

ベーシック化学——高校の化学から大学の化学へ

章末問題解答

第1章

1.1 リュードベリ定数

(1) 例題 1.1 と同様に、式(1.1)に $n_1 = 2$, $n_2 = 4$ を代入する.

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = 1.097363 \times 10^7 \times \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right) \text{ m}^{-1}$$
$$\therefore \lambda = \frac{16}{3} \times \frac{1}{1.097363 \times 10^7} = 4.86 \times 10^{-7} \text{ m} \approx 486 \text{ nm}$$

(2) 同様に、式(1.1)に $n_1 = 2$, $n_2 = 5$ を代入すると、 $\lambda = 434 \text{ nm}$

1.2 水素原子の軌道半径

$$\alpha_0 = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2} = \frac{(8.854 \times 10^{-12}) \times (6.626 \times 10^{-34})^2}{(3.14) \times (9.110 \times 10^{-31}) \times (1.602 \times 10^{-19})^2} = 5.295 \times 10^{-11} \text{ m}$$

となり、ボーア半径($5.2918 \times 10^{-11} \text{ m}$)にごく近い値が得られる.

1.3 水素原子のスペクトル

軌道 n_2 にある電子を原子から奪いとる過程に対応する.

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = 1.097363 \times 10^7 \times \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) \text{ m}^{-1}$$
$$\therefore \lambda = \frac{4}{1.097363 \times 10^7} = 3.6451 \times 10^{-7} \text{ m} \approx 364.5 \text{ nm}$$

1.4 物質波の波長

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}}{2 \times 10^{-6} \text{ kg} \times 1.0 \text{ m s}^{-1}} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}}{2 \times 10^{-6} \text{ kg} \times 1.0 \text{ m s}^{-1}} = 3.313 \times 10^{-28} \text{ m}$$

弾丸より軽いので、物質波の波長は少し長い.

1.5 不確定性原理

$$\Delta x = \frac{h}{2\pi\Delta p} = \frac{h}{2\pi m\Delta v} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}}{6.28 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 0.100 \text{ m s}^{-1}} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}}{6.28 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 0.100 \text{ m s}^{-1}}$$
$$= 1.158 \times 10^{-3} \text{ m}$$

電子の位置の不確定性と原子の大きさとを比較してみるとよい.

1.6 一次元井戸形ポテンシャル

式(1.16)に $n = 1$ を代入すると

$$E_1 = \frac{1^2 h^2}{8ma^2} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 (\text{J s})^2}{8 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times (1.0 \times 10^{-9})^2 \text{ m}^2} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1} \times \text{J s}}{8 \times 9.109 \times 10^{-27} \text{ kg} \times (1.0 \times 10^{-9})^2 \text{ m}^2}$$

$$= 0.602 \times 10^{-23} \text{ J}$$

同様に

$$E_2 = 2^2 \times 0.602 \times 10^{-23} = 2.41 \times 10^{-23} \text{ J}$$

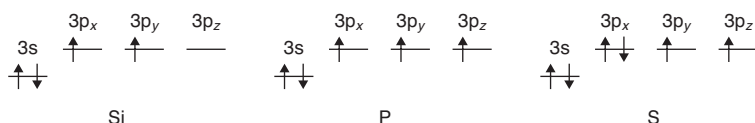
$$E_3 = 3^2 \times 0.602 \times 10^{-23} = 5.42 \times 10^{-23} \text{ J}$$

1.7 軌道と量子数

(2) $l < n$ でなければならない.

(4) $l = 0$ なら $m = 0$ でなければならない.

1.8 多電子原子の電子配置



第2章

2.1 イオン化エネルギー

$$E(\text{J}) = \frac{492 \times 10^3 \text{ J}}{6.02 \times 10^{23}} = 8.17 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\nu = \frac{E(\text{J})}{h} = \frac{8.17 \times 10^{-19}}{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}} = 1.23 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

$$\therefore \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1.23 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}} = 2.43 \times 10^{-7} \text{ m} = 243 \text{ nm}$$

2.2 電子親和力

原子に電子を加えるに際しては、電子間反発が重要になる。原子が小さいと電子をより強く引きつけるが、反面電子間距離が小さくなり、電子間反発が大きくなる。この二つの効果が拮抗するので、電子親和力の変化は比較的小さい。

2.3 電気陰性度

(1) $\text{Rb} < \text{K} < \text{Na}$

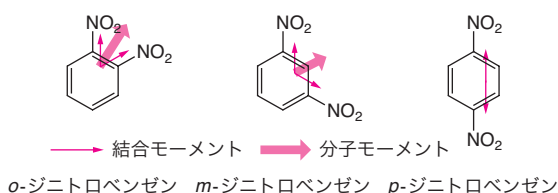
(2) $\text{Ga} < \text{B} < \text{O}$ (Ga と B の差は小さく、予測は難しい)

(3) $\text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$

(4) $\text{S} < \text{O} < \text{F}$

2.4 双極子モーメント

o -ジニトロベンゼン $3.810 \times \sqrt{3} = 6.60 \text{ D}$, m -ジニトロベンゼン 3.81 D , p -ジニトロベンゼン 0

