

# 練習問題の解答

## 1章 物理化学の基礎

### 練習 1.1

物体の密度は、その物体が占める体積当たりの質量と定義されており、 $\frac{\text{質量}}{\text{体積}}$ 、として計算される。体積の

SI 単位は、通常、 $\text{m}^3$  である。よって、密度の SI 単位は、 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = \text{kg m}^{-3}$  となる。

### 練習 1.2

問題文で、力=質量×加速度 =  $m \times a$  であると与えられている。物体の加速度は、速度の変化を、時間でわったもので、 $\text{m s}^{-2}$  という単位をもつことが知られている。よって、力の単位は、次のようになる：

力 =  $m \times a = \text{kg m s}^{-2} = \text{ニュートン (N)}$

### 練習 1.3

問題文では、1 パスカは 1 ニュートンの力が 1 平方メートルの面積にかかった、 $\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ 、時の圧力の値として定義されている。しかし、ニュートンは SI 基本単位ではないので、ニュートンを基本単位で置き換えなければならない。こうすると、パスカは、 $\frac{\text{kg m s}^{-2}}{\text{m}^2}$  となる。簡単にするとパスカは、 $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$ 、

となる。

### 練習 1.4

(a)  $1 \text{ dm} = 10^{-1} \text{ m}$ ,  $1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$

$$100 \text{ dm}^3 = 100 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 1 \times 10^{-1} \text{ m}^3$$

(b)  $1 \text{ mol dm}^{-3} = 10^3 \text{ mol m}^{-3}$

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

(c)  $1 \text{ mol dm}^{-3} = 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$  これは、 $1 \text{ cm} = 10^{-1} \text{ dm}$  であるからであり、 $1 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ dm}^3$  となる。よって、

$$10 \text{ mol dm}^{-3} = 10 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol cm}^{-3}$$

(d)  $1 \text{ mol m}^{-3} = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

$$10^5 \text{ mol m}^{-3} = 10^5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} = 1 \times 10^2 \text{ mol dm}^{-3}$$

### 練習 1.5

(a)  $1 \text{ mm}$  は  $10^{-3} \text{ m}$  であり、問題の値は  $2002 \times 10^{-3} \text{ m}$  となる。

しかし、この値を  $\text{m}$  単位で示すには、この数を  $1000(10^3)$  でわる ( $10^{-3}$  をかけるのと同じである) 必要がある。この値は、 $2.002 \text{ m}$  となる。この結果でも、有効数字 4 桁は保たれている。

(b)  $35 \text{ dm}$  は  $35 \times 10^{-1} \text{ m}$  と同じである。35 に  $10^{-1}$  をかけて、答えは  $3.5 \text{ m}$  となる。

▶考えてみよう。この種の変換の問題で、体積がより小さくなる、または、より大きくなるとき、モル数がより多くなる場合があるだろうか。幸いにも、体積がより大きくなり、しかも、濃度が変化しないときに、モル数がより多くなることを練習できる。

▶値が、有効数字 4 桁で与えられており、答えは、最後の 0 を含めて 4 桁の有効数字としなければならない。このことは、答えが、どの程度の正確さであるかがわかっていることを示唆している。

(c)  $295.0 \mu\text{m} = 295.0 \times 10^{-6} \text{m}$  さらに、数値を 100 でわり、指数部に  $10^2$  をかける (100 をかける)。これにより、 $2.950 \times 10^{-4} \text{m}$  となる。

### 練習 1.6

この問題では、エネルギーと振動数との関係を表す式、 $E = h\nu$  を使い、問題で与えられている値をこの式に代入すると、

$$E = 6.626 \times 10^{-34} \text{J s} \times 7.25 \text{ THz}$$

振動数が THz 単位なので、まず、これを  $\text{s}^{-1}$  の単位に換算しなければならない。換算では、

$$1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ を使う。}$$

$$7.25 \text{ THz} = 7.25 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

よって、エネルギーを表す式は次のようになる。

$$E = 6.626 \times 10^{-34} \text{J s} \times 7.25 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} = 48.0385 \times 10^{-34} \times 10^{12} \text{J} = 48.0385 \times 10^{-22} \text{J}$$

この答えでは、まだ、正しい形ではない。答えを 10 でわり、指数を 10 倍して、

$E = 4.80385 \times 10^{-21} \text{J}$  とする。また、有効数字を考えて、正しい数にする必要がある。振動数は、有効数字 3 桁であるので、エネルギーは  $4.80 \times 10^{-21} \text{J}$  となる。

同じ振動数をもつ 1 モルの光子のエネルギーを求めるため、得られた値にアボガド口定数、

$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  をかける。

$$1 \text{ モルの光子のエネルギー} = 4.80 \times 10^{-21} \text{J} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 28.906 \times 10^2 \text{J mol}^{-1} = 2.8906 \times 10^3 \text{J mol}^{-1}$$

となる。次に、kJ の単位に変換しなければならない。これは、得られた値を 1000 でわり (あるいは、 $10^{-3}$  倍する)、 $2.8906 \text{kJ}$  とする。最後に、有効数字で丸めて、エネルギー =  $2.89 \text{kJ}$  となる。

▶ここから、さらに、二つの過程を経て、解を得る。

### 練習 1.7

この種の問題を解くときのカギになることは、最初に、すべての単位を SI 単位に変換し、その後、必要に応じて答えとして求められている単位に戻すことである。

まず、与えられた式を、体積、 $V$ 、を求める形に変形する。

$$V = \frac{nRT}{p}$$

各変数の値を、SI 単位に変換する。圧力は 1 atm で与えられている。1 気圧は 101 325 Pa である。パスカルは基本単位ではなく、1 Pa は  $1 \text{J m}^{-3}$  と等価である。よって、圧力は  $101 325 \text{J m}^{-3}$  となる。温度はセ氏温度で与えられており、273 を加えケルビン単位に変換しなければならない。よって、 $T$  は  $25 + 273 = 298 \text{K}$  となる。モル数と気体定数は、そのまま式に代入できるので、次のようになる。

$$V = \frac{10 \text{ mol} \times 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{101 325 \text{ J m}^{-3}} = 0.24453 \text{ m}^3$$

ここで、1000 倍して、体積の単位を  $\text{m}^3$  から  $\text{dm}^3$  に変換する必要がある。

$$V = 0.24453 \times 10^3 \text{ dm}^3 = 2.4453 \times 10^2 \text{ dm}^3$$

モル数が有効数字 2 桁であり、 $V = 2.4 \times 10^2 \text{ dm}^3$  となる。これは、体積は、この程度の正確さであることを示している。

▶ $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ dm}^3$

### 練習 1.8

窒素は、自然界では  $\text{N}_2$  分子として存在する。各 N 原子の相対原子質量は 14.0 であり、 $\text{N}_2$  分子の相対分

子質量は 28.0 となる。

よって、 $\text{N}_2$  分子のモル数は、 $14.0/28.0 = 0.50$ 。気体 1 モル中には、 $6.022 \times 10^{23}$  個の  $\text{N}_2$  が存在している。

よって、0.5 モルの気体中には、 $0.50 \times 6.022 \times 10^{23}$  個 =  $3.01 \times 10^{23}$  個となる。

1 分子の窒素中には 2 個の窒素原子が存在するので、0.50 モルの気体中には、 $2 \times 3.011 \times 10^{23}$  個の窒素原子 =  $6.02 \times 10^{23}$  個が存在する。

### 練習 1.9

硫化アルミニウムは  $\text{Al}_2\text{S}_3$  という化学式をもつ。1 モルの  $\text{Al}_2\text{S}_3$  が完全に解離すると、2 モルのアルミニウムイオン、 $\text{Al}^{3+}$ 、と 3 モルの硫化物イオン、 $\text{S}^{2-}$ 、となり、合計 5 モルのイオンが生じる。

1 モル中のイオンの数はアボガドロ定数、 $N_A = 6.022 \times 10^{23}$  となるので、5 モルのイオンは、 $5 \times 6.022 \times 10^{23} = 30.11 \times 10^{23} = 3.011 \times 10^{24}$  イオンとなる。

### 練習 1.10

問題中に、マグネシウムには三つの同位体があり、その存在率が与えられている。よって、自然界に存在するマグネシウム 100 原子の質量を計算すればよい (Mg の各同位体は、ここに示されているのと同じ比で存在していると仮定せよ)。

$$\text{マグネシウム 100 原子の質量} = (24 \times 78.6 + 25 \times 10.1 + 26 \times 11.3) \text{ u} = 2432.7 \text{ u}$$

よって、マグネシウム 1 原子の平均質量は、上の値を 100 でわって得られる。

$$\text{Mg 1 原子の平均質量} = 2432.7 \text{ u}/100 = 24.327 \text{ u}$$

存在率は有効数字 3 桁で与えられているので、Mg の相対原子質量 = 24.3 である。

### 練習 1.11

この種の問題の、最も簡単な解き方は、グルコース 1 モルの質量、つまりモル質量を求めることである。

$$1 \text{ モルのグルコース} = (6 \times 12.01 + 12 \times 1.01 + 6 \times 16.00) \text{ g} = 180.18 \text{ g}$$

よって、0.5 モルでは、質量は  $0.5 \times 180.18 \text{ g} = 90.09 \text{ g}$  となる。

### 練習 1.12

$\text{NaCl}$  のモル数を質量から求めるために、質量をモル質量でわる。 $\text{NaCl}$  のモル質量は  $58.44 \text{ g mol}^{-1}$  である。

$$\text{モル数, } n = \frac{9.00 \text{ g}}{58.44 \text{ g mol}^{-1}} = 0.154 \text{ mol}$$

### 練習 1.13

この反応の反応式は、次のように書ける。



沈殿は  $\text{AgX}$  であり、0.01 モルの質量が 1.88 g である。よって、銀塩のモル質量は次の式により求めることができる。

$$n = \frac{m}{M}, \text{ これを変形して } M = \frac{m}{n} \text{ となる。}$$

$$\text{この式に、各値を代入すると、} M = \frac{1.88 \text{ g}}{0.01 \text{ mol}} = 188 \text{ g mol}^{-1}$$

銀の相対原子質量は 107.87 なので、上で求めた化合物のモル質量からこの値 (107.87) をひくと、ハロ

ゲンイオンの質量が得られる。

$$\text{ハロゲンイオンの質量} = (188 - 107.87) \text{ g mol}^{-1} = 80.13 \text{ g mol}^{-1}$$

80 g mol<sup>-1</sup> に最も近い原子質量をもつハロゲンイオンは Br<sup>-</sup> である。よって、塩は AgBr である。

### 練習 1.14

与えられている全元素のパーセント組成の合計は、ほぼ 100% となる。よって、ニコチンには、3 種類の元素のみが含まれることになる。まず、ニコチン 100 g について考え、各元素の相対モル数を原子質量でわって求める。

$$100 \text{ g 中の C のモル数}, n(\text{C}) = \frac{74.05 \text{ g}}{12.01 \text{ g mol}^{-1}} = 6.166 \text{ mol}$$

$$100 \text{ g 中の H のモル数}, n(\text{H}) = \frac{8.51 \text{ g}}{1.01 \text{ g mol}^{-1}} = 8.426 \text{ mol}$$

$$100 \text{ g 中の N のモル数}, n(\text{N}) = \frac{17.25 \text{ g}}{14.01 \text{ g mol}^{-1}} = 1.23 \text{ mol}$$

▶ H 原子の数は、最も近い整数に丸められている。この値は、このなかで最も正確度が低い、これは H の存在量が小さくモル質量も小さいためである。

次に、最小のモル数でわって、

$$\text{C の N に対する比} = \frac{6.166}{1.23} = 5.013$$

$$\text{H の N に対する比} = \frac{8.426}{1.23} = 6.850$$

$$\text{N の N に対する比} = \frac{1.23}{1.23} = 1.000$$

よって、この計算による実験式は C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N となる。

この実験式の質量は、(5 × 12.01) + (7 × 1.01) + (1 × 14.01) = 81.13 g mol<sup>-1</sup> となる。ニコチンの相対分子質量は 162.3 g mol<sup>-1</sup> であり、分子式中に実験式で表される単位構造がいくつあるかということ、以下のように計算することができる。

$$\frac{162.3 \text{ g mol}^{-1}}{81.13 \text{ g mol}^{-1}} = 2$$

よって、分子式は C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> である。

### 練習 1.15

(a) 問題に、Cr と O のみが含まれるとあるので、化合物中のクロムが 68.42% なら、

$$(100 - 68.42) = 31.58\% \text{ の酸素が化合物中に含まれる。}$$

化合物 100 g を考えると、ここには、68.42 g の Cr と 31.58 g の O が含まれる。これらの値をモル数に変換して、

$$\text{Cr のモル数} = \text{質量 (g)} / M(\text{g mol}^{-1}) = 68.42 \text{ g} / 52.0 \text{ g mol}^{-1} = 1.316 \text{ mol}$$

そして、

$$\text{O 原子のモル数} = \text{質量 (g)} / M(\text{g mol}^{-1}) = 31.58 \text{ g} / 16.0 \text{ g mol}^{-1} = 1.974 \text{ mol}$$

よって、二つの元素の比は、

$$\text{Cr} : \text{O} = 1.316 : 1.974$$

最小の数、つまり、1.316 でわると、Cr : O = 1 : 1.5 となる。

そして、倍にして整数とすると、2 : 3 になる。

よって、実験式は、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> である。

(b) まず、実験式で表される単位構造の質量を求める。

単位構造の  $M = (52.0 \times 2) + (16.0 \times 3) = 152.0 \text{ g mol}^{-1}$   
 実験式の質量は、分子質量と等しいので、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が分子式となる。

### 練習 1.16

この問題は「例題 1.7B」と類似の方法で解くことができる。まず、沈殿した  $\text{Al}(\text{quin})_3$  のモル数を求める (ステップ 1)。この値は、 $25 \text{ cm}^3$  中の  $\text{Al}^{3+}$  のモル数となる。その後、 $250 \text{ cm}^3$  中の  $\text{Al}^{3+}$  の全モル数を求め (ステップ 2)、Al の質量を求める (ステップ 3)。使用したもとの塩の質量がわかっているので、塩中のアルミニウムの割合を求めることができる (ステップ 4)。

ステップ 1:  $25 \text{ cm}^3$  の溶液から沈殿した  $\text{Al}(\text{quin})_3$  のモル数は、沈殿の質量をモル質量でわって求めることができる。  $\text{Al}(\text{quin})_3$  のモル質量は、 $27(\text{Al}) + 3 \times 144.15 = 459.45 \text{ g mol}^{-1}$

$$\frac{0.5672 \text{ g}}{459.45 \text{ g mol}^{-1}} = 0.001235 \text{ mol}$$

ステップ 2: 沈殿の化学式より  $25 \text{ cm}^3$  中の  $\text{Al}^{3+}$  のモル数は  $0.001235 \text{ mol}$  であることがわかる。よって、 $250 \text{ cm}^3$  中に  $\text{Al}^{3+}$  は  $0.01235 \text{ mol}$  存在することがわかる。

ステップ 3:  $0.01235 \text{ mol}$  中の  $\text{Al}^{3+}$  の質量は  $0.01235 \text{ mol} \times 26.98 \text{ g mol}^{-1} = 0.3331 \text{ g}$

ステップ 4: よって、塩  $2.1000 \text{ g}$  中の Al の割合  $= 0.3331 \text{ g} / 2.1000 \text{ g} \times 100\% = 15.9\%$

### 練習 1.17

上の問と同じ方法を使って、まず、硫酸バリウム ( $\text{BaSO}_4$ ) の質量とモル質量を使って、沈殿した  $\text{BaSO}_4$  のモル数を求める。

$$\text{BaSO}_4 \text{ のモル数} = \frac{0.2533 \text{ g}}{233.33 \text{ g mol}^{-1}} = 1.085 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

この値は、もとのハロゲン化物中の Ba のモル数と等しい。ハロゲン化物の質量がわかっているので、塩のモル質量を求めることができる。

$$\text{ハロゲン化バリウムのモル質量} = \frac{m}{n} = \frac{0.2650 \text{ g}}{1.085 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 244.24 \text{ g mol}^{-1}$$

ハロゲン化物の組成は  $\text{BaX}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  であると与えられている。モル質量がわかれば、1 モルの Ba と 2 モルの水の質量をひくことで、2 モルのハロゲン X の質量を求めることができる。

$$(244.44 - 137.33 - 36.04) \text{ g mol}^{-1} = 70.87 \text{ g mol}^{-1}$$

塩中に 2 モルの X が存在することがわかっており、この値を 2 でわると X の相対原子質量は  $35.43$  となる。よって、X は塩素 (Cl) であることがわかる。

### 練習 1.18

まず、最初に安息香酸のモル数を計算しなければならない。これは、 $c = n/V$  を変形した  $n = c \times V$  を使い求めることができる。

$$n = 0.010 \text{ mol dm}^{-3} \times 100 \times 10^{-3} \text{ dm}^{-3} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

次に、 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$  の安息香酸の質量を計算する。

$$n = \frac{m}{M} \text{ より, } m = n \times M$$

$$m = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 122.12 \text{ g mol}^{-1} = 0.122 \text{ g}$$

## 練習 1.19

$$n = \frac{m}{M} \text{ より, 用いたモル数} = \frac{0.1311 \text{ g}}{122.12 \text{ g mol}^{-1}} = 1.074 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

100 mL の水に溶解しており, 溶液のモル濃度は

$$c = \frac{n}{V} = \frac{1.074 \times 10^{-3} \text{ mol}}{100 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0.0107 \text{ mol dm}^{-3}$$

## 練習 1.20

標定は,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と  $\text{NaOH}$  の 1 : 1 反応により行われる.



$\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液のもとの濃度がわかっておらず, 次のことがわかっているだけである. 問題に与えられた量の  $\text{NaOH}$  を加え,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を中和したのち,  $2.025 \times 10^{-3} \text{ mol}$  の  $\text{NaOH}$  が溶液中に残ったことである.

この種の問題は, モル数を求め, そして最終的に求めたモル数を濃度に交換する練習に最適である.

最初に加えた  $\text{NaOH}$  のモル数  $= c \times V = 0.0998 \text{ mol dm}^{-3} \times 50 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 = 4.990 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$\text{NH}_4\text{Cl}$  と反応した  $\text{NaOH}$  のモル数 = 最初に加えたモル数 - 未反応で残ったモル数

この反応は  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と  $\text{NaOH}$  が 1 : 1 である量論比なので,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と反応した  $\text{NaOH}$  のモル数は  $\text{NH}_4\text{Cl}$  のモル数と同じになる.

よって,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  のモル数  $= 4.990 \times 10^{-3} \text{ mol} - 2.025 \times 10^{-3} \text{ mol} = 2.965 \times 10^{-3} \text{ mol}$

問題に戻ると, 塩化アンモニウム溶液の体積は 25 mL であり, 求めた  $\text{NH}_4\text{Cl}$  のモル数は 25 mL 中の値である.

よって,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液の濃度は,  $c = \frac{n}{V} = \frac{2.965 \times 10^{-3} \text{ mol}}{25 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0.12 \text{ mol dm}^{-3}$

## 練習 1.21

濃度の高い貯蔵溶液から, 最初に, とる体積を  $c_i \times V_i = c_f \times V_f$  を使い求める. この式を変形して,

$$V_i = \frac{c_f \times V_f}{c_i} = \frac{0.100 \text{ mol dm}^{-3} \times 250 \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{0.500 \text{ mol dm}^{-3}} = 50 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 = 50 \text{ cm}^3$$

## 練習 1.22

これは, 「逆滴定」の問題である. ここでは, 酸 (アスピリン) を塩基で中和し, 加えた塩基の過剰分の濃度を標定された (濃度のわかった) 酸で滴定することで, その量を求める. この操作により, 不純物の混じったアスピリンを中和するのに必要な塩基の量がわかる. アスピリンのもとの質量がわかっているので, そのパーセント純度を求めることができる.

この問題は, 以下のような段階を踏んで解くことができる.

**ステップ 1:** 過剰な  $\text{NaOH}$  を中和するのに必要な  $\text{HCl}$  のモル数を計算する.

**ステップ 2:** 最初に加えた  $\text{NaOH}$  のモル数を計算する.

**ステップ 3:** 最初に加えた  $\text{NaOH}$  のモル数から過剰分のモル数をひいて, アスピリンと反応した  $\text{NaOH}$  のモル数を求める.

**ステップ 4:** 量論式より, 反応したアスピリンのモル数を求める. この結果より, 試料中の実際のアスピリンのモル数を知ることができる. 試料の質量とアスピリンのモル質量がわかっているので, アスピリンのパーセント純度を求めることができる.

**ステップ 1:** 使用された  $\text{HCl}$  のモル数  $= 20.65 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \times 0.500 \text{ mol dm}^{-3} = 10.35 \times 10^{-3} \text{ mol}$ . こ

れは、過剰分の NaOH のモル数と等しい。

ステップ 2: 最初に加えた NaOH のモル数 =  $50 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \times 0.500 \text{ mol dm}^{-3} = 25.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

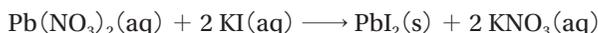
ステップ 3: アスピリンと反応した NaOH のモル数 =  $25.0 \times 10^{-3} \text{ mol} - 10.35 \times 10^{-3} \text{ mol}$   
 $= 14.65 \times 10^{-3} \text{ mol}$

ステップ 4: 量論式から、完全に加水分解をするためには、1 モルのアスピリンに対し 2 モルの  $\text{OH}^-$  が必要となる。よって、 $\text{OH}^-$  と反応するアスピリンのモル数 =  $14.65 \times 10^{-3} \times 0.5$   
 $= 7.325 \times 10^{-3} \text{ mol}$

1 モルのアスピリンの質量は 180.15 g であり、 $7.325 \times 10^{-3} \text{ mol}$  では、1.320 g となる。よって、アスピリンのパーセント純度は  $1.320/1.500 \times 100 = 88\%$ 。

### 練習 1.23

(a) まず最初に、問題の反応の量論式を書く。



問題中の値より反応した硝酸鉛のモル数を求めることができ、そして反応式より、KI の必要な量は生成する  $\text{PbI}_2$  のモル数の倍の量であることもわかる。

$$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{ のモル数} = 25.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \times 0.200 \text{ mol dm}^{-3} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{よって、KI のモル数} = 2 \times 5 \times 10^{-3} = 10 \times 10^{-3} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

求めたモル数の KI の体積は、以下により求めることができる。

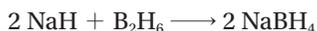
$$V = n/c = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} / 0.100 \text{ mol dm}^{-3} = 0.1 \text{ dm}^3 = 100 \text{ cm}^3$$

(b) 生成した  $\text{PbI}_2$  のモル数は  $5 \times 10^{-3} \text{ mol}$  である。1 モルの  $\text{PbI}_2 = 461 \text{ g mol}^{-1}$  である。

$$\text{よって、} 5 \times 10^{-3} \text{ mol の } \text{PbI}_2 \text{ の質量} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 461 \text{ g mol}^{-1} = 2.305 \text{ g}$$

### 練習 1.24

この問題では、まず、量論式を書き、反応物と生成物の量的関係をハッキリとさせる必要がある。



この式は、2 モルの水素化ナトリウムは 1 モルのジボランと反応し、2 モルの水素化ホウ素ナトリウムを生成することを示している。

第一段階では、実際に、反応に用いられたモル数を計算し、NaH のモル数を  $\text{B}_2\text{H}_6$  のモル数を比べる。

$$\text{NaH のモル数} = \frac{8.88 \text{ g}}{24.0} = 0.37 \text{ mol} \quad \text{B}_2\text{H}_6 \text{ のモル数} = \frac{9.12 \text{ g}}{23.6} = 0.39 \text{ mol}$$

量論式から 1 モルのジボランにつき 2 モルの水素化ナトリウムが必要であることがわかっている。 $\text{B}_2\text{H}_6$  より NaH が少ないので、NaH が限定試薬である。反応により得ることができる最大のモル数は、限定試薬のモル数と同じで、0.37 モルである。よって、理論的な最大収量は  $\text{NaBH}_4$  0.37 モルである。

$$\text{理論収量} = 0.37 \text{ mol} = 0.37 \text{ mol} \times 37.8 \text{ g mol}^{-1} = 14.0 \text{ g}$$

実際に、生成した  $\text{NaBH}_4$  の質量は 9.56 g であり、

$$\text{パーセント収率} = \frac{\text{実際の収量}}{\text{理論収量}} \times 100\% = \frac{9.56}{14.0} \times 100\% = 68.0\%$$

### 練習 1.25

気体の密度は、理想気体の方程式を、 $m/V$  を変形して求めることができる。

$$d = \frac{m}{V}$$

$$pV = nRT \text{ より, } V = \frac{nRT}{p}$$

$V$ を密度の式に代入して、1 mol の気体について計算する。

$$d = \frac{pM}{RT}$$

密度を  $\text{kg m}^{-3}$  の単位で計算するために、圧力の単位を Pa に、温度の単位をケルビンに変換する必要がある。圧力 5 atm は  $5 \times 1 \times 10^5 \text{ Pa} (\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-2})$  となり、温度  $27^\circ\text{C}$  は  $273 + 27 = 300 \text{ K}$  となる。

$M$ ,  $\text{O}_2$  のモル質量は  $32 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$

▶ジュール,  $\text{J} = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2}$

この式に、これらの値を代入して、密度を求める。

$$\begin{aligned} \frac{pM}{RT} &= \frac{5 \times 10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} \times 32 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K}} \\ &= 0.064 \times 10^2 \text{ kg m}^{-3} = 6.4 \text{ kg m}^{-3} \end{aligned}$$

