

化学の基本シリーズ1 一般化学
章末問題の解答

第1章

1 (1) 混合物 (2) 純物質 (3) 混合物 (4) 純物質

2 (1) 陽子 : 3 個, 中性子 : 3 個, 電子 : 3 個

(2) 陽子 : 17 個, 中性子 : 18 個, 電子 : 17 個

(3) 陽子 : 92 個, 中性子 : 143 個, 電子 : 92 個

3 4分の1は, 半分のさらに半分なので, ^{137}Cs の数が4分の1になるまでの日数は30年の倍, つまり60年である. また, 1%になるまでの日数を y 年, ^{137}Cs の半減期を λ 年とすると,

$$\frac{1}{100} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{y}{\lambda}} \quad \text{式(1.1)}$$

である. この式から,

$$y = \lambda \times \log_2 100 = 199.3 \cdots \quad \text{式(1.2)}$$

となり, ^{137}Cs の数が1%未満になるのは200年後である.

第2章

$$1 \quad 10 \times \frac{20}{100} + 11 \times \frac{80}{100} = 10.8$$

より B の原子量は 10.8 である.

$$2 \quad (1) \quad 1 \times 2 + 16 \times 1 = 18 \quad \text{より} \quad 18$$

$$(2) \quad 23 \times 1 + 35.5 \times 1 = 58.5 \quad \text{より} \quad 58.5$$

$$(3) \quad 12 \times 2 + 1 \times 6 + 16 \times 1 = 44 \quad \text{より} \quad 44$$

$$3 \quad (1) \quad 18 \times 2 = 36 \quad \text{より} \quad 36 \text{ g}$$

$$(2) \quad \frac{880}{44} = 20 \quad \text{より} \quad 20 \text{ mol}$$

4 Cl の原子量は 35.5 であるから, 水道水 1 L に含まれる Cl 原子の物質量は

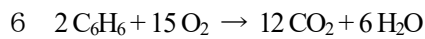
$$1 \times 10^{-3} \text{ g} / 35.5 = 0.028 \times 10^{-3} \text{ mol} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

である. したがって, 体積モル濃度は $2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ である.

5 H_3PO_4 の分子量は 98 である. 100 g の濃リン酸には 85 g の H_3PO_4 が含まれているので, 体積モル濃度は

$$\frac{85 \text{ g}}{98 \text{ g mol}^{-1}} \bigg/ \frac{100 \text{ g}}{1.69 \text{ g cm}^{-3} \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1}} = 15.1 \text{ mol L}^{-1} \quad (\text{式 2.12})$$

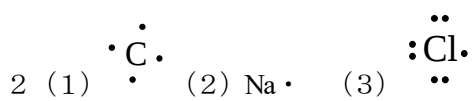
より, 15.1 mol L^{-1} である.



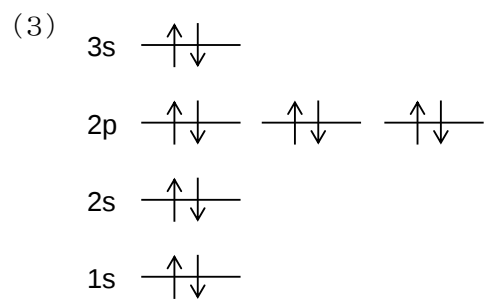
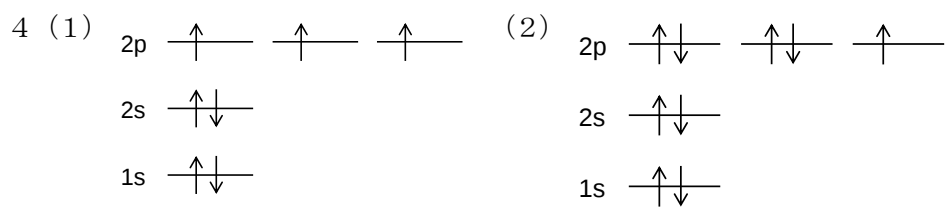
第3章

1 以下の表の通り.

