} \times x \text{ [}^\circ\text{C]} &= 505 \text{ J} \\
 x &= 1.208 ^\circ\text{C}
 \end{aligned}$$

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

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

Q は 1 mol あたりの熱量なので、NaOH の式量は 40.0 より、

$$\begin{aligned}
 Q &= 280 \text{ J} \div \frac{0.200 \text{ g}}{40.0 \text{ g/mol}} \\
 &= 5.60 \times 10^4 \text{ J/mol} = 56.0 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

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

2

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

[解説] それぞれの電極では、次の反応が起こる。



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

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

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

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

溶液が 100 mL であることより、濃度は、

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

水のイオン積より、

$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+] &= \frac{1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} \\
 &= 2.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L} \\
 \text{pH} &= -\log_{10} (2.0 \times 10^{-13}) \\
 &= 13 - \log_{10} 2 \\
 &= 13 - 0.3 = 12.7
 \end{aligned}$$

3

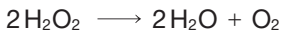
[解答] (1) $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$

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

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

$$\begin{aligned}
 n &= \frac{pV}{RT} = \frac{(1.010 - 0.040) \times 10^5 \times 0.0180}{8.3 \times 10^3 \times 300} \\
 &= 0.701 \times 10^{-3} \text{ mol}
 \end{aligned}$$

となる。この酸素は、



の反応で発生したものであるから、分解した過酸化水素は、

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

したがって、平均の反応速度は、

$$\begin{aligned}
 v &= \frac{\Delta [\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1.40 \times 10^{-3} \text{ mol} / 0.010 \text{ L}}{60 \text{ s}} \\
 &= 2.33 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)} \\
 &\div 2.3 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}
 \end{aligned}$$

(2) (1)の結果から, 60 秒後のモル濃度は,

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

になるから, 0 ~ 60 秒の平均の濃度は,

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

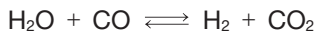
$$k = \frac{v}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{2.33 \times 10^{-3} \text{ mol/(L}\cdot\text{s)}}{0.570 \text{ mol/L}}$$

$$= 4.08 \times 10^{-3} / \text{s} \div 4.1 \times 10^{-3} / \text{s}$$

4

[解答] 6.0

[解説] 反応前と平衡状態での量的関係は, 次のようになる。



反応前 3.00 mol 4.00 mol 0 mol 0 mol

平衡時 0.60 mol 1.60 mol 2.40 mol 2.40 mol

容積を v としたときの平衡定数 K は,

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

$$= \frac{\frac{2.40}{v} \text{ mol/L} \times \frac{2.40}{v} \text{ mol/L}}{\frac{0.60}{v} \text{ mol/L} \times \frac{1.60}{v} \text{ mol/L}} = 6.0$$