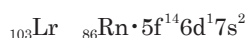


2.5 原子の電子配置(原子番号 54 の原子まで)

- (1) ${}_{19}\text{K}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
 (2) ${}_{35}\text{Br}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$
 (3) ${}_{38}\text{Sr}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2$
 (4) ${}_{51}\text{Sb}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$

2.6 ローレンシウムの電子配置

ローレンシウムはアクチニウムに比べて 14 個電子を多くもっているが、それらは 5f 軌道を満たすと考えられるから、 ${}_{103}\text{Lr}$ の電子配置は次のようになる。

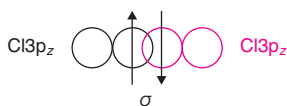


半減期が短く、実験的に原子価を定めることは困難だが、同族元素のルテチウムの酸化数が 3 であることが確かめられているので、ローレンシウムについても 3 と考えられる。

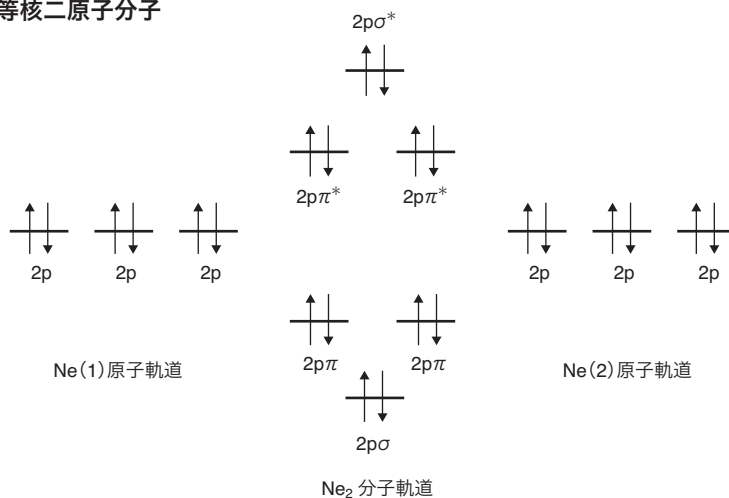
第 3 章

3.1 原子価結合法

結合に関与できるのは $3p_z$ にある 1 個の電子だけだから、生じる結合は 1 本(σ 結合)のみである。



3.2 分子軌道法：等核二原子分子

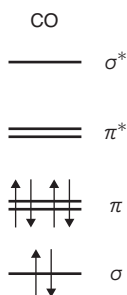


$$\text{結合次数} = \frac{(\text{結合性分子軌道に含まれる電子数}) - (\text{反結合性分子軌道に含まれる電子数})}{2} = \frac{6 - 6}{2} = 0$$

したがって結合は生じない。

3.3 分子軌道法：異核二原子分子

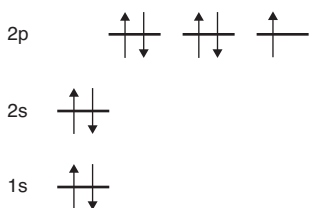
$$\text{結合次数} = \frac{6 - 0}{2} = 3$$



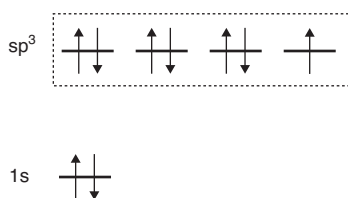
第4章

4.1 sp^3 混成軌道

(a) フッ素原子の基底状態の電子配置



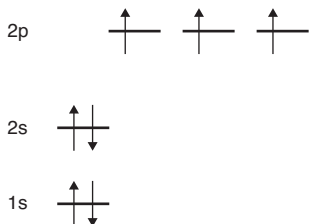
(b) フッ素原子の sp^3 混成状態の電子配置



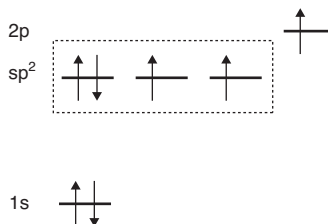
混成
→

4.2 sp^2 混成軌道

(a) 窒素原子の基底状態の電子配置



(b) 窒素原子の sp^2 混成状態の電子配置

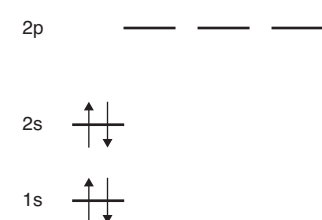


混成
→

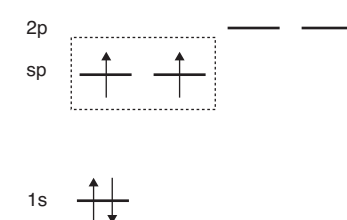
4.3 sp 混成軌道

ベリリウム ${}_{4}\text{Be}$ の電子配置は $1s^2 2s^2$ である。2 価原子として結合に関与するためには $(1s^2 2s 2p)$ 配置となるが、ここで $2s$ 原子軌道と $2p$ 原子軌道が混成して、2 個の等価で互いに 180° の角をなす sp 混成(原子)軌道を作る。