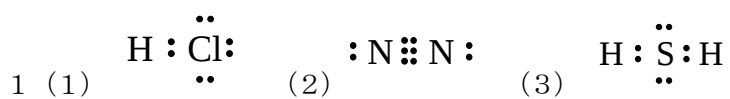
元素	K 殻	L 殻	M 殻
${}_3\text{Li}$	2	1	
${}_9\text{F}$	2	7	
${}_{11}\text{Na}$	2	8	1



3 (1) $n=1, l=0$ (2) $n=2, l=1$ (3) $n=4, l=3$



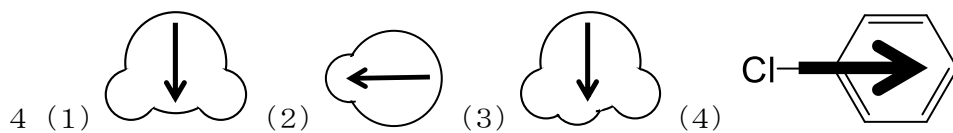
第4章



2 (1) 共有結合 (2) 共有結合 (3) イオン結合 (4) 金属結合

3 極性分子 : NO, HCl

無極性分子 : H₂, N₂, CO₂, ベンゼン



第5章

1 まず、単位格子の一边 a と原子半径 r の関係を求めよう。体心立方構造においては、立方体の体対角線の長さは一边の $\sqrt{3}$ 倍であり、原子半径の4倍であるから、

$$\sqrt{3}a = 4r$$

である。次に単位格子の中の原子数を考える。各頂点に $\frac{1}{8}$ 個の原子、中心に1個の原子があるので、

単位格子には

$$\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$$

より2個の原子がある。したがって、充填率は

$$2 \times \frac{4}{3} \pi r^3 / a^3 = 2 \times \frac{4}{3} \pi r^3 / \left(\frac{4}{\sqrt{3}} r \right)^3 = 0.68$$

となり、68%であることがわかる。

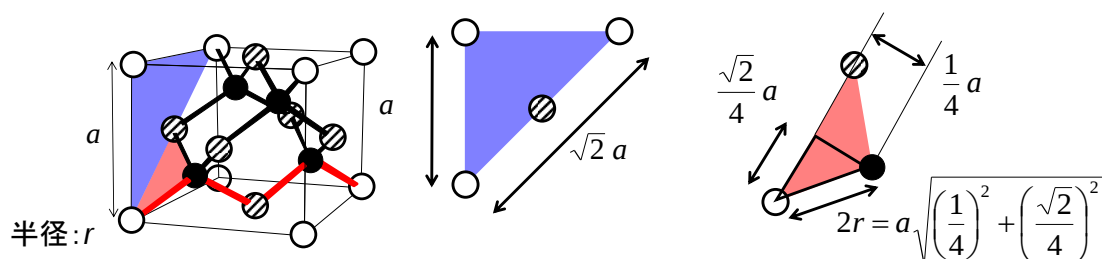
2 単位格子の面を考えよう。単位格子の一边を a とすると、面の対角線の長さは $\sqrt{2}a$ である。図の赤で示す領域に書いた三角形は直角三角形で、斜辺が $2r$ 、一边が単位格子の斜辺の1/4なので $\frac{\sqrt{2}}{4}a$ である。一方、単位格子の図に赤線で示した結合が同じ長さであることから、もう一边は、原子半径 r の関係を求めよう。面の中心と頂点に原子があるが、三角形のもう一边の長さは単位格子の一边

の長さの1/4となるので $\frac{1}{4}a$ である。したがって、 $2r = a \sqrt{\left(\frac{1}{4}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^2}$ より、C-C結合の長さ

は

$$2r = \sqrt{\left(\frac{1}{4}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^2} \times 0.357 [\text{nm}] = 0.155 [\text{nm}]$$

である。



なお、充填率は

$$\frac{(1+3+4) \times \frac{4}{3} \pi r^3}{\left(\frac{8}{\sqrt{3}} r\right)^3} = 0.340$$

