

第6章 演習問題 解答 本文 146 ページ

問1 以下の水の状態図に基づいて、次の文章の空欄に適切な語句を入れよ。

解答

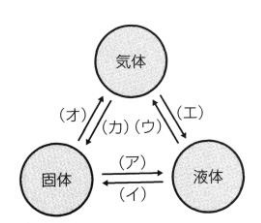
3本の実線で区切られた3つの領域I, II, IIIにおいて安定な状態はそれぞれ〔氷〕, 水, 〔水蒸気〕であり、曲線ab上では〔氷〕と水が共存し、曲線ac上では水と〔水蒸気〕が共存する。氷, 水, 水蒸気全てが共存できる領域は図の〔a〕であり、〔三重点〕とよばれる。点cは〔臨界点〕とよばれ、この点より温度と圧力が高くなると互いの区別がつかなくなる。この状態を〔超臨界(状態)〕という。

問2 二酸化炭素の状態図について、水のそれとは異なる特徴を Clapeyron の式を用いて説明せよ。

解答

二酸化炭素と水の状態図を比較すると、融解曲線の傾きが異なることがわかる。融解曲線の傾きは Clapeyron の式によって決定される。(温度変化に対する圧力の変化, dp/dT) 二酸化炭素では、傾きが正であることより、圧力が増加すると融点が上昇することを示している。この変化は体積変化とも関連しており、二酸化炭素は、液相から固相への相転移によって体積減少を示すことがわかる。一方、水は液相から固相への相転移によって体積増加を示すこともわかる。

問3 以下の図は物質の状態変化について表したものである。空欄に適切な語句を入れよ。



解答

(ア) 融解, (イ) 凝固, (ウ) 蒸発, (エ) 凝縮, (オ) 昇華, (カ) 昇華 (現在は凝華)

問4 図6・2において、融点および沸点の場所を示せ。また、この図を使って相変化の起こる理由を説明せよ。

解答 略, 本文参照

問5 常温 (25 °C), 大気圧下で、昇華する物質のモル Gibbs エネルギーと温度との関係を図示し、液体を経由しない理由を説明せよ。

解答 略, 本文参照

問6 水, エタノール, ジエチルエーテルの蒸気圧曲線について、

解答

(1) いずれの物質でも温度が上がると蒸気圧が高くなる理由について述べよ。

温度が高くなるほど液体を構成している分子の運動が活発になり、液体から外部に飛び出す分子の割合が増加する。それと同時に気体の分子運動の速度も増加するため、両者の影響により蒸気圧は高くなる。

(2) 一定温度での蒸気圧を比べるとジエチルエーテル>エタノール>水の順に低くなる。この理由を説明せよ。

蒸気圧は、ある一定温度で液相から気相へ飛び出す分子の数とその速度に依存するため、液相での分子間相互作用の大小によって支配されている。水、エタノール、ジエチルエーテルの分子間相互作用を比べたとき、水とエタノールには水素結合が存在し、ジエチルエーテルでは存在しない。エタノールでの OH 基間の水素結合力は、水分子と比べて弱い。さらに、ジエチルエーテルは無極性分子であることから分子間力も小さい。以上より、一定温度での蒸気圧は、ジエチルエーテル>エタノール>水の順に小さくなる。

問 7 Clausius-Clapeyron の式から、温度 T_1 および T_2 での蒸気圧をそれぞれ、 p_1, p_2 として

$$p_1 = p_2 e^{-\chi}, \quad \chi = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

を導出せよ。

解答

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta H_m}{RT^2} \quad \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_m}{RT^2} dT$$

$$[\ln p]_{p_1}^{p_2} = \frac{\Delta H_m}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\ln p_2 - \ln p_1 = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$-\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad \ln \frac{p_1}{p_2} = -\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \exp \left[-\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

$$p_1 = p_2 \exp \left[-\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

問 8 問 7 で導出した式を用いて、1.00 atm (101 kPa) での水の沸点 (100 °C) における水

の蒸発エンタルピーは $40.66 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ のときの蒸気圧 (p_1) を求めよ。

解答

$T_2 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_2 = 101 \text{ kPa}$, $T_1 = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ として、問7で導出した式より p_1 を求める。

$$\begin{aligned} p_1 &= 101 \times 10^3 \text{ Pa} \times \exp \left[-\frac{40.66 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{353 \text{ K}} - \frac{1}{373 \text{ K}} \right) \right] \\ &= 101 \times 10^3 \times e^{-0.7432} \\ &= 4.82 \times 10^4 \text{ Pa} \end{aligned}$$

問9 1.00 g の乾燥空気を、窒素 0.76 g と酸素 0.24 g の混合気体とする。全圧が 0.52 atm のとき各成分の分圧を計算せよ。

解答

N_2 は、 $0.76 \text{ g} / 28.0 \text{ g mol}^{-1} = 0.027 \text{ mol}$, O_2 は、 $0.24 \text{ g} / 32.0 \text{ g mol}^{-1} = 0.0075 \text{ mol}$

この混合気体における N_2 と O_2 のモル分率を x_{N_2} , x_{O_2} とすると

$$x_{\text{N}_2} = \frac{0.027}{0.0345} = 0.783$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{0.0075}{0.0345} = 0.217$$