(a) ベリリウム原子の基底状態の電子配置



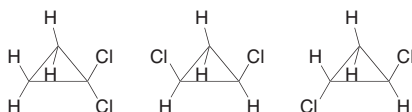
(b) ベリリウム原子の sp 混成状態の電子配置



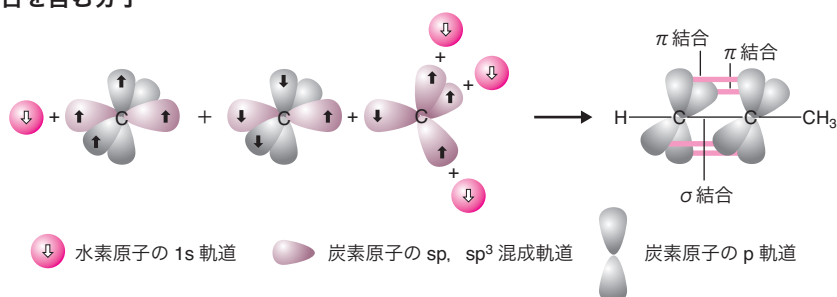
混成
→

4.4 シス-トランス異性

塩素原子が同一炭素に結合している場合と、別の炭素に結合している場合があり、後者の場合に（二重結合ではなく）分子面に対してのシス-トランス異性体がある。

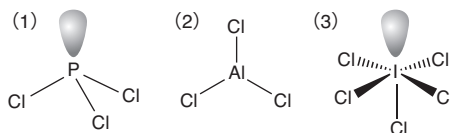


4.5 多重結合を含む分子



4.6 VSEPR 理論

- (1) アンモニア NH_3 と同じ形のピラミッド構造。
- (2) PCl_3 の場合と違って非共有電子対がないので正三角形 (BCl_3 に同じ)。
- (3) I の 7 個の価電子のうち、5 個が Cl 原子との共有結合に用いられ、残りの 2 個が非共有電子対となり、四角両錐になる。



第 5 章

5.1 気体の状態方程式

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \text{ であるから}$$

$$\frac{1.52 \text{ atm} \times V(\text{L})}{284 \text{ K}} = \frac{0.848 \text{ atm} \times 7.0 \text{ L}}{277 \text{ K}} \quad \therefore V = 4.0 \text{ L}$$

5.2 気体の分子量

$$M = \frac{wRT}{PV} = \frac{4.00 \text{ g} \times 0.0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 303 \text{ K}}{1.25 \text{ atm} \times 2.50 \text{ L}} = 31.8 \approx 32 \text{ g mol}^{-1}$$

5.3 気体の分子量

$$M = \frac{wRT}{PV} = \frac{4.0 \text{ g} \times 8.31 \times 10^3 \text{ L Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K}}{1.25 \times 10^5 \text{ Pa} \times 20 \text{ L}} = 3.99 \text{ g mol}^{-1}$$

気圧がパスカル(Pa)で表されている場合、気体定数もそれにあわせて選ぶ必要がある。

5.4 分圧の法則

ボンベの中での酸素 O_2 の分圧 P_O は

$$P_O \text{ (atm)} \times 5.0 \text{ L} = 1.0 \text{ atm} \times 46.0 \text{ L} \quad \therefore P_O = 9.2 \text{ atm}$$

ボンベの中でのヘリウムの分圧 P_{He} は

$$P_{He} \text{ (atm)} \times 5.0 \text{ L} = 1.0 \text{ atm} \times 12.0 \text{ L} \quad \therefore P_{He} = 2.4 \text{ atm}$$

よって全圧は

$$P_O + P_{He} = 9.2 + 2.4 = 11.6 \text{ atm}$$

5.5 理想気体と実在気体

$$(1) P = \frac{nRT}{V} = \frac{0.50 \text{ mol} \times 0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{1.0 \text{ L}} = 12.23 \text{ atm}$$

$$(2) \left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$$\left\{ P + \left(0.50^2 \times \frac{1.39}{1^2} \right) \right\} \times (1.0 - 0.50 \times 0.0391) = 0.50 \times 0.0821 \times 298$$

$$0.980P + 0.341 = 12.23 \quad \therefore P = \frac{11.89}{0.98} = 12.13 \text{ atm}$$

窒素のような無極性気体の場合は、理想気体として扱っても実在気体として扱っても大きな差はでない。

5.6 気体分子運動論

$$1 \text{ mol については} \quad E = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} = 3716 \text{ J mol}^{-1}$$

$$1 \text{ 分子については, この値をアヴォガドロ定数で割ればよい, } 3716 \div (6.022 \times 10^{23}) = 6.17 \times 10^{-21} \text{ J}$$

5.7 グレアムの法則

$$\sqrt{\frac{M}{M_{CH_4}}} = \frac{47.8}{24.0} = 1.992 \quad \frac{M}{16.0} = 1.992^2 = 3.968 \quad \therefore M = 3.968 \times 16 = 63.5$$

SO_2 ($M = 64$) が該当する。

第6章

6.1 蒸気圧

$$\ln \frac{24.482 \text{ mmHg}}{23.056 \text{ mmHg}} = 0.060 = -\frac{\Delta H}{8.314} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \left(\frac{1}{298.5} \text{ K} - \frac{1}{297.5} \text{ K} \right)$$

$$\therefore \Delta H = 49.9 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} = 49.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6.2 毛管作用

ポリエチレンは非極性物質であるから、水と容器の間の粘着力は弱く、ガラス管に入った水の水位のほうが高くなる。

6.3 状態図

(1) 2 (2) 4000 K, 10^7 Pa ではグラファイト, 液相, 気相の三つ. 4000 K, 10^{10} Pa ではグラファイト, ダイヤモンド, 液相の三つ. (3) ダイヤモンドになる. (4) ダイヤモンド.