### 練習 1.26

この問題では、気体の密度がわかっており、そのモル質量を求めることである。

ここでは、式  $d = \frac{pM}{RT}$  を  $M$  を求める形に変形する。

$$M = \frac{dRT}{p}$$

この式に、与えられている値を代入して、

$$\begin{aligned} M &= \frac{1.23 \times 10^{-3} \text{ kg dm}^{-3} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 330 \text{ K}}{25.5 \times 10^3 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}} \\ &= 0.132 \text{ kg mol}^{-1} \text{ または } 132 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

▶  $\text{g dm}^{-3}$  の単位の密度は、1000 でわって、 $\text{kg m}^{-3}$  の単位に変換でき、 $^\circ\text{C}$  単位の温度は、273 を加えて K 単位に変換できる。モル質量は  $\text{kg mol}^{-1}$  単位である。答えを  $10^3$  倍して、よく使われる  $\text{g mol}^{-1}$  単位にできる。

### 練習 1.27

この問題では、火星の大気における各気体の質量のパーセント割合が与えられている。このパーセント割合とモル質量から、各気体のモル分率を求めることができる。

100 g の気体を考えると、そのなかには、 $\text{CO}_2$  95.32 g,  $\text{N}_2$  2.75 g, Ar 1.93 g が含まれていることになる。よって、気体のモル数/全モル数を計算して、モル分率が求められる。

$$n_{\text{CO}_2} = 95.32/44 = 2.17 \text{ mol}$$

$$n_{\text{N}_2} = 2.75/28 = 0.098 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Ar}} = 1.93/40 = 0.048 \text{ mol}$$

よって、100 g の気体中の分子の全モル数 =  $2.17 + 0.098 + 0.048 = 2.316 \text{ mol}$

各気体のモル分率と分圧は以下ようになる。

$$x_{\text{CO}_2} = 2.17/2.316 = 0.937 \quad p_{\text{CO}_2} = 0.937 \times 600 \text{ Pa} = 562.2 \text{ Pa}$$

$$x_{\text{N}_2} = 0.098/2.316 = 0.0423 \quad p_{\text{N}_2} = 0.0423 \times 600 \text{ Pa} = 25.38 \text{ Pa}$$

$$x_{\text{Ar}} = 0.048/2.316 = 0.0207 \quad p_{\text{Ar}} = 0.0207 \times 600 \text{ Pa} = 12.42 \text{ Pa}$$

答えを確かめるには、個々の分圧の合計が全圧 600 Pa になっているかどうかをみればよく、600 Pa なら正しい。

$$p_{\text{tot}} = 562.2 + 25.38 + 12.42 = 600 \text{ Pa}$$

**練習 1.28**

まず、各気体のモル数を計算する必要がある。

$$n_{\text{H}_2} = \frac{2.00 \text{ g}}{2.016 \text{ g mol}^{-1}} = 0.992 \text{ mol}$$

$$n_{\text{N}_2} = \frac{10.00 \text{ g}}{28.01 \text{ g mol}^{-1}} = 0.357 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Ar}} = \frac{12.00 \text{ g}}{39.95 \text{ g mol}^{-1}} = 0.300 \text{ mol}$$

各気体の分圧を計算する。

$$p_{\text{H}_2} = \frac{nRT}{V} = \frac{0.992 \text{ mol} \times 0.08205 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273 \text{ K}}{10.0 \text{ dm}^3} = 2.22 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2} = \frac{nRT}{V} = \frac{0.357 \text{ mol} \times 0.08205 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273 \text{ K}}{10.0 \text{ dm}^3} = 0.800 \text{ atm}$$

$$p_{\text{Ar}} = \frac{nRT}{V} = \frac{0.300 \text{ mol} \times 0.08205 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273 \text{ K}}{10.0 \text{ dm}^3} = 0.672 \text{ atm}$$

分圧の法則より、全圧を求めることができる。

$$p_{\text{tot}} = p_{\text{H}_2} + p_{\text{N}_2} + p_{\text{Ar}} = 2.22 + 0.800 + 0.672 = 3.69 \text{ atm}$$

**練習 1.29**

混合気体中の気体の分圧は次のように書くことができる。

$$p_{\text{gas}} = \frac{nRT}{V}$$

気体のモル数は  $m/M$  で与えられる。この表記で、上の式の  $n$  を置き換えると、分圧 =  $mRT/MV$  となる。

同じ容器内にあり同じ質量、体積、温度、外圧の気体混合物の場合、各気体の分圧はそのモル質量にのみ依存する。これは、 $mRT/V$  が一定であるからである。そこで、この部分を定数  $K$  で置き換える。

$$p_{\text{CH}_4} = \frac{K}{M_{\text{CH}_4}} \text{ であり、 } p_{\text{CO}_2} = \frac{K}{M_{\text{CO}_2}} \text{ となる。問題文より、 } p_{\text{CH}_4} = 0.350 \text{ atm} \text{ である。}$$

$$\frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{K}{M_{\text{CH}_4}} \times \frac{M_{\text{CO}_2}}{K} \text{ という比をとると、定数、 } K, \text{ が消えて、 } \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CH}_4}} \text{ となる。}$$

$p_{\text{CO}_2}$  を求めるように、変形して、

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CH}_4} \times M_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{0.35 \text{ atm} \times 16}{44} = 0.127 \text{ atm}$$

気体混合物の全圧は、ドルトンの分圧の法則より、

$$p_{\text{tot}} = p_{\text{CH}_4} + p_{\text{CO}_2} = 0.350 \text{ atm} + 0.127 \text{ atm} = 0.477 \text{ atm}$$

$\text{CO}_2$  の分圧を全圧でわって、 $\text{CO}_2$  のモル分率 =  $0.127 \text{ atm} / 0.477 \text{ atm} = 0.266$

よって、 $\text{CH}_4$  のモル分率は、 $1.00 - 0.266 = 0.734$

## 2章 熱力学

## 練習 2.1

- (a) 開放系—物質とエネルギーの交換が可能。還流反応では、熱は還流する溶液に移動し、蒸気が逃げることは避けられない。
- (b) 閉鎖系—お茶<sup>†</sup>が周囲よりも熱い場合、蓋は物質が逃げていくことを防ぐが、エネルギーは失われる。これは、ポリスチレンが完全な断熱材ではないからである。
- (c) 閉鎖系—電池は周囲に物質をだすことはないが、エネルギーは光として失われる。
- (d) 圧力調理器により、蒸気が失われないなら、閉鎖系である。これは、エネルギーだけが周囲にでていくからである。しかし実際には、おもりが内部の圧力を大気圧よりも高く保っているが、少量の蒸気が失われる—つまり、開放系である。

† 訳者注

英語で "tea" という紅茶を意味する。この間いでのお茶は、紅茶のことである。雑学として、知っておくとよいと思う。

## 練習 2.2

- (a) ヘスの法則（熱力学第一法則の一つの表現である）によれば、反応物から生成物へ至る経路がどのようなものであっても、反応物と生成物が同じ状態であれば、反応のエンタルピー変化は同じ値である。よって、固体のカリウムと気体の塩素から固体の塩化カリウムを生成する際の生成エンタルピーは KCl の生成経路によらず同じ値となる。つまり、生成エンタルピーは状態関数である。
- (b) 温度は状態関数である。なぜなら温度は、物質の状態を定義するために使われる量の一つであるからである。氷の塊の温度は、氷がつくられる経路に依存せず一定値となる。つまり、水が一気に冷やされたのか、あるいはある決まった量の蒸気を取り、水に凝縮し、凍らせたかによらない。圧力が同じなら、氷の温度も、どの場合でも同じとなる。
- (c) 標準状態での 1 モルのメタンの体積は同じである。これがモル体積である。ある決まった量のメタンで、気体用シリンジを満たす場合、この体積は、一度で全量加えても、いくつかの段階に分けて満たしても同じ体積となる。よって、メタン 1 モルの体積は状態関数である。
- (d) 熱は経路関数である。なぜなら水の熱エネルギー量は、水がどのように温められたかという経路に依存して変化するからである。温度を上げるためには、簡単にはヒーターを加熱台の上に置いて電流を流せばいい。この場合、ある量の熱エネルギー、 $q$ 、が移動して仕事は行われぬ ( $w = 0$ )。別の方法として、水をへら状のもので激しく攪拌する方法でも、水の温度を上げることができる。この場合、仕事が水になされ、水のエネルギーが増大する。そして、与えられたエネルギー量は、 $w$  と同じ量である (また  $q = 0$  である)。

## 練習 2.3

- (a) 温度は示強性量である。これは温度が物質の量に依存しないからである。
- (b) エネルギーは示量性量である。反応物の量が増えると、より多くのエネルギーを失ったり得たりするからである。
- (c) 運動量は示量性量である。物質の運動量はその質量に依存するからである。
- (d) 電荷は示量性量である。電池の電解質量が増えれば、生成する電荷量も増える。

**練習 2.4**

内部エネルギーと熱と仕事の間の関係式を使って、この問題を解く。

$$\Delta U = q + w$$

吸収した熱が 2.87 kJ であることがわかっている。この熱エネルギーは系が吸収しており、符号は正となる。

系は仕事を行っており、 $w$  は 445 J である。この仕事のエネルギーは系が失っており、符号は負である。熱の単位は kJ であるので、1000 でわって、仕事の単位を kJ とする必要がある。よって、仕事は  $-0.445$  kJ となる。

これらの値を、上の内部エネルギーの式に入れて、

$$\Delta U = q + w = +2.87 \text{ kJ} - 0.445 \text{ kJ} = +2.43 \text{ kJ}$$

**練習 2.5**

この問題でも、 $\Delta U = q + w$  の関係を使う。

最初の反応は、体積一定で行われており、仕事は行われていない。失った熱量は 46.9 kJ であり、符号は負である。 $w = 0$  なので、 $\Delta U = -46.9 \text{ kJ} + 0$  となる。

2 番目の反応は、圧力一定で行われており、系に、もしくは系によりなされた仕事の量を求めることが必要である。体積一定で行われた反応から、最初の反応の内部エネルギー変化が求められており、この値を圧力一定の反応の内部エネルギー変化の式に代入すると、

$$-46.9 \text{ kJ} = -45.8 \text{ kJ} + w$$

この式を、 $w$  を求める形に変形して、

$$w = -46.9 \text{ kJ} + 45.8 \text{ kJ} = -1.1 \text{ kJ}$$

$w$  の符号が負なので、仕事は系によりなされたことに注意が必要である。

**練習 2.6**

この問題の解答を始める前に、二つの過程と、その過程でどのような仕事が行われるのかを考えることは、非常に重要である。どちらの場合でも、気体は膨張する。その結果、系が仕事を行い、仕事をした分のエネルギーを系は失うことが示唆されている。このことは、どちらの場合も、答えは負の値であることがわかる。(a) では、気体は不可逆的に膨張する。このことは、一定の圧力に対してピストンを押しだすことを意味している。膨張の間、気体は冷えるだろうから、この過程は等温過程ではない（つまり、温度は一定ではない）。(b) では、気体は、可逆的に膨張する。このことは、外圧が変化し、気体の温度が一定に保たれることを意味している。温度を一定に保つために、熱エネルギーの流入がなければならない。

(a) 不可逆膨張では、気体は大気圧に対して仕事を行い、次の式によりなされた仕事を計算することができる：

$$w = -p\Delta V$$

外圧は 1 atm であり、体積変化は最終体積 (7.00 L) から最初の体積 (5.00 L) をひいて求めることができる。この値を代入して、

$$w = -p\Delta V = -1 \text{ atm} \times (7.00 - 5.00) \text{ L} = -2 \text{ atm L}$$

SI 単位に変換して、

$$\begin{aligned} w &= -1 \times 101\,325 \text{ Pa} \times 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ &= -202\,650 \text{ J m}^{-3} \times 10^{-3} \text{ m}^3 = -203 \text{ J} \end{aligned}$$

▶この式での圧力項は外圧もしくは 1 atm である。

▶1 L は 1 dm<sup>3</sup> もしくは 1000 cm<sup>3</sup> と同じである。リットルは SI 単位ではないが、体積の単位として、よく出くわすだろう。

▶Pa = J m<sup>-3</sup>

(b) 可逆等温膨張では、外圧は絶えず変化し、次の関係を使うことができ、これを使い系によりなされた仕事を計算することができる。

$$w = -nRT \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{initial}}}$$

この問題では、用いた気体の量が与えられていない。すなわち、開始時の圧力と体積が与えられているだけであるので、モル数を求めるために理想気体の法則を用いる： $pV = nRT$ 。  $n$  を求めるように、この式を変形して、 $n = \frac{pV}{RT}$

この式を仕事の式に代入して、

$$w = - \frac{pVRT \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{initial}}}}{RT} = -pV \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{initial}}}$$

圧力と体積の値を代入して、

$$\begin{aligned} w &= -2 \text{ atm} \times 5.00 \text{ L} \ln \frac{7.00 \text{ L}}{5.00 \text{ L}} \\ &= -10 \times 101\,325 \times 10^{-3} \text{ Pa m}^3 \times 0.336 = 340.452 \text{ J} = -340 \text{ J} \end{aligned}$$

### 練習 2.7

1 番目の経路は、等温可逆膨張であるので、次の式を使うことができる。

$$w = -nRT \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{initial}}}$$

最初の気体の圧力と体積がわかっており、「練習問題 2.6」で行ったように、この式を変形する。

$$w = - \frac{pVRT \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{initial}}}}{RT} = -pV_{\text{initial}} \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{initial}}}$$

ここに、最初の圧力 ( $p$ ) と最初と最後の圧力の値を代入して、

$$w = -2.50 \text{ atm} \times 3.00 \text{ dm}^3 \times \ln 7.50/3.00 = -2.50 \times 101\,325 \text{ Pa} \times 3.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \times 0.916$$

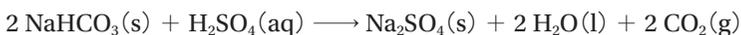
よって、 $w = -696 \text{ J}$

2 番目の経路では、まず、気体は冷やされ、圧力が下がる。体積の変化はなく、仕事は系に対しても、系によってもなされない。続く第二段階では、気体は過熱され、 $2.00 \text{ atm}$  の一定圧力に対して、下がった圧力から膨張する。膨張において、気体は仕事をする。この仕事は、次のように計算することができる。

$$w = -p\Delta V = -2.00 \text{ atm} \times (7.50 - 3.00) \text{ dm}^3 = -2.00 \times 101\,325 \text{ Pa} \times 4.5 \text{ dm}^3 = -912 \text{ J}$$

### 練習 2.8

反応式は、



$\Delta H - \Delta U = p\Delta V$  を使う。

この式から、内部エネルギー変化とエンタルピー変化の差は  $\Delta U - \Delta H = -p\Delta V$  で与えられることがわかる。

ここで、 $p\Delta V = (\Delta n)RT$  を使う。

$\text{NaHCO}_3$  のすべてが反応するなら、この問題では

$$\Delta n = (0.05 - 0.00) \text{ mol} = +0.05 \text{ mol} \text{ となる。}$$

▶この場合、圧力はピストン中の気体試料の最初の圧力となる。これを使って、なされた仕事を求めるのに必要なモル数を計算することができる。

▶atm は  $101\,325 \text{ Pa atm}^{-1}$  をかけて Pa に変換し、L は  $10^{-3}$  倍して  $\text{m}^3$  に変換する。次の段階で、Pa は  $\text{J m}^{-3}$  に変換される。また、 $\text{m}^3$  は  $\text{m}^{-3}$  とで消える。

▶ 2 モルの  $\text{NaHCO}_3$  から 2 モルの  $\text{CO}_2$  が生成する。よって、0.05 モルの  $\text{NaHCO}_3$  から 0.05 モルの  $\text{CO}_2$  が生成する。気体の最初のモル数は 0 であり、最終的なモル数は 0.05 なので、 $\Delta n = +0.05 \text{ mol}$  となる。

上の式に、これらの数値を代入すると、膨張仕事を次のように計算することができる。

$$p\Delta V = 0.05 \text{ mol} \times 8.314 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K} = 123.9 \text{ J}$$

$$\Delta U - \Delta H = -p\Delta V$$

つまり、0.05 mol 当たり、 $p\Delta V = 123.9 \text{ J}$  となり、

0.05 mol の気体当たり、 $\Delta U - \Delta H = -p\Delta V = -123.9 \text{ J}$  となる。

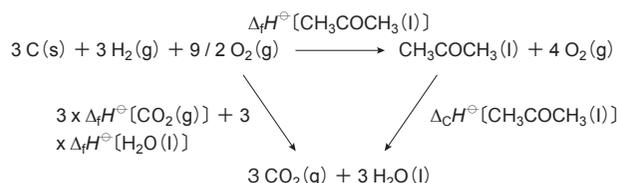
よって、1 モルの気体当たりの差は、 $-\frac{123.9 \text{ J}}{0.05 \text{ mol}} = -2478 \text{ J mol}^{-1} = -2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

### 練習 2.9

ここでは、プロパノン（アセトン）の生成エンタルピーをだすことを求められており、反応式を書くことから始める。反応物は標準状態にあるとする。



この問題で与えられている情報の一つは、プロパノンの燃焼エンタルピーである。これは、下記の三角形の右の 1 辺である。ほかの情報として、二酸化炭素と水の生成エンタルピーが与えられている。これらは、炭素と水素の燃焼エンタルピーと実際には同じものであり、下に示すように、三角形の左の 1 辺となる。



ここに描かれているエンタルピーのサイクルにヘスの法則を使う。そして、 $3 \text{ C(s)} + 3 \text{ H}_2(\text{g}) + 9/2 \text{ O}_2(\text{g})$  から  $\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{l}) + 4 \text{ O}_2(\text{g})$  を経て燃焼産物 [ $3 \text{ CO}_2(\text{g}) + 3 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$ ] に至る経路のエンタルピー変化と  $3 \text{ C(s)} + 3 \text{ H}_2(\text{g}) + 9/2 \text{ O}_2(\text{g})$  から、直接、燃焼産物に至る経路のエンタルピー変化は同じとなるので、

$$\Delta_f H^\ominus[\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{l})] + \Delta_c H^\ominus[\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{l})] = 3 \times \Delta_f H^\ominus[\text{CO}_2(\text{g})] + 3 \times \Delta_f H^\ominus[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]$$

問題で与えられている値を代入して、

$$\Delta_f H^\ominus = -1790 \text{ kJ} = 3 \times -393.5 \text{ kJ} + 3 \times -285.8 \text{ kJ}$$

$$\Delta_f H^\ominus = -1180.5 \text{ kJ} = 3 \times -857.4 \text{ kJ} + 1790 \text{ kJ}$$

$$\Delta_f H^\ominus = -247.9 \text{ kJ}$$

### 練習 2.10

前の問題と同じく、エンタルピー変化を求めようとしている反応式を書くことから始める。



メチルヒドラジンと四酸化二窒素の生成エンタルピーが与えられており、

これらの反応は、下のエンタルピーサイクルの左の辺に当たる<sup>†</sup>。

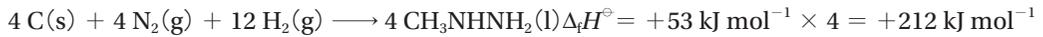
メチルヒドラジンの生成エンタルピーの式は次のようになる。



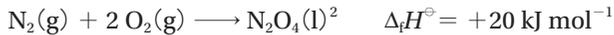
エンタルピー変化を求める反応では、4 モルのメチルヒドラジンが必要であるので、この式と、エンタルピー変化を 4 倍しておく必要がある。

† 訳者注

この状態では、まだ、量論係数があっていないので、以下のよう操作となる。



また、四酸化二窒素の生成反応は、

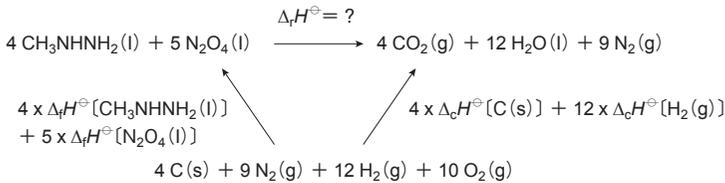


エンタルピー変化を求める反応では、5モルの四酸化二窒素が必要であるので、この式と、エンタルピー変化を5倍しておく必要がある。



これら二つの式が、エンタルピーサイクルの左の辺となる。

右の辺では、4モルの二酸化炭素と12モルの水の生成エンタルピー変化が必要となる。このとき、合計で10モルの酸素も必要となる。よって、全体のエンタルピーの三角形は、次のようになる<sup>†</sup>。



† 訳者注

9モルの窒素も反応に現れているが、右の辺をよくみると窒素は反応に関係していない。このため、エンタルピー変化の計算には表れないので、解答では触れられていない。

ここに描かれているエンタルピーのサイクルにヘスの法則を使う。そして、

$4 \text{C(s)} + 9 \text{N}_2(\text{g}) + 12 \text{H}_2(\text{g}) + 10 \text{O}_2(\text{g})$  から  $4 \text{CH}_3\text{NHNH}_2(\text{l}) + 5 \text{N}_2\text{O}_4(\text{l})$  を経て  $4 \text{CO}_2(\text{g}) + 12 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 9 \text{N}_2(\text{g})$  に至る経路のエンタルピー変化と、 $4 \text{C(s)} + 9 \text{N}_2(\text{g}) + 12 \text{H}_2(\text{g}) + 10 \text{O}_2(\text{g})$  から、直接、 $4 \text{CO}_2(\text{g}) + 12 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 9 \text{N}_2(\text{g})$  に至る経路のエンタルピー変化は等しいので、

$$4 \times \Delta_f H^\ominus[\text{CH}_3\text{NHNH}_2(\text{l})] + 5 \times \Delta_f H^\ominus[\text{N}_2\text{O}_4(\text{l})] + \Delta_f H^\ominus = 4 \times \Delta_c H^\ominus[\text{C(s)}] + 12 \times \Delta_c H^\ominus[\text{H}_2(\text{g})]$$

$$\Delta_f H^\ominus = 4 \times \Delta_f H^\ominus[\text{C(s)}] + 12 \times \Delta_c H^\ominus[\text{H}_2(\text{g})] - [4 \times \Delta_f H^\ominus[\text{CH}_3\text{NHNH}_2(\text{l})] + 5 \times \Delta_f H^\ominus[\text{N}_2\text{O}_4(\text{l})]]$$

$$\Delta_f H^\ominus = 4 \times -393 \text{ kJ} + 12 \times -286 \text{ kJ} - [4 \times +53 \text{ kJ} + 5 \times 20 \text{ kJ}]$$

$$\Delta_f H^\ominus = (-1572 - 3432 - 312) \text{ kJ}$$

$$\Delta_f H^\ominus = -5316 \text{ kJ}$$

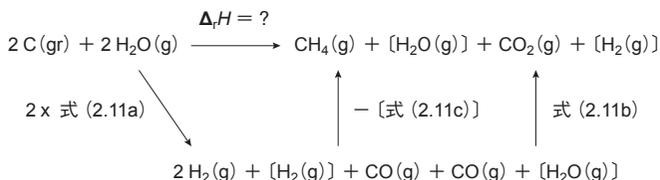
### 練習 2.11

この問題（類似の問題も）を解答する最善の方法は、エンタルピー変化を求めようとしている反応の反応式を書くことから始めることである。



反応生成物を見て、生成物を得る過程に関する熱化学的情報があるかどうかを確認する。

この問題では、生成物はメタンと二酸化炭素である。メタンは式 (2.11c) の逆反応により得ることができる。そして、出発物質として一酸化炭素が必要である。CO<sub>2</sub> は式 (2.11b) により得られる。そして、ここでも、出発物質として一酸化炭素が必要である。よって、これら二つの反応は、エンタルピーの三角形の右の二つの辺となる。三角形の左の辺は、式 (2.11a) である。ここでは、2モルの炭素が反応して2モルの一酸化炭素と2モルの水素を生成する。これらも、下の三角形に示されている。



三角形の右の辺では、反応物と生成物の両方に、1モルの水素と水が多く存在していることに注意が必要である。これらは角括弧で囲まれて式中に追加され示されている。さらに、反応物と生成物の両辺にあるので、互いに相殺されるため、三角形の右辺の各反応式で示される反応の各成分のモル数は、式(2.11a)、(2.11b)、(2.11c)を使って得られる式中のモル数と一致する。

ヘスの法則を用いて、エンタルピーサイクルを描き、式(2.11a)から式(2.11b)および(2.11c)を経る経路のエンタルピー変化と、直接、反応物から生成物に至る経路のエンタルピー変化が等しいので、

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^\ominus &= 2 \times (\text{式 (2.11a)}) + (\text{式 (2.11c)}) + (\text{式 (2.11b)}) \\
 \Delta_r H^\ominus &= 2 \times 131.3 \text{ kJ} + (-206 \text{ kJ}) + (-41.2 \text{ kJ}) \\
 \Delta_r H^\ominus &= +15.4 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

### 練習 2.12

(a)  $\Delta H_1$  から  $\Delta H_5$  までのエネルギー項は、カルシウムと酸素の気体状態のイオンの生成に必要な下記のエンタルピー変化を表している。

$$\Delta H_1 = \Delta_a H^\ominus(\text{Ca}) \quad \text{カルシウム金属の原子化のエンタルピー}$$

$$\Delta H_2 = I E_1(\text{Ca}) \quad \text{カルシウムの第一イオン化エンタルピー}$$

$$\Delta H_3 = I E_2(\text{Ca}) \quad \text{カルシウムの第二イオン化エンタルピー}$$

$$\Delta H_4 = \Delta_a H^\ominus(\text{O}_2) \quad \text{酸素の原子化のエンタルピー}$$

$$\Delta H_5 = (\Delta H_{\text{EA}}^\ominus(\text{O}) \text{ と } \Delta H_{\text{EA}}^\ominus(\text{O}^-) \text{ の合計}) \quad \text{つまり、} [\text{O}(\text{g}) \text{ の電子親和力} + \text{O}^-(\text{g}) \text{ の電子親和力}]$$

$$\Delta H_6 = \text{酸化カルシウム (CaO) の生成のための格子エンタルピー, } \Delta_{\text{lat}} H^\ominus(\text{CaO})$$

$$\Delta H_7 = \text{CaO の生成エンタルピー, } \Delta_f H^\ominus(\text{CaO})$$

(b) ヘスの法則を使って、図の左のエンタルピー変化と右のエンタルピー変化が等しいとする一各エンタルピー変化に、正しい符号がついているとして、

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 = \Delta H_7$$

上の式を  $\Delta H_5$  を求める形に変形して、

$$\Delta H_5 = \Delta H_7 - \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_6$$

$$\Delta H_5 = (-635 - 193 - 590 - 1150 - 248 - (-3513)) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_5 = (-635 - 193 - 590 - 1150 - 248 + 3513) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= (-2816 + 3513) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= +697 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(c)  $\Delta H_5$  は  $\text{O}(\text{g})$  の電子親和力と  $\text{O}^-(\text{g})$  の電子親和力の和である。問題では、 $\text{O}^-(\text{g})$  の電子親和力は  $+844 \text{ kJ mol}^{-1}$  であると与えられている。よって、 $\Delta H_5 = +697 \text{ kJ mol}^{-1} = +844 + x$ 、ここで  $x$  は  $\text{O}(\text{g})$  の電子親和力である。