$p_{\text{total}} = 0.52 \text{ atm}$ より

$$p_{\text{N}_2} = 0.783 \times 0.52 = 0.407 \text{ atm}$$

$$p_{\text{O}_2} = 0.217 \times 0.52 = 0.113 \text{ atm}$$

問10 トルエン (t) とベンゼン (b) の混合系において、ベンゼンのモル分率を 0 から 1 まで 0.1 きざみで変化させたときの液相 (x_b) および気相 (y_b) 成分の蒸気圧を図示せよ。 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ での純ベンゼンの蒸気圧を 94.6 Torr , 純トルエンの蒸気圧を 29.1 Torr とする。

解答

まず、液相成分 x_b で表されるベンゼンによる蒸気圧は、 $p_b = p_b^* x_b$ で求められる。

気相成分は $y_b = \frac{x_b p_b^*}{p_t^* + (p_b^* - p_t^*) x_b}$ より求める。

全蒸気圧は、 $p = p_b^* x_b + p_t^* (1 - x_b)$ である。これを x_b, y_b でプロットすると以下のようなになる。

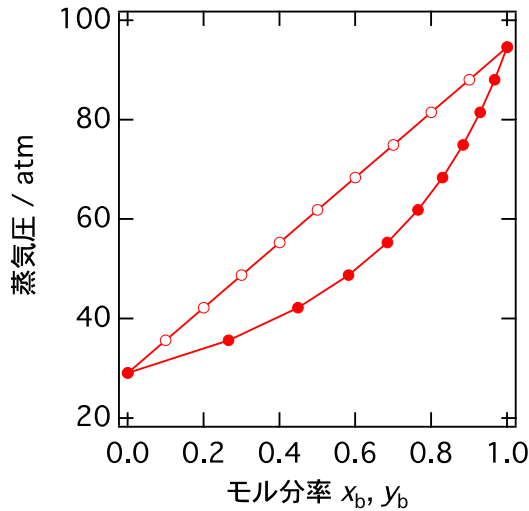
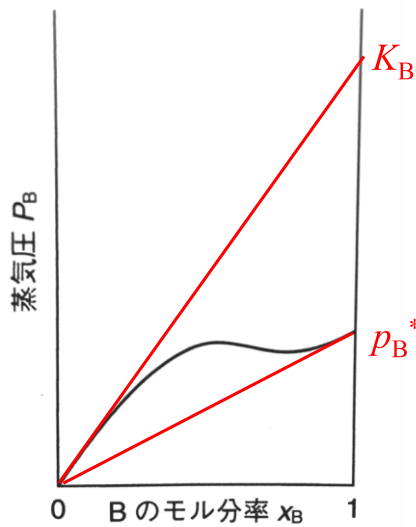


図 11 図はある溶液中での溶質 B のモル分率 x_B と蒸気圧 p_B との関係を表したものである。Henry の法則と Raoult の法則が成り立つ場合の x_B と p_B の関係を図に示せ。また蒸気圧が p_B^* および K_B となる位置を図中に示せ。

解答



Raoultの法則より, $x_B = 1$ のところでは $p_B = p_B^*$ になる点に対して $x_B = 0$ から結んだ直線になる

Henryの法則は, x_B がゼロ近傍で成り立つので, $x_B = 0$ で曲線に対する接線を引く (外挿する) と $p_B = x_B K_B$ となる。 K_B は $x_B = 1$ のたて軸と交わる点である。

問 12 式 (6-46) から式 (6-47) を導出せよ。

解答

$$\begin{aligned}
 \ln x_A &= \frac{\Delta_{\text{vap}} G(T_b)}{RT_b} - \frac{\Delta_{\text{vap}} G(T_b^*)}{RT_b^*} \\
 &= \frac{\Delta_{\text{vap}} H(T_b)}{RT_b} - \frac{T_b \Delta_{\text{vap}} S(T_b)}{RT_b} - \frac{\Delta_{\text{vap}} H(T_b^*)}{RT_b^*} + \frac{T_b^* \Delta_{\text{vap}} S(T_b^*)}{RT_b^*} \\
 &= \frac{\Delta_{\text{vap}} H(T_b)}{RT_b} - \frac{\Delta_{\text{vap}} H(T_b^*)}{RT_b^*} - \frac{\Delta_{\text{vap}} S(T_b)}{R} + \frac{\Delta_{\text{vap}} S(T_b^*)}{R}
 \end{aligned}$$

$\Delta_{\text{vap}}H$ と $\Delta_{\text{vap}}S$ がこの温度範囲内で変化しないのであれば

$$\ln x_A = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT_b} - \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT_b^*} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*} \right)$$

となる。

問 13 式 (6-50) でのモル分率 x_B を質量モル濃度 (m) へ変換せよ。ここで、A と B の分子量を M_A , M_B とする。

解答

質量モル濃度 (m) は溶媒 1 kg 中の溶質の物質質量である。(単位に注意)

モル分率は $x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$ である。ここで、希薄溶液では、 $n_B \ll n_A$, $n_A + n_B = n_A$ と近似

できる。したがって $x_B = \frac{n_B}{n_A}$ とすることができる。

1 kg の溶媒と m mol の溶質について、溶媒の物質質量を M_A (kg 単位とする) とすれば

$$n_A = \frac{1}{M_A} \text{ また, } n_B = m \text{ なので}$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A} = \frac{m}{1/M_A} = M_A m$$