となる。

3 単位格子1つの質量は単位格子の体積と密度の積なので

$$(543.10 \times 10^{-10} [\text{cm}])^3 \times 2.3290 \text{ g cm}^{-3}$$

である。一方、単位格子1つの質量は原子量と原子数の積をアボガドロ数 N_A で割って得られるので

$$\frac{28.086 \times 8}{N_A} \text{ g}$$

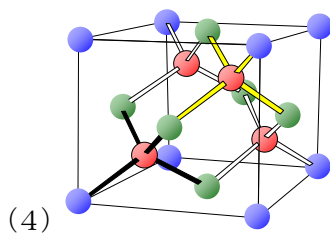
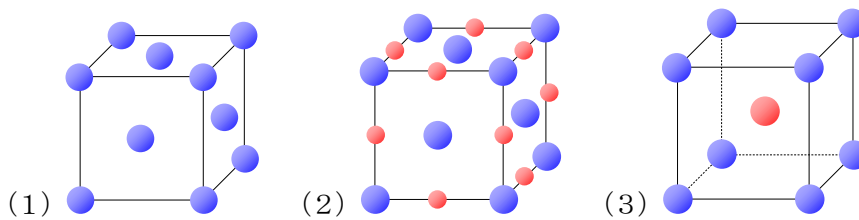
である。これらが等しいとおくことで、アボガドロ定数は

$$\frac{28.086 \times 8 \text{ g}}{(543.10 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 \times 2.3290 \text{ g cm}^{-3}} = 6.0224 \times 10^{23}$$

と求まる。

4 (1) イオン結晶 (2) 共有結晶 (3) 金属結晶 (4) 共有結晶 (5) 分子結晶

5



第6章

1 水 1 L 中の H_2O の物質量は

$$\frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{1000}{18} \text{ mol}$$

である。したがって、水 1 L 中の N_2 の物質量を x とすると、 x は小さいので

$$1.18 \times 10^{-5} = \frac{x}{\frac{1000}{18} + x} \sim \frac{18}{1000} x$$

となる。 N_2 の分子量は 28 であるから、水 1 L 中の N_2 の質量は

$$28x = 28 \times 1.18 \times 10^{-5} \times \frac{1000}{18} = 0.00184 \text{ g}$$

である。

2 ナフタレン、ベンゼンの分子量はそれぞれ 128, 78 である。60°Cにおいて、飽和溶液中のナフタレンとベンゼンの物質量の比は 0.668 : 0.332 であるから、質量の比は $0.668 \times 128 : 0.332 \times 78$ である。したがって、ベンゼン 100 g に溶解しているナフタレンの質量は

$$100 \times \frac{0.668 \times 128}{0.332 \times 78} = 330 \text{ g}$$

であるから、溶解度は 330 と求まる。20°Cの場合も同様にして

$$100 \times \frac{0.260 \times 128}{0.740 \times 78} = 57.7 \text{ g}$$

より、溶解度は 57.7 となる。

3 60°Cのナフタレンのベンゼン飽和溶液において、ナフタレンとベンゼンの質量比は $0.668 \times 128 : 0.332 \times 78$ であるから、ナフタレンのベンゼン飽和溶液 100 g に含まれるナフタレンの質量は

$$100 \times \frac{0.668 \times 128}{0.332 \times 78 + 0.668 \times 128} = 76.8 \text{ g}$$

であり、ベンゼンの質量は

$$100 \times \frac{0.332 \times 78}{0.332 \times 78 + 0.668 \times 128} = 23.2 \text{ g}$$

である。この溶液を 20°Cに冷却したとき、溶液に溶けているナフタレンの質量は

$$23.2 \text{ g} \times \frac{0.260 \times 128}{0.740 \times 78} = 13.4 \text{ g}$$

である。したがって、固体として析出するナフタレンの質量は $76.8 - 13.4 = 63.4 \text{ g}$ となる（有効数字 3

桁で計算している).