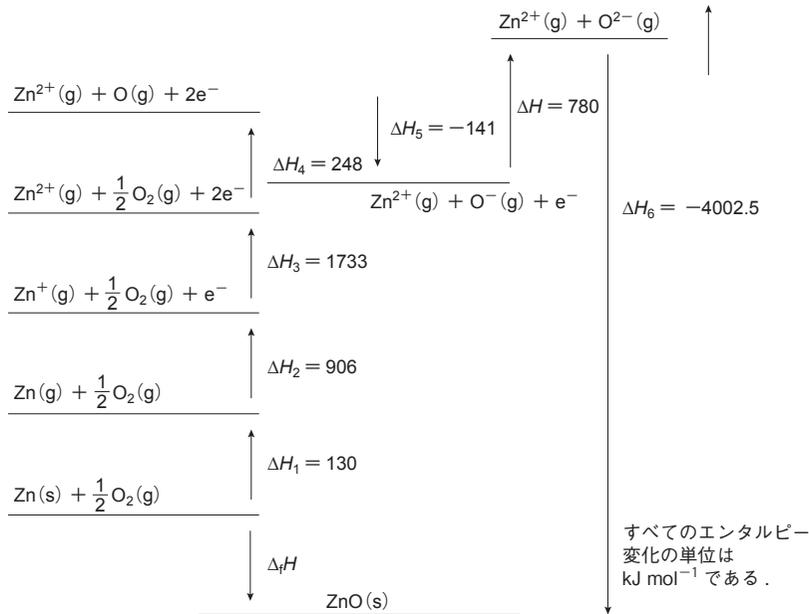
$$x = (697 - 844) \text{ kJ mol}^{-1} = -147 \text{ kJ mol}^{-1}$$

▶  $\Delta H_4$  は酸素の原子化のエンタルピーである。これは、気相で、酸素原子 1 モルが生成されるのに必要なエンタルピー変化である。つまり、次の反応のエンタルピー変化である： $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O}(\text{g})$

(d)  $O(g)$  の電子親和力は発熱過程である。これは、酸素原子が電気陰性度が高く、負電荷をもつ  $O^-(g)$  イオンになるほうが、エネルギー的に好ましいからである。負電荷の  $O^-(g)$  がもう一つ電子を受け入れて  $O^{2-}(g)$  から  $O^{2-}(g)$  となる過程は、熱力学的には好ましくない過程である。

### 練習 2.13

次の図に示されるボルン・ハーバーダイアグラムは各エンタルピー変化とその値と方向を示すようにつくられる。



酸化亜鉛のボルン・ハーバーダイアグラム

このボルン・ハーバーダイアグラムに、ヘスの法則を適用し、構成元素から直接 1 モルの  $ZnO$  をつくるエンタルピー変化 ( $\Delta_f H^\ominus$ ) と気体状の亜鉛および酸素イオンを生成 ( $\Delta H_1$  より  $\Delta H_5$  まで) してから  $ZnO$  格子をつくり ( $\Delta H_6$ ) 間接的に 1 モルの  $ZnO$  をつくるエンタルピー変化が等しいとできる。

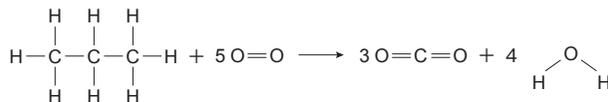
$$\Delta_f H^\ominus = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

$$\Delta_f H^\ominus = (130 + 906 + 1733 + 248 - 141 + 780 - 4002.5) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus = -347 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### 練習 2.14

このような問題を解くには、反応において切れるもしくは形成される結合の数を数えることができるように、全部の化学構造を完全に書くことが、まず、必要である。



▶注意！ この解でいいと思うだろうか。この解は、生成エンタルピーが負であることを示している。つまり、安定な化合物は  $ZnO$  であるようだ<sup>†</sup>。

†訳者注

側注がいたいことは、計算結果を見直すことと、その意味を考えることが重要であるということである。

切れた結合の数と形成された結合の数を集計する。

切れた結合 (吸熱過程)			形成された結合 (発熱過程)		
	$\text{kJ mol}^{-1}$	計/ $\text{kJ mol}^{-1}$		$\text{kJ mol}^{-1}$	計/ $\text{kJ mol}^{-1}$
8 (C-H)	$8 \times 413$	+3304	6 (C=O)	$-6 \times 805$	-4830
2 (C-C)	$2 \times 347$	+694	8 (H-O)	$-8 \times 464$	-3712
5 (O=O)	$5 \times 498$	+2490			
計		+6488			-8542

▶計算を行うため、熱化学データ集でこれらの値を調べた場合は、正しい結合次数の結合エンタルピーを用いていることを確認する必要がある。つまり、C-C、C=Cなどの確認が必要である。

$$\Delta_r H^\ominus = [\text{結合の切断に必要な全エンタルピー}] - [\text{結合の生成で放出された全エンタルピー}]$$

$$\Delta_r H^\ominus = (+6488 - 8542) \text{ kJ mol}^{-1}$$

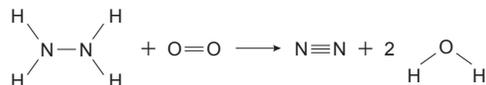
$$\Delta_r H^\ominus = -2054 \text{ kJ mol}^{-1}$$

熱化学データ集から、この反応のエンタルピー変化は  $-2220 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。この値は、ここで求めた値より、少し大きい(より、発熱的である)。ここで用いられた数値は、平均結合解離エンタルピーであり、完全にプロパンにあったものではないからである。

▶注意：結合の切断は吸熱反応であり、表中のすべての結合を切断するには  $6488 \text{ kJ mol}^{-1}$  のエネルギーを供給する必要がある。結合の形成は発熱反応であり、 $8542 \text{ kJ mol}^{-1}$  のエネルギーが放出される。

### 練習 2.15

反応式を書くことから始め、すべての結合を示す。



切れた結合の数と形成された結合の数を集計する。

切れた結合 (吸熱過程)			形成された結合 (発熱過程)		
	$\text{kJ mol}^{-1}$	計/ $\text{kJ mol}^{-1}$		$\text{kJ mol}^{-1}$	計/ $\text{kJ mol}^{-1}$
N-N	+163	+163	N≡N	-945	-945
4 × (N-H)	$+4 \times 390$	+1560	4 × (O-H)	$-4 \times 464$	-1856
O=O	+496	+496			
計		+2219			-2801

反応のエンタルピー変化は次のようにして求めることができる。

$$\Delta_r H^\ominus = [\text{結合の切断に必要なエンタルピーの合計}] + [\text{結合の形成により放出されるエンタルピーの合計}]$$

$$\Delta_r H^\ominus = (+2219 - 2801) \text{ kJ mol}^{-1} = -582 \text{ kJ mol}^{-1}$$

酸素の代わりにフッ素を使うと、量論式が少し変わる。



フッ素を使ったときは、結合エンタルピーの表が少し変わる。

▶フッ素と水素が結合して4モルのフッ化水素が生成するので、気体のフッ素が2モル必要となることに注意。

切れた結合 (吸熱過程)			形成された結合 (発熱過程)		
	$\text{kJ mol}^{-1}$	計/ $\text{kJ mol}^{-1}$		$\text{kJ mol}^{-1}$	計/ $\text{kJ mol}^{-1}$
N-N	+163	+163	$\text{N} \equiv \text{N}$	-945	-945
$4 \times (\text{N}-\text{H})$	$+4 \times 390$	+1560	$4 \times (\text{F}-\text{H})$	$-4 \times 562$	-2248
$2 \times (\text{F}-\text{F})$	$+2 \times 158$	+316			
計		+2039			-3193

反応のエンタルピー変化は次のようにして求めることができる。

$$\Delta_r H^\ominus = [\text{結合の切断に必要なエンタルピーの合計}] + [\text{結合の形成により放出されるエンタルピーの合計}]$$

$$\Delta_r H^\ominus = 2039 - 3193 \text{ kJ mol}^{-1} = -1154 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### 練習 2.16

この問題では、熱量計の熱容量がわかっている。よって、次の式を使い、

$$q = C \times \Delta T$$

1.00 g のオクタンから放出される熱エネルギーを計算する。

$$q = 994 \text{ J K}^{-1} \times 4.88 \text{ K}$$

$$q = 4851 \text{ J} = 4.851 \text{ kJ}$$

オクタンのモル燃焼熱は 1 モルのオクタンの燃焼により放出される熱エネルギーである。オクタンの分子式は  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  で、相対モル質量は 114 である。

よって、1 モルのオクタンから放出される熱エネルギーは、グラム当たりの放出エネルギーに、1 モルのグラム数をかけて求めることができる。

$$4.851 \text{ kJ g}^{-1} \times 114 \text{ g mol}^{-1} = 553 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### 練習 2.17

この問題では、以下の関係を使うことができる。

$$[\text{鉄が失った熱エネルギー}] = [\text{水が得た熱エネルギー}] + [\text{熱量計の得た熱エネルギー}]$$

各種熱量の変化を上の関係に入れると次の式になる。

$$m \times C_{s, \text{Fe}} \times \Delta T_{\text{Fe}} = m_{\text{water}} \times C_{s, \text{water}} \times \Delta T_{\text{water}} + C_{\text{cal}} \times \Delta T_{\text{cal}}$$

ここに、問題に与えられている値を代入して、

$$200 \text{ g} \times C_{s, \text{Fe}} \times (100 - 25)^\circ\text{C} = 300 \text{ g} \times 4.184 \text{ J }^\circ\text{C}^{-1}\text{g}^{-1} \times (25 - 20)^\circ\text{C} + 30 \text{ J K}^{-1} \times (25 - 20)^\circ\text{C}$$

$$200 \text{ g} \times C_{s, \text{Fe}} \times 75^\circ\text{C} = 6276 \text{ J} + 150 \text{ J} = 6426 \text{ J}$$

$$C_{s, \text{Fe}} = \frac{6426 \text{ J}}{15000 \text{ g }^\circ\text{C}} = 0.428 \text{ J g}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1} = 0.43 \text{ J g}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$$

### 練習 2.18

この問題では、次の関係を使うことができる。

$$[\text{エタノールの燃焼により放出されたエネルギー}] = [\text{水が得た熱エネルギー}] + [\text{熱量計の得た熱エネルギー}]$$

$$q = m_{\text{water}} \times C_{s, \text{water}} \times \Delta T_{\text{water}} + C_{\text{cal}} \times \Delta T_{\text{cal}}$$

$$q = 500 \text{ g} \times 4.184 \text{ J g}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1} \times 35^\circ\text{C} + 50 \text{ J }^\circ\text{C}^{-1} \times 35^\circ\text{C} = 74970$$

よって、2.50 g のエタノールから 74970 kJ のエネルギーが放出されたことになる。

▶この値を、酸素を使用したときの値  $-582 \text{ kJ mol}^{-1}$  の値と比較してみよ。結合エンタルピーをみると、4本のF-H結合の形成は4本のO-H結合の形成よりもはるかに発熱していることがわかる。この事実により、フッ素は酸素よりもエネルギーの高い燃料になるわけだが、フッ素ガスの保管と使用には大きな課題があることも事実である。

▶温度の単位をケルビンに変換すること。

▶次のように、単位を変換する必要のあることに注意をすること。水の熱容量の単位を  $\text{J C}^{-1}\text{g}^{-1}$ 、水の体積を g 単位の質量に、そして、温度をケルビン単位に。

1 g のエタノールから放出されるエネルギーは  $74970/2.50 \text{ J} = 29988 \text{ J} = 29.99 \text{ kJ g}^{-1}$

この問題では、エタノールのモル燃焼エンタルピーが問われている。エタノールのモル質量は  $46 \text{ g mol}^{-1}$  であり、1 モルのエタノールから放出される熱エネルギー =  $29.99 \text{ kJ g}^{-1} \times 46 \text{ g mol}^{-1} = 1380 \text{ kJ mol}^{-1}$  あるいは (有効数字を 2 桁として)  $1400 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

### 練習 2.19

1.5 kJ の熱エネルギーで熱量計の温度が 5 K (もしくは、5 °C) 上昇したことから、温度を 1 K 上昇させるには、 $1.5 \text{ kJ}/5.0 = 0.30 \text{ kJ}$  の熱が必要となる。よって、熱量計の熱容量は  $0.30 \text{ kJ K}^{-1}$  となる。

燃焼反応において、プロパン-1-オールが失う熱エネルギーは、水と熱量計に与えられ、これらの温度を上昇させる。よって、次のような関係を書くことができる。

[プロパン-1-オールの失うエネルギー] = [水と熱量計の得るエネルギー]

ここに、問題で与えられている値を代入する。

$$q = 500 \text{ g} \times 4.184 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (33.4 - 25) \text{ K} + 300 \text{ J K}^{-1} \\ \times (33.4 - 25.0) \text{ K} \\ = (17572.8 + 2520) \text{ J} = 20092.8 \text{ J} = 20 \text{ kJ}$$

よって、0.60 g のプロパン-1-オールの燃焼により 20 kJ のエネルギーが放出される。

1 モルのプロパン-1-オール ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) の質量は 60 g である。0.60 g のプロパン-1-オールは、 $0.60 \text{ g}/60 \text{ g mol}^{-1} = 0.01 \text{ mol}$  である。

つまり、0.01 mol のプロパン-1-オールが放出するエネルギーは、20 kJ となる。

よって、1 モルが放出するエネルギーは  $20 \text{ kJ}/0.01 = 2000 \text{ kJ mol}^{-1}$

プロパン-1-オールのモル燃焼エネルギー =  $2000 \text{ kJ mol}^{-1}$  となる。

▶水の密度は  $1 \text{ g cm}^{-3}$  であるので、 $500 \text{ cm}^3$  の水の質量は 500 g である。よって、全エネルギー項の単位は J となる。

▶この種の質問で、最も起こりやすい間違いは、試料の質量を水の質量と間違えることである。失った熱を吸収するのは水であり、水の質量ではなく水の体積として与えられることがよくある。

### 練習 2.20

(a) この反応式は、グルコースの発行によりエタノールと二酸化炭素が生成することを示している。反応物から生成物に変換されることで、全体のモル数が増加 (1 モルから 4 モル) する。反応により、生成物は 1 モルの固体から出発し、液相中に 2 モルのエタノールと気相中に 2 モルの  $\text{CO}_2$  を生成する。この反応により、エントロピーが非常に大きく増加する。

(b) 糖分子の固体から水溶液への変化は、エントロピーを増加させる。そして、水溶液中の分子の運動エネルギーは、結晶状態のときよりも大きくなる。

(c) この問題では、反応物と生成物、すべての分子は気相中に存在するが、2 モルの生成物は 4 モルの反応物から生成されるため、エントロピーが減少する。

(d) 錯体の六つの単座配位子を三つの二座配位子で置き換えると、エントロピーが増加する。これは、生成物の総モル数が反応物の総モル数よりも 3 モル多いからである。キレート錯体やクラスレート (包接) 錯体の形成では、常に、エントロピーが増加する。

### 練習 2.21

次の式を使う:  $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$

$q_{\text{rev}} = 30.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  および  $T = 80.1 + 273 = 353.1 \text{ K}$

▶温度の単位を K にするのを忘れないように。

$$\text{よって, } \Delta S = \frac{30.8 \text{ kJ mol}^{-1}}{353.1 \text{ K}} = 0.0872 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

通常は、エントロピー変化の単位は  $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  なので、答えは、 $87.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  となる。この問題では、エントロピー変化は正である。これは、ベンゼンが液体状態から蒸発し気体状態となり、気体状態での分子のエネルギーが増加し、エネルギーの分布も広がるからである。

### 練習 2.22

エントロピー変化と温度との関係を示す次の式を使う。

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

問題に与えられている  $C_p$  の値と最初と最後の温度を代入すると、上の式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta S &= 12.48 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \ln \frac{423 \text{ K}}{298 \text{ K}} = 12.48 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 0.3503 \\ &= 4.37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

▶自然対数 (ln) をとった数には単位がないことに注意。

### 練習 2.23

ここでは、次の式を使う： $\Delta_r S^\ominus = \sum \nu S_m^\ominus (\text{生成物}) - \sum \nu S_m^\ominus (\text{反応物})$

反応物および生成物のエントロピーを代入し、量論係数（この問題では、すべて 1 である）をかけ忘れなければ、次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\ominus &= 1 \text{ mol} \times 94.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - (1 \text{ mol} \times 193 + 1 \text{ mol} \times 187) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta_r S^\ominus &= -285.4 \text{ J K}^{-1} = -285 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

大きなエントロピーの減少は、2 モルの気体が 1 モルの固体になったことによる体積の減少により生じた。

### 練習 2.24

ここでは、次の式を使う。 $\Delta_r S^\ominus = \sum \nu S_m^\ominus (\text{生成物}) - \sum \nu S_m^\ominus (\text{反応物})$

反応物および生成物のエントロピーを代入し、量論係数をかけ忘れなければ、次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\ominus &= 4 \text{ mol} \times 312 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - (1 \text{ mol} \times 41 + 6 \text{ mol} \times 223) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta_r S^\ominus &= 1248 - 1379 = -131 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

エントロピーの減少は、7 モルの反応物（6 モルの  $\text{Cl}_2$  ガスを含む）が 4 モルの  $\text{PCl}_3$  ガスになったことによる体積と気体分子のモル数の減少により生じた。

### 練習 2.25

(a) 反応のエンタルピー変化は、生成物の生成エンタルピーと反応物の生成エンタルピーの差となることが知られている。

$$\Delta_r H^\ominus = \sum \nu H^\ominus (\text{生成物}) - \sum \nu H^\ominus (\text{反応物})$$

この問題では、反応のエンタルピー変化がわかっており、生成物  $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{l})$  の生成エンタルピーを求めようとしている。

$$\begin{aligned} +112 \text{ kJ mol}^{-1} &= \sum \nu H^\ominus (\text{CH}_3\text{CHO}(\text{l})) + 0 - (-278 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= \sum n H^\ominus (\text{CH}_3\text{CHO}(\text{l})) + 278 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\sum \nu H^\ominus (\text{CH}_3\text{CHO}(\text{l})) = +112 \text{ kJ mol}^{-1} - 278 \text{ kJ mol}^{-1} = -166 \text{ kJ mol}^{-1}$$

▶純元素の生成エンタルピーは 0 である。

(b) 2 番目の質問では、エントロピーの変化の符号を予測するよう求められている。化学反応では、1 モ

ルの液体の反応物から 2 モルの気体の生成物が生成されている。よって、この反応のエントロピーは増加していると思われる。

(c) ここでは、次の式を使う： $\Delta_r S^\ominus = \sum \nu S_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum \nu S_m^\ominus(\text{反応物})$

生成物と反応物の  $S_m^\ominus$  の値を代入すると、

$$\Delta_r S^\ominus = (+266 + 131) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - (+161) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = +236 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

この答えは、(b) での、エンタルピー変化は正である、との予想と一致している。

### 練習 2.26

「例題 2.8E」と同じく、このような問題を解くには 3 段階が必要である。この問題では、最初の段階は、シクロヘキサンの生成反応を書くことである。



次に、反応のエントロピー変化と外界のエントロピー変化、さらに宇宙<sup>†</sup>の全エントロピー変化を求める必要がある。

系のエントロピー変化は、次の式で求めることができる。

$$\Delta S^\ominus = \sum \nu S_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum \nu S_m^\ominus(\text{反応物})$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\ominus &= 1 \text{ mol} \times 204 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &\quad - (6 \text{ mol} \times 5.7 + 6 \text{ mol} \times 131) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 204 - 820.2 \text{ J K}^{-1} = -616.2 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

外界のエントロピー変化は、次の式で求めることができる： $\Delta S_{\text{surr}} = -\frac{\Delta H}{T}$

$$\text{よって、} \Delta S_{\text{surr}} = -\frac{-156 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{298 \text{ K}} = +523.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

以上より、構成元素 (C および H) から 1 モルのシクロヘキサンが生成するときの宇宙の全エントロピー変化は、次の式で与えられる。

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_{\text{surr}}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = -616.2 \text{ J K}^{-1} + 523.5 \text{ J K}^{-1} = -92.7 \text{ J K}^{-1}$$

全体のエントロピー変化は負であり、この反応は自発的ではないことが示唆された。

### 練習 2.27

反応のギブズ自由エネルギー変化を求めるため、次の式を使う。

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$$

次に、問題で与えられている値を代入する。

$$\begin{aligned} \Delta G &= 1.96 \text{ kJ mol}^{-1} - 298 \text{ K} \times (-110 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ &= 1.96 \text{ kJ mol}^{-1} - 32.78 \text{ kJ mol}^{-1} = -30.8 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

ギブズ自由エネルギー変化が負となり、この反応は、問題文にある温度で自発的に進むと考えてよい。

### 練習 2.28

次の式を使う： $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$ 、そして、そのために  $\Delta_r H^\ominus$  と  $\Delta_r S^\ominus$

の値を求める必要がある。まず、次の式により  $\Delta_r H^\ominus$  を求める： $\Delta_r H^\ominus = \Delta H^\ominus(\text{生成物}) - \Delta H^\ominus(\text{反応物})$

† 訳者注

ここでいう「宇宙」は系と外界を合わせた領域を意味している。

▶ 6 モルの気体の反応物が 1 モルの液体の生成物に変換されるため、明らかにエントロピーが大幅に減少する。

▶ エントロピーは通常  $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  の単位で示され、エンタルピーは  $\text{kJ mol}^{-1}$  の単位で示されるため、エンタルピーの変化とエントロピーの変化の両方を含む計算では、単位を J または kJ に揃える単位の変換が必要となる。

$$\Delta_r H^\ominus = (2 \times -393.5) \text{ kJ mol}^{-1} + (2 \times -241.8 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ - (-484.5 + 2 \times 0) \text{ kJ mol}^{-1} = -786.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

次に、系のエントロピー変化を次の式で計算する。

$$\Delta_r S^\ominus = \sum \nu S_m^\ominus (\text{生成物}) - \sum \nu S_m^\ominus (\text{反応物}) \\ \Delta_r S^\ominus = (2 \times 213.7) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + (2 \times 188.8) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - \\ (159.8 + 205.1) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ = 440.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

これら  $\Delta_r H^\ominus$  と  $\Delta_r S^\ominus$  の値をギブズ自由エネルギーの式に代入する。

$$\Delta_r G^\ominus = -786.1 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} - 298 \text{ K} \times 440.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ = -917.2 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} = -917.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

得られた値は負であり、この反応は自発的に進む。

### 練習 2.29

次の式を使い、ギブズ自由エネルギーを計算する： $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$

表に与えられている情報から、反応のエントロピー変化  $\Delta_r S^\ominus$  とエントロピー変化  $\Delta_r S^\ominus$  を求める必要がある。

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_f H^\ominus (\text{生成物}) - \Delta_f H^\ominus (\text{反応物})$$

反応全体のエンタルピー変化を求めるため、生成物（2モルの  $\text{SO}_3$ ）の生成エンタルピーから反応物（ $\text{SO}_2$  と  $\text{O}_2$ ）の生成エンタルピーをひくと、

$$\Delta_r H^\ominus = 2 \times -395 - (-297 \times 2 + 0) \text{ kJ mol}^{-1} = -196 \text{ kJ mol}^{-1}$$

次に、反応全体のエントロピー変化を求めなければならない。そこで、298 K での生成物の絶対エントロピー<sup>†</sup>から 298 K での反応物の絶対エントロピーをひく。

$$\Delta_r S^\ominus = \sum \nu S_m^\ominus (\text{生成物}) - \sum \nu S_m^\ominus (\text{反応物}) \\ \Delta_r S^\ominus = 2 \times 256 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - (205 + 2 \times 248) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ = -189 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

以上求めた値を、次のギブズ自由エネルギーの式に代入する。

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus \\ \Delta_r G^\ominus = -196 \text{ kJ mol}^{-1} - 298 \text{ K} \times (-189 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ = -196 \text{ kJ mol}^{-1} + 56.3 \text{ kJ mol}^{-1} = -140 \text{ kJ mol}^{-1}$$

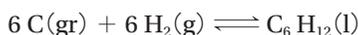
### 練習 2.30

$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$  である。

よって、 $+26.8 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} = -8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln K$

$$\ln K = -26.8 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} / 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K} = -10.81 \\ K = 2.0 \times 10^{-5}$$

反応式は、



$K$  の値が非常に小さいので、平衡は左に偏っている。

▶ エンタルピーの値は kJ 単位でエントロピーは J 単位で与えられるため、同じ単位に変換せねばならないことに注意する必要がある。ここでは、kJ 単位を J 単位に変換している。