問 14 凝固点降下度を示す、式 (6-53) を導出せよ。

解答

固相と液相での化学ポテンシャルは

$$\mu_A^*(s, T_f) = \mu_A(l, x_A, T_f) \quad (1)$$

$$\mu_A(l, x_A, T_f) = \mu_A^*(l, T_f) + RT_f \ln x_A \quad (2)$$

(1), (2)より

$$\mu_A^*(s, T_f) = \mu_A^*(l, T_f) + RT_f \ln x_A$$

$$\ln x_A = \frac{\mu_A^*(s, T_f) - \mu_A^*(l, T_f)}{RT_f} \quad (3)$$

純物質の化学ポテンシャルはモル Gibbs エネルギーに等しいので

$$\begin{aligned} \ln x_A &= \frac{G_m^*(s, T_f) - G_m^*(l, T_f)}{RT_f} & G_m^*(s, T_f) - G_m^*(l, T_f) &= -\Delta_{\text{fus}} G_m(T_f) \\ &= -\frac{\Delta_{\text{fus}} G_m(T_f)}{RT_f} \end{aligned} \quad (4)$$

純物質では, $x_A = 1$, 凝固点は T_f^*

$$0 = -\frac{\Delta_{\text{fus}} G_m(T_f^*)}{RT_f^*} \quad (5)$$

純物質と希薄溶液での凝固点差を求めたいので, (4)と(5)より

$$\begin{aligned} \ln x_A - 0 &= -\frac{\Delta_{\text{fus}} G_m(T_f)}{RT_f} + \frac{\Delta_{\text{fus}} G_m(T_f^*)}{RT_f^*} \\ \ln x_A &= -\frac{\Delta_{\text{fus}} G(T_f)}{RT_f} + \frac{\Delta_{\text{fus}} G(T_f^*)}{RT_f^*} \\ &= -\frac{\Delta_{\text{fus}} H(T_f)}{RT_f} + \frac{T_f \Delta_{\text{fus}} S(T_f)}{RT_f} + \frac{\Delta_{\text{fus}} H(T_f^*)}{RT_f^*} - \frac{T_f^* \Delta_{\text{fus}} S(T_f^*)}{RT_f^*} \\ &= -\frac{\Delta_{\text{fus}} H(T_f)}{RT_f} + \frac{\Delta_{\text{fus}} H(T_f^*)}{RT_f^*} + \frac{\Delta_{\text{fus}} S(T_f)}{R} - \frac{\Delta_{\text{fus}} S(T_f^*)}{R} \end{aligned}$$

$\Delta_{\text{fus}} H$ と $\Delta_{\text{fus}} S$ がこの温度範囲内で変化しないのであれば

$$\ln x_A = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H}{RT_f} + \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{RT_f^*} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{R} \left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right)$$

となる. $\ln x_A = \ln(1 - x_B) = -x_B$

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{R} \left(\frac{T_f^* - T_f}{T_f T_f^*} \right) \quad \Delta T_f = T_f^* - T_f, \quad T_f T_f^* = T_f^{*2}$$

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{R} \left(\frac{\Delta T_f}{T_f^{*2}} \right)$$

$$\Delta T_f = \frac{RT_f^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H} x_B$$

$x_B = M_A m$ より, $\Delta T_f = \frac{RT_f^{*2} M_A}{\Delta_{\text{fus}} H} m = K_f m$ となる.

問 15 式 (6-58) で示される浸透圧は, 溶質のモル濃度 C を使って $\Pi = CRT$ と表現することができ, これは van't Hoff の式とよばれる. これを導出せよ.

解答

$\Pi V = n_B RT$ より, 溶質のモル濃度は $C = n_B/V$ なので

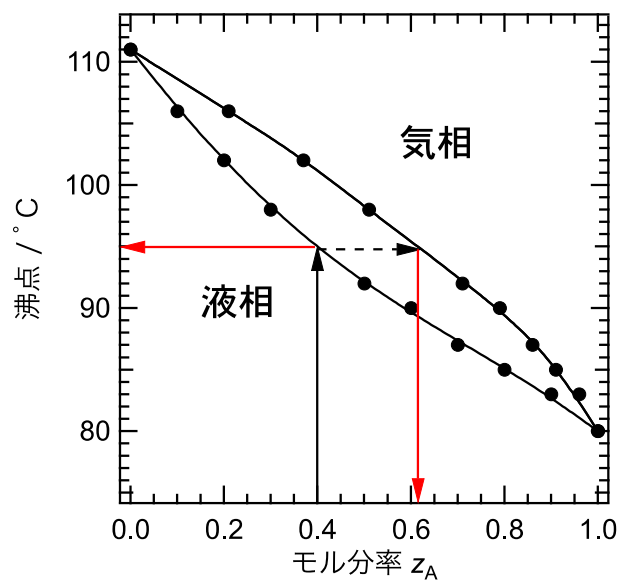
$$\Pi = \frac{n_B}{V} RT = CRT \text{ となる.}$$

問 16 (1) 下表のデータを用いて、全圧 760 mmHg におけるベンゼン (A) -トルエン (B) 系の温度-組成図を図示せよ。 x_A , y_A はそれぞれ混合液体中のベンゼンのモル分率、平衡状態にある蒸気中のベンゼンのモル分率である。