4 求める分子量を x とすると, 溶液の質量モル濃度は

$$\frac{17.1 \text{ g}}{x \text{ g mol}^{-1}} \times \frac{1000 \text{ g kg}^{-1}}{100 \text{ g}} = \frac{171}{x} \text{ mol kg}^{-1}$$

である. したがって, 凝固点降下度は

$$\Delta T_{\text{m}} = 1.853 \text{ K kg mol}^{-1} \times \frac{171}{x} \text{ mol kg}^{-1} = \frac{171 \times 1.853}{x} \text{ K}$$

となる. これが -0.93 K に等しいことから

$$x = 341$$

と求まる.

第7章

- 1 式 (7-30) を用いて計算する. ボルツマン定数は式 (7-26) を使って換算する.

$$\begin{aligned}\sqrt{v^2} &= \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{3 \times \frac{8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \times 298.15 \text{ K} \times \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}} \\ &= \sqrt{3 \times \frac{8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}} = 1928 \text{ ms}^{-1}\end{aligned}$$

- 2 2原子分子は直線分子なので式(7.39)を用いる. 定積モル熱予量を C_{vm} とすると

$$C_{vm} = \frac{dU_m}{dT} = \frac{d}{dT} \left(U_m(0) + \frac{5}{2} RT \right) = \frac{5}{2} R = 20.79 \text{ J mol}^{-1}$$

水素分子 H_2 の 300 K における定積熱容量は, 実験では 20.53 J mol^{-1} と求められており, 計算値とよい一致を示す.

3
$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

であるから

$$\frac{\sqrt{v(300 \text{ K})^2}}{\sqrt{v(100 \text{ K})^2}} = \sqrt{\frac{300}{100}} = \sqrt{3} = 1.7$$

より, 1.7 倍である.

- 4 式 (7-33) から

$$\text{全エネルギー} = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \times 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} = 3.7 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

である.

第8章

1 重力 (力) が mg , 動いた距離が h なので仕事は mgh だ. この仕事を熱容量で割ったものが水の温度上昇となる.

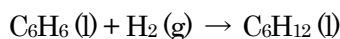
$$\frac{10 \text{ kg} \times 9.8 \text{ m s}^{-1} \times 1 \text{ m}}{1000 \text{ g} \times 4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 0.023 \text{ K}$$

2 外圧 P_e が内圧 P と等しいと考える. 気体のされた仕事は圧力と体積減少 ($-dV$) の積で表されるので, 求める仕事を w とすると

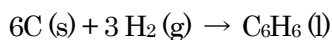
$$w = -\int_{V_1}^{V_2} P_e dV = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

となる.

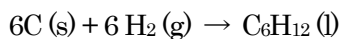
3 ベンゼンの水素化反応によってシクロヘキサンが生じる反応の反応式は



ベンゼンとシクロヘキサンの標準生成エンタルピーは, それぞれ 49 , -156 kJ mol^{-1} である. これを式で書くと

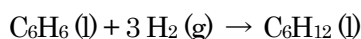


$$\Delta_f H^\ominus = 49 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{a})$$



$$\Delta_f H^\ominus = -156 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{b})$$

(b) - (a) から



$$\Delta_r H^\ominus = -156 - 49 \text{ kJ mol}^{-1} = -205 \text{ kJ mol}^{-1}$$

となる. したがって, 標準反応エンタルピーは -205 kJ mol^{-1} と求められる.

4 水滴全体の運動は考えないので, 相対速度 10 m/s で衝突するということは, 二つの液滴が向かい合わせに 5 m/s で衝突する場合に相当する. この 5 m/s という速度を v とし, 水滴一つの質量を m とすると, 二つの液滴の運動エネルギーの和は

$$2 \times \frac{1}{2} mv^2 = mv^2$$

である. 一方, 二つの水滴の熱容量は

$$2 \times m \times 4.18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \times 10^3 \text{ g kg}^{-1} = 2 \times m \times 4.18 \times 10^3 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$$

である. 衝突の運動エネルギーがすべて水滴の温度上昇に使われると仮定すると, 温度上昇は

$$\frac{mv^2}{2 \times m \times 4.18 \times 10^3 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}} = \frac{(5 \text{ m s}^{-1})^2}{2 \times 4.18 \times 10^3 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ K}$$

となる.