第7章**7.1 凝固点降下**

必要なエチレングリコールの質量モル濃度は

$$\frac{10}{1.86} = 5.38 \text{ mol kg}^{-1}$$

溶液 1000 g に溶けているエチレングリコールの質量を w (g) (物質量は $\frac{w}{62}$ mol) とすれば

$$5.38 \text{ mol kg}^{-1} = \frac{\frac{w}{62} \text{ mol}}{1 - w \times 10^{-3} \text{ kg}} \quad \therefore w = 250 \text{ g}$$

7.2 沸点上昇

溶液の質量 = $50.0 \times 1.263 = 63.15 \text{ g}$

溶媒の質量 = $63.15 - 2.832 = 60.318 \text{ g}$

$$\therefore M = \frac{1000wK}{W\Delta t} = \frac{1000 \times 2.832 \times 2.34}{60.318 \times (46.54 - 46.13)} = \frac{6513.6}{24.730} = 268$$

S_8 ($M = 256$) が試料であると考えられる。

7.3 浸透圧

ファンツ・ホッフの式 $M = \frac{wRT}{\Pi V}$ を用いる。

$$2.53 \times 10^3 \text{ Pa} = 2.53 \times 10^3 \times 0.98692 \times 10^{-5} \text{ atm} = 2.50 \times 10^{-2} \text{ atm}$$

$$M = \frac{1.00 \text{ g} \times 0.082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K}}{2.50 \times 10^{-2} \text{ atm} \times 0.2 \text{ L}} = 4.92 \times 10^3$$

7.4 ラウールの法則

(1) 各成分の物質量: エタノール ($M = 46$) $\frac{60}{46} = 1.30 \text{ mol}$

メタノール ($M = 32$) $\frac{40}{32} = 1.25 \text{ mol}$

ゆえに, 全物質量は 2.55 mol となる。よってモル分率は

$$\text{エタノール} : \frac{1.30}{2.55} = 0.51 \quad \text{メタノール} : 1 - 0.51 = 0.49$$

(2) 分圧 = 蒸気圧 × モル分率であるから

$$\text{エタノール} : 44.8 \times 0.51 = 22.8 \text{ mmHg}$$

$$\text{メタノール} : 88.7 \times 0.49 = 43.5 \text{ mmHg}$$

$$\text{全圧} = 66.3 \text{ mmHg} \quad \therefore \text{エタノールのモル分率} = \frac{22.8}{66.3} = 0.34$$

第8章

8.1 面心立方格子

銀の原子量 107.9 から、原子 1 個の質量は

$$\frac{107.9 \text{ g mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23}} = 1.792 \times 10^{-22} \text{ g}$$

単位格子には 4 個の銀原子が含まれるから、単位格子の一辺の長さを a (cm) とすると

$$a^3 (\text{cm}^3) = \frac{4 \times (1.792 \times 10^{-22} \text{ g})}{10.49 \text{ g cm}^{-3}} = \frac{7.168 \times 10^{-22} \text{ g}}{10.49 \text{ g cm}^{-3}} = 68.3 \times 10^{-24}$$

$$\therefore a = 4.09 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

同じ大きさの球が詰まっているので

$$r = \frac{\sqrt{2}}{4} a = 1.44 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

8.2 体心立方格子

(1) 八つの角にある原子を考える。答えは 8。(2) 8 (3) 8 (ここで配位の相手は立方体の中心にある原子であって、隣の角の原子ではないことに注意)。

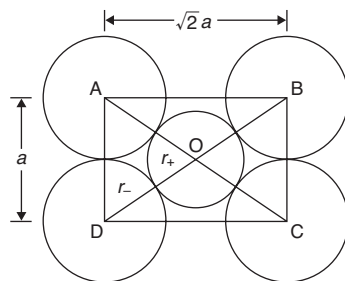
8.3 面心立方格子

$$r_+ + r_- = \sqrt{2} r_- \quad \therefore \frac{r_+}{r_-} = 0.414$$

半径比がこの値以下のときは、陽イオンと陰イオンは接触しない。

8.4 体心立方格子

陽イオン (半径 r_+) の周りを 8 個の陰イオン半径 (r_-) が取り囲み、互いにちょうど接触している。立方体の対角線面に沿う切断面を図に示す。 $AC = 2(r_+ + r_-)$, $AD = 2r_-$ である。一方、 AC は立方体の立体対角線、 AD は立方体の一辺であるから、 $AC = \sqrt{3} AD$ である。よって