(2) 組成 $z_A = 0.40$ の溶液の沸点を求めよ。またこの沸点における初留の液体中のベンゼンのモル分率を求めよ。

解答

$t / ^\circ\text{C}$	111	106	102	98	92	90	87	85	83	80
x_A	0.0	0.10	0.20	0.30	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
y_A	0.0	0.21	0.37	0.51	0.71	0.79	0.86	0.91	0.96	1.00



プロットは上図のとおりで、これより $z_A = 0.4$ において、液相線とは 95°C で交わるので、沸点は 95°C 、蒸気相の組成は気相線と交わる点での y_A になるので、モル分率は約 0.62 と読み取れる。この蒸気が冷却されて初留の液体となるので、初留の液体中のベンゼンのモル分率は、約 0.62 である。

第7章 演習問題 解答 本文 162 ページ

問1 次の文の空欄に最も適した用語を入れよ.

解答

化学平衡は、温度や圧力、濃度のような条件が変化したときに、この影響を〔 **打ち消す** 〕方向に移動する。例えば反応系の温度を上昇させると系は〔 **外界に熱を与える** 〕方向に反応は進みやすくなり〔 **吸熱** 〕反応が進行する。このような現象を〔 **Le Chatelier (ルシャトリエ)** 〕の法則という。

問2 アンモニアを生成する化学反応 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ が初期量 (N_2 : 10 mol, H_2 : 30 mol) から進行した。 N_2 が 4.0 mol 反応したときの反応進行度 ξ を求めよ。

解答

式 (7-5) より

$$\xi = \frac{10-6}{1} = 4 \text{ mol}$$

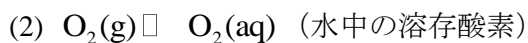
問3 次の反応について化学平衡の式で表せ。

解答



$$K = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}(\text{aq})} a_{\text{OH}^{-}(\text{aq})}^2}{a_{\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})}} = a_{\text{Ca}^{2+}(\text{aq})} a_{\text{OH}^{-}(\text{aq})}^2$$

(固体の活量は1なので)



$$K = \frac{a_{\text{O}_2(\text{aq})}}{a_{\text{O}_2(\text{g})}} = \frac{a_{\text{O}_2(\text{aq})}}{p_{\text{O}_2(\text{g})}}$$

問4 反応 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ について、圧平衡定数 K は 400°C で 3.1×10^4 である。濃度平衡定数 (K_C) を求めよ。

解答

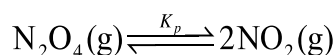
式(7-24)より, $\Delta n = 2 - (2 + 1) = -1$

また, $K_p = K_C (RT)^{\Delta n}$ なので

$$K_C = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{3.1 \times 10^4}{(0.083 \text{ dm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 673 \text{ K})^{-1}} = 1.73 \times 10^6 \text{ mol dm}^{-3}$$

である。標準圧力なので単位に注意

問5 次の平衡反応について問いに答えよ。



ただし次の値を用いよ。

	$\Delta H_f^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	$S^\circ / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	9.16	304.29
$\text{NO}_2(\text{g})$	33.18	240.06

解答

(1) N_2O_4 の解離度を α とおいて、全圧を p としたときの平衡定数 K_p を求めよ。

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

初期の $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ の物質量を a として表を作成すると

	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\text{NO}_2(\text{g})$
初期	a	0
変化量	$-a\alpha$	$2a\alpha$
平衡組成	$a(1-\alpha)$	$2a\alpha$

系の全物質量は、 $a(1-\alpha) + 2a\alpha = a(1+\alpha)$

よって、それぞれの分圧は、

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{a(1-\alpha)}{a(1+\alpha)} \frac{p}{p_0} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \frac{p}{p_0}, \quad p_{\text{NO}_2} = \frac{2a\alpha}{a(1+\alpha)} \frac{p}{p_0} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \frac{p}{p_0}, \quad \text{ここで、} p_0 \text{ は標準圧力}$$

$$\text{よって、} K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2 \left(\frac{p}{p_0}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \frac{p}{p_0}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{p}{p_0}$$

(2) 全圧を上げたとき、 α と K_p の関係から平衡がどちらに移動するかを述べよ。全圧を上げ

ると、(a)より、 $\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$ を小さくする方向に平衡が移動する。 $\alpha < 1$ 、平衡は左側へ移動する。

(3) 温度を上げたとき、平衡がどちらに移動するか、反応のエンタルピー変化から述べよ。

反応生成エンタルピーをもとめると

$$\Delta_r H^\circ = 33.18 \times 2 - 9.16 = 57.2 \text{ kJ}$$

より吸熱反応なので、温度を上げると平衡は右側へ移動する。

(4) 298 K における $\Delta_r S$, $\Delta_r G$ および K_p を求めよ。

$$\Delta_r S^\circ = 240.06 \times 2 - 304.29 = 175.83 \text{ J K}^{-1}$$

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

$$\Delta_r G^\circ = 57.2 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \times (175.83 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1}) = 4.80 \text{ kJ}$$

(5) 298 K, 1 atm における α を求めよ。また 298 K において, $\alpha = 0.5$ となる圧力はいくらか。

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

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{4.80 \times 10^3}{8.31 \times 298}$$

よって, $K_p = 0.144$

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{p}{p_0} = 0.144$$

となる。ここで, $p_0 = 1 \text{ bar}$, $p = 1.013 \text{ bar} (= 1 \text{ atm})$ とすると,

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4 \times 1.013 + K_p}} = 0.1852 \approx 0.19$$