5 (1) 準静的膨張においては, 外圧 p_e は内圧 p と等しいと考えることができる. 気体のした仕事は圧力と体積変化の積で表されるので, 求める仕事を w とすると

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p_e dV = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

となる. ここに実際の数値を代入すれば

$$w = -1 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K} \times \ln \frac{1}{5} = 4.0 \times 10^3 \text{ J}$$

となる. 等温準静的過程において内部エネルギーは変化しないので, 外界から吸収する熱量 q は w と等しく

$$q = 4.0 \times 10^3 \text{ J}$$

である.

(2) 定圧の過程においては, 仕事は圧力と体積変化の積となる. 体積の変化は

$$\Delta V = V_2 - V_1 = \frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1} = nRT \left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} \right)$$

である. したがって, 気体のした仕事は

$$\begin{aligned} w &= p_2 \Delta V = p_2 nRT \left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} \right) = nRT \left(1 - \frac{p_2}{p_1} \right) \\ &= 1 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K} \times \left(1 - \frac{1}{5} \right) = 2.0 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

となる. この場合も, 最終的に温度を 300 K にするならば変化の前後で内部エネルギーは変化しない.

したがって, 外界から吸収する熱量 q は w と等しく

$$q = 2.0 \times 10^3 \text{ J}$$

である.

6 1 mol の気体についてのファンデルワールスの状態方程式

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

から

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

が得られる。この式を使うと、求める仕事は

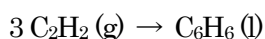
$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV = RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} + a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

となる。

7

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H - \Delta(pV) \\ &= 6.01 \text{ kJ mol}^{-1} - 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \times (30.6 - 0.0180) \text{ L mol}^{-1} \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ L}^{-1} \times 10^{-3} \text{ kJ J}^{-1} \\ &= 2.91 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

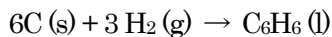
8 アセチレン3分子からベンゼンが生じる反応の反応式は



である。アセチレンとベンゼンの標準生成エンタルピーは、それぞれ 226, 49 kJ mol⁻¹である。これを式で書くと

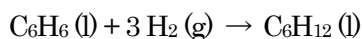


$$\Delta_f H^\ominus = 226 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{a})$$



$$\Delta_f H^\ominus = 49 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{b})$$

となる。(b)−3×(a)から



$$\Delta_r H^\ominus = 49 - 3 \times 226 \text{ kJ mol}^{-1} = -629 \text{ kJ mol}^{-1}$$

となる。したがって、標準反応エンタルピーは−629 kJ mol⁻¹と求められる。負の値なので、この反応は発熱反応である。

第9章

1 エントロピーの定義から

$$\Delta S = \frac{\delta q}{T} = \frac{3 \text{ J}}{300 \text{ K}} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ JK}^{-1} \quad (9.22)$$

2

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 3R \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= 3 \times 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{393.15}{373.15} = 0.597 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

3 ベンゼンの融点において熱を加えていくことによって融解が進行する。このときに系に加えらる熱は、標準融解エンタルピー ($\Delta_{\text{fus}}H$) 10.6 kJ mol^{-1} である。したがって、エントロピー変化は

$$\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_m} = \frac{10.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{(5.5 + 273.15) \text{ K}} = 38.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

4 氷の融解におけるエントロピー変化は

$$\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_m} = \frac{6.0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}} = 21.96 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

である。また、水の蒸発によるエントロピー変化は

$$\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_m} = \frac{40.7 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{373.15 \text{ K}} = 109.07 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

である。水を 0°C から 100°C に加熱する際のエントロピー変化は

$$\begin{aligned} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta q}{T} &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= 75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{373.15}{273.15} = 23.49 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

である。1 mol の 0°C の氷を加熱し、 100°C の水蒸気にするときのエントロピー変化はこれらの総和なので

$$(21.96 + 109.07 + 23.49) \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 155 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

である。

第10章

1 式 (10-4) をもとにして, 平衡定数を考える. このとき, 濃度そのものではなく, 基準濃度 1 mol/L との比を用いる. 平衡定数 K_c は

$$K_c = \frac{([\text{NH}_3]/1 \text{ mol L}^{-1})^2}{([\text{N}_2]/1 \text{ mol L}^{-1})([\text{H}_2]/1 \text{ mol L}^{-1})^3} = \frac{[\text{NH}_3]^2 (1 \text{ mol L}^{-1})^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

と書ける.