$$r_+ + r_- = \sqrt{3} r_-$$

$$\therefore \frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 = 0.732$$

8.5 分子結晶

面心立方格子では、接触している原子の半径は $\frac{\sqrt{2}}{4}a$ (a は単位格子一辺の長さ、すなわち格子定数) である。よって

$$r = \frac{\sqrt{2}a}{4} = \frac{\sqrt{2} \times 0.543}{4} = 0.191 \text{ nm}$$

8.6 X線結晶解析

$n\lambda = 2d \sin \theta$ において

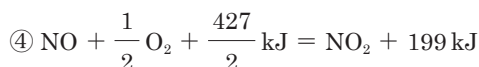
$$1 \times 0.1541 \text{ nm} = 2d \sin 19.3 = 2d \times 0.330$$

$$\therefore d = \frac{0.1541}{2 \times 0.330} = 0.233 \text{ nm}$$

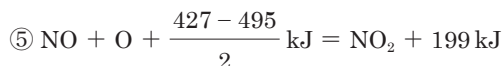
第9章

9.1 ヘスの法則

熱化学方程式の解法に従う。①を③に代入して整理すると④を得る。



②を④に代入して整理すると⑤を得る。



9.2 仕事

定圧で気体になされた仕事は $-w = P(\text{atm}) \times \Delta V(\text{L})$

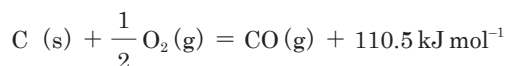
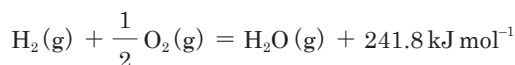
$$w = -2 \text{ atm} \times 4.995 \text{ L} = -9.99 \text{ L atm} = -1012 \text{ J}$$

9.3 熱容量

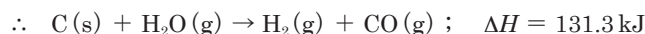
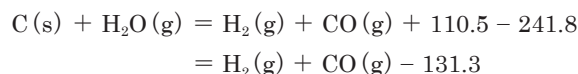
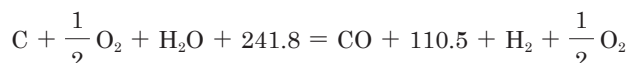
$$\text{比熱は} \quad 78.2 \text{ J} / (45.6 \text{ g} \times 13.6 \text{ K}) = 0.126 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$\text{モル熱容量は} \quad 0.126 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \times 207.2 \text{ g mol}^{-1} = 26.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

9.4 標準生成エンタルピー



この二つの式から



9.5 反応エンタルピー

$$\Delta H = 49.0 \text{ kJ} - (3 \times 226.73) \text{ kJ} = -631.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

9.6 結合エネルギー

$\text{CH}_3\text{NC}(\text{g})$ と $\text{CH}_3\text{CN}(\text{g})$ との違いは、C-N 結合と C-C 結合の結合エネルギーの差である。

$$\therefore \Delta H = E(\text{C-C}) - E(\text{C-N}) = 347 \text{ kJ} - 305 \text{ kJ} = 42 \text{ kJ}$$



9.7 エントロピー変化

$$\Delta S = \frac{q}{T} \text{ であるから}$$

$$\Delta S_{\text{s-1}} = \frac{\left(\frac{100.0}{18.02} \right) \text{ mol} \times 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}} = 0.1221 \text{ kJ K}^{-1} = 122.1 \text{ J K}^{-1}$$

9.8 混合エントロピー

モル分率は、酸素：窒素 = 0.22 : 0.78 なので

$$\begin{aligned} \Delta S(\text{mix}) &= -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) = -8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (0.22 \ln 0.22 + 0.78 \ln 0.78) \text{ mol} \\ &= 4.38 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

9.9 反応のエントロピー変化

$$\Delta S = 2 \times 192.67 - \{191.5 + (3 \times 130.57)\} = -197.9 \text{ kJ}$$

9.10 反応の自発性

それぞれについて、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ の符号を求める。

- | | |
|---|------|
| (1) $\Delta G = 25 - 300 \times 5 \times 10^{-3} = 23.5 > 0$ | 非自発的 |
| (2) $\Delta G = 25 - 300 \times 100 \times 10^{-3} = -5 < 0$ | 自発的 |
| (3) $\Delta G = -10 - 298 \times 5 \times 10^{-3} = -11.49 < 0$ | 自発的 |
| (4) $\Delta G = -10 - 200 \times (-40) \times 10^{-3} = -2 < 0$ | 自発的 |

9.11 ギブズエネルギー

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ だから

$$(1) \Delta G = -94.6 - 300 \times (-189.1 \times 10^{-3}) = -94.6 + 56.73 = -37.87 \text{ kJ (自発的)}$$

$$(2) \Delta G = -94.6 - 1000 \times (-189.1 \times 10^{-3}) = -94.6 + 189.1 = +94.5 \text{ kJ (非自発的)}$$

第 10 章**10.1 濃度平衡定数**

容器の体積が 1.0 L であるから、濃度の項には各成分の物質量を入れればよい。

$$K = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{5.9 \times 12}{18 \times 20} = 0.20$$

10.2 圧平衡定数

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \times P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{0.061 \times 0.061}{0.453} = 8.21 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$$