が得られる。

解離度 0.5 を代入して,

$$\begin{aligned} \frac{4 \times 0.5^2}{1 - 0.5^2} \frac{p}{p_0} &= 0.144 & p &= 0.108 \text{ bar} \\ & & &= 0.107 \text{ atm} \end{aligned}$$

問 6 炭酸カルシウムの解離反応 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ の解離圧は次のように変化する。

温度 / °C	600	700	800	1000	1100
p_{CO_2} / atm	0.00242	0.0292	0.220	3.871	11.50

解答

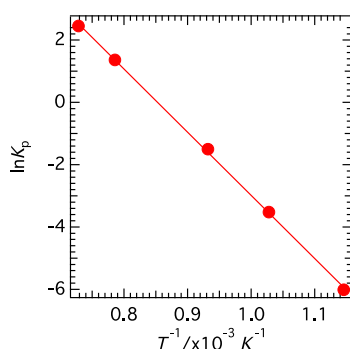
(1) この反応における各温度での K_p の値を求めよ。

$$K_p = \frac{a_{\text{CaO(s)}} a_{\text{CO}_2(\text{g})}}{a_{\text{Ca}_2\text{CO}_3(\text{s})}} = \frac{p_{\text{CO}_2(\text{g})}}{p^\circ}$$

である。 p は 1 bar 単位なので、それぞれの $p_{\text{CO}_2}/\text{atm}$ に 1.013 を乗じた値になる。

温度 / °C	600	700	800	1000	1100
K_p	0.00245	0.0296	0.223	3.921	11.65

(2) CaCO_3 の解離熱 (ΔH) についてグラフを使って求めよ。



$$\text{van't Hoff プロットより, } \ln K_p = -20280 \frac{1}{T} + 17.293$$

ここで、傾きは、 $-\Delta H/R$ であるので $\Delta H = 20280 \times 8.31 = 169 \text{ kJ mol}^{-1}$

(3) 900 °C における K_p をグラフから読み取り、この温度における $\Delta_r G$ および $\Delta_r S$ を求めよ。

900 °C は、van't Hoff プロットでの $1/T$, (8.53×10^{-4}) であるので、上式より $\ln K_p = 4.00 \times 10^{-3}$ となる。したがって $K_p = 1.00$

$$\text{また, } \Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p = -38.5 \text{ J mol}^{-1}, \quad \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \text{ より}$$

$$\Delta_r S = 1.44 \times 10^2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

と求められる。

問7 以下の化学平衡の温度依存性について次の問いに答えよ。

解答

(1) 温度を上げると、 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ の平衡組成はどう変わるか。

この反応は吸熱反応 (問5 参照) なので、温度を上げると、吸熱する方向 つまり平衡は右側へ移動する。

(2) 温度を下げると、 $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g})$ の平衡組成はどう変わるか。

標準生成エンタルピーは、以下のように求められる。

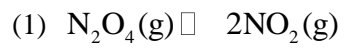
$$\Delta_r H^\circ = 2 \times (-393.51) - (2 \times (-110.53) + 0) = -565.96 \text{ kJ mol}^{-1}$$

この反応は、発熱反応であるので、温度を上げると系の温度を上げる方向、つまり右側へ移

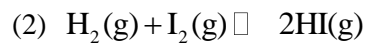
動する.

問 8 以下の平衡は, 加圧するとどちらに移動するか.

解答



粒子数を減らす方向, つまり左側へ移動する



粒子数は変化しないので (量論係数が一緒), 加圧しても移動しない.

第 8 章 演習問題解答 本文 179 ページ

問 1 電荷 2.0 C が, -0.76 V から $+0.34\text{ V}$ への電位間を移動するときのエネルギー差は何ジュールか? この移動は自発的に進行するか?

解答

$$\Delta E(\text{J}) = 2.0\text{ C} \times (0.34 - (-0.76))\text{ V} = 2.2\text{ C V} = 2.2\text{ J}$$

電位が負から正の場所への移動は, 正電荷であれば自発的に進まないが, 負電荷の場合はこの方向に自発的に移動する.

問 2 電子 1 mol 相当が, $+1.00\text{ V}$ から -0.26 V の電位間を移動する際のエネルギー差(絶対値)は何ジュールか? この移動は自発的に進行するか?

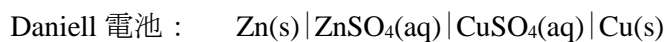
解答

$$\begin{aligned}\Delta E(\text{J}) &= 1\text{ mol} \times 96500\text{ C mol}^{-1} \times |(-0.26 - 1.00)|\text{ V} = 96500 \times 1.26\text{ C V} \\ &= 1.22 \times 10^5\text{ J}\end{aligned}$$

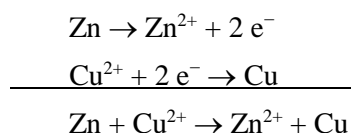
負の電荷を正から負の電位へ移動させるには, 外からエネルギーを加える必要があり, この移動は自発的に進行しない.

問 3 Daniell 電池において, 反応が進む方向をイオン化列を用いて説明せよ.

解答



イオン化列より, Zn は Cu よりイオン化し易い. すなわち, Zn 電極は電子を放出し, Cu 電極は電子を受け取る反応が進む.