2 N_2 , H_2 と NH_3 の分圧をそれぞれ p_{N_2} , p_{H_2} , p_{NH_3} とする. 式 (10-16) から, p_0 を 1 bar とすると, K_p は次のように書ける.

$$K_p = \frac{(p_{\text{NH}_3}/p_0)^2}{(p_{\text{N}_2}/p_0)(p_{\text{H}_2}/p_0)^3} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 p_0^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}$$

一方, 濃度平衡定数 K_c は c_0 を 1 mol L^{-1} とすると

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2 (1 \text{ mol L}^{-1})^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

である. 全体の体積を V とし, 各気体を理想気体だと仮定すると

$$p_{\text{H}_2} V = n_{\text{H}_2} RT$$

が成り立つ. 体積モル濃度は物質量を体積で割ったものなので,

$$[\text{H}_2] = \frac{n_{\text{H}_2}}{V} = \frac{p_{\text{H}_2}}{RT}$$

となる. この関係は N_2 , NH_3 についても成り立つ. したがって

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{[\text{NH}_3]^2 (1 \text{ mol L}^{-1})^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{\left(\frac{n_{\text{NH}_3}}{V}\right)^2}{\frac{n_{\text{N}_2}}{V} \cdot \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{V}\right)^3} (1 \text{ mol L}^{-1})^2 \\ &= \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{RT}\right)^2}{\frac{p_{\text{N}_2}}{RT} \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{RT}\right)^3} (1 \text{ mol L}^{-1})^2 = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 p_0^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} \left(\frac{RT}{p_0}\right)^2 (1 \text{ mol L}^{-1})^2 = K_p \left(\frac{RT}{p_0}\right)^2 (1 \text{ mol L}^{-1})^2 \\ &= K_p \left(\frac{RT}{1 \text{ bar}}\right)^2 (1 \text{ mol L}^{-1})^2 \end{aligned}$$

となる。このとき、 R としては L を単位とした値を用いる。

$$J = \text{Pa m}^3 = \text{Pa m}^3 \times 1 \times 10^3 \text{ L m}^3 = 1 \times 10^3 \text{ Pa L}$$

より

$$K_c = K_p \left(\frac{RT}{1 \text{ bar}} \right)^2 (1 \text{ mol L}^{-1})^2 = K_p \left(\frac{8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 1 \times 10^3 \text{ Pa L J}^{-1} \times 1 \text{ mol L}^{-1}}{1 \times 10^5 \text{ Pa}} \times T \right)^2$$
$$= K_p (8.31 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1} \times T)$$

となる。

3 式 (10-32) から

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_p$$

であるから

$$\Delta_r G^\ominus = -8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 700 \text{ K} \times \ln 55 = 2.33 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

が得られる。

4 溶液中のイオンの組み合わせからなる物質の中では、 AgCl の溶解度が小さいので、固体物質は AgCl であると考えられる。 AgCl の式量は 143.4 なので、固体中の Ag の物質量は

$$\frac{10 \times 10^{-6} \text{ g}}{143.4 \text{ g/mol}} = 6.974 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

である。10 mL の 0.1 M AgNO_3 水溶液の中にある Ag の物質量は

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

であり、固体中のものよりもはるかに多いので、 Ag はほとんどが溶液に残っていることになる。したがって、混合後の 1 L の溶液中の Ag の濃度は

$$\frac{1 \times 10^{-3} \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

である。 AgCl の溶解度積は $1.8 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ なので、溶液中の Ag^+ の濃度はこれを $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ で割って $1.8 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ である。加えた NaCl 水溶液の量は 0.99 L なので、その濃度は

$$\frac{1.8 \times 10^{-7} \text{ mol}}{0.99 \text{ L}} = 1.8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