10.3 電離定数

—	[HA]	[H ⁺]	[A ⁻]
初濃度	0.150	0	0
電離後	0.150(1 - α)	0.150α	0.150α

$$K_a = 4.8 \times 10^{-10} = \frac{(0.150\alpha)^2}{0.150(1 - \alpha)} \quad \therefore 4.8 \times 10^{-10} \approx 0.150\alpha^2$$

$$\text{よって } \alpha = 5.66 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\log(0.150\alpha) = 5.07$$

10.4 溶解度積

混合後の MgCl_2 と NH_3 の濃度はともに 0.05 mol L^{-1} 。また、 $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c}$ である。
よって

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = [\text{Mg}^{2+}] \times K_b c = (0.05) \times (1.79 \times 10^{-5} \times 0.05) = 4.48 \times 10^{-8} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3} > 6 \times 10^{-12} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$$

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ は沈殿する。

10.5 自由エネルギー

$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$ から ΔG° を求める。

$$\Delta H_r^\circ = -824 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_r^\circ = 87.4 - \left(27.3 \times 2 + 205.03 \times \frac{3}{2} \right) = -274.7 \text{ J K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta G_r^\circ &= (-824000 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) - (298.15 \text{ K}) \times (-274.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ &\approx -824 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 82 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -742 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ln K &= -\frac{\Delta G_r^\circ}{RT} = -\frac{-742 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298.15 \text{ K})} \\ &= \frac{742}{2.48} = 299 \quad \therefore K = e^{299}\end{aligned}$$

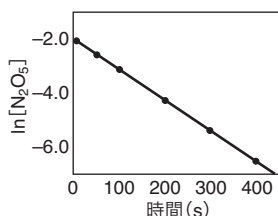
すなわち平衡定数は極端に大きい。これはこの反応が圧倒的に右に寄ること、つまり鉄が錆びる反応を平衡として見ると、完全に右に寄っていることを示している。

第11章

11.1 一次反応

まず $\ln[\text{N}_2\text{O}_5]$ を求める。

$\ln[\text{N}_2\text{O}_5]$	時間(s)
-2.303	0
-2.649	50
-2.996	100
-3.689	200
-4.382	300
-5.075	400



$\ln[\text{N}_2\text{O}_5]$ を時間 t に対して半対数プロットすると、直線が得られ、一次反応であることがわかる。勾配 x は近似的には出発点と最終点の座標から得られる。

$$\begin{aligned}x &= \frac{-5.075 - (-2.303)}{(400 - 0) \text{ s}} = -6.93 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \\ \therefore k &= -x = 6.93 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

11.2 半減期

$$1 \text{ 年の秒数は } 1 \text{ 年} = 365.25 \times 24 \times 60 \times 60 \text{ s} = 3.156 \times 10^7 \text{ s}$$

壊変の速度定数(壊変定数ともいう) k は

$$\begin{aligned}k &= \frac{1}{t} \ln \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1000 \text{ 年}} \ln \frac{1}{1 - 0.3510} = 4.323 \times 10^{-4} \text{ 年}^{-1} = 1.370 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1} \\ t_{1/2} &= \frac{\ln 2}{4.323 \times 10^{-4} \text{ 年}^{-1}} = 1603 \text{ 年}\end{aligned}$$

11.3 二次反応

速度定数を k 、初濃度を c_0 とする。二次反応だから $k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right)$ を用いる。

$$c = 0.80c_0 \text{ のとき } t = 100 \text{ s} \quad \therefore kc_0 = \frac{1}{100 \text{ s}} \left(\frac{1}{0.80} - \frac{1}{1} \right) = \frac{1}{400} \text{ s}$$

$$c = 0.40c_0 \text{ のとき } t = \frac{1}{kc_0} \left(\frac{1}{0.40} - \frac{1}{1} \right) = 400 \text{ s} \times \frac{3}{2} = 600 \text{ s}$$

11.4 アレニウス式

E_a は $\ln k$ と $\frac{1}{T}$ のプロットの勾配から得られる.

$\ln k$ と $\frac{1}{T}$ のプロットの勾配は

$$\frac{\Delta \ln k}{\Delta \frac{1}{T}} = -1.2 \times 10^4 \text{ K}$$

$$\therefore E_a = -R \times \text{勾配} = -(8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (-1.2 \times 10^4 \text{ K}) = 1.0 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

$1/T(\text{K})$	$k(\text{s}^{-1})$	$\ln k$
3.41×10^{-3}	2.0×10^{-5}	-10.82
3.30×10^{-3}	7.3×10^{-5}	-9.53
3.19×10^{-3}	2.7×10^{-4}	-8.22
3.10×10^{-3}	9.1×10^{-4}	-7.00
3.00×10^{-3}	2.9×10^{-3}	-5.84

11.5 活性化エネルギー

式(11.16)を用いる.

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ で } T_1 = 490 \text{ K}, T_2 = 500 \text{ K}, \frac{k_2}{k_1} = 2 \text{ とすると,}$$

$$\ln 2 = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -\frac{E}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{500 \text{ K}} - \frac{1}{490 \text{ K}} \right)$$

$$\therefore E = 1.41 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} = 141 \text{ kJ mol}^{-1}$$

11.6 触媒

- (1)-②; (2)以下の条件と対応する曲線からこの曲線が基準となると考えられる.
- (2)-①; (1)の場合より短時間で平衡に達する.
- (3)-③; 発熱反応だから, ルシャトリエの原理により, 生成物の濃度は減少する.
- (4)-⑤; 反応速度が上がり, より短時間で平衡状態に達する.
- (5)-④; ルシャトリエの原理により, 平衡は右に移動し, 生成物の濃度が上がる.