問 4 次の物質について, 構成原子の酸化数を求めよ.

(1) MgO, (2) Cu₂O, (3) CuO, (4) FeSO₄, (5) FeCl₃

解答

(1) MgO : Mg²⁺, +2, O, -2,

(2) Cu₂O: Cu⁺, +1, O, -2,

(3) CuO: Cu²⁺, +2, O, -2,

(4) FeSO₄ : Fe²⁺, +2, S, +6, O, -2,

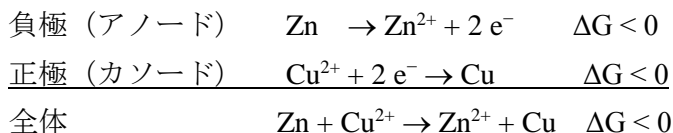
(5) FeCl₃ : Fe³⁺, +3, Cl, -1

問 5 Daniell 電池における正極と負極の反応が, なぜ自発的におきるかを, 図 8・4 を

用いて説明せよ.

解答

図 8・4 から, 負極の Zn ではイオン種が単体より小さな $\Delta_f G^\circ$ をもち, 正極の Cu ではイオン種が単体より大きな $\Delta_f G^\circ$ をもつことが明らかである. したがって, 下記に示すように, 負極の反応, 正極の反応のいずれも ΔG は負であり, 電池の全反応も自発的に進行する.

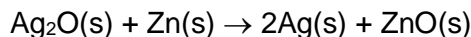


問 6 酸性の硫酸銅水溶液に, 亜鉛板を浸したとき何が起きるか, 図 8・4 を用いて推測せよ.

解答

図 8・4 は, Zn ではイオン種が単体より小さな $\Delta_f G^\circ$ をもつことを示している. すなわち, 硫酸銅水溶液に亜鉛板を浸すと, Zn のイオン化に伴って溶解し, 亜鉛板が溶けてゆき, 銅の析出が起こる.

問 7 酸化銀電池はボタン型の一次電池で, 腕時計やカメラなどに使われている. 正極は酸化銀 (Ag_2O), 負極は亜鉛 (Zn) であり, 電解液にアルカリ (KOH や NaOH) 水溶液が使われている. その電池反応は次式で表され, 起電力は 1.55 V である.



起電力から, 酸化銀電池の反応 Gibbs エネルギーを求めよ.

解答

式 (8-8) より,

$$\begin{aligned} \Delta G(\text{J}) &= -(2 \text{ mol}) \times (9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}) \times (1.55 \text{ V}) = -2.99 \times 10^5 \text{ C V} \\ &= -2.99 \times 10^5 \text{ J} = -299 \text{ kJ} \end{aligned}$$

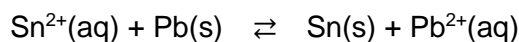
問 8 1 電子が関わる酸化還元系において, 酸化体と還元体の濃度の比が 10 倍変わると, 平衡電極電位は 25 °C で何 mV 変化するか.

解答

式 (8-15) より, 濃度の比が 10 倍変化すると, 電位の変化は,

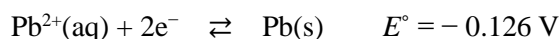
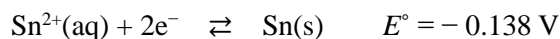
$$\begin{aligned} \Delta E &= (RT / F) \ln 10 = 2.303 (8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298 \text{ K}) / (9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}) \\ &= 5.90 \times 10^{-2} \text{ J C}^{-1} = 59 \text{ mV} \end{aligned}$$

問 9 次の反応について, 問いに答えよ.



解答

- (1) それぞれのイオンの還元反応を書き，表 8・1 から標準電極電位 (E°) を求めよ。



- (2) 全反応の標準電位はいくらか。

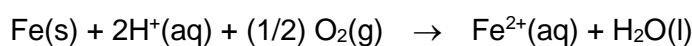
$$E^\circ = (-0.138 \text{ V}) - (-0.126 \text{ V}) = -0.012 \text{ V}$$

- (3) Nernst の式を用いて平衡定数を求めよ。

$$\ln K = nE^\circ \frac{F}{RT} = 2 \times (-0.012 \text{ V}) \times \frac{9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}}{(8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298 \text{ K})} = -0.934$$

$$\therefore K = 0.393$$

問 10 酸性の水中で鉄が腐食する反応の主要な初期反応は，次式で示される。次の問に答えよ。



解答

- (1) 全反応を 2 つの還元反応に分けて書き，表 8・1 から標準電極電位 (E°) を求めよ。
鉄の腐食



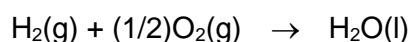
- (2) 全反応の E° を求めよ。



- (3) 全反応の E° から，反応はどちらに片寄るか示し，その理由を述べよ。

標準電極電位 (E°) は正である。したがって，平衡は生成系に片寄っているのだから，鉄の腐食は自然に進行する。

問 11 水素燃料電池には，比較的低い温度で作動する固体高分子型と高温で働く型がある。この電池の全反応は次式で表される。



反応 Gibbs エネルギーは温度に依存するので，起電力も温度で変わる。水について，次の熱力学定数を用いて 25 °C と 200 °C における ΔG 値と最大起電力を計算せよ。

$$\Delta_f H^\circ = -285.83 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta_f S^\circ(\text{l}) = -163.34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \Delta_f S^\circ(\text{g}) = -44.42 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