である。

AgCl 固体が 100 mg 生成した場合についても考えてみよう。このとき、固体中の Ag の物質量は

$$\frac{100 \times 10^{-3} \text{ g}}{143.4 \text{ g/mol}} = 6.974 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

である。10 mL の 0.1 M AgNO₃ 水溶液の中にある Ag の物質量は

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

である。したがって、溶液中に残る Ag の物質量は

$$1 \times 10^{-3} \text{ mol} - 6.974 \times 10^{-4} \text{ mol} = 3.026 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

である。したがって、混合後の 1 L の溶液中の Ag の濃度は

$$\frac{3.026 \times 10^{-4} \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 3.026 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

である。AgCl の溶解度積は $1.8 \times 10^{-10} (\text{mol L}^{-1})^2$ なので、溶液中の Ag⁺ の濃度はこれを $3.026 \times 10^{-4} \text{ M}$ で割って $5.95 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ である。加えた NaCl 水溶液の量は 0.99 L なので、その濃度は

$$\frac{5.95 \times 10^{-7} \text{ mol}}{0.99 \text{ L}} = 6.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

である。

第11章

1 (1) 独立成分は食塩と水の二つである。相の数は液相，気相の二つなので，自由度はギブズの相律から

$$F = C - P + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

(2) 独立成分は食塩と水の二つである。相の数は固相，液相，気相の三つなので，自由度はギブズの相律から

$$F = C - P + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

2 独立成分の数はA, B, C点において同じで，水とフェノールの二つである。相の数は，A点では2，B, C点では1なので，自由度はA点では

$$F = C - P + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

B, C点では

$$F = C - P + 2 = 2 - 1 + 2 = 3$$

である。

A点の溶液を加熱していくと，65.9℃になったときに，2相に分かれていた溶液が単一相の均一な溶液に変わる。

3 クラウジウスークラペイロンの式から

$$\ln \frac{P}{P^\circ} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_b^\circ} - \frac{1}{T} \right)$$

が得られる。水の通常沸点は100℃，モル蒸発エンタルピーは40.7 kJ mol⁻¹である。したがって，気圧が900 hPaのときの水の沸点を T とすると

$$\ln \frac{900 \text{ hPa}}{1013 \text{ hPa}} = \frac{40.7 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{373.15} - \frac{1}{T} \right)$$

が成り立つ。これを T について解けば，

$$T = 369.8 \text{ K}$$

(96.7℃) が得られる。

4 ボンベ内の温度が20℃であるとする。相図の20℃のところを見ると，約60気圧において気液平衡になることがわかる。通常，ボンベ内の圧力はそれ以上に高くするが，CO₂の場合は20℃では60気圧以上になることはなく，液化したCO₂と共存する状態になっている。

第12章

1 式8-12-23) より

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}} = \sqrt{\frac{5.6 \times 10^{-10} \text{ M}}{0.1 \text{ M}}} = 7.5 \times 10^{-5}$$

である.

2 水酸化ナトリウムは強塩基なので, 電離度は1と考えてよい. したがって

$$[\text{OH}^-] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$$

である. このとき, 水のイオン積は一定値なので

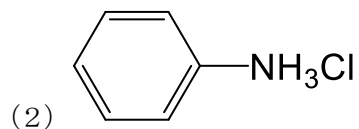
$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$$

と求めることができる. ここから

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

となる.

3 (1) NaHSO_4 と Na_2SO_4



4 NaOH 溶液から放出される OH^- の物質量は

$$0.4 \text{ mol L}^{-1} \times 20 \times 10^{-3} \text{ L} = 8 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

である. 酢酸水溶液の濃度を $x \text{ mol L}^{-1}$ とすると, NaOH 溶液と中和反応を起こし得る H^+ の物質量は

$$x \text{ mol L}^{-1} \times 10 \times 10^{-3} \text{ L} = x \times 10 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

である. これらが等しいので, $x = 0.8 \text{ mol L}^{-1}$ と求められる.