† 訳者注

絶対エントロピーとは、熱力学第三法則（0 K での完全結晶のエントロピーは 0 である）から熱容量を用いて理論的に導いたエントロピーのことである。本文では、説明されていないので、このようなものがあるという程度の理解でいまはよい。

▶ J 単位を kJ 単位にすることを忘れてはいけない。単位の変換後、合計ができる。

▶ ギブズ自由エネルギーは通常 kJ 単位であり、J 単位に変換する必要がある。そうすれば、 $R$  の単位と、ギブズ自由エネルギーの単位を相殺できる。

## 練習 2.31

$$(a) (i) \Delta_r G^\ominus = \Delta_r G^\ominus (\text{生成物}) - \Delta_r G^\ominus (\text{反応物}) \\ = (0 - 395 \text{ kJ mol}^{-1} + 0) - [(-229 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-137 \text{ kJ mol}^{-1})] = -29 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(ii) \Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$$

$$-29 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} = -8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln K$$

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT} = -\frac{-29 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 11.71$$

$$K = 121177 = 1.21 \times 10^5$$

$$(b) \Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$$

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_r H^\ominus (\text{生成物}) - \Delta_r H^\ominus (\text{反応物}) = (-394 + 0) \text{ kJ mol}^{-1} - (-242 - 111) \text{ kJ mol}^{-1} \\ = -41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ominus = S^\ominus (\text{生成物}) - S^\ominus (\text{反応物}) = (+214 + 131) - (189 - 198) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ = -42 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

求める温度では、 $\Delta_r G^\ominus = 0$  である。よって、 $\Delta_r H^\ominus = T\Delta_r S^\ominus$  となり、

$$T = \frac{\Delta_r H^\ominus}{\Delta_r S^\ominus}$$

$$T = \frac{-41 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{-42 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 976 \text{ K}$$

▶この計算を進めるにあたり、 $\Delta_r H^\ominus$  と  $\Delta_r S^\ominus$  は温度により変化しないとした。

## 3章 化学平衡

## 練習 3.1

$$(a) K = \frac{(a_{\text{HI}})^2}{(a_{\text{H}_2})(a_{\text{I}_2})} \quad \text{単位はない.}$$

そして,

$$K_p = \frac{(p_{\text{HI}})^2}{(p_{\text{H}_2})(p_{\text{I}_2})} \quad \text{単位はない.}$$

そして,

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \quad \text{単位はない.}$$

$$(b) K = \frac{(a_{\text{SO}_2})^2 a_{\text{O}_2}}{(a_{\text{SO}_3})^2} \quad \text{単位はない.}$$

そして,

$$K_p = \frac{(p_{\text{SO}_2})^2 p_{\text{O}_2}}{(p_{\text{SO}_3})^2} \quad \text{単位は atm}$$

そして,

$$K_c = \frac{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} \quad \text{単位は mol dm}^{-3}$$

$$(c) K = \frac{a_{\text{PCl}_3} a_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{PCl}_5}} \quad \text{単位はない.}$$

そして,

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_3} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} \quad \text{単位は atm}$$

そして,

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3]^2 [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]^2} \quad \text{単位は mol dm}^{-3}$$

$$(d) K = \frac{(a_{\text{H}_2})^2 a_{\text{S}_2}}{(a_{\text{H}_2\text{S}})^2} \quad \text{単位はない.}$$

そして,

$$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2})^2 p_{\text{S}_2}}{(p_{\text{H}_2\text{S}})^2} \quad \text{単位は atm}$$

そして,

$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^2 [\text{S}_2]}{[\text{H}_2\text{S}]^2} \quad \text{単位は mol dm}^{-3}$$

$$(e) K = \frac{(a_{\text{NO}})^2}{a_{\text{O}_2} a_{\text{N}_2}} \quad \text{単位はない.}$$

そして,

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}})^2}{p_{\text{O}_2} p_{\text{N}_2}} \quad \text{単位はない.}$$

そして,

$$K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{O}_2][\text{N}_2]} \quad \text{単位はない.}$$

▶ 圧力の単位として、ほかの単位が使われるかもしれないことに注意.

▶ 圧力の単位として、ほかの単位が使われるかもしれないことに注意.

## 練習 3.2

- (a) この問題では、気体の生成物のモル数は 2 で、気体の反応物のモル数は 1 であり、 $\Delta n = +1$  となる。よって、 $K_p$  の値が  $1.78 \times 10^4 \text{ atm}$  であり、温度の単位をケルビンに変換すると、 $K_c$  は次のように計算することができる。

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{(1.78 \times 10^4 \text{ atm})}{[(0.0821 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (600 \text{ K})]^1} \\ = 361 \text{ mol dm}^{-3}$$

- (b) この問題では、気体の生成物のモル数は 2 で、気体の反応物のモル数は 4 であり、 $\Delta n = -2$  となる。よって、 $K_p$  の値が  $40.7 \text{ atm}^{-2}$  であるので、 $K_c$  は次のように計算することができる。

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{(40.7 \text{ atm}^{-2})}{[(0.0821 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (400 \text{ K})]^{-2}} \\ = 43.9 \times 10^3 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6$$

- (c) この問題では、気体の生成物のモル数は 2 で、気体の反応物のモル数は 3 であり、 $\Delta n = -1$  となる。よって、 $K_p$  の値が  $4.0 \times 10^{24} \text{ atm}^{-1}$  であるので、 $K_c$  は次のように計算することができる。

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{(4.0 \times 10^{24} \text{ atm}^{-1})}{[(0.0821 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})]^{-1}} \\ = 9.8 \times 10^{25} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$$

- (d) この問題では、気体の生成物のモル数は 2 で、気体の反応物のモル数は 2 であり、 $\Delta n = 0$  となる。よって、 $K_p$  の値が 54 であり、温度の単位をケルビンに変換すると、 $K_c$  は次のように 54 であることがわかる。

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{(54)}{[(0.0821 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (700 \text{ K})]^0} = 54$$

▶ どのような値でも 0 を乗すると 1 となることに注意。

## 練習 3.3

- (a)  $K_{p \text{ 逆反応}} = \frac{1}{K_{p \text{ 正反応}}} = \frac{1}{40.7 \text{ atm}^{-2}} = 0.0245 \text{ atm}^2$
- (b)  $K_{p \text{ 逆反応}} = \frac{1}{K_{p \text{ 正反応}}} = \frac{1}{4.0 \times 10^{24} \text{ atm}^{-1}} = 2.5 \times 10^{-25} \text{ atm}$
- (c)  $K_{p \text{ 逆反応}} = \frac{1}{K_{p \text{ 正反応}}} = \frac{1}{54} = 0.019$

▶ 丸め誤差を防ぐために、最初に、 $\ln K = -x$  を  $K = e^{-x}$  とする。

## 練習 3.4

- (a) 次のようにして解く。

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

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT} = -\left(\frac{(3.250 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}\right)$$

$$\ln K = -\left(\frac{3.250 \times 10^3}{8.314 \times 298}\right)$$

▶ すべての熱力学的平衡定数は無次元である。

▶ 答えは正しいだろうか。はい：標準ギブズエネルギーが正であるので、答えは 1 より小さいと予想できる。

$$K = e^{-\frac{(3.250 \times 10^3)}{8.314 \times 298}} = 0.269$$

(b) 次のようにして解く.

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

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus &= -(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K}) \times (\ln 2 \times 10^{-5}) \\ &= 26.8 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

### 練習 3.5

(a) 標準反応エンタルピー変化が問題にある温度範囲では一定であると  
して、以下のように解くことができる.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta_r H^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-(-92.2 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left( \frac{1}{573 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -17.9$$

$$\frac{K_2}{K_1} = e^{-17.9} = 1.75 \times 10^{-8}$$

$$K_2 = (1.75 \times 10^{-8}) \times (6.1 \times 10^5)$$

$$K_2 = 1.1 \times 10^{-2}$$

(b) 標準反応エンタルピー変化が問題にある温度範囲では一定であると  
して、以下のように解くことができる.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta_r H^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-(-198 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left( \frac{1}{973 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -55.4$$

$$\frac{K_2}{K_1} = e^{-55.4} = 8.36 \times 10^{-25}$$

$$K_2 = (8.36 \times 10^{-25}) \times (4.0 \times 10^{24})$$

$$K_2 = 3.3$$

### 練習 3.6

いったん、平衡に達すると、次の式に従い反応物と生成物の比が固定されることを忘れてはならない。 $K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$  すべての濃度の単位が消えるので、無単位となる。

$K_c$  の式を書くことから始めて、問題に与えられている情報より、わかっている値を代入する

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{[\text{HI}]^2}{(3.2 \text{ mol dm}^{-3}) \times (3.2 \text{ mol dm}^{-3})} = 54$$

$$[\text{HI}]^2 = 54 \times (3.2 \text{ mol dm}^{-3}) \times (3.2 \text{ mol dm}^{-3})$$

▶ 答えは正しいだろうか。はい：  
平衡定数は小さな値であり、標準ギブズ自由エネルギーは正となる。

▶ °C をケルビンに変換すること、 $\Delta_r H^\ominus$  の単位を  $\text{J mol}^{-1}$  にすることを忘れないようにすると、単位は消える。

▶  $\ln \frac{K_2}{K_1} = -x$  は  $\frac{K_2}{K_1} = e^{-x}$  となる。

▶ 答えは正しいだろうか。はい：  
標準反応エンタルピー変化は負であるので、反応は発熱反応であり、平衡定数は温度の上昇とともに減少することが予想される。

▶ °C をケルビンに変換すること、 $\Delta_r H^\ominus$  の単位を  $\text{J mol}^{-1}$  にすることを忘れないようにすると、単位は消える。

▶  $\ln \frac{K_2}{K_1} = -x$  は  $\frac{K_2}{K_1} = e^{-x}$  となる。

▶ 答えは正しいだろうか。はい：  
標準反応エンタルピー変化は負であるので、反応は発熱反応であり、平衡定数は温度の上昇とともに減少することが予想される。

▶ 分子に生成物が、分母に反応物が置かれていることを確認すること。また、量論係数に注意して、正しい指数を使うこと。

▶ 平衡定数と反応物の平衡濃度は問題に与えられている。

▶ 既知の項を式の右辺に集める

▶ 式を解くとヨウ化水素の濃度を求めることができる。

$$[\text{HI}] = \sqrt{54 \times (3.2 \text{ mol dm}^{-3}) \times (3.2 \text{ mol dm}^{-3})} = 24 \text{ mol dm}^{-3}$$

ヨウ化水素の平衡濃度は  $24 \text{ mol dm}^{-3}$  となる。

### 練習 3.7

問題を解くには、平衡状態での  $[\text{HI}]$ ,  $[\text{H}_2]$ ,  $[\text{I}_2]$  を求めなければならない。だが、問題には、反応物の反応開始時のモル数、反応容器の体積、平衡定数の値しか与えられていないので、解を得るには、いくつかの段階を経る必要がある。ここでは、4 段階で解を得ることとする。

$K_c$  の式を書くことから始めて、問題に与えられている情報より、わかっている値を代入する。

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 54$$

ステップ 1 : 二つの反応物の初濃度を求める。

$$[\text{H}_2]_{\text{初期}} = \frac{6.00 \text{ mol}}{2.00 \text{ dm}^3} = 3.00 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{I}_2]_{\text{初期}} = \frac{8.00 \text{ mol}}{2.00 \text{ dm}^3} = 4.00 \text{ mol dm}^{-3}$$

ステップ 2 : 平衡に関する表をつくる。

問題を解くために、次の表の最終行を完成させなければならない。そして、解く際には、 $x$  の値を求めるが、 $x$  は正の値であることを忘れないように。

	$\text{H}_2$	$\text{I}_2$	$\text{HI}$
初濃度	$3 \text{ mol dm}^{-3}$	$4 \text{ mol dm}^{-3}$	$0 \text{ mol dm}^{-3}$
濃度の変化量	$-x \text{ mol dm}^{-3}$	$-x \text{ mol dm}^{-3}$	$+2x \text{ mol dm}^{-3}$
平衡濃度	$(3-x) \text{ mol dm}^{-3}$	$(4-x) \text{ mol dm}^{-3}$	$(0+2x) \text{ mol dm}^{-3}$

▶  $x$  は平衡に至るまでに反応する反応物の  $\text{dm}^3$  当たりのモル数を表す。

▶ 簡単のため、有効数字の桁を減らしていることに注意。

▶ 初濃度は、反応物の反応開始時に存在する量である。

▶ 濃度の変化量は、反応の量論から決まる。

▶ 平衡濃度は、各反応物と各生成物の初濃度と濃度の変化量の和をとることで求めることができる。

ステップ 3 :  $K_c$  の式を書き、 $x$  を解くため、わかっている値を代入する。

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

$$54 = \frac{(0+2x)^2}{(3-x)(4-x)}$$

式は、次のように簡単にすることができる。

$$54 = \frac{(2x)^2}{(12-3x-4x+x^2)}$$

$x$  を解くと、

$$54 = \frac{4x^2}{12-7x+x^2}$$

$$54(12-7x+x^2) = 4x^2$$

$$648-378x+54x^2 = 4x^2$$

$$54x^2-4x^2-378x+648=0$$

$$50x^2-378x+648=0$$

この場合、式は二次式となる： $ax^2+bx+c=0$  で、 $a=+50$ ,  $b=-378$ ,  $c=+648$ , よって、次のように  $x$  を解くことができる。

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x = \frac{-(-378) \pm \sqrt{(-378)^2 - 4 \times 50 \times 648}}{2 \times 50}$$

$$x = \frac{+378 \pm \sqrt{13284}}{100}$$

$$x = 4.93 \text{ または } 2.63$$

$x$  を解くと、通常、 $x$  の二つの解が得られる。だが、正しいのは、一方の解だけであることを忘れてはならない。正しい解を求めるため、反応の詳細をみる。この場合、反応物は、 $3.00 \text{ mol dm}^{-3}$  の水素と  $4.00 \text{ mol dm}^{-3}$  のヨウ素を使うことから始まっている。また、 $x$  は、反応が平衡に達するときまでに使用される水素とヨウ素の量 ( $\text{mol dm}^{-3}$  単位) を表している。よって、 $x < 3.00$  でなければならない。得られた二つの解の一方だけが  $< 3.00$  であり、これを解とする。つまり、 $x = 2.63 \text{ mol dm}^{-3}$  である。

**ステップ 4:** 平衡時の混合物の組成を求める。

$$\text{平衡では } [\text{H}_2] = (3.00 - x) \text{ mol dm}^{-3}$$

$$= (3.00 - 2.63) \text{ mol dm}^{-3} = 0.37 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{平衡では } [\text{I}_2] = (4.00 - x) \text{ mol dm}^{-3}$$

$$= (4.00 - 2.63) \text{ mol dm}^{-3} = 1.37 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{平衡では } [\text{HI}] = (0.00 + 2x) \text{ mol dm}^{-3} = (0.00 + 2(2.63)) \text{ mol dm}^{-3} = 5.25 \text{ mol dm}^{-3}$$

▶ これらの平衡時での濃度を  $K_c$  の式に入れて、答えが正しいことを確かめよ。  $K_c$  の値として 54 が得られれば、答えは正しい。

### 練習 3.8

$K_p$  の式を書いて、問題に与えられている情報から、既知の項を代入する：

$$K_p = \frac{(p_{\text{SO}_2})^2 p_{\text{O}_2}}{(p_{\text{SO}_3})^2}$$

この単位は  $\frac{\text{atm}^2 \times \text{atm}}{\text{atm}^2}$  であり、分母分子で消せる項を消すと、単位は atm となる。問題の答えを求めするため、三酸化硫黄、二酸化硫黄と酸素の平衡状態での分圧を求めなければならないが、問題には、反応開始時の三酸化硫黄の分圧と  $K_p$  の値だけが与えられている。そこで、答えを得るために、いくつかの段階を踏むことが必要である。ここでは、以下の 3 段階で答えを得る。

**ステップ 1:** 平衡表をつくる。

問題の解を得るため、表の一番下の行を完成させなければならない。そして、このためには、 $x$  の値を求めなければならない。

	$2 \text{ SO}_3$	$2 \text{ SO}_2$	$\text{O}_2$
初期分圧	1.50 atm	0.00 atm	0.00 atm
分圧の変化	$-x \text{ atm}$	$+x \text{ atm}$	$+0.5 x \text{ atm}$
平衡分圧	$(1.50 - x) \text{ atm}$	$(0.00 + x) \text{ atm}$	$(0.00 + 0.5 x) \text{ atm}$

▶  $x$  は反応物の分圧の変化で、この量は平衡に至るまでに反応で使われた量であることを忘れてはいけない。

▶ 初期分圧は、反応開始時に存在した量である。

▶ 分圧の変化は、量論式により決まる。この場合では、2 mol の三酸化硫黄が 2 mol の二酸化硫黄と 1 mol の酸素に分かれている。

**ステップ 2:**  $x$  を求めるため、 $K_p$  の式を書き、既知の項を代入する。

$$K_p = \frac{(p_{\text{SO}_2})^2 p_{\text{O}_2}}{(p_{\text{SO}_3})^2}$$

$$9.00 \times 10^{-12} = \frac{(0.00 + x)^2(0.00 + 0.50x)}{(1.50 - x)^2}$$

$$9.00 \times 10^{-12} = \frac{x^2(0.50x)}{(1.50 - x)^2}$$

$$9.00 \times 10^{-12} = \frac{0.50x^3}{(1.50 - x)^2}$$

この段階では、三次の項が現れている。よって、二次式を解く方法で  $x$  を解くことはできない。この場合、 $x$  を反復的方法により解くことができる。まず、 $x$  が非常に小さいと仮定し、分母が  $1.50^2$  であるとすると、 $x$  を代数的に解くことができる。

$$9.00 \times 10^{-12} = \frac{0.50x^3}{(1.50)^2}$$

$$9.00 \times 10^{-12}(1.50)^2 = 0.50x^3$$

$$\frac{9.00 \times 10^{-12}(1.50)^2}{0.50} = x^3$$

$$\sqrt[3]{\frac{9.00 \times 10^{-12}(1.50)^2}{0.50}} = x$$

$$3.43 \times 10^{-4} = x$$

この場合、分圧の変化、 $x$  は、反応物の初期分圧 (1.5 atm) と比べて小さく、上の仮定は妥当である。ただし、この  $x$  の値を  $K_p$  の式の分母に代入し、分子の  $x$  の値を求め、妥当な値かどうかを確認する必要がある。このプロセスは、分母の  $x$  の値と分子の  $x$  の値が同じ値になり、解が妥当であることが示されるまで繰り返さなければならないことに注意すること。

$$9.00 \times 10^{-12} = \frac{0.50x^3}{(1.50 - x)^2}$$

$$9.00 \times 10^{-12} = \frac{0.50x^3}{(1.50 - 3.43 \times 10^{-4})^2}$$

$$9.00 \times 10^{-12} \times (1.50 - 3.43 \times 10^{-4})^2 = 0.50x^3$$

$$\sqrt[3]{\frac{9.00 \times 10^{-12} \times (1.50 - 3.43 \times 10^{-4})^2}{0.50}} = x$$

$$x = 3.43 \times 10^{-4}$$

分子の  $x$  の解は、入力された分母の値と同じであり、解は、 $x = 3.43 \times 10^{-4}$  atm となる。

**ステップ 3:** 平衡混合物の組成を求める。

$$\begin{aligned} \text{SO}_3 \text{ の平衡分圧} &= (1.00 - x) \text{ atm} \\ &= (1.50 - 3.43 \times 10^{-4}) \text{ atm} = 1.50 \text{ atm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{SO}_2 \text{ の平衡分圧} &= (0.00 + x) \text{ atm} \\ &= (0.00 + 3.43 \times 10^{-4}) \text{ atm} = 3.43 \times 10^{-4} \text{ atm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{O}_2 \text{ の平衡分圧} &= (0.00 + 0.5x) \text{ atm} \\ &= [0.00 + 0.5(3.43 \times 10^{-4})] \text{ atm} = 1.72 \times 10^{-4} \text{ atm} \end{aligned}$$

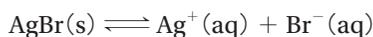
▶ 平衡分圧は、初期分圧と各反応物と各生成物の分圧の変化の合計となる。

▶  $x$  は反応物の分圧の変化で、平衡に至るまでに反応した量であることを忘れてはならない。

▶ 得られた平衡分圧を  $K_p$  の式に代入し、答えが正しいことを確認する。代入して得た解は、問題で与えられた値  $9.00 \times 10^{-12}$  atm に非常に近い値となり、答えは正しい。

### 練習 3.9

(a) 1 mol の AgBr が溶解すると、1 mol の 1 価の銀イオン、 $\text{Ag}^+$ 、と 1 mol の臭化物イオン、 $\text{Br}^-$ 、が生成する。



固体の AgBr が、その飽和溶液と接すると、その溶解度積、 $K_{\text{sp}}$  は各イオン濃度により表される。この場合では、イオン性化合物の量論比が 1 : 1 であるので、各濃度項の累乗は 1 になる。

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$$

角括弧は、溶液中の各イオンの濃度を表しており、ここでは各イオンの溶解度、 $s$ 、と同じ値となる。

$$K_{\text{sp}} = s \times s = s^2$$

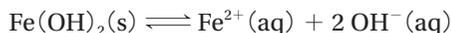
問題に、 $K_{\text{sp}}$  の値が与えられており、この値を上の式に代入して、 $s$  を求める。

$$7.7 \times 10^{-13} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} = s^2$$

$$\sqrt{7.7 \times 10^{-13} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}} = 8.8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} = s$$

よって、AgBr の溶解度、 $s$  は、 $8.8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  である。

- (b) まず、溶解過程 (1 mol の  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  から、1 mol の 2 価の  $\text{Fe}^{2+}$  イオンと 2 mol の 1 価の  $\text{OH}^-$  イオンが生成する) の式を書く。



各イオン濃度を使い、溶解度積、 $K_{\text{sp}}$  の式を書く。この場合、量論比が 1 : 2 であるので、 $[\text{Fe}^{2+}]$  の累乗は 1、 $[\text{OH}^-]$  は 2 となる。

$$K_{\text{sp}} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

角括弧は、溶液中の各イオンの濃度を表しており、ここでは、各イオンの溶解度、 $s$ 、としてよい。ここでは、 $[\text{Fe}^{2+}]$  は  $s$  となり、一方、 $[\text{OH}^-]$  は、 $[\text{Fe}^{2+}]$  の 2 倍の値となるので、 $2s$  となる。

$$K_{\text{sp}} = s \times (2s)^2 = 4s^3$$

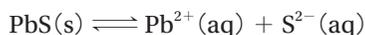
問題に、 $K_{\text{sp}}$  の値が与えられており、この値を、上の式に代入して、 $s$  を求める。

$$1.6 \times 10^{-14} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9} = 4s^3$$

$$\sqrt[3]{\frac{1.6 \times 10^{-14}}{4} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} = s$$

よって、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$  の溶解度、 $s$  は、 $1.6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  となる。

- (c) 1 mol の PbS が溶解すると、1 mol の 2 価の鉛イオン、 $\text{Pb}^{2+}$ 、と 1 mol の硫化物イオン、 $\text{S}^{2-}$ 、が生成する。



固体の PbS が、その飽和溶液と接すると、その溶解度積、 $K_{\text{sp}}$  は各イオン濃度により表される。この場合では、イオン性化合物の量論比が 1 : 1 であるので、各濃度項の累乗は 1 になる。

$$K_{\text{sp}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$

角括弧は、溶液中の各イオンの濃度を表しており、ここでは、各イオンの溶解度、 $s$ 、と同じ値となる。

$$K_{\text{sp}} = s \times s = s^2$$

問題に、 $s$  の値が与えられており、この値を、上の式に代入し、 $K_{\text{sp}}$  を求める。

▶各濃度 [ ] の単位は  $\text{mol dm}^{-3}$  なので、単位は  $\text{mol}^2 \text{ dm}^{-6}$  となる。

▶単位： $K_{\text{sp}}$  の単位は  $\text{mol}^2 \text{ dm}^{-6}$  であり、 $s$ 、溶解度、の単位は  $\text{mol dm}^{-3}$  である。

▶問題に、 $\text{mol}^2 \text{ dm}^{-6}$  の単位をもつ  $7.7 \times 10^{-13}$  との値が与えられている。

▶答えは、正しいか。はい：答えは、溶解度が非常に小さく、難溶性塩の溶解度にみられるマイクロからナノ mol/L の範囲の値であることを示している。

▶ $K_{\text{sp}}$  の単位は  $\text{mol}^3 \text{ dm}^{-9}$  である。

▶ここで代数式に注意すること。この式は  $s \times 4s^2 = 4s^3$  になる。

▶問題に、 $1.6 \times 10^{-14}$  の値が与えられている。

▶答えは正しいか。はい：答えでは、難溶性塩の溶解度にみられるように、溶解度が非常に小さなものになっている。

▶各濃度 [ ] の単位は  $\text{mol dm}^{-3}$  なので、単位は  $\text{mol}^2 \text{ dm}^{-6}$  となる。

▶単位： $K_{\text{sp}}$  の単位は  $\text{mol}^2 \text{ dm}^{-6}$  であり、 $s$ 、溶解度、の単位は  $\text{mol dm}^{-3}$  である。

$$K_{sp} = (1.8 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3})^2$$

$$K_{sp} = 3.2 \times 10^{-28} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