解答

いずれの温度でも，反応で $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ の生成を考える．

$$\textcircled{1} \quad 25 \text{ }^\circ\text{C} \quad \Delta_f H^\circ(\text{l}) = -285.83 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}, \Delta_f S^\circ(\text{l}) = -163.34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta_f H^\circ(\text{l}) - T\Delta_f S^\circ(\text{l})$$

$$= (-285.83 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}) - (298.15 \text{ K}) \times (-163.34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$= -237.13 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} = -237.13 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E^\circ = -\Delta_f G^\circ/nF = 237.13 \times 10^3 / (2 \times 96500) = 1.23 \text{ V}$$

$$\textcircled{2} \quad 200 \text{ }^\circ\text{C} \quad \Delta_f H^\circ(\text{l}) = -285.83 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}, \Delta_f S^\circ(\text{l}) = -163.34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta_f H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$= (-285.83 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}) - (473.15 \text{ K}) \times (-163.34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$= -208.55 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} = -208.55 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E^\circ = -\Delta_f G^\circ/nF = 208.55 \times 10^3 / (2 \times 96500) = 1.08 \text{ V}$$

なお，200 °C の条件では $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の生成を考えると，次の結果が得られる．

$$\Delta_f H^\circ(\text{g}) = -241.82 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ (表 4・4)}, \Delta_f S^\circ(\text{g}) = -44.42 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G = (-241.82 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}) - (473.15 \text{ K}) \times (-44.42 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$= -220.80 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} = -220.80 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E^\circ = -\Delta_f G^\circ/nF = 220.80 \times 10^3 / (2 \times 96500) = 1.14 \text{ V}$$

第9章 演習問題解答 本文 200 ページ

問1 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ の速度は, NOの濃度を2倍にしたら4倍になり, NOと O_2 の濃度を両方とも2倍にしたら8倍になった. このときの反応物ごとの反応次数, 全反応次数, 反応速度定数の単位を求めよ. 速度の単位は $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ とする.

解答

全反応次数は, $[\text{NO}_2]^2[\text{O}_2]$: 三次, NO_2 : 二次, O_2 : 一次

反応速度定数の単位, 全反応: $\text{mol}^{-2}\text{L}^2\text{s}^{-1}$, NO_2 について, $\text{mol}^{-1}\text{L}\text{s}^{-1}$, O_2 について s^{-1}

問2 シクロプロパンは $\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2(\text{g})$ のようにプロピレンに異性化し, その速度は $k[\text{C}_3\text{H}_6]$ と表される.

解答

(1) 773 Kで異性化が進むとき, 200 s後のシクロプロパンの濃度を求めよ. 初濃度は 0.100 molL^{-1} , k は $6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ とする.

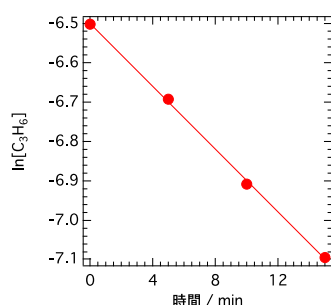
$$\text{一次反応より, } [\text{C}_3\text{H}_6] = [\text{C}_3\text{H}_6]_0 e^{-6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \times t} = 0.100 e^{-6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \times 200 \text{ s}} = 8.75 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

(2) この反応の実測データは以下の通りである. 反応が C_3H_6 について一次となるのを確かめる方法を説明し, 速度定数を求めよ.

t / min	0	5	10	15
$[\text{C}_3\text{H}_6]_t / \text{molL}^{-1}$	1.5×10^{-3}	1.24×10^{-3}	1.00×10^{-3}	0.83×10^{-3}

一次反応は, $\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$, $\ln [A] = -kt + \ln [A]_0$ 濃度の対数を時間の関数としてプロット

し, その傾きから k を求める.



$$k = 3.98 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} = 6.64 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

問3 ある物質が半減期 30 秒で一次反応により分解する. この物質の 3 分後における濃度の初濃度に対する比 c/c_0 を求めよ.

解答

半減期は $c = c_0/2$ で, 30 秒ごとに半減するので, 3 分(180 秒)後には, $1/2^6 = 1/64$ になる.

問4 反応 $A + B \rightarrow C$ は2次反応であり、反応開始前のAとBの濃度がそれぞれ $[A]_0$, $[B]_0$ であるとする。ただし $[A]_0 \neq [B]_0$ である。時刻 t における生成物Cの濃度を x とおく。

解答

(1) 時刻 t における反応物Aの濃度 $[A]$ と反応物Bの濃度 $[B]$ を $[A]_0$, $[B]_0$, x を用いて表せ。

	A	+	B	→	C
$t = 0$	$[A]_0$		$[B]_0$		0
$t = t$	$[A]_0 - x$		$[B]_0 - x$		x

$$[A] = [A]_0 - x, \quad [B] = [B]_0 - x$$

(2) $A+B \rightarrow C$ に基づいて、生成物Cが生じる速度式を示せ。

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

(3) (2)で求めた微分方程式を解き、反応物AとBの濃度の時間変化を示す式を求めよ。

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k dt$$

$$\frac{1}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = \frac{-1}{([A]_0 - x)([A]_0 - [B]_0)} + \frac{1}{([B]_0 - x)([A]_0 - [B]_0)}$$