第13章

1 (1) +2 (2) +1 (3) +6 (2×4-2) (4) +6 ($\frac{2 \times 7 - 2}{2}$)

2 式 (13-14)

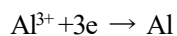
酸化された原子 : H_2O_2 の O (酸化数 -1 → 0), 還元された原子 : KMnO_4 の Mn (酸化数 +7 → +2)

式 (13-20) 酸化された原子 : S (酸化数 +4 → +6), 還元された原子 : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ の Cr (酸化数 +6 → +3)

3 式 (13-14) 酸化剤 : KMnO_4 , 還元剤 : H_2O_2

式 (13-20) 酸化剤 : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 還元剤 : SO_2

4 アルミニウムを生成する反応は



であり, 3 mol の電子に対して 1 mol のアルミニウムが生成する. 1 A の電流を 10 時間 (36000 秒) 流すと, 電気量は

$$1 \text{ A} \times 36000 \text{ s} = 36000 \text{ C}$$

である. したがって, 生成するアルミニウムの物質量は

$$\frac{1}{3} \times 36000 \text{ C} / 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1} = \frac{1}{3} \times 36000 / 9.65 \times 10^4 \text{ mol}$$

となる. ここから, 生成するアルミニウムの質量は

$$\frac{1}{3} \times 36000 / 9.65 \times 10^4 \text{ mol} \times 27 \text{ g mol}^{-1} = 3.36 \text{ g}$$

である.

第14章

1 求める時間を $t_{1/2}$ とすると、式 (14.14) より

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A]_0 \left([B]_0 - \frac{1}{2} [A]_0 \right)}{\frac{1}{2} [A]_0 [B]_0} = k t_{1/2}$$

となる。したがって

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left(2 - \frac{[A]_0}{[B]_0} \right)$$

が求まる。

2 ES に対して定常状態を仮定しているので

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_{+1}[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

となる。ここから $[ES]$ を求めると

$$[ES] = \frac{k_{+1}[E][S]}{k_{-1} + k_2} \quad (14.46)$$

である。したがって、 $[P]$ によって反応速度を表すと

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_{+1}k_2}{k_{-1} + k_2} [E][S] \quad (14.47)$$

となる。

$$2 \quad \frac{d[A]}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{1}{\alpha t + \beta} = -\frac{\alpha}{(\alpha t + \beta)^2} = -\alpha[A]^2$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{d}{dt} e^{-\alpha' t + \beta'} = -\alpha' e^{-\alpha' t + \beta'} = -\alpha'[B]$$

であるから、A について二次、B について一次である。

3 O に対して定常状態を仮定しているので

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1[M][O_3] - k_{-1}[O_2][O][M] - k_2[O][O_3] = 0$$

となる。ここから $[O]$ を求めると

$$[O] = \frac{k_1[M][O_3]}{k_{-1}[O_2][M] + k_2[O_3]}$$

である。したがって

$$\begin{aligned}
-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} &= k_1[\text{M}][\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}][\text{M}] + k_2[\text{O}][\text{O}_3] \\
&= k_1[\text{M}][\text{O}_3] + (-k_{-1}[\text{O}_2][\text{M}] + k_2[\text{O}_3]) \frac{k_1[\text{M}][\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2][\text{M}] + k_2[\text{O}_3]} \\
&= k_1[\text{M}][\text{O}_3] \left(1 + \frac{-k_{-1}[\text{O}_2][\text{M}] + k_2[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2][\text{M}] + k_2[\text{O}_3]} \right) \\
&= k_1[\text{M}][\text{O}_3] \frac{k_{-1}[\text{O}_2][\text{M}] + k_2[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}_2][\text{M}] + k_2[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2][\text{M}] + k_2[\text{O}_3]} \\
&= \frac{k_1 k_2 [\text{M}][\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2][\text{M}] + k_2[\text{O}_3]}
\end{aligned}$$

となる.