### 練習 3.10

(a)  $pK_a = -\log K_a$

$$pK_a = -\log(1 \times 10^{10})$$

$$pK_a = -10.0$$

(b)  $pK_a = -\log K_a$

$$pK_a = -\log(4.5 \times 10^{-7})$$

$$pK_a = 6.35$$

### 練習 3.11

(a)  $pK_a = -\log K_a$

$$4.76 = -\log K_a$$

$$10^{-4.76} = K_a$$

$$1.7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} = K_a$$

(b)  $pK_a = -\log K_a$

$$9.0 = -\log K_a$$

$$10^{-9.0} = K_a$$

$$1 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3} = K_a$$

### 練習 3.12

(a)  $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$

HCl は強酸であり、完全に電離しているので、 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.022 \text{ mol dm}^{-3}$  であり、

$$\text{pH} = -\log_{10}[0.022] = 1.66$$

以下のことを思いだしてほしい。

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.00$$

$$\text{pOH} = 14.00 - \text{pH}$$

$$\text{pH} = 14.00 - 1.66 = 12.34$$

$0.022 \text{ mol dm}^{-3}$  の HCl 水溶液の pH は 1.66 で、pOH は 12.34 である。

(b)  $\text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-]$

KOH は強塩基であり、完全に電離しているので、 $[\text{OH}^-] = 0.048 \text{ mol dm}^{-3}$  であり、

$$\text{pOH} = -\log_{10}[0.048] = 1.32$$

以下のことを思いだしてほしい。

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.00$$

$$\text{pH} = 14.00 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 14.00 - 1.32 = 12.68$$

$0.048 \text{ mol dm}^{-3}$  の KOH 水溶液の pH は 12.68 で、pOH は 1.32 である。

### 練習 3.13

$4.1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  の  $K_a$  をもつカルボン酸は完全に解離していない。よって、 $[\text{H}_3\text{O}^+]$  の平衡濃度はカ

▶ 答えは正しいか。はい：答えでは、難溶性塩の溶解度にみられるように、溶解度が非常に小さなものになっている。

ルボン酸の初濃度と同じではない。まず、カルボン酸の解離の反応式を書く。



次に、酸解離定数の式を書く。

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]}$$

解離式より、 $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{RCOO}^-]$  なので、

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{RCOOH}]}$$

解離度が小さいと仮定すると、平衡時の  $[\text{RCOOH}]$  はもとの濃度と同じ値となる。問題に、 $K_a$  の値が与えられており、 $[\text{H}_3\text{O}^+]^2$  を求める形に、上の式を変形して、既知の値を代入すると、 $[\text{H}_3\text{O}^+]$  を求めることができる。

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a[\text{RCOOH}]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = (4.1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}) \times (0.17 \text{ mol dm}^{-3})$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{(4.1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}) \times (0.17 \text{ mol dm}^{-3})}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$[\text{RCOOH}]$  と  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  を比べて、解離度が小さいという仮定が妥当であるかをチェックする。

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  であり、 $[\text{RCOOH}] = 0.17 \text{ mol dm}^{-3}$  であるので、

$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{RCOOH}]$  (%の変化は~1.5%である) となり、仮定は妥当である。よって、pH を以下のよう求めることができる。

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

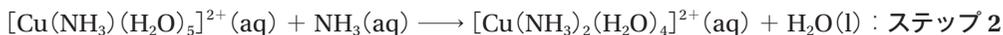
$$\text{pH} = -\log_{10}[2.6 \times 10^{-3}] = 2.58$$

$4.1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  の  $K_a$  をもつ  $0.17 \text{ mol dm}^{-3}$  の水溶性カルボン酸 ( $\text{RCOOH}$ ) 溶液の pH は 2.58 である。

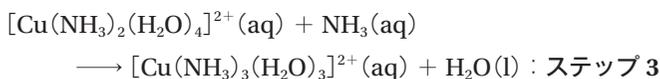
### 練習 3.14



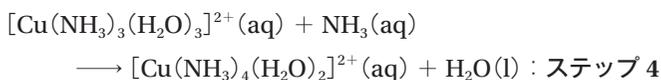
$$K_1 = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}]}{[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}][\text{NH}_3]}$$



$$K_2 = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}]}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}][\text{NH}_3]}$$



$$K_3 = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}]}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}][\text{NH}_3]}$$



$$K_4 = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}]}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}][\text{NH}_3]}$$

▶ 水は純粋な相なので、 $[\text{H}_2\text{O}]$  は一定となり、式中に現れない。

▶ 方程式の量論があっていること、そして安定度定数の式の分子に生成物が分母に反応物が置かれていることを確認する。純粋な液体は平衡定数式に表示されないため、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  は式中に現れず、各安定度定数の単位は  $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3$  となる。

## 4章 相平衡

## 練習 4.1

(a) 気体は理想気体であると仮定し、次の式を使う。

$$pV = nRT$$

ここで、 $p$  は圧力 (Pa 単位)、 $V$  は体積 ( $\text{m}^3$  単位)、 $n$  は気体のモル数、 $R$  は気体定数 ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )、 $T$  は温度 (ケルビン単位) である。

上に詳細が示されているように単位を検討して、理想気体の式にデータを入れることができるようにいくつかの単位変換を行う必要がある。

まず、 $n$  について考える。これは気体のモル数である。問題では、窒素の量は g で与えられており、モルに変換しなければならない。窒素の質量 (6.5 g) を窒素のモル質量 ( $28.02 \text{ g mol}^{-1}$ ) でわれば、求めることができる。

$$n = \frac{m}{M} = \frac{6.5 \text{ g}}{28.02 \text{ g mol}^{-1}} = 0.25 \text{ mol}$$

二つ目として、 $T$  を考える。これは、温度である。問題では、温度は  $^{\circ}\text{C}$  で与えられておりケルビン単位に変換しなければならない。

$$0^{\circ}\text{C} = 273.15 \text{ K}$$

よって、

$$37.00^{\circ}\text{C} = 37.00 + 273.15 = 310.15 \text{ K}$$

三つ目は、 $V$  を考える。これは、体積である。問題では、体積は  $\text{dm}^3$  で与えられており  $\text{m}^3$  に変換しなければならない。

$$1 \text{ dm}^3 \text{ は } 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ である。}$$

$$\text{よって、} 0.05 \text{ dm}^3 \text{ は } 50 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ である。}$$

理想気体の式を、圧力を求める形に変形して

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$p = \frac{0.25 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 310.15 \text{ K}}{50 \times 10^{-6} \text{ m}^3} = 12 \times 10^6 \text{ J m}^{-3}$$

$1 \text{ J m}^{-3}$  は  $1 \text{ Pa}$  であるので、気体により生じる圧力は  $12 \times 10^6 \text{ Pa}$  である。

(b) 問題では、理想気体とされているので、理想気体の式を使う。

$$pV = nRT$$

ここで、 $p$  は圧力 (Pa 単位)、 $V$  は体積 ( $\text{m}^3$  単位)、 $n$  は気体のモル数、 $R$  は気体定数 ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )、 $T$  は温度 (ケルビン単位) である。

理想気体の式での単位を考慮し、いくつかの単位変換を行う必要がある。

まず、 $T$  を考える。これは、温度である。問題では、温度は  $^{\circ}\text{C}$  で与えられておりケルビン単位に変換しなければならない。

$$0^{\circ}\text{C} = 273.15 \text{ K}$$

二つ目は、 $p$  を考える。これは圧力である。問題では、圧力は atm で与えられており、Pa に変換しなければならない。

$$1 \text{ atm} \text{ は } 101\,325 \text{ Pa} \text{ である。}$$

▶  $1 \text{ m}^3$  は  $10 \text{ dm} \times 10 \text{ dm} \times 10 \text{ dm} = 1000 \text{ dm}^3$  である。

▶ 丸め誤差を避けるために、計算結果の数値は最終段階まで、丸めずに残すように。

理想気体の式を、体積を求めるように変形して

$$pV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{p}$$

$$V = \frac{2.00 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273.15 \text{ K}}{101325 \text{ Pa}} = 0.0448 \text{ J Pa}^{-1}$$

1 Pa は  $1 \text{ J m}^{-3}$  であるので、気体の体積は  $0.0448 \text{ m}^3$  である。

### 練習 4.2

(a) 純粋な固相：

自由度,  $F$ , を求めるために相律を使う.

$$F = C - P + 2$$

$C$  は系の成分数である,  $= 1$

$P$  は総数である,  $= 1$

$$\text{よって, } F = C - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

(b) 純粋な液相：

自由度,  $F$ , を求めるために相律を使う.

$$F = C - P + 2$$

$C$  は系の成分数である,  $= 1$

$P$  は総数である,  $= 1$

$$\text{よって, } F = C - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

(c) 純粋な気相：

自由度,  $F$ , を求めるために相律を使う.

$$F = C - P + 2$$

$C$  は系の成分数である,  $= 1$

$P$  は総数である,  $= 1$

$$\text{よって, } F = C - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

(d) 2 相の平衡混合物：

自由度,  $F$ , を求めるために相律を使う.

$$F = C - P + 2$$

$C$  は系の成分数である,  $= 1$

$P$  は総数である,  $= 2$

$$\text{よって, } F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

(e) 固相, 液相, および気相の平衡混合物：

自由度,  $F$ , を求めるために相律を使う.

$$F = C - P + 2$$

$C$  は系の成分数である,  $= 1$

$P$  は総数である,  $= 3$

$$\text{よって, } F = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$$

**練習 4.3**

トルートンの規則〔液体（水素結合を形成していない）の沸点,  $T_b$ , での標準気化エントピー変化,  $\Delta_{\text{vap}}S^\ominus$ , は約  $85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  である〕を用いる. 問題に与えられた沸点を代入し, 標準気化エンタルピー変化,  $\Delta_{\text{vap}}H^\ominus$ , を求めるように変形する.

$$(a) \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\ominus}{T_b} = 85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta_{\text{vap}}H^\ominus}{(310.7 \text{ K})} = 85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}}H^\ominus = (85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (310.7 \text{ K}) = 26 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$(b) \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\ominus}{T_b} = 85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta_{\text{vap}}H^\ominus}{(320.4 \text{ K})} = 85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}}H^\ominus = (85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (320.4 \text{ K}) = 27 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**練習 4.4**

トルートンの規則〔液体（特異的な分子間相互作用のない）の沸点,  $T_b$ , での標準気化エントピー変化,  $\Delta_{\text{vap}}S^\ominus$ , は約  $85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  である〕を用いる. 問題に与えられた標準気化エンタルピー変化,  $\Delta_{\text{vap}}H^\ominus$ , を代入し, 沸点,  $T_b$ , を求めるように変形する.

$$(a) \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\ominus}{T_b} = 85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

標準気化エンタルピー変化,  $\Delta_{\text{vap}}H^\ominus$ , の単位を  $\text{kJ mol}^{-1}$  から  $\text{J mol}^{-1}$  に変換する:  $1 \text{ kJ mol}^{-1} = 1000 \text{ J mol}^{-1}$  より,  
 $+26.52 \text{ kJ mol}^{-1} = 26.52 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

$$\frac{(26520 \text{ J mol}^{-1})}{T_b} = 85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T_b = \frac{(26520 \text{ J mol}^{-1})}{(85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} = 310 \text{ K}$$

液体 A の沸点,  $T_b$ , は 310 K であると求められた.

$$(b) \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\ominus}{T_b} = 85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

標準気化エンタルピー変化,  $\Delta_{\text{vap}}H^\ominus$ , の単位は  $\text{J mol}^{-1}$  であるから, 単位変換の必要はない.

$$\frac{(35470 \text{ J mol}^{-1})}{T_b} = 85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T_b = \frac{(35470 \text{ J mol}^{-1})}{(85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} = 420 \text{ K}$$

液体 B の沸点,  $T_b$ , は 420 K であると求められた.

▶標準気化エンタルピーは  $\text{kJ mol}^{-1}$  単位で与えられているが, 正しい答えを得るには  $\text{J mol}^{-1}$  単位でなければならない. また, 求める答えはケルビン単位であることに注意.

▶答えはケルビン単位である.

**練習 4.5**

(a) まず, いくつかの単位を変換する.

融解エンタルピー,  $\Delta_{\text{fus}}H$ , の単位を  $\text{kJ mol}^{-1}$  から  $\text{J mol}^{-1}$  に変換する:  $1 \text{ kJ mol}^{-1} = 1000 \text{ J mol}^{-1}$  より,  $+3.1 \text{ kJ mol}^{-1} = 3.1 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

標準の融点,  $T_m$ ,  $50.02^\circ\text{C}$  をケルビン単位に変換する:  $(50.02 + 273.15)\text{K} = 323.17\text{K}$

モル体積変化,  $\Delta_{\text{fus}}V_m$ ,  $+0.72\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$  を  $\text{m}^3\text{mol}^{-1}$  単位に変換する:  $1\text{cm}^3\text{mol}^{-1} = 1 \times 10^{-6}\text{m}^3\text{mol}^{-1}$  より,  $+0.72\text{cm}^3\text{mol}^{-1} = 0.72 \times 10^{-6}\text{m}^3\text{mol}^{-1}$

続いて, 上記の数値をクラペイロンの式に代入する.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_m\Delta_{\text{fus}}V_m}$$

$$\begin{aligned}\frac{dp}{dT} &= \frac{(3.1 \times 10^3\text{J mol}^{-1})}{(323.17\text{K}) \times (0.72 \times 10^{-6}\text{m}^3\text{mol}^{-1})} \\ &= 13.3 \times 10^6\text{J m}^{-3}\text{K}^{-1} = 13.3 \times 10^6\text{Pa K}^{-1}\end{aligned}$$

標準の融点は,  $1\text{atm}$  で測定された融点であり, 圧力が  $5\text{atm}$  に変化する, つまり圧力の変化は  $(5\text{atm} - 1\text{atm}) = 4\text{atm}$  である. また,  $1\text{atm} = 1.01 \times 10^5\text{Pa}$  であるので, 圧力変化は  $404 \times 10^3\text{Pa}$  となる.

この圧力変化による融点の変化,  $\Delta T$ , は

$$\Delta T = \frac{(404 \times 10^3\text{Pa})}{(13.3 \times 10^6\text{Pa K}^{-1})} = 0.030\text{K}$$

となる.

圧力変化後の融点,  $T_m$ , は  $(323.17\text{K} + 0.030\text{K}) = 323.20\text{K}$  もしくは  $50.05^\circ\text{C}$  となる.

(b) まず, いくつかの単位を変換する.

融解エンタルピー,  $\Delta_{\text{fus}}H$ , の単位を  $\text{kJ mol}^{-1}$  から  $\text{J mol}^{-1}$  に変換する:  $1\text{kJ mol}^{-1} = 1000\text{J mol}^{-1}$  より,  $+4.7\text{kJ mol}^{-1} = 4.7 \times 10^3\text{J mol}^{-1}$

標準の融点,  $T_m$ ,  $78.52^\circ\text{C}$  をケルビン単位に変換する:  $(78.52 + 273.15)\text{K} = 351.67\text{K}$

モル体積変化,  $\Delta_{\text{fus}}V_m$ ,  $+0.35\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$  を  $\text{m}^3\text{mol}^{-1}$  単位に変換する:

$1\text{cm}^3\text{mol}^{-1} = 1 \times 10^{-6}\text{m}^3\text{mol}^{-1}$  より,  $+0.35\text{cm}^3\text{mol}^{-1} = 0.35 \times 10^{-6}\text{m}^3\text{mol}^{-1}$

続いて, 上記の数値をクラペイロンの式に代入する.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_m\Delta_{\text{fus}}V_m}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(4.7 \times 10^3\text{J mol}^{-1})}{(351.67\text{K}) \times (0.35 \times 10^{-6}\text{m}^3\text{mol}^{-1})} = 38.2 \times 10^6\text{J m}^{-3}\text{K}^{-1} = 38.2 \times 10^6\text{Pa K}^{-1}$$

標準の融点は,  $1\text{atm}$  で測定された融点であり, 圧力が  $20\text{atm}$  に変化する, つまり, 圧量の変化は  $(20\text{atm} - 1\text{atm}) = 19\text{atm}$  である. また,  $1\text{atm} = 1.01 \times 10^5\text{Pa}$  であるので, 圧力変化は  $19.19 \times 10^5\text{Pa}$  となる.

この圧力変化による融点の変化,  $\Delta T$ , は

$$\Delta T = \frac{(19.19 \times 10^5\text{Pa})}{(38.2 \times 10^6\text{Pa K}^{-1})} = 0.050\text{K}$$

となる.

圧力変化後の融点,  $T_m$ , は  $(351.67\text{K} + 0.050\text{K}) = 351.72\text{K}$  もしくは  $78.57^\circ\text{C}$  となる.

#### 練習 4.6

(a) この問題では, ある圧力のもとでのモル気化エンタルピーと沸点が与えられているので, クラウジウス・クラペイロンの式を使って, 圧力を変化させたときの沸点を求めることができる.

▶  $1\text{J m}^{-3} = 1\text{Nm m}^{-3} = 1\text{Pa}$  であり, これは  $13.32 \times 10^6\text{Pa}$  の圧力の変化により, 融点が  $1\text{K}$  変化することを示していることに注意.

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

まず、いくつかの単位を変換する。

気化エンタルピー、 $\Delta_{\text{vap}}H$ 、の単位を  $\text{kJ mol}^{-1}$  から  $\text{J mol}^{-1}$  に変換する： $1 \text{ kJ mol}^{-1} = 1000 \text{ J mol}^{-1}$   
より、 $+29.0 \text{ kJ mol}^{-1} = 29.0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

標準の沸点、 $T_b$ 、 $101.33 \text{ }^\circ\text{C}$  をケルビン単位に変換する： $(101.33 + 273.15) \text{ K} = 374.48 \text{ K}$

最初の圧力、 $p_1$ 、は、変化後の圧力、 $p_2$ 、と同じ単位でなければならない。そして、定義により、標準の融点は  $1 \text{ atm}$  で測定された沸点であり、 $p_1$  は  $1 \text{ atm}$  である。

上の式に、単位変換した値を代入して、 $T_2$  を求めるように変形する。

$$\ln \frac{(1.00 \text{ atm})}{(0.500 \text{ atm})} = \frac{(29.0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} \times \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{374.48 \text{ K}} \right)$$

$$0.693 = 3488 \text{ K} \times \left( \frac{1}{T_2} - 2.670 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \right)$$

$$0.693 = \left( \frac{3488 \text{ K}}{T_2} \right) - 9.314$$

$$10.01 = \frac{(3488 \text{ K})}{T_2}$$

$$T_2 = \frac{(3488 \text{ K})}{10.01} = 349 \text{ K} \text{ もしくは } 76 \text{ }^\circ\text{C}$$

圧力変化後の、この物質の沸点は  $76 \text{ }^\circ\text{C}$  である。

- (b) この問題では、ある圧力のもとでのモル気化エンタルピーと沸点が与えられているので、クラウジウス・クラペイロンの式を使って、圧力を変化させたときの沸点を求めることができる。

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

まず、いくつかの単位を変換する。

気化エンタルピー、 $\Delta_{\text{vap}}H$ 、の単位を  $\text{kJ mol}^{-1}$  から  $\text{J mol}^{-1}$  に変換する： $1 \text{ kJ mol}^{-1} = 1000 \text{ J mol}^{-1}$   
より、 $+34.0 \text{ kJ mol}^{-1} = 34.0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

標準の沸点、 $T_b$ 、 $120.45 \text{ }^\circ\text{C}$  をケルビン単位に変換する： $(120.45 + 273.15) \text{ K} = 393.60 \text{ K}$

最初の圧力、 $p_1$ 、は、変化後の圧力、 $p_2$ 、と同じ単位でなければならない。そして、定義により、標準の融点は  $1 \text{ atm}$  で測定された沸点であり、 $p_1$  は  $1 \text{ atm}$  である。

上の式に、単位変換した値を代入して、 $T_2$  を求めるように変形する。

$$\ln \frac{(1.00 \text{ atm})}{(2.00 \text{ atm})} = \frac{(34.0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} \times \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{393.60 \text{ K}} \right)$$

$$-0.693 = 4089 \text{ K} \times \left( \frac{1}{T_2} - 2.541 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \right)$$

$$-0.693 = \left( \frac{4089 \text{ K}}{T_2} \right) - 10.390$$

$$9.697 = \frac{(4089 \text{ K})}{T_2}$$

$$T_2 = \frac{(4089 \text{ K})}{9.696} = 422 \text{ K} \text{ もしくは } 149 \text{ }^\circ\text{C}$$

圧力変化後の、この物質の沸点は  $149 \text{ }^\circ\text{C}$  である。

▶ 答えは正しいだろうか。はい：  
圧力が低下すると、沸点も低下することが予想できるので。

▶ 左辺は自然対数項であるので、  
数値の自然対数は無単位であり、  
圧力の単位は式中には表れないことに注意

▶ 答えは正しいだろうか。はい：  
圧力が増加すると、沸点も上昇することが予想できるので。

## 練習 4.7

- (a) 問題に、初期温度、 $T_1$ 、での蒸気圧、 $p_1$ 、が与えられており、クラウジウス・クラペイロンの式を使い、変化後の温度、 $T_2$ 、での蒸気圧、 $p_2$ 、を求めることが可能である。

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

まず、いくつかの単位を変換する。

気化エンタルピー、 $\Delta_{\text{vap}}H$ 、の単位を  $\text{kJ mol}^{-1}$  から  $\text{J mol}^{-1}$  に変換する： $1 \text{ kJ mol}^{-1} = 1000 \text{ J mol}^{-1}$   
より、 $+30.80 \text{ kJ mol}^{-1} = 30.80 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

$T_1$  を  $25.00^\circ\text{C}$  からケルビン単位に変換する： $(25.00 + 273.15) \text{ K} = 298.15 \text{ K}$

$T_2$  を  $45.00^\circ\text{C}$  からケルビン単位に変換する： $(45.00 + 273.15) \text{ K} = 318.15 \text{ K}$

上で変換した値を、クラウジウス・クラペイロンの式に代入する。

$$\ln \frac{(94.6 \text{ Torr})}{p_2} = \left( \frac{(30.80 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} \times \left( \frac{1}{318.15 \text{ K}} - \frac{1}{298.15 \text{ K}} \right) \right)$$

$$\frac{(94.6 \text{ Torr})}{p_2} = e^{\left( \frac{(30.80 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} \times \left( \frac{1}{318.15 \text{ K}} - \frac{1}{298.15 \text{ K}} \right) \right)}$$

$$\frac{(94.6 \text{ Torr})}{e^{\left( \frac{(30.80 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} \times \left( \frac{1}{318.15 \text{ K}} - \frac{1}{298.15 \text{ K}} \right) \right)}} = p_2$$

$$p_2 = 206.6 \text{ Torr}$$

温度を上げた後の蒸気圧は  $206.6 \text{ Torr}$  となる。

- (b) 問題に、初期温度、 $T_1$ 、での蒸気圧、 $p_1$ 、が与えられており、クラウジウス・クラペイロンの式を使い、変化後の温度、 $T_2$ 、での蒸気圧、 $p_2$ 、を求めることが可能である：

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

まず、いくつかの単位を変換する。

気化エンタルピー、 $\Delta_{\text{vap}}H$ 、の単位を  $\text{kJ mol}^{-1}$  から  $\text{J mol}^{-1}$  に変換する： $1 \text{ kJ mol}^{-1} = 1000 \text{ J mol}^{-1}$   
より、 $+40.65 \text{ kJ mol}^{-1} = 40.65 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

$T_1$  を  $100.00^\circ\text{C}$  からケルビン単位に変換する： $(100.00 + 273.15) \text{ K} = 373.15 \text{ K}$

$T_2$  を  $50.00^\circ\text{C}$  からケルビン単位に変換する： $(50.00 + 273.15) \text{ K} = 323.15 \text{ K}$

上で変換した値を、クラウジウス・クラペイロンの式に代入する。

$$\ln \frac{(1.000 \text{ atm})}{p_2} = \left( \frac{(40.65 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} \times \left( \frac{1}{323.15 \text{ K}} - \frac{1}{373.15 \text{ K}} \right) \right)$$

$$\frac{(1.000 \text{ atm})}{p_2} = e^{\left( \frac{(40.65 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} \times \left( \frac{1}{323.15 \text{ K}} - \frac{1}{373.15 \text{ K}} \right) \right)}$$

$$\frac{1.0 \text{ atm}}{e^{\left( \frac{(40.65 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1})}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} \times \left( \frac{1}{323.15 \text{ K}} - \frac{1}{373.15 \text{ K}} \right) \right)}} = p_2$$

$$p_2 = 0.1294 \text{ atm}$$

$50^\circ\text{C}$  での水の蒸気圧は  $0.1294 \text{ atm}$  と推定できる。

▶ 答えは正しいか。はい：温度が上がれば、密閉容器内の蒸気圧も上昇すると考えてよいので。

## 練習 4.8

- (a) 問題に、一方の温度、 $T_1$ 、での蒸気圧、 $p_1$ 、と、もう一方の温度、 $T_2$ 、での蒸気圧、 $p_2$ 、が与えられ

ており、クラウジウス・クラペイロンの式を使い、気化エンタルピー、 $\Delta_{\text{vap}}H$  を求めることが可能である。

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

まず、いくつかの単位を変換する。

$T_1$  を 85.00 °C からケルビン単位に変換する：(85.00 + 273.15) K = 358.15 K

$T_2$  を 55.00 °C からケルビン単位に変換する：(55.00 + 273.15) K = 328.15 K

上で変換した値を、クラウジウス・クラペイロンの式に代入し、気化エンタルピーを求める形に変形する。

$$\ln \left( \frac{760 \text{ mm Hg}}{450 \text{ mm Hg}} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} \times \left( \frac{1}{328.15 \text{ K}} - \frac{1}{358.15 \text{ K}} \right)$$

$$0.524 = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} (2.55 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1})$$

$$\Delta_{\text{vap}}H = 17.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

物質の気化熱は 17.1 kJ mol<sup>-1</sup> である。

▶丸め誤差を避けるために、計算結果の数値は最終段階まで、丸めずに残すように。

- (b) 問題に、一方の温度、 $T_1$ 、での蒸気圧、 $p_1$ 、と、もう一方の温度、 $T_2$ 、での蒸気圧、 $p_2$ 、が与えられており、クラウジウス・クラペイロンの式を使い、気化エンタルピー、 $\Delta_{\text{vap}}H$  を求めることが可能である。