第12章

12.1 水素イオン濃度

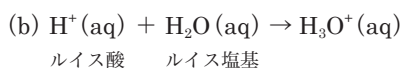
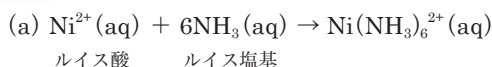
$$(a) [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \quad \therefore \text{pH} = 2.0$$

$$(b) [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-2}} = 1.0 \times 10^{-12} \quad \therefore \text{pH} = 12.0$$

$$(c) [\text{H}^+] = \sqrt{c_0 K_a} = \sqrt{1.0 \times 10^{-2} \times 1.75 \times 10^{-5}} = 4.18 \times 10^{-4}$$

$$\therefore \text{pH} = 4 - \log 4.18 = 3.38$$

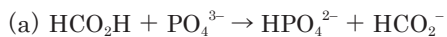
12.2 ルイス酸・ルイス塩基





ルイス酸 ルイス塩基

12.3 共役酸・共役塩基

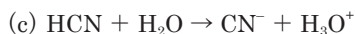


酸 塩基 共役酸 共役塩基



酸 塩基 共役酸 共役塩基

水は酸としても塩基としても働く。



酸 塩基 共役塩基 共役酸

12.4 中和滴定

試料中のアンモニアの質量を w (g) とすると、試料溶液中のアンモニアの濃度は

$$\frac{w(\text{g})}{17 \text{ g mol}^{-1}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{250 \text{ mL}} = \frac{4w}{17} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{よって } \frac{4w}{17} \text{ mol L}^{-1} \times 25.0 \text{ mL} = 2 \times 0.360 \text{ mol L}^{-1} \times 37.3 \text{ mL}$$

$$\therefore w = 4.57 \text{ g}$$

$$\text{試料中のアンモニアの質量\%} = \frac{4.57}{25.37} \times 100 = 18.0\%$$

12.5 逆滴定

試料中のアンモニアの物質量を n mmol とすると

$$n + (1.00 \text{ mol L}^{-1} \times 44.5 \text{ mL}) = 2 \times 0.50 \text{ mol L}^{-1} \times 50.0 \text{ mL}$$

$$n = 50.0 \text{ mmol} - 44.5 \text{ mmol} = 5.5 \text{ mmol}$$

$$\text{よって窒素の質量は } 5.5 \times 14 = 77.0 \text{ mg}$$

$$\therefore \text{窒素の質量\%} = \frac{77.0 \text{ mg}}{500 \text{ mg}} \times 100 = 15.4\%$$

12.6 加水分解

弱塩基と強酸の塩の水素イオン濃度は $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{c_s K_w}{K_b}}$ で与えられる。よって

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{c_s K_w}{K_b}} = \sqrt{\frac{0.10 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}} = 7.45 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \quad \therefore \text{pH} = 5.13$$

12.7 緩衝液

$$\begin{aligned} (1) [\text{H}^+] &= \frac{c_0 K_a}{c_s} = \frac{0.250 \text{ mol L}^{-1} \times 1.77 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}}{0.100 \text{ mol L}^{-1}} \\ &= 4.43 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\therefore \text{pH} = 3.35$$

(2) NaOH 水溶液を 60 mmol 加えた後の各成分の物質量は以下のようになる。

物質量 (mmol)	HCOOH	HCOO ⁻
物質量 (mmol)	125 - 60 = 65	50 + 60 = 110
濃度 (mol L ⁻¹)	$\frac{65}{510} = 0.127$	$\frac{110}{510} = 0.216$

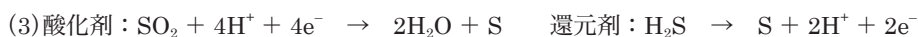
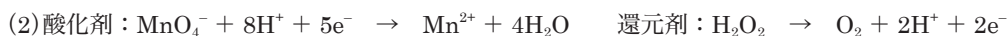
$$[\text{H}^+] = \frac{c_0 K_a}{c_s} = \frac{0.127 \text{ mol L}^{-1} \times 1.77 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}}{0.216 \text{ mol L}^{-1}}$$

$$= 1.04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \quad \therefore \text{pH} = 3.98$$

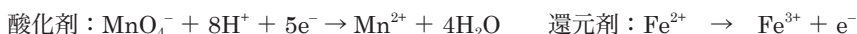
大量の塩基を加えたのに、pH の変化は比較的小さい (+0.63) ことがわかる。

第 13 章

13.1 半反応式



13.2 酸化・還元滴定



なので、当量関係は硫酸鉄 (II): 過マンガン酸カリウム = 5 mol : 1 mol であるから、過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を x (mol L⁻¹) とすれば

$$0.12 \text{ mol L}^{-1} \times 20.0 \times 10^{-3} \text{ L} = 5 \times x \text{ (mol L}^{-1}) \times 30.0 \times 10^{-3} \text{ L}$$