の関係 (部分分数に分解) を使って積分すると

$$\frac{\ln([A]_0 - x) - \ln([B]_0 - x)}{[A]_0 - [B]_0} = kt + c$$

$$t = 0 \text{ のとき } x = 0 \text{ なので, } c = \frac{\ln[A]_0 - \ln[B]_0}{[A]_0 - [B]_0}$$

よって

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0([A]_0 - x)}{[A]_0([B]_0 - x)} = kt$$

$$[A] = [A]_0 - x, \quad [B] = [B]_0 - x \text{ より}$$

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0[A]}{[A]_0[B]} = kt$$

となる。

問5 二次反応で分解するある物質が、初濃度 0.050 mol L^{-1} のとき、10秒で20%分解した。

次の問いに答えよ。

解答

(1) 反応速度を求めよ。

ある物質を A として、 $A + A \rightarrow 2A$ の反応が進行すると仮定するとこのときの反応速度式は

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

である。

$$[A]_0 = 0.050, [A]_{t=10s} = 0.05 \times (1 - 0.2) = 0.040 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = 2kt$$

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} \right) = \frac{1}{2 \times 10} \left(\frac{1}{0.040} - \frac{1}{0.050} \right) = \frac{1}{4} = 0.25$$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 = \frac{1}{4} (0.040)^2 = 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(2) この条件での半減期はいくらか。

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k[A]_0} = \frac{1}{2 \times 0.25 \times 0.05} = 40 \text{ s}$$

(3) 初濃度を上記の 1/10 としたとき、半減期はいくらか。

$$t'_{1/2} = \frac{1}{2k \frac{[A]_0}{10}} = 10 \times t_{1/2} = 400 \text{ s}$$

問 6 次の文の空欄に適切な語句をいれよ。

解答

分子同士の化学反応において、その最初の過程では、反応にあずかる分子同士の出会い（衝突）が必要である。しかし、分子同士が接触しても分子自身が反応に必要なエネルギーをもっていなければ反応は進まない。よって、反応速度定数は分子の〔**頻度因子**〕と〔**活性化エネルギー**〕を越えるエネルギーをもつ分子の割合の積の形で表現することができる。これを数式で表したものは、〔**Arrhenius (アレニウス)**〕の式と呼ばれる。

問 7 活性化エネルギーが 140 kJ mol^{-1} 、頻度因子が $2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ の一次反応がある。この反応で 60 分後の反応率が 60 % となる温度を算出せよ。

解答

$$t = 0, [A] = [A]_0, t = 60 \times 60 = 3600 \text{ 秒で } [A] = 0.6[A]_0$$

一次反応であるので,

$$0.6[A]_0 = [A]_0 \exp(-3600k), \quad k = 1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \text{ に代入して}$$

$$1.4 \times 10^{-4} = 2.0 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{140 \times 10^3}{8.31T}\right)$$

$$T = 403 \text{ K}$$

問8 ある反応において, 20 °C から 30 °C に温度を上げたところ, 反応速度が 2 倍になった. この反応の活性化エネルギーを求めよ.

解答

異なった温度での反応速度定数から活性化エネルギーを求める

$$E_a = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = \frac{8.31 \times \ln 2}{\frac{1}{293} - \frac{1}{303}} = 51.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$T_1 < T_2 \text{ とする}$$

問9 Michaelis-Menten の式について, $[S] = K_m$ のときの反応速度を求め, Michaelis-Menten の式のプロットのどこに示されるかを図示せよ.

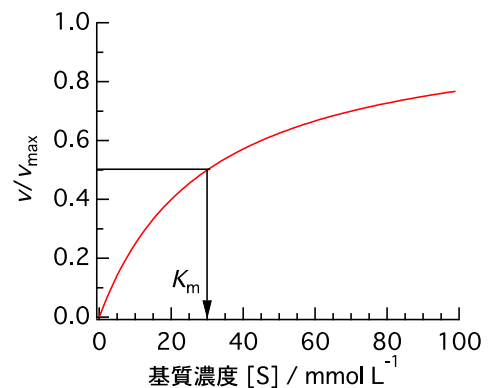
解答

$$v = \frac{k_{+2}[E]_0[S]}{K_m + [S]}, \quad [S] = K_m \text{ なので } v = \frac{k_{+2}[E]_0[S]}{2[S]} = \frac{k_{+2}}{2} [E]_0$$

なお, $v_{\max} = k_{+2}[E]_0$ なので, $v = 1/2 v_{\max}$ つまり K_m は最大速度の半分の位置での基質濃度に対応する.

$$\text{右図は, } v/v_{\max} = \frac{[S]}{K_m + [S]} \quad K_m = 30 \text{ mmol L}^{-1} \text{ として}$$

プロットしたものである. $v/v_{\max} = 0.5$ になるときの基質濃度は 30 mmol L^{-1} であり, K_m と一致することがわかる.



問10 Michaelis-Menten の式を $1/v$ を $1/[S]$ に対してプロットするとどのようなグラフになる

か示せ.

解答

$$v = \frac{[S]}{K_m + [S]} v_{\max}$$

両辺を逆数にすると

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{v_{\max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{\max}}$$

となる. このプロットは以下のようになり, Lineweaver-Burk (ラインウィーバー-バーク) プロットとよばれる.