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

まず、いくつかの単位を変換する。

$T_1$  を 15.00 °C からケルビン単位に変換する：(15.00 + 273.15) K = 288.15 K

$T_2$  を 65.00 °C からケルビン単位に変換する：(65.00 + 273.15) K = 338.15 K

上で変換した値を、クラウジウス・クラペイロンの式に代入し、気化エンタルピーを求める形に変形する。

$$\ln \left( \frac{34.0 \text{ Torr}}{410 \text{ Torr}} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} \left( \frac{1}{338.15 \text{ K}} - \frac{1}{288.15 \text{ K}} \right)$$

$$-2.49 = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} (-513.147 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1})$$

$$\Delta_{\text{vap}}H = 40.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

物質の気化熱は 40.3 kJ mol<sup>-1</sup> である。

#### 練習 4.9

- (a) ショ糖が非電解質であり  $i$  の値が 1 であること、および問題にある数値を凝固点降下と重量モル濃度の関係の式に代入する。

$$\Delta T_f = ik_f m$$

$$\Delta T_f = 1 \times (1.86 \text{ K kg mol}^{-1}) \times (0.070 \text{ mol kg}^{-1})$$

$$\Delta T_f = 0.13 \text{ K}$$

よって、溶液が凝固する温度は、0.00 °C - 0.13 °C = -0.13 °C となる。

- (b) アスピリンはシクロヘキサン中では電離せず  $i$  の値が 1 であること、および問題にある数値を凝固点降下と重量モル濃度の関係の式に代入する。

$$\Delta T_f = ik_f m$$

$$\Delta T_f = 1 \times (20.1 \text{ K kg mol}^{-1}) \times (0.10 \text{ mol kg}^{-1})$$

$$\Delta T_f = 2.0 \text{ K}$$

よって、溶液が凝固する温度は、 $6.5^\circ\text{C} - 2.0^\circ\text{C} = 4.5^\circ\text{C}$ となる。

#### 練習 4.10

- (a) グルコースが非電解質であり、 $i$ の値が1であること、および問題にある数値を沸点上昇と重量モル濃度の関係の式に代入する。

$$\Delta T_b = ik_b m$$

$$\Delta T_b = 1 \times (2.79 \text{ K kg mol}^{-1}) \times (0.10 \text{ mol kg}^{-1})$$

$$\Delta T_b = 0.28 \text{ K}$$

よって、溶液が沸騰する温度は  $80.7^\circ\text{C} + 0.28^\circ\text{C} = 81.0^\circ\text{C}$ である。

- (b)  $\text{MgCl}_2$  が電解質であり、 $i$ の値が3であること、および、問題にある数値を沸点上昇と重量モル濃度の関係の式に代入する。

$$\Delta T_b = ik_b m$$

$$\Delta T_b = 3 \times (0.51 \text{ K kg mol}^{-1}) \times (0.50 \text{ mol kg}^{-1})$$

$$\Delta T_b = 0.76 \text{ K}$$

よって、溶液が沸騰する温度は  $100.0^\circ\text{C} + 0.76^\circ\text{C} = 100.8^\circ\text{C}$ である。

▶この問題は、観測される沸点の変化を求める問題であり、ここでは、沸点の温度が高くなっている。

▶0.28 Kの上昇は、0.28°Cの上昇と同じである。

▶この問題は、観測される沸点の変化を求める問題であり、ここでは、沸点の温度が高くなっている。

▶0.76 Kの上昇は、0.76°Cの上昇と同じである。

#### 練習 4.11

- (a)  $\text{NaCl}$  が電解質であり、 $i$ の値が2であること、および温度の単位をケルビン単位にすることを忘れないようにして、問題にある数値を浸透圧とモル濃度の関係の式に代入する。

$$\Pi = iRTc$$

$$\Pi = 2 \times (0.0821 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (323 \text{ K}) \times (0.10 \text{ mol dm}^{-3})$$

$$\Pi = 5.3 \text{ atm}$$

よって、浸透圧は 5.3 atm である。

- (b) グルコースが非電解質であり、 $i$ の値が1であること、および温度の単位をケルビン単位にすることを忘れないようにして、問題にある数値を浸透圧とモル濃度の関係の式に代入する。

$$\Pi = iRTc$$

$$\Pi = 1 \times (0.0821 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (310 \text{ K}) \times (1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})$$

$$\Pi = 3 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

よって、浸透圧は  $3 \times 10^{-3} \text{ atm}$  である。

#### 練習 4.12

- (a) 凝固点降下と重量モル濃度の関係式を使い、溶液の重量モル濃度を求める形に変形し、与えられた値を代入する。

$$\Delta T_f = ik_f m$$

$$m = \frac{\Delta T_f}{ik_f}$$

$$m = \frac{(2.8 \text{ K})}{1 \times (39.7 \text{ K kg mol}^{-1})} = 0.071 \text{ mol kg}^{-1} \dagger$$

▶物質が非電解質であるので、 $i = 1$ とした。

† 訳者注

ここで、物質の重量モル濃度が求められた。

シロウノウの質量は 100 mg もしくは  $1.00 \times 10^{-4}$  kg であるので、物質のモル数は

$$\text{物質のモル数} = (1.00 \times 10^{-4} \text{ kg}) \times (0.071 \text{ mol kg}^{-1}) = 7.1 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

物質のモル質量は

$$\begin{aligned} \text{物質の質量} &= \frac{\text{物質の質量}}{\text{物質のモル数}} = \frac{0.015 \text{ g}}{7.1 \times 10^{-6} \text{ mol}} \\ &= 2.1 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

よって、物質のモル質量は  $2.1 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$  である。

- (b) 凝固点降下と重量モル濃度の関係式を使い、溶液の重量モル濃度を求める形に変形し、温度の単位をケルビン単位に変換することを忘れないようにして、与えられた値を代入する。

$$\Delta T_f = ik_f m$$

$$m = \frac{\Delta T_f}{ik_f}$$

$$m = \frac{(1.2 \text{ K})}{1 \times (20.0 \text{ K kg mol}^{-1})} = 0.060 \text{ mol kg}^{-1}$$

シクロヘキサンの質量は 100 g もしくは 0.100 kg であるので、抽出物のモル数は

$$\text{抽出物のモル数} = (0.100 \text{ kg}) \times (0.060 \text{ mol kg}^{-1}) = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

抽出物のモル質量は

$$\begin{aligned} \text{抽出物のモル質量} &= \frac{\text{抽出物の質量}}{\text{抽出物のモル数}} = \frac{0.20 \text{ g}}{6.0 \times 10^{-3} \text{ mol}} \\ &= 33 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

よって、抽出物のモル質量は  $33 \text{ g mol}^{-1}$  である。

▶ 抽出物が非電解質であるので、 $i = 1$  とした。

#### 練習 4.13

- (a) 浸透圧とモル濃度の関係式を使い、溶液のモル濃度を求める形に変形し、温度の単位をケルビン単位に変換することを忘れないようにして、与えられた値を代入する。

$$\Pi = iRTc$$

$$c = \frac{\Pi}{iRT}$$

$$\begin{aligned} c &= \frac{(0.2 \text{ atm})}{1 \times (0.0821 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (303 \text{ K})} \\ &= 8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

試料の体積が 100 mL (もしくは、 $0.100 \text{ dm}^3$ ) であったので、試料のモル数、 $n$  は次のようになる。

$$n = (0.100 \text{ dm}^3) \times (8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}) = 8 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

溶解された高分子の質量が 5 g だったので、モル質量は

$$\text{モル質量} = \frac{5 \text{ g}}{8 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 6 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$$

高分子のモル質量は  $6 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$  である。

- (b) 浸透圧とモル濃度の関係式を使い、溶液のモル濃度を求める形に変形し、温度の単位をケルビン単位に変換することを忘れないようにして、与えられた値を代入する。

$$\Pi = iRTc$$

▶  $i = 1$  とした。

$$c = \frac{P}{iRT}$$

$$c = \frac{(0.500 \text{ atm})}{1 \times (0.0821 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}$$

$$= 0.0204 \text{ mol dm}^{-3}$$

試料の体積が 200 mL (もしくは,  $0.200 \text{ dm}^3$ ) であったので, 試料のモル数,  $n$ , は次のようになる.

$$n = (0.200 \text{ dm}^3) \times (0.0204 \text{ mol dm}^{-3}) = 4.09 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

溶解された高分子の質量が 3.50 g だったので, モル質量は

$$\text{モル質量} = \frac{3.50 \text{ g}}{4.09 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 856 \text{ g mol}^{-1}$$

高分子のモル質量は  $856 \text{ g mol}^{-1}$  である.

#### 練習 4.14

(a) ベンゼンとメチルベンゼンは分子構造が似ており, これらの分子間に働く分子間相互作用も似ているので, 混合物は理想物体のような挙動をとる. ベンゼンのモル分率,  $x_{\text{ベンゼン}}$ , は

$$x_{\text{ベンゼン}} = \frac{\text{ベンゼンのモル数}}{\text{全モル数}} = \frac{6}{8} = 0.75$$

よって, ベンゼンの分圧は

$$p_{\text{ベンゼン}} = x_{\text{ベンゼン, 液体}} \times p_{\text{ベンゼン, 純粋}} = 0.75 \times (94.6 \text{ Torr}) = 70.95 \text{ Torr}$$

メチルベンゼンのモル分率,  $x_{\text{メチルベンゼン}}$ , は

$$x_{\text{メチルベンゼン}} = \frac{\text{メチルベンゼンのモル数}}{\text{全モル数}} = \frac{2}{8} = 0.25$$

よって, メチルベンゼンの分圧は

$$p_{\text{メチルベンゼン}} = x_{\text{メチルベンゼン, 液体}} \times p_{\text{メチルベンゼン, 純粋}} = 0.25 \times (29.1 \text{ Torr}) = 7.28 \text{ Torr}$$

ドルトンの法則により, 全圧,  $p_{\text{total}}$ , は, 二つの物質の分圧の合計となる.

$$p_{\text{total}} = p_{\text{ベンゼン}} + p_{\text{メチルベンゼン}} = (70.95 \text{ Torr}) + (7.28 \text{ Torr}) = 78.2 \text{ Torr}$$

混合物の全圧は 78.2 Torr となる.

(b) 問題によれば, 混合物は理想物体としてよく, 化合物 A のモル分率,  $x_A$ , は

$$x_A = \frac{\text{化合物 A のモル数}}{\text{全モル数}} = \frac{6}{10} = 0.6$$

よって, 化合物 A の分圧は

$$p_A = x_{A, \text{液体}} \times p_{A, \text{純粋}} = 0.6 \times (70.2 \text{ kPa}) = 42.12 \text{ kPa}$$

化合物 B のモル分率,  $x_B$ , は

$$x_B = \frac{\text{化合物 B のモル数}}{\text{全モル数}} = \frac{4}{10} = 0.4$$

よって, 化合物 B の分圧は

$$p_B = x_{B, \text{液体}} \times p_{B, \text{純粋}} = 0.4 \times (81.3 \text{ kPa}) = 32.52 \text{ kPa}$$

ドルトンの法則により, 全圧,  $p_{\text{total}}$ , は, 二つの物質の分圧の合計となる.

$$p_{\text{total}} = p_A + p_B = (42.12 \text{ kPa}) + (32.52 \text{ kPa}) = 74.6 \text{ kPa}$$

混合物の全圧は 74.6 kPa となる.

▶丸め誤差を避けるために, 計算結果の数値は最終段階まで, 丸めずに残すように.

## 練習 4.15

- (a) ベンゼンとメチルベンゼンは分子構造が似ており、これらの分子間に働く分子間相互作用も似ているので、混合物は理想物体のような挙動をとる。問題に与えられているデータを使い、蒸気中のベンゼンのモル分率を求め、その後、組成を求める。

$$x_{\text{ベンゼン, 蒸気}} = \frac{p_{\text{ベンゼン}}}{p_{\text{total}}} = \frac{p_{\text{ベンゼン}}}{p_{\text{ベンゼン}} + p_{\text{メチルベンゼン}}}$$

$$x_{\text{ベンゼン, 蒸気}} = \frac{(x_{\text{ベンゼン, 液体}} \times p_{\text{ベンゼン, 純粋}})}{(x_{\text{ベンゼン, 液体}} \times p_{\text{ベンゼン, 純粋}}) + (x_{\text{メチルベンゼン, 液体}} \times p_{\text{メチルベンゼン, 純粋}})}$$

$$x_{\text{ベンゼン, 蒸気}} = \frac{(0.14 \times 0.040 \text{ bar})}{(0.14 \times 0.040 \text{ bar}) + (0.86 \times 0.025 \text{ bar})} = 0.21$$

蒸気中のベンゼンのモル分率は 0.21, メチルベンゼンのモル分率は 0.79 となる。

- (b) 問題によれば、混合物は理想物体としてよく、問題に与えられているデータを使い、蒸気中の液体 A のモル分率を求め、その後、組成を求める。

$$x_{\text{A, 蒸気}} = \frac{p_{\text{A}}}{p_{\text{total}}} = \frac{p_{\text{A}}}{p_{\text{A}} + p_{\text{B}}}$$

$$x_{\text{A, 蒸気}} = \frac{(x_{\text{A, 液体}} \times p_{\text{A, 純粋}})}{(x_{\text{A, 液体}} \times p_{\text{A, 純粋}}) + (x_{\text{B, 液体}} \times p_{\text{B, 純粋}})}$$

$$x_{\text{A, 蒸気}} = \frac{(0.3 \times 535 \text{ Torr})}{(0.3 \times 535 \text{ Torr}) + (0.7 \times 471 \text{ Torr})} = 0.327$$

蒸気中の液体 A のモル分率は 0.327, 液体 B のモル分率は 0.673 となる。

▶丸め誤差を避けるために、計算結果の数値は最終段階まで、丸めずに残すように。

▶答えは正しいか。はい：揮発性が高いベンゼンが、蒸気中には多いと考えられるから。上記中のベンゼンのモル分率は 0.21 である。一方、液体中のベンゼンのモル分率は 0.14 である。

▶丸め誤差を避けるために、計算結果の数値は最終段階まで、丸めずに残すように。

▶答えは正しいか。はい。揮発性が高いベンゼンが、蒸気中には多いと考えられるから。

## 練習 4.16

まず、大気中に 78% 存在する窒素のモル分率を計算すると、同じ数値の 0.78 となる<sup>†</sup>。

次に、大気中の窒素の分圧を計算する。

$$p_{\text{A}} = x_{\text{A}} \times p_{\text{total}}$$

$$p_{\text{N}_2, \text{ gas}} = x_{\text{N}_2} \times p_{\text{total}}$$

$$p_{\text{N}_2, \text{ gas}} = 0.78 \times (1.013 \text{ bar}) = 0.79 \text{ bar}$$

溶液中の窒素のモル分率の計算には、ヘンリーの法則を使い

$$p_{\text{B}} = x_{\text{B, 液体}} \times K_{\text{B}}$$

$$p_{\text{N}_2, \text{ 液体}} = x_{\text{N}_2, \text{ 液体}} \times K_{\text{N}_2}$$

この式を、モル分率を求めるように変形して

$$x_{\text{N}_2, \text{ 液体}} = \frac{p_{\text{N}_2, \text{ 液体}}}{K_{\text{N}_2}}$$

$$x_{\text{N}_2, \text{ 液体}} = \frac{0.79 \text{ bar}}{9 \times 10^4 \text{ bar}} = 9 \times 10^{-6}$$

次に、以下の式を使い、 $\text{mol dm}^{-3}$  の単位で溶液中の窒素濃度を求める。

$$x_{\text{N}_2, \text{ 液体}} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

† 訳者注

大気 100 g を考えて、窒素が 78% 存在し、残りが酸素であるとして、各自で、窒素のモル分率を計算し、確認してほしい。

窒素のモル分率は非常に小さいので、 $n_{N_2}$  は非常に小さくなり、分母は  $n_{H_2O}$  と近似でき、以下のようになる。

$$x_{N_2, \text{液体}} = \frac{n_{N_2}}{n_{H_2O}}$$

$$9 \times 10^{-6} = \frac{n_{N_2}}{n_{H_2O}}$$

$1 \text{ dm}^3$  は  $1 \times 10^3 \text{ g}$  の質量をもち、水のモル質量は  $18.0 \text{ g mol}^{-1}$  であるので、水が  $55.6 \text{ mol}$  存在することになる。

$$9 \times 10^{-6} \times 55.6 \text{ mol} = n_{N_2}$$

$$5 \times 10^{-4} \text{ mol} = n_{N_2}$$

標準状態で水に溶解している窒素の濃度は、約  $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  となる。

#### 練習 4.17

まず、A と B のモル分率を求める。

$$x_{A, \text{液体}} = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$x_{A, \text{液体}} = \frac{0.650}{0.650 + 0.350} = 0.650$$

$$x_{B, \text{液体}} = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

$$x_{B, \text{液体}} = \frac{0.350}{0.650 + 0.350} = 0.350$$

以下の式により、A の活量係数を計算する。

$$\gamma_A = \frac{p_{A, \text{実在}}}{x_{A, \text{液体}} \times p_{A, \text{純粋}}}$$

$$\gamma_A = \frac{36.1 \times 10^3 \text{ Pa}}{0.650 \times (41.2 \times 10^3 \text{ Pa})}$$

$$\gamma_A = 1.35$$

以下の式により、B の活量係数を計算する。

$$\gamma_B = \frac{p_{B, \text{実在}}}{x_{B, \text{液体}} \times p_{B, \text{純粋}}}$$

$$\gamma_B = \frac{28.9 \times 10^3 \text{ Pa}}{0.350 \times (31.1 \times 10^3 \text{ Pa})}$$

$$\gamma_B = 2.66$$

A と B の活量係数はそれぞれ 1.35 と 2.66 であり、これらの値は 1 より大きく、この系がラウールの法則から正にずれていることを示している。つまり、溶液中での分子間相互作用が純物質のときよりも弱く、結果として、分子は簡単に蒸気として気相中に逃げていくことができる。

## 5章 反応速度論

## 練習 5.1

$$(a) \text{速度}_1 = \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t}$$

$$(b) \text{速度}_2 = -\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$$

(c) 3 モルの  $\text{H}_2$  から 2 モルの  $\text{NH}_3$  が生成されるので、 $\text{NH}_3$  が生成される速度の  $3/2$  の速度で  $\text{H}_2$  は消費される。よって、 $\text{H}_2$  が消費される平均速度は、 $\text{NH}_3$  が生成する平均速度の  $3/2$  となる。

$$\text{速度}_2 = 3/2 \text{速度}_1 \quad \text{もしくは} \quad -\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{3}{2} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t}$$

## 練習 5.2

(a) ヨウ化物イオン ( $\text{I}^-$ ) の濃度は、この反応で最も速く変化する。これは、その量論係数 (3) が一番大きいからである。

(b) 反応速度は、いずれかの反応物、もしくは生成物の量の時間変化の速度として表すことができる。これが、反応をモニターするための  $\text{I}_3^-$  についてであってもよい。

$$\text{速度}_1 = -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt}$$

$$\text{速度}_2 = -\frac{d[\text{I}^-]}{dt}$$

$$\text{速度}_3 = \frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt}$$

$$\text{速度}_4 = \frac{d[\text{I}_3^-]}{dt}$$

$$(c) \text{反応速度} = -\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{I}^-]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = \frac{d[\text{I}_3^-]}{dt}$$

## 練習 5.3

量論式より、6 モルの  $\text{I}^-$  から 2 モルの  $\text{I}_3^-$  が生成する。よって、1 モルの  $\text{I}_3^-$  の生成に 3 モルの  $\text{I}^-$  が使用される。三ヨウ化物イオン ( $\text{I}_3^-$ ) が  $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  の速度で生成する場合、ヨウ化物イオン、 $\text{I}^-$  は  $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  の速度で消費される。

## 練習 5.4

量論式から、 $\text{Br}_2$  の生成速度は  $\text{Br}^-$  の消費速度を使って、次のように表すことができる。

$$-\frac{1}{5} \frac{d[\text{Br}^-]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{Br}_2]}{dt}$$

よって、 $\text{Br}^-$  の消費速度は、次のようになる。

$$-\frac{d[\text{Br}^-]}{dt} = \frac{5}{3} \frac{d[\text{Br}_2]}{dt}$$

$\text{Br}_2$  の生成速度が  $0.12 \text{ mol s}^{-1}$  の場合、 $\text{Br}^-$  の消費速度は  $5/3 \times 0.12 \text{ mol s}^{-1} = 0.20 \text{ mol s}^{-1}$  となる。

よって、0.1 s 後、消費された  $\text{Br}^-$  のモル数は  $0.20 \text{ mol s}^{-1} \times 0.1 \text{ s} = 0.02 \text{ mol}$  となる。反応開始時に 0.05 mol の  $\text{Br}^-$  が存在していたとすると、0.1 s 後に残存している  $\text{Br}^-$  は、 $0.05 \text{ mol} - 0.02 \text{ mol} = 0.03 \text{ mol}$  となる。

## 練習 5.5

- (a) この反応は、一酸化窒素<sup>†</sup>に関しては二次反応であり、水素に関しては一次反応である。よって、全体としては反応次数は三次となる。
- (b) 気体の窒素の生成の速度は、次のように書ける。

$$\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

気体の窒素は、一酸化窒素の消費速度の半分速度で生成されているので、

$$\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt}$$

- (c) 次の速度式、速度 =  $k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$  を使い NO の濃度を 5 倍して、新しい条件の速度  $v_2$  は次のように書ける。
- 速度  $v_2 = k(5 \times [\text{NO}])^2[\text{H}_2] = k \times 25[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$  よって、反応速度は 25 倍となる。

† 訳者注

一酸化窒素を、単に酸化窒素としている文献もある。

## 練習 5.6

- (a)  $\text{S}_\text{N}2$  反応の場合、反応速度はクロロメタンとヒドロキシイオンの両方の濃度に依存し、速度式に、両濃度が現れ、次のようになる。
- 反応速度 =  $k[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{OH}^-]$
- (b) よって、反応は、i.  $\text{CH}_3\text{Cl}$  と ii.  $\text{OH}^-$  のそれぞれについて一次反応であり、速度式中の各濃度の累乗は 1 となる。
- (c) 反応全体では、指数部  $n$  と  $m$  (1 と 1) の合計、2 となる。

## 練習 5.7

反応速度は  $k[\text{NO}_2]^2$  で与えられている。  $\text{NO}_2$  の濃度が 3 倍となると、反応速度は  $k(3 \times [\text{NO}_2])^2 = 9k[\text{NO}_2]^2$  となる。  $9k[\text{NO}_2]^2$  は  $k[\text{NO}_2]^2$  の 9 倍であり、反応速度は 9 倍となる。

▶ この種の問題を解く別の方法では、まず、もとの  $\text{NO}_2$  の濃度を 1 単位とすると、反応速度 =  $k$  となる。  $\text{NO}_2$  の濃度が 3 倍になると、濃度は 3 単位となり、速度は  $k \times 3^2$ 、つまり  $9k$  となる。

## 練習 5.8

この反応には三つの反応物質が関与しており、各反応物の寄与を順番に調べる必要がある。つまり、二つ反応物の濃度を一定に保ち、残った 3 番目の反応物の濃度を変化させる方法である。

まず、 $\text{ClO}\cdot$  に関して考える。表の反応 1 と 2 では、酸化塩素の濃度が変化し、 $\text{NO}_2$  と  $\text{N}_2$  の濃度は一定となっている。

2 番目の反応では、 $\text{ClO}\cdot$  の濃度は、1 番目の反応の半分になっている。2 番目の反応速度は 1 番目の反応速度の半分である。よって、濃度を半分にすると速度が半分になることから、反応は  $\text{ClO}\cdot$  に関して一次である。

次に、 $\text{NO}_2$  についてみる。1 番目の反応と 3 番目の反応では、 $\text{NO}_2$  濃度が変化し、 $\text{ClO}\cdot$  と  $\text{N}_2$  の濃度は一定である。3 番目の反応の  $\text{NO}_2$  濃度は 1 番目の反応の 2 倍となっており、3 番目の反応速度は  $1.41 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  で、1 番目の反応速度  $7.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  の 2 倍となっている。よって、反応は  $\text{NO}_2$  に関して一次である。

最後に  $\text{N}_2$  についてみる。  $\text{N}_2$  は反応で使われてはいないが、反応機構を考えるとときに関与している可能性がある。2 番目と 4 番目の反応をみると、窒素の濃度は 2 倍となり、 $\text{ClO}\cdot$  と  $\text{NO}_2$  の濃度は一定である。

$\text{N}_2$  の濃度が 2 倍になると、反応速度は  $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  から  $7.2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  と 2 倍になっている。よって、反応は  $\text{N}_2$  に関しても一次である。

速度式は、次のようになる。

$$\text{速度} = k[\text{ClO}\cdot][\text{NO}_2][\text{N}_2]$$

$k$  の値を求めるには、どれか一つの反応を使い、以下の式に各反応物の濃度や初速度の値を代入すればよい。1 番目の反応を例にとる。

$$\text{速度} = k[\text{ClO}\cdot][\text{NO}_2][\text{N}_2]$$

$$7.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} = k \times 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \times 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \times 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$k = 7.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} / 2.0 \times 10^{-4} \times 4.0 \times 10^{-4} \times 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$$

$$k = 0.146 \times 10^8 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6 \text{ s}^{-1}$$

### 練習 5.9

反応速度は  $\text{Br}_2$  に関しては一次であるが、 $\text{HCO}_2\text{H}$  に関して 0 次であり、速度式は次のように書くことができる。

$$\text{速度} = k[\text{Br}_2]$$

累乗が 0 なら、どのような濃度であっても 1 であるので、 $\text{HCO}_2\text{H}$  は速度式には現れない。よって、 $\text{Br}_2$  の濃度が 3 倍になると、速度も 3 倍になり、 $\text{HCO}_2\text{H}$  の濃度変化は速度に影響がない。