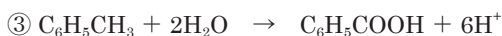
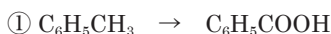
$$\therefore x = 0.016 \text{ mol L}^{-1}$$

13.3 酸化数

(1) +1, (2) -1, (3) +4, (4) +2, (5) +1, (6) +7, (7) -1, (8) +6, (9) +6, (10) +6, (11) +3, (12) +4

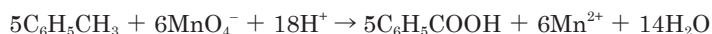
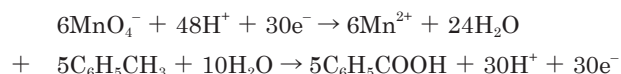
13.4 酸化・還元反応の組み立て

酸化剤の半反応式はすでにわかっている。還元剤 (トルエン) の半反応式を以下の手順で作る。



⑤ 酸化剤の式を 6 倍、還元剤の式を 5 倍する (授受される電子は 30 個)。

⑥ 両式を足し合わせる (電子の項は消える)。



⑦ 両辺に加えるのは $(6\text{K}^+ + 9\text{SO}_4^{2-})$.



第 14 章

14.1 電池の起電力

(1) $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$; $+0.138\text{ V}$ $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$; -0.129 V

$\therefore \text{Sn} | \text{Sn}^{2+} || \text{Pb}^{2+} | \text{Pb}$; 電池の起電力は $+0.009\text{ V}$

(2) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$; -0.771 V $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; $+1.51\text{ V}$

$\therefore \text{Pt} | \text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+} || \text{MnO}_4^- \text{Mn}^{2+} | \text{Pt}$; 電池の起電力は 0.739 V

14.2 ギブズエネルギー

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= 2\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 4\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - 3\Delta G_f^\circ(\text{O}_2(\text{g})) - 2\Delta G_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(\ell)) \\ &= 2(-394.36) + 4(-228.59) - 3(0) - 2(-162.9) = -1377\text{ kJ}\end{aligned}$$

14.3 ネルンストの式

$$\begin{array}{l}\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-; E^\circ = +0.402\text{ V} \\ + \quad \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}; E^\circ = -0.129\text{ V} \\ \hline \text{Cd} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{Pb}; +0.273\text{ V}\end{array}$$

$$\begin{aligned}E &= E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = 0.273 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{0.010}{0.100} = 0.273 - \frac{0.0592}{2} \log 0.1 = 0.273 + 0.0296 \\ &= 0.30\text{ V}\end{aligned}$$

14.4 濃淡電池

$$\begin{aligned}0.26 &= 0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{x}{1.0} \\ \log x &= \log(1.0) - \frac{0.26}{0.0592} = -4.392 \\ \therefore x &= 4.341 \times 10^{-5}\text{ M}\end{aligned}$$

14.5 平衡定数

電池の左側で酸化，右側で還元が起こるとすると，電池式は $\text{Ba} | \text{Ba}^{2+} || \text{Ca}^{2+} | \text{Ca}$ となる。

右側の極 $\text{Ca}^{2+} | \text{Ca}$ ，左側の極 $\text{Ba}^{2+} | \text{Ba}$ の標準電極電位はそれぞれ -2.84 V ， -2.92 V だから，標準起電力は

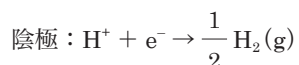
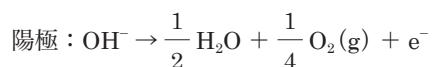
$$\begin{aligned}E^\circ &= (-2.84\text{ V}) - (-2.92\text{ V}) = 0.080\text{ V} \\ \log K^\circ &= \frac{n \times E^\circ}{\frac{2.303RT}{F}} = \frac{2 \times 0.080\text{ V}}{0.0592\text{ V}} = 2.70\end{aligned}$$

$$\therefore K^\circ = 5.1 \times 10^2$$

14.6 ファラデーの法則

流れた電気量は $1.5 \times 10 \times 60 = 900 \text{ C} = 9.33 \times 10^{-3} \text{ mol}$

各電極での反応は



電子 1 mol が流れると、陽極で酸素 1/4 mol、陰極で水素 1/2 mol、合計 3/4 mol の気体が生じる。よって、生じた気体の全体積を $x(\text{mol})$ とすると

$$x(\text{mol}) : 9.33 \times 10^{-3} \text{ mol} = \frac{3}{4} \text{ mol} : 1 \text{ mol (電気量)}$$

$$\therefore x = 9.33 \times 10^{-3} \times \frac{3}{4} \text{ mol} = 7.0 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.157 \text{ L}$$

14.7 金属の同定

流れた電気量は $2.50 \text{ A} \times 150 \text{ s} = 375 \text{ C} = 3.89 \times 10^{-3} \text{ mol}$

この電気量で還元される金属は $\frac{1}{2} \times 3.89 \times 10^{-3} \text{ mol} = 1.94 \times 10^{-3} \text{ mol}$

金属の原子量を m とすれば、 $m \times 1.94 \times 10^{-3} = 0.2184 \quad \therefore m = 112.6$

カドミウム(原子量 112.4)と推定できる。