### 練習 5.10

速度式は次のように書ける：速度 =  $k[\text{X}]^2[\text{Y}]$

つまり、初期速度が最も高くなる反応は、X の 2 乗と Y の積が最も高い反応である。よって、X (暗い球) 分子の数が最も多い反応を探せばよい。これは、X の値が速度式では 2 乗されるからである。反応 A 中の暗い色の分子の数が最も多い。図 5.3 では、X が 6 分子と Y が 2 分子である。これから、初速度は、

$$\text{速度 A} = k \times 6^2 \times 2 = 72k$$

反応 B では、X が 5 分子と Y が 3 分子である。この速度は、

$$\text{速度 B} = k \times 5^2 \times 3 = 75k$$

ほかの反応がより大きな初速度をもっているかどうかを確認するために、同様の計算を行う。

$$\text{速度 C} = k \times 3^2 \times 5 = 45k$$

$$\text{速度 D} = k \times 2^2 \times 6 = 24k$$

反応 B が最も高い初速度をもっている。ほかの反応の速度を計算すると、次数が二次となる試薬が反応速度にどのように、直接的な影響するのかかわかる。これは、その値が速度式において 2 乗されるためである。

### 練習 5.11

(a) 反応速度式がわかっているので、各実験の反応速度を求め、その値を比較する。 $\text{CO}$  の濃度は速度式に含まれないため、反応速度には影響しない。

$$\text{反応速度} = k[\text{NO}_2]^2$$

$$\text{実験 1} \quad \text{速度}_1 = k[0.2 \text{ mol dm}^{-3}]^2 = 0.04k \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

$$\text{実験 2} \quad \text{速度}_2 = k[0.4 \text{ mol dm}^{-3}]^2 = 0.16k \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

▶ 速度定数  $k$  は温度が一定なら、一定値となるので、分母と分子の間で相殺され消える。

相対反応速度を求めるため、比をとる必要がある（消えるので単位は示していない）。

$$\frac{\text{速度}_2}{\text{速度}_1} = \frac{k[0.4]^2}{k[0.2]^2} = \frac{[0.4]^2}{[0.2]^2} = \left[\frac{0.4}{0.2}\right]^2 = 2^2 = 4$$

よって、NO<sub>2</sub>の初濃度が倍になれば、2乗に比例するので、初速度は4倍になる。

- (b) 反応開始時の濃度を半分にした場合の相対反応速度を調べるには、同じ式を使うが、各濃度を2で割って得られる新しい濃度を求める必要がある。

$$\frac{\text{速度}_2}{\text{速度}_1} = \frac{k\left[\frac{0.40}{2}\right]^2}{k\left[\frac{0.20}{2}\right]^2}$$

この計算では、速度定数、 $k$ 、が相殺されるだけでなく、1/2の係数も相殺されるため、相対反応速度は同じ、つまり速度<sub>2</sub>は速度<sub>1</sub>の4倍の速さとなる。

- (c) この問では、各物質の体積が2倍になった場合、相対速度はどうなるかを尋ねている。気体の法則から、気体の圧力（または濃度）はその体積に反比例することがわかる。よって、体積が2倍になると、いずれの場合もNO<sub>2</sub>の濃度が半分になる。これは、前の問（b）と同じ状況であり、相対速度に変化はない。

### 練習 5.12

表のデータは、濃度を半分にすると、反応速度が4分の1に減少することを示している。この反応は[HI]について、一次ではない。一次なら濃度を半分にすると速度が半分になるからである。よって、二次反応であるとしてよい。速度式は、速度 =  $k[\text{HI}]^2$ となる。

速度定数を求めるには、表のデータのなかのどれか一つの実験のデータを使い、その値を代入すればよい。これにより、 $k$ の値を計算できる。一つ目の反応のデータを使い、

$$4.8 \times 10^{-2} \text{ M s}^{-1} = k[0.04 \text{ M}]^2$$

$$k = 4.8 \times 10^{-2} \text{ M s}^{-1} / 16 \times 10^{-4} \text{ M}^2 = 30 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

### 練習 5.13

反応次数に関する情報が与えられていないので、データをプロットしグラフをつくり、グラフが直線となる次数を求める必要がある。

0次反応なら、C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>の濃度は時間に対して直線となる。実際には、このデータの時間に対する濃度のプロットは、図5.13に示されるようになる。

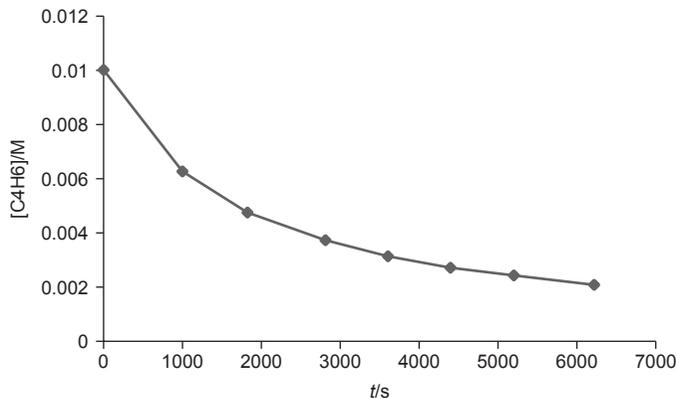
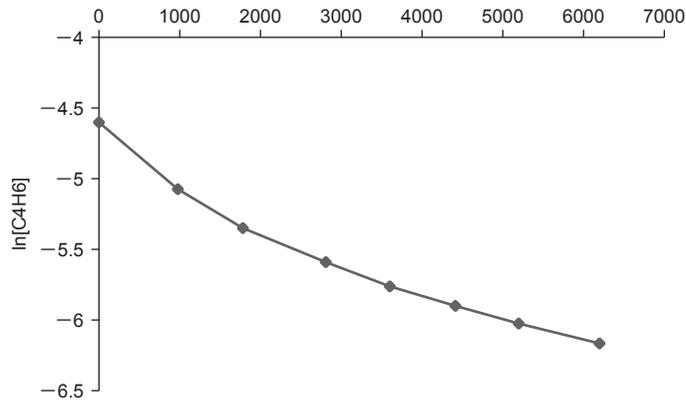


図 5.13 [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>] の時間 (t) に対するプロット

明らかに、このグラフは直線ではない。つまり、反応速度は、何らかの形で  $C_4H_6$  の濃度に依存している。一次では、 $\ln[C_4H_6]$  は時間に対して直線となる。確かめるために、データ表に、濃度の自然対数を入れる新しい列を加える。

時間/s	$C_4H_6/M$	$\ln[C_4H_6]$
0	0.0100	-4.605
1000	0.00625	-5.075
1800	0.00476	-5.348
2800	0.0037	-5.599
3600	0.00313	-5.767
4400	0.0027	-5.91
5200	0.00241	-6.028
6200	0.00208	-6.175

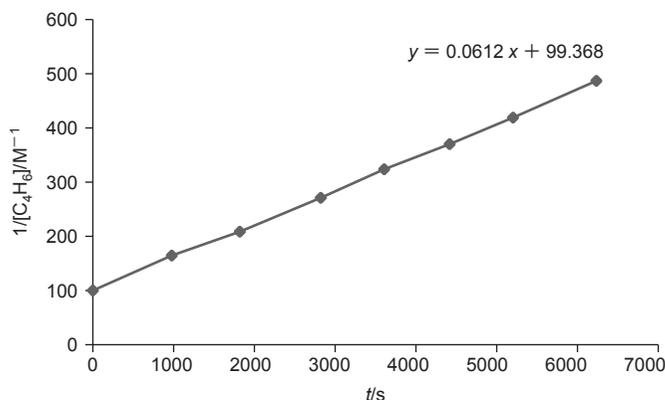
$\ln[C_4H_6]$  の時間に対してのプロットは次のようになる。



このプロットも直線ではない。よって、二次の積分型速度式を使う。この式では、 $1/[C_4H_6]$  を時間に対してプロットする。さらに必要なデータを計算する。

時間/s	$C_4H_6/M$	$1/[C_4H_6]/M^{-1}$
0	0.0100	100
1000	0.00625	160
1800	0.00476	210
2800	0.0037	270
3600	0.00313	320
4400	0.0027	370
5200	0.00241	414.9
6200	0.00208	480.8

この結果をプロットすると、明らかに、 $1/[C_4H_6]$  と時間の間に直線関係が存在し、反応は  $C_4H_6$  に対して二次であることを示している。



▶ 反応次数を決定するために、三つの別々のグラフを描くように質問するのは珍しい。大抵の間では、ある次数となることを示すか、半減期を使用して次数を推定（次の問を参照）し、最もその次数である可能性の高いグラフをプロットしている。

$1/[C_4H_6]$  のプロットは直線となり、この反応は二次であり、直線の式は次のようになる。

$$\frac{1}{[C_4H_6]_t} = \frac{1}{[C_4H_6]_0} + kt$$

直線の傾きは速度定数、 $k$  に等しく、値は  $0.0612 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  である。傾きは、Excel でプロットした場合の直線の式、または  $y$  座標の変化を  $x$  座標の変化でわることによって求めることができる。

5000 秒反応させた時点での  $C_8H_{12}$  の濃度を求めるには、まず、その時点での  $C_4H_6$  の濃度を計算し、量論式を用いて、生成する  $C_8H_{12}$  のモル数を計算する。 $C_4H_6$  の濃度は、 $[C_4H_6]$  の時間に対するグラフから大体の値を求めることができ、 $0.002 \text{ M}$  と  $0.003 \text{ M}$  の間であることがわかる。ただし、正確な値を求めるには、積分型二次速度式を用いる必要がある。

$$\begin{aligned} \frac{1}{[C_4H_6]_t} &= \frac{1}{0.01 \text{ M}} + 0.0612 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 5000 \text{ s} \\ &= 100 \text{ M}^{-1} + 306 \text{ M}^{-1} = 406 \text{ M}^{-1} \end{aligned}$$

よって、 $[C_4H_6] = 2.46 \times 10^{-3} \text{ M}$  もしくは  $0.00246 \text{ M}$  となる。

反応開始後 5000 秒で  $C_4H_6$  の濃度が  $0.00246 \text{ M}$  の場合、 $1 \text{ dm}^3$  容の反応容器中で反応した  $C_4H_6$  のモル数は  $0.0100 - 0.00246$ 、つまり  $0.00754$  モルとなる。2 モルの  $C_4H_6$  から 1 モルの  $C_8H_{12}$  が得られるので、生成する  $C_8H_{12}$  のモル数は  $0.00754/2 = 0.00377 \text{ mol}$  となる。

### 練習 5.14

この形の問題を解く二つの方法がある。一つ目は、数値をいろいろと入れて試行錯誤してみる方法で、数値が比較的単純な場合に有用である。まず、この方法を試してみる。

最初、64 mg あったことがわかっている。10 分後に 16 mg となった。壊変の様子は、次のようになる。

64 mg → 32 mg → 16 mg

2 半減期後に、残っている放射性同位元素の量が 16 mg となることからわかるので、 $t_{1/2} = 5$  分である。15 分は 3 半減期となり、試料は、もう一度半分の量に壊変し、16 mg から 8 mg になる。

二つ目の方法は、積分型の速度式を使う方法で、反応の開始時と終了時の試料の量の値を  $A$  に代入し速度定数を計算する。次に、求めた速度定数を入れた積分型速度式に速度定数を再度使い、15 分後に残っている試料の量を求める。

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$$

$$\ln 16 = \ln 64 - k \times 10 \text{ min}$$

$$\ln 64 - \ln 16 = k 10 \text{ min}$$

$$4.16 - 2.77 = k \cdot 10 \text{ min}$$

$$k = 0.139 \text{ min}^{-1}$$

$\ln[x]$  は 15 分後の放射性同位元素の量である。これを積分型速度式に代入する。

$$\ln[x] = \ln 64 - 0.139 \text{ min}^{-1} \times 15 \text{ min} = 4.16 - 2.09 = 2.07$$

よって、 $[x] = 8 \text{ mg}$  となり、これは上で求めた値と同じである。

### 練習 5.15

- (a) この問題では、初期の圧力と速度定数が与えられているので、積分型速度式を使うことができるが、反応物の量は、濃度ではなく分圧で示される。

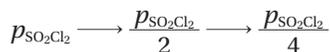
$$\ln(p_{\text{SO}_2\text{Cl}_2})_t = \ln(p_{\text{SO}_2\text{Cl}_2})_0 - kt$$

初期の圧力、速度定数と時間の値をこの式に代入して、

$$\ln(p_{\text{SO}_2\text{Cl}_2})_t = \ln 450 - 4.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \times 80 \text{ s} = 6.109 - 360 \times 10^{-2} = 2.509$$

求めた値の逆対数をとると、 $(p_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}) = 12 \text{ Torr}$  となる。

- (b) 最初の圧力が 4 分の 1 に落ちるまでの時間は一次反応では 2 半減期となる。



半減期は、問題に  $k$  の値が与えられているので、次の式、 $t_{1/2} = \ln 2/k$  から求めることができる。

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{4.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}} = \frac{0.693}{4.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}} = 0.154 \times 10^2 \text{ s} = 15.4 \text{ s}$$

最初の圧力が 4 分の 1 に落ちるまでの時間は 2 半減期なので、要する時間は、

$$2 \times 15.4 \text{ s} = 31 \text{ s}$$

### 練習 5.16

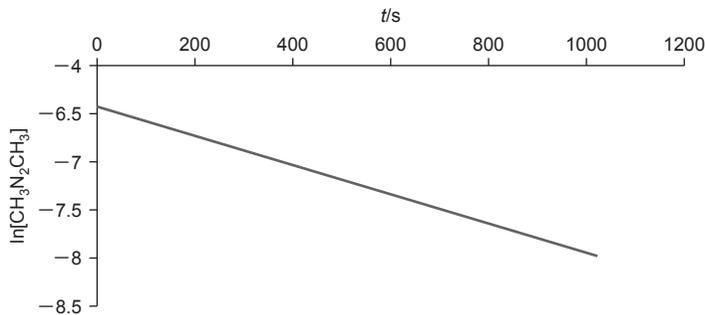
- (a) 「調べる」という用語は、データをみて、グラフにプロットせず、データが一次反応であることを示すことを意味している。この段階では、詳細な計算を行うことはない。一次反応に特徴的な性質は、半減期が物質の濃度と関係なく一定であることである。したがって、データをみて、反応中の任意の時点で半減期がある一定の値であり、開始濃度に依存しないことを示すことができれば、一次反応であるということができる。与えられたデータをみると、 $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$  の初濃度は  $1.60 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  である。この濃度が約  $0.8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  に減少するのに要する時間は、ほぼ 500 秒 (360~540 秒の間) である。濃度が、さらに半分に減少する (つまり、約  $0.40 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  になる) のに、大まかにいって、さらに 500 秒かかる (つまり、780 から 1020 秒の間のどこか)。よって、反応は一次である可能性があるが、データをとった時間間隔が大きすぎるため、はっきりと一次反応であるとはいいきれない。
- (b) 反応が一次である可能性が高いと判断した場合、 $\ln[\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3]$  を  $t$  に対してプロットし、プロットした式が、次の形の直線であることを示すことにより、はっきりと一次反応であると示すことができる。

$$\ln[\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3]_t = \ln[\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3]_0 - kt$$

データ表は次のようになる。

時間/s	$[\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3] \times 10^3 / \text{mol dm}^{-3}$	$[\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3] / \text{mol dm}^{-3}$	$\ln[\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3]$
0	1.6	0.0016	-6.43775
240	1.12	0.00112	-6.79443
360	0.94	0.00094	-6.96963
540	0.72	0.00072	-7.23626
780	0.5	0.0005	-7.6009
1020	0.35	0.00035	-7.95758

$\ln[\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3]$  を  $t$  に対してプロットすると、次のように直線となる。



この図により、反応が一次反応であることが示される。

- (c) 直線の傾きは、速度定数、 $-k$ 、に等しい。傾きは、グラフから  $y$  の変化量を測り、 $x$  の変化量でわると、求めることができる。グラフのデータを使って、

$$\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{-7.96 - (-6.44)}{1020 - 0 \text{ s}} = \frac{-1.52}{1020 \text{ s}} = -1.49 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

よって、 $-k = -1.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

そして、 $k = 1.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  となる。

別の方法として、Excel でプロットした場合、線の方方程式から求めることができる。このプロットから得られる傾きは  $-0.0015 \text{ s}^{-1}$  なので、 $k$  は  $0.0015 \text{ s}^{-1}$  となる。

### 練習 5.17

この問題では、異なる温度での速度定数のデータが与えられており、アレニウスの式を用いて、グラフをプロットすることで問題を解くことができる。アレニウスの式により、次の形の直線がプロットできる。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

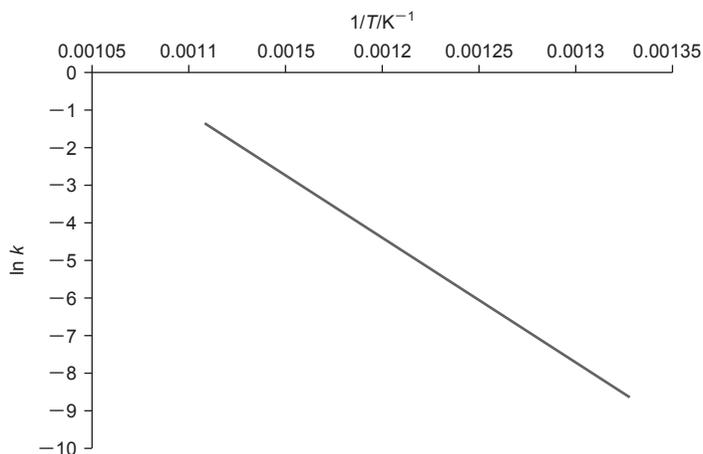
$\ln k$  が  $y$  軸、 $1/T$  が  $x$  軸としてプロットされる。最初の段階として、 $\ln k$  と  $1/T$  の値を計算し、次のようにデータ表を拡張する。

$T/^\circ\text{C}$	$k/\text{s}^{-1}$	$T/\text{K}$	$1/T/\text{K}^{-1}$	$\ln k$
480	$1.80 \times 10^{-4}$	753	0.00133	-8.63
530	$2.70 \times 10^{-4}$	803	0.00125	-5.91
580	$3.00 \times 10^{-2}$	853	0.00117	-3.51
630	0.26	903	0.00111	-1.35

▶ 逆数をとる前に、まず、 $T$  をケルビン単位に変換することを忘れてはいけない。

▶  $k$  の自然対数 ( $\ln k$ ) が必要であることを忘れてはいけない。

$\ln k$  を  $1/T$  に対してプロットすると、



このプロットは、傾き  $-\frac{E_a}{R}$  の直線であり、 $E_a$  を求めるには、直線の傾きを計算する必要がある。傾きは、グラフ上で、2点間の  $x$  軸上での距離と  $y$  軸上での距離を測るか、座標を用いて、次の式から求める。

傾き  $= \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$  この式に、座標の値を代入して、

$$\frac{-1.35 - (-8.63)}{(0.00111 - 0.00133) \text{ K}^{-1}} = \frac{7.28}{-0.00022 \text{ K}^{-1}} = -33090 \text{ K}$$

別の方法として、Excel を使えば、傾きは  $-32975 \text{ K}$  という値となる。アレニウスの式から、傾きは  $-\frac{E_a}{R}$  なので、 $-\frac{E_a}{R} = -32975 \text{ K}$

$R$  は気体定数で  $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  という値をもつ。

よって、 $E_a = 32975 \text{ K} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 274 \text{ kJ mol}^{-1}$

$700 \text{ }^\circ\text{C}$  での速度定数を求めるには、直線の式を使う。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

この問題では、二つのデータによる連立方程式をたてて、 $\ln A$  を消すことで解くことができる。

$$630 \text{ }^\circ\text{C} (903 \text{ K}) \text{ では: } \ln 0.26 = \ln A - \frac{-32975 \text{ K}}{903 \text{ K}} \dots (1)$$

$$700 \text{ }^\circ\text{C} (973 \text{ K}) \text{ では: } \ln k = \ln A - \frac{-32975 \text{ K}}{973 \text{ K}} \dots (2)$$

(1) から (2) をひくと、

$$\ln 0.26 - \ln k = -\frac{-32975 \text{ K}}{903 \text{ K}} - \left( \frac{-32975}{973 \text{ K}} \right)$$

$$\ln 0.26 - \ln k = 32975 \text{ K} \left( \frac{1}{973 \text{ K}} - \frac{1}{903 \text{ K}} \right)$$

$$-1.35 - \ln k = 32975 \text{ K} (1.03 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} - 1.11 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}) = -2638 \times 10^{-3}$$

変形して、

$$\ln k = 2.638 - 1.35 = 1.288$$

よって、 $k = 3.6 \text{ s}^{-1}$  となる。

**練習 5.18**

C の生成速度は次式で与えられる.  $\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$

B に定常状態近似を適用して, 次のように書くことができる.

$$\frac{d[B]}{dt} = \text{B の生成速度} - \text{B の消滅速度} = 0$$

第一段階での B の生成速度は:  $\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]$

第二段階での B の消滅速度は:  $-\frac{d[B]}{dt} = k_2[B]$

定常状態近似を適用して,

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - (k_2[B]) = 0$$

よって,  $k_1[A] = (k_2[B])$

この結果より,  $[B] = k_1[A]/k_2$  と書け, 速度式中の  $[B]$  を得られた式で置き換えると,

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = k_2 \frac{k_1[A]}{k_2} = k_1[A]$$

▶ 答えの意味していることを考える. B が生成されるとすぐに使われる場合は, この反応の反応速度は A の濃度に依存し, 第一段目の速度となる. この例では, 第一段目の反応には, 逆反応がなく, その後を短寿命の中間体の反応が続いている.

**練習 5.19**

この反応では, NO と NO<sub>3</sub> が反応中間体である. よって, NO の生成速度と NO の消滅速度の式を書くことができる.

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_2[NO_3][NO_2] \quad \text{NO の生成速度}$$

$$-\frac{d[NO]}{dt} = k_3[NO_3][NO]$$

定常状態近似を適用する.

$$\frac{d[NO]}{dt} = \text{NO の生成速度} - \text{NO の消滅速度} = 0$$

$$k_2[NO_3][NO_2] = k_3[NO_3][NO]$$

$[NO]$  について解くと,

$$[NO] = \frac{k_2[NO_3][NO_2]}{k_3[NO_3]} = \frac{k_2[NO_2]}{k_3} \dots (1)$$

この反応機構での, もう一つの間体は NO<sub>3</sub> である. NO と同様に, この中間体にも定常状態近似を適用する.

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = \text{NO}_3 \text{ の生成速度} - \text{NO}_3 \text{ の消滅速度} = 0$$

NO<sub>3</sub> は第一段階で生成されるだけでなく, 逆反応で消費される. よって, この段階での NO<sub>3</sub> の生成速度は,

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_f[N_2O_5]$$

逆反応については,

$$-\frac{d[NO_3]}{dt} = k_b[NO_3][NO_2]$$

$\text{NO}_3$  は第二段階と第三段階でも消費されるので、次の式となる。

$$-\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_2[\text{NO}_3][\text{NO}_2] \quad \text{および}$$

$$-\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_3[\text{NO}_3][\text{NO}]$$

$\text{NO}_3$  について定常状態近似を適用する。

$$k_f[\text{N}_2\text{O}_5] = k_b[\text{NO}_3][\text{NO}_2] + k_2[\text{NO}_3][\text{NO}_2] + k_3[\text{NO}_3][\text{NO}]$$

中間体  $\text{NO}_3$  の濃度の式は次のようになる。

$$[\text{NO}_3] = \frac{k_f[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_b[\text{NO}_2] + k_2[\text{NO}_2] + k_3[\text{NO}]} \cdots (2)$$

全体の反応式から、 $\text{O}_2$  は生成物の一つであり、 $\text{O}_2$  は第二段階でのみ生成されることがわかる。よって、 $\text{O}_2$  の生成速度は次のようになる。

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{NO}_3][\text{NO}_2] \cdots (3)$$

上の (1) から  $[\text{NO}_3]$  を求め、その結果を代入すると、

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2 \frac{k_f[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_b[\text{NO}_2] + k_2[\text{NO}_2] + k_3[\text{NO}]} [\text{NO}_2]$$

上の (2) から  $[\text{NO}]$  を求め、その結果を代入すると、

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2 \frac{k_f[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_b[\text{NO}_2] + k_2[\text{NO}_2] + k_3 \frac{k_2[\text{NO}_2]}{k_3}} [\text{NO}_2] = k_2 \frac{k_f[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_b + 2k_2}$$

よって、 $k = \frac{k_2 k_f}{k_b + 2k_2}$

となる。

## 6章 電気化学

## 練習 6.1

力を求めるためクーロンの法則を使う。

$$F = \frac{q_{\text{K}^+} q_{\text{Br}^-}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{R}}r^2}$$

ここで、 $F$  は力 N、 $q_{\text{K}^+}$  はカリウム陽イオンの電荷 C、 $q_{\text{Br}^-}$  は臭化物陰イオンの電荷 C、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率 ( $8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$ )、 $\epsilon_{\text{R}}$  は溶媒の比誘電率、 $r$  は電荷間の距離 m。

陽イオンと陰イオンの電荷は、おののおの  $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$  と  $-1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$  であり、エタノールの比誘電率は 24.3 である。

(a) 真空では、

$$F = \frac{q_{\text{K}^+} q_{\text{Br}^-}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{R}}r^2} = \frac{(1.602 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (-1.602 \times 10^{-19} \text{ C})}{4\pi \times (8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}) \times (5.0 \times 10^{-9} \text{ m})^2}$$

$$F = -9.2 \times 10^{-12} \text{ N}$$

(b) エタノール中では、

$$F = \frac{q_{\text{K}^+} q_{\text{Br}^-}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{R}}r^2} = \frac{(1.602 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (-1.602 \times 10^{-19} \text{ C})}{4\pi \times (8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}) \times (24.3) \times (5.0 \times 10^{-9} \text{ m})^2}$$

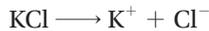
$$F = -3.8 \times 10^{-13} \text{ N}$$

真空中に比べると、イオンがエタノール中にあるときは、イオンに働く力が弱まる。また、力の符号が負であり、これは引力であることを示していることに注意すること。

▶ エタノールの比誘電率は 24.3 である。二つのイオンは逆符号の電荷をもつので、互いに引き合う。

## 練習 6.2

(a) 電解質は、次のように電離する。



$$a_{\text{KCl}} = \gamma_{\pm}^2 \times m^2$$

$$a_{\text{KCl}} = 0.902^2 \times (1.00 \times 10^{-2})^2$$

$$a_{\text{KCl}} = 81.4 \times 10^{-6}$$

(b) 電解質は、次のように電離する。



$$a_{\text{CaCl}_2} = \gamma_{\pm}^3 \times 4 m^3$$

$$a_{\text{CaCl}_2} = 0.732^3 \times 4(1.00 \times 10^{-2})^3$$

$$a_{\text{CaCl}_2} = 1.57 \times 10^{-6}$$

(c) i. 電解質は、次のように電離する。



ここで、 $\nu^+ = 1$ 、 $\nu^- = 2$ 、 $\nu = 3$ 。また、 $m_+ = m$  であり、 $m_- = 2m$

これらの値を、平均質量モル濃度を求める式に代入して、

$$m_{\pm} = [(m_+)^{\nu^+} (m_-)^{\nu^-}]^{1/\nu}$$

$$m_{\pm} m_{\pm} = [(0.100)^1 (0.200)^2]^{1/3}$$

$$m_{\pm} = 0.159 m$$

- ii. 平均活量係数は問題に与えられているので、イオンの平均活量,  $a_{\pm}$ , を求める式に、この値を代入して、

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$$

$$a_{\pm} = (0.524)(0.159)$$

$$a_{\pm} = 0.0833$$

- iii. 化合物の活量は次のようになる.

$$a_{\text{CaCl}_2} = (a_{\pm})^3$$

$$a_{\text{CaCl}_2} = (0.0833)^3$$

$$a_{\text{CaCl}_2} = 576 \times 10^{-6}$$

最終的に得たこの答は、すでに導出されている式と問題で与えられている情報を使い導きだすこともできる.

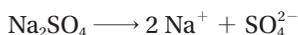
$$a_{\text{CaCl}_2} = \gamma_{\pm}^3 \times 4 m^3$$

$$a_{\text{CaCl}_2} = 0.524^3 \times 4 \times (0.100)^3$$

$$a_{\text{CaCl}_2} = 576 \times 10^{-6}$$

### 練習 6.3

- (a) 電解質は、次のように電離する.



$\text{Na}^+$  イオンの質量モル濃度は、電解質の質量モル濃度の倍になる、つまり、 $0.4 \text{ mol kg}^{-1}$  であり、

$\text{SO}_4^{2-}$  イオンの質量モル濃度は、電解質の質量モル濃度と同じ、つまり  $0.2 \text{ mol kg}^{-1}$  となる.

イオン強度は、次のように定義されている.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

ここで、 $I$  はイオン強度  $\text{mol dm}^{-3}$ ,  $m_i$  はイオンの質量モル濃度  $\text{mol kg}^{-1}$ ,  $z_i$  はイオンの価数 (無次元) である.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2} [(0.4 \text{ mol kg}^{-1}) \times (+1)^2 + (0.2 \text{ mol kg}^{-1}) \times (-2)^2]$$

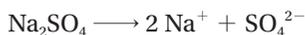
$$I = \frac{1}{2} [(0.4 \text{ mol kg}^{-1}) \times (+1) + (0.2 \text{ mol kg}^{-1}) \times (+4)]$$

$$I = \frac{1}{2} [(0.4 \text{ mol kg}^{-1}) + (0.8 \text{ mol kg}^{-1})]$$

$$I = \frac{1}{2} [(1.2 \text{ mol kg}^{-1})]$$

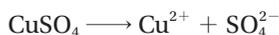
$$I = 0.6 \text{ mol kg}^{-1}$$

- (b) 電解質は、次のように電離する.



よって、 $\text{Na}^+$  イオンの質量モル濃度は、電解質の質量モル濃度の倍になる、つまり、 $0.60 \text{ mol kg}^{-1}$

であり、 $\text{SO}_4^{2-}$  イオンの質量モル濃度は、電解質の質量モル濃度と同じ、つまり  $0.30 \text{ mol kg}^{-1}$  となる.



よって、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンの質量モル濃度と  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンの質量モル濃度は、電解質の質量モル濃度と同じ。つまり、 $0.40 \text{ mol kg}^{-1}$  となる。

イオン強度は、次のように定義されている。

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

ここで、 $I$  はイオン強度  $\text{mol kg}^{-1}$ 、 $m_i$  はイオンの質量モル濃度  $\text{mol kg}^{-1}$ 、 $z_i$  はイオンの価数（無次元量）である。

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2} [(0.60 \text{ mol kg}^{-1} \times (+1)^2) + (0.30 \text{ mol kg}^{-1} \times (-2)^2) + (0.40 \text{ mol kg}^{-1} \times (+1)^2) + (0.40 \text{ mol kg}^{-1} \times (-2)^2)]$$

$$I = \frac{1}{2} [(0.60 \text{ mol kg}^{-1} \times (+1)) + (0.30 \text{ mol kg}^{-1} \times (+4)) + (0.40 \text{ mol kg}^{-1} \times (+1)) + (0.40 \text{ mol kg}^{-1} \times (+4))]$$

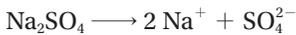
$$I = \frac{1}{2} [(0.60 \text{ mol kg}^{-1}) + (1.2 \text{ mol kg}^{-1}) + (0.40 \text{ mol kg}^{-1}) + (1.6 \text{ mol kg}^{-1})]$$

$$I = \frac{1}{2} [(3.8 \text{ mol kg}^{-1})]$$

$$I = 1.9 \text{ mol kg}^{-1}$$

#### 練習 6.4

(a) 電解質は、次のように電離する。



ここで、 $z_+ = 1$ 、 $z_- = -2$ 、 $|1 \times -2| = 2$  であり、

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| I^{1/2}$$

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.509 \times |1 \times 2| \times 0.0900^{1/2}$$

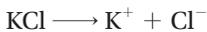
$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.509 \times |2| \times 0.300$$

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.305$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0.305}$$

$$\gamma_{\pm} = 0.495$$

(b) 電解質は、次のように電離する



ここで、 $z_+ = 1$ 、 $z_- = -1$ 、そして、 $|1 \times -1| = 1$  であり、

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| I^{1/2}$$

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.509 \times |1 \times -1| \times 0.0200^{1/2}$$

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.509 \times 1 \times 0.0200^{1/2}$$

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.509 \times 1 \times 0.141$$

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.0720$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0.0720}$$

$$\gamma_{\pm} = 0.847$$

▶平方根は最後の項（イオン強度）にだけかかっていることに注意が必要であり、 $\log_{10} x = y$  なら  $x = 10^y$  となることにも注意が必要である。

## 練習 6.5

モル伝導率を  $c^{1/2}$  に対してプロットし、得られた直線を無限希釈まで外挿する。

$c/\text{mol dm}^{-3}$	0.001	0.01	0.10
$c^{1/2}/\text{mol}^{1/2} \text{ dm}^{-3/2}$	0.032	0.10	0.316
$\Lambda_m/\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	147.0	141.3	129.0

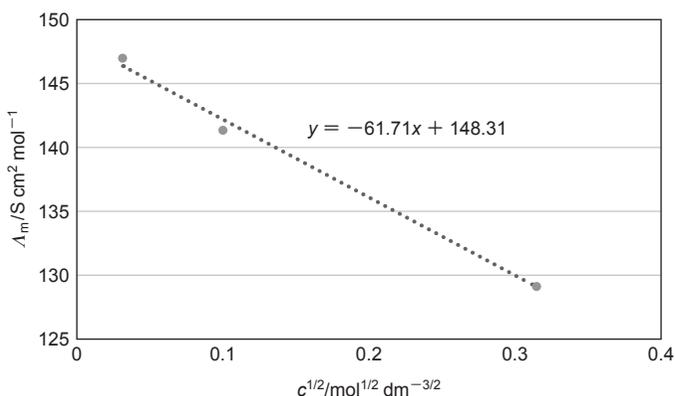


図 塩化カリウム水溶液のモル伝導率の  $c^{1/2}$  に対するプロット

線形近似がデータに適用され（この近似の方程式がプロットに表示されている）、y 軸の切片から、極限モル伝導率は  $148.31 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  となる。

陰イオンと陽イオンの両方が極限モル伝導率に寄与している。

$$\Lambda_m^0 = n_+ \lambda_0^+ + n_- \lambda_0^-$$

ここで、 $\Lambda_m^0$  は極限モル伝導率  $\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ 、 $n_+$  は電解質 1 分子当たりの陽イオン数、 $\lambda_0^+$  は陽イオンの極限モル伝導率  $\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ 、 $n_-$  は電解質 1 分子当たりの陰イオン数、 $\lambda_0^-$  は陰イオンの極限モル伝導率  $\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$  である。

よって、カリウムイオンの極限モル伝導率は上の式を変形し、問題で与えられた値を代入して求めることができる。

$$\Lambda_m^0 = n \lambda_0^+ + n \lambda_0^-$$

$$\Lambda_m^0 - n \lambda_0^- = n \lambda_0^+$$

$$148.3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} - 76.4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} = 71.9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

カリウムイオンの極限モル伝導率は  $71.9 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$  である。

▶単位は、たとえば、 $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  のように SI 単位と異なる形で表すことができるが、ある用語に対して、どの場合でも同じ単位を使わなければならない。

▶この場合、電解質 1 分子当たりの陽イオンの数は 1 であり、陰イオンの数も 1 であるので、式中の  $n$  の項は消える。

## 練習 6.6

電解質の電離度 ( $\alpha$ ) はモル伝導率の極限モル伝導率に対する比として与えられる。

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0}$$

ここで、 $\alpha$  は電離度（無次元量）、 $\Lambda_m$  はモル伝導率  $\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ 、 $\Lambda_m^0$  は極限モル伝導率  $\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$  である。

$$0.001 \text{ mol dm}^{-3} \text{ では、} \alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0} = \frac{48.7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}{390.7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}} = 0.125$$

$$0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ では, } \alpha = \frac{A_m}{A_m^0} = \frac{16.2 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}{390.7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}} = 0.0415$$

$$0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ では, } \alpha = \frac{A_m}{A_m^0} = \frac{5.00 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}{390.7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}} = 0.0128$$

**練習 6.7**

- (a) 標準電極電位  $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$  は  $E^\ominus(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$  よりも正で大きいため、 $\text{Cu}^{2+}$  は Ni を  $\text{NiCl}_2$  に酸化し、自分自身は Cu に還元される。よって、示されている反応は生成物を得る方向（正反応の方向）に進む。
- (b) 標準電極電位  $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$  は  $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$  よりも正で大きいため、 $\text{Fe}^{3+}$  は Cu を  $\text{CuCl}_2$  に酸化し、自分自身は  $\text{Fe}^{2+}$  に還元される。よって、示されている反応は生成物を得る方向（正反応の方向）に進む。
- (c) 標準電極電位  $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$  は  $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$  よりも正で大きいため、 $\text{Cu}^{2+}$  は Zn を  $\text{ZnCl}_2$  に酸化し、自分自身は Cu に還元される。よって、示されている反応は生成物を得ると逆方向（逆反応の方向）に進む。

**練習 6.8**

- (a) 標準電極電位  $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$  は  $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$  よりも正で大きいため、 $\text{Cu}^{2+}$  は Cu に還元され、Zn は  $\text{ZnCl}_2$  に酸化される。よって、銅電極がカソードであり、亜鉛電極がアノードである。各電極での半反応が、下記の表にまとめられている。 $E_A$  は亜鉛の反応の標準電極から導かれている（符号は逆になっている）、つまり  $\text{NHE}^{\dagger 1}$  に対し  $+0.76 \text{ V}$  である。そして、 $E_C$  は銅の反応の標準電極から導かれている。つまり、 $\text{NHE}$  に対し  $+0.34 \text{ V}$  である。
- 自発的な電池反応により、下の表に示されるように、固体の銅が析出し、亜鉛が溶解する。

†1 訳者注

$\text{NHE}$  は標準水素電極のことである。

半反応	カソードまたは アノード	$E_A/\text{V}$	$E_C/\text{V}$
$\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ 反応が逆になっている ことに注意	アノード	$+0.76$ 符号が逆である ことに注意	
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$	カソード		$+0.34$
自発的反応	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$		

†2 訳者注

(i) の解は表中 ( $E_A$  と  $E_C$ ) の値。

電池の起電力は、以下ようになる。

$$E_{\text{Cell}} = E_A + E_C$$

$$E_{\text{Cell}} = (+0.76 \text{ V}) + (+0.34 \text{ V})$$

$$E_{\text{Cell}} = +1.10 \text{ V} \quad \text{〔(ii) の解〕}$$

移動する電子数は 2 であるので、標準ギブズエネルギーは次のようになる。

$$\Delta_r G^\ominus = -nFE^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus = -(2) \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times (+1.10 \text{ V})$$

$$\Delta_r G^\ominus = -212 \times 10^3 \text{ C V mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\ominus = -212 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\ominus = -212 \text{ kJ mol}^{-1} \quad [(\text{iii}) \text{ の解}]$$

平衡定数は次のようになる。

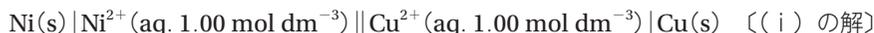
$$\ln K = \frac{nFE_{\text{Cell}}^\ominus}{RT}$$

$$\ln K = \frac{(2) \times (96\,485 \text{ C mol}^{-1}) \times (+1.10 \text{ V})}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}$$

$$K = e^{\frac{(2) \times (96\,485 \text{ C mol}^{-1}) \times (+1.10 \text{ V})}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}}$$

$$K = 2 \times 10^{37} \quad [(\text{iv}) \text{ の解}]$$

- (b) 標準電極電位  $E^\ominus$  ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ) は  $E^\ominus$  ( $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$ ) よりも正で大きいため、 $\text{Cu}^{2+}$  は  $\text{Cu}$  に還元され、 $\text{Ni}$  は  $\text{NiCl}_2$  に酸化される。よって、ニッケル電極がアノードであり、銅電極がカソードである。慣例により、アノードが左、カソードが右に置かれ、電池式は以下ようになる。



各電極での半反応が、下記の表にまとめられている。 $E_A$  はニッケルの反応の標準電極から導かれている (符号は逆になっている)、つまり  $+0.25 \text{ V}$  である。そして、 $E_C$  は銅の反応の標準電極から導かれている、つまり、 $+0.34 \text{ V}$  である。自発的な電池反応により、下の表に示されるように、固体の銅が析出し、ニッケルが溶解する。

半反応	カソードまたは アノード	$E_A/\text{V}$	$E_C/\text{V}$
$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$ 反応が逆になっている ことに注意	アノード	$+0.25$ 符号が逆である ことに注意	
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	カソード		$+0.34$
自発的反應	$\text{Ni(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$		

† 訳者注

(ii) の解は表中の値と式。

電池の起電力は、以下のようになる。

$$E_{\text{Cell}} = E_A + E_C$$

$$E_{\text{Cell}} = (+0.25 \text{ V}) + (+0.34 \text{ V})$$

$$E_{\text{Cell}} = +0.59 \text{ V} \quad [(\text{iii}) \text{ の解}]$$

移動する電子数は 2 であるので、標準ギブズエネルギーは次のようになる。

$$\Delta_r G^\ominus = -nFE_{\text{Cell}}^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus = -(2) \times (96\,485 \text{ C mol}^{-1}) \times (+0.59 \text{ V})$$

$$\Delta_r G^\ominus = -110 \times 10^3 \text{ C V mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\ominus = -110 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\ominus = -110 \text{ kJ mol}^{-1} \quad [(\text{iv}) \text{ の解}]$$

平衡定数は次のようになる。

$$\ln K = \frac{nFE_{\text{Cell}}^\ominus}{RT}$$

$$\ln K = \frac{(2) \times (96\,485 \text{ C mol}^{-1}) \times (+0.59 \text{ V})}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}$$

$$K = e^{\frac{(2) \times (96\,485 \text{ C mol}^{-1}) \times (+0.59 \text{ V})}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}}$$

▶  $1 \text{ V} = 1 \text{ J C}^{-1}$  であるので、すべての単位が消えることに注意。

▶  $1 \text{ C V} = 1 \text{ J}$  であるので、ギブズエネルギーの単位は  $\text{J mol}^{-1}$  もしくは  $\text{kJ mol}^{-1}$  となることに注意：ギブズエネルギーの値は負であり、自発的な反応であることを示している。

▶  $1 \text{ V} = 1 \text{ J C}^{-1}$  であるので、すべての単位が消えることに注意。

$$K = 9 \times 10^{19} \quad [(\text{v}) \text{ の解}]$$

- (c) 標準電極電位  $E^\ominus$  ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) は  $E^\ominus$  ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ) よりも正で大きいため,  $\text{Fe}^{3+}$  は  $\text{Fe}^{2+}$  に還元され,  $\text{Cu}$  は  $\text{Cu}^{2+}$  に酸化される. よって, 銅電極がアノードであり, 鉄イオン対電極がカソードである. 各電極での半反応が, 下記の表にまとめられている.  $E_A$  は銅の反応の標準電極から導かれている (符号は逆になっている), つまり,  $-0.34 \text{ V}$  である. そして,  $E_C$  は鉄イオン対の反応の標準電極から導かれている, つまり,  $+0.77 \text{ V}$  である. 自発的な電池反応により, 下の表に示されるように, 銅が溶解する.

半反応	カソードまたは アノード	$E_A/\text{V}$	$E_C/\text{V}$
$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ 反応が逆になっている ことに注意	アノード	$-0.34$ 符号が逆である ことに注意	
$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}$	カソード		$+0.77$
自発的反応	$2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$		

† 訳者注

(i) の解は表中の値と反応式.

電池の起電力は, 以下のようになる.

$$E_{\text{Cell}} = E_A + E_C$$

$$E_{\text{Cell}} = (-0.34 \text{ V}) + (+0.77 \text{ V})$$

$$E_{\text{Cell}} = +0.43 \text{ V} \quad [(\text{ii}) \text{ の解}]$$

移動する電子数は 2 であるので, 標準ギブズエネルギーは次のようになる.

$$\Delta_r G^\ominus = -nFE_{\text{Cell}}^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus = -(2) \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times (+0.43 \text{ V})$$

$$\Delta_r G^\ominus = -83 \times 10^3 \text{ C V mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\ominus = -83 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\ominus = -83 \text{ kJ mol}^{-1} \quad [(\text{iii}) \text{ の解}]$$

平衡定数は次のようになる.

$$\ln K = \frac{nFE_{\text{Cell}}^\ominus}{RT}$$

$$\ln K = \frac{(2) \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times (+0.43 \text{ V})}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}$$

$$K = e^{\frac{(2) \times (96485 \text{ C mol}^{-1}) \times (+0.43 \text{ V})}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}}$$

$$K = 3.5 \times 10^{14} \quad [(\text{iv}) \text{ の解}]$$

▶  $1 \text{ C V} = 1 \text{ J}$  であるので, ギブズエネルギーの単位は  $\text{J mol}^{-1}$  もしくは  $\text{kJ mol}^{-1}$  となることに注意. ギブズエネルギーの値は負であり, 自発的な反応であることを示している. そして, 得られた値より,  $\text{Fe}^{3+}$  2 モル当たり, もしくは  $\text{Cu}^{2+}$  1 モル当たり  $-83 \text{ kJ mol}^{-1}$  となることもわかる.

▶  $1 \text{ V} = 1 \text{ J C}^{-1}$  であるので, すべての単位が消えることに注意.

### 練習 6.9

$$(a) E_e = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{酸化種}]}{[\text{還元種}]}$$

$$E_e = +0.42 \text{ V} + \left( \frac{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{1 \times (96485 \text{ C mol}^{-1})} \right) \times \ln \frac{[0.10]}{[0.01]}$$

$$E_e = +0.48 \text{ V}$$

- (b) 銅の半反応は, 以下のようになる.

▶  $1 \text{ V} = 1 \text{ J C}^{-1}$  であるので,  $E_e$  の単位は  $E^\ominus$  の単位と同じになることに注意.



2モルの電子が移動するので、 $E_e$ は

$$E_e = E^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{酸化種}]}{[\text{還元種}]}$$

$$E_e = E^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}]}$$

$$E_e = (+0.34\text{ V}) + \left( \frac{(8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}) \times (298\text{ K})}{2 \times (96\,485\text{ C mol}^{-1})} \times \ln[0.030] \right)$$

$$E_e = +0.29\text{ V}$$

$$(c) E_e = E^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{酸化種}]}{[\text{還元種}]}$$

$$E_e = E^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}]}$$

$$E_e = (-0.25\text{ V}) + \left( \frac{(8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}) \times (308\text{ K})}{2 \times (96\,485\text{ C mol}^{-1})} \times \ln[0.050] \right)$$

$$E_e = -0.29\text{ V}$$

$$(d) E_e = E^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{酸化種}]}{[\text{還元種}]}$$

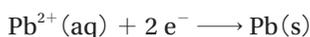
$$E_e = E^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ag}^{+}]}{[\text{Ag}]}$$

$$E_e = (+0.80\text{ V}) + \left( \frac{(8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}) \times (318\text{ K})}{1 \times (96\,485\text{ C mol}^{-1})} \times \ln[0.080] \right)$$

$$E_e = +0.73\text{ V}$$

### 練習 6.10

(a) カソード反応は



つまり、1モルの鉛の析出には、2モルの電子が必要で、これに対応した電荷は

$$Q = (2\text{ mol}) \times (96\,485\text{ C mol}^{-1})$$

$$Q = 192\,970\text{ C}$$

以下の式を用いて、問題に与えられている情報から求めた電気分解中に移動した電荷と、この値を比較する。

$$Q = It$$

ここで、 $Q$ は電荷C、 $I$ は電流A、および、 $t$ は時間sである。

$$\text{電流を SI 単位に変換して、} 25\text{ mA} = \{(1 \times 10^{-3}) \times 25\text{ mA}\} = 0.025\text{ A}$$

$$\text{時間を SI 単位に変換して、} (30\text{ min}) \times (60\text{ s min}^{-1}) = 1800\text{ s}$$

$$Q = (0.025\text{ A}) \times (1800\text{ s})$$

1 A = 1 C s<sup>-1</sup>であることに注意して、

$$Q = (0.025\text{ C s}^{-1}) \times (1800\text{ s})$$

$$Q = 45\text{ C}$$

電気分解中に析出した鉛の実際の実験のモル数は、以下のようにして求められる。

▶[Cu]の項は式より消えることに注意。これは、銅が固体であり、ほぼ一定としてよく、値を1として良いからである。また、1 V = 1 J C<sup>-1</sup>であるので、 $E_e$ の単位は $E^{\ominus}$ の単位と同じになることにも注意。

▶[Ni]の項は式より消えることに注意。これは、ニッケルが固体であり、ほぼ一定としてよく、値を1として良いからである。また、1 V = 1 J C<sup>-1</sup>であるので、 $E_e$ の単位は $E^{\ominus}$ の単位と同じになることにも注意。

▶[Ag]の項は式より消えることに注意。これは、銀が固体であり、ほぼ一定としてよく、値を1として良いからである。また、1 V = 1 J C<sup>-1</sup>であるので、 $E_e$ の単位は $E^{\ominus}$ の単位と同じになることにも注意。

$$\text{析出したモル数} = \frac{(45 \text{ C})}{(192\,970 \text{ C mol}^{-1})}$$

$$\text{析出したモル数} = 23 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

鉛の相対モル質量は  $207.19 \text{ g mol}^{-1}$  であるので、電気分解中に析出した質量は次のようになる。

$$\text{析出質量} = (23 \times 10^{-5} \text{ mol}) \times (207.19 \text{ g mol}^{-1})$$

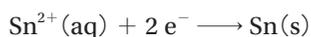
$$\text{析出質量} = 48 \times 10^{-3} \text{ g}$$

- (b) スズの相対モル質量は  $118.71 \text{ g mol}^{-1}$  であり、電気分解中に析出したスズの実際のモル数は、以下のようにして求められる。

$$\text{析出したモル数} = \frac{(0.132 \text{ g})}{(118.71 \text{ g mol}^{-1})}$$

$$\text{析出したモル数} = 1.11 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

カソード反応は



つまり、 $1.11 \times 10^{-3}$  モルのスズの析出には、 $2 \times (1.11 \times 10^{-3})$  モルの電子が必要で、これに対応した電荷は、

$$Q = (2.22 \times 10^{-3} \text{ mol}) \times (96\,485 \text{ C mol}^{-1})$$

$$Q = 215 \text{ C}$$

以下の式を思いだして

$$Q = It$$

ここで、 $Q$  は電荷 C、 $I$  は電流 A、 $t$  は時間 s である。時間を求める形に変形して

$$t = \frac{Q}{I}$$

電流を SI 単位に変換して、 $34 \text{ mA} = [(1 \times 10^{-3}) \times 34 \text{ mA}] = 0.034 \text{ A}$

$$t = \frac{(215 \text{ C})}{(0.034 \text{ A})}$$

$1 \text{ A} = 1 \text{ C s}^{-1}$  に注意して

$$t = \frac{(215 \text{ C})}{(0.034 \text{ C s}^{-1})}$$

$$t = 6300 \text{ s}$$

0.132 g のスズが析出するのに要する時間は 6300 s である。