

うき☆すた 化学

[理論編]
が面白いほどわかる本

と学ぶ

河合塾講師
松原 隆志
【イラスト】
よし みず
美水 かがみ

“物質のなりたち”と
“物質どうしの反応”を
イラストによって
ビジュアル解説。
頭に入らない
わけがない！

©美水 かがみ/角川書店

「物質の分類」から始まって、
「モル計算」「気体」「化学平衡」まで、
「理論化学」の基本を完全網羅。
定期テスト対策にも**大学入試対策**
にも使える、オールマイティな参考書。

「化学」が
やかっこ、はじか
好きになる！

中経出版



物質の名前は
覚えるのが
大変だねえ……



化学反応式の
つくり方が
わからなくて
泣きたくなるよ……



現在、高校で「化学」を習っている『らき☆すた』のキャラクターたちが抱えている悩みは、同時に皆さんの悩みでもありますね。そんな「化学」の勉強に関するあれこれに、この本では次のようにお応えします。

- ★『らき☆すた』のキャラクターたちによって、物質のふるまいを**イメージ化**
 - ★覚えるべきポイントを示すと同時に、覚えただけでは点数がとれない内容（化学反応式のつくり方など）については、**根本の原理**からくわしく説明
 - ★『らき☆すた』のキャラクターたちが、**読者になり代わって質問**
 - ★基礎事項はもちろん、**問題の解き方**にも踏み込んで説明しているので、模擬試験や入試などで通用する“**実践力**”が身につく
- さあ、『らき☆すた』のキャラクターたちとともに、「化学」の勉強を始めましょう！

定期テストは
できるのに、模擬試験
だと点数がとれない人に
オススメです……

いっしょに
がんばろうね！



らき☆すた 化学 [理論編]

と学ぶ

が面白いほどわかる本

河合塾講師

松原 隆志

〔イラスト〕

よし みず

美水 かがみ



中経出版

『らき☆すた』と学ぶ 化学 [理論編] が面白いほどわかる本

松原 隆志
Takashi Matsubara

〔イラスト〕
美水 かがみ
Kagami Yoshimizu

- * 本書には「赤色チェックシート」が付録としてついています。
- * 卷末にとじ込んでいる「らき☆すた周期表」は、手で引っ張らず、ハサミで丁寧に切り取ってください。なお、切り取り時の損傷に関する商品の交換はご遠慮願います。

この本の特長 その①



『らき☆すた』の描き下ろしイラストをぜいたくに使った、夢のような企画が実現。こんな参考書、見たことない！

この本は、角川書店の人気コミック『らき☆すた』のキャラクターたちを、内容説明用の本文イラストとしてぜいたくに使用した、スペシャルコラボ企画です。「こなた」や「つかさ」、「かがみ」や「みゆき」(⇒キャラクターの紹介はp.2に掲載)が、覚えにくく理解しにくい“物質の基本的なしくみ”と“物質どうしの反応”をビジュアルで説明してくれるから、頭に入らないわけがない！

作者の美水かがみ先生には、この本のためだけに、たくさんのイラストを描き下ろしていただきました。『らき☆すた』の**2色イラスト**が見られるのは、全世界広しといえども、この本だけです！

この本の特長 その②



全18「章」で「理論化学」の全範囲をカバー。定期テスト対策用にも大学入試対策用にも使えるマルチユースぶり！

この本は、「化学Ⅰ」と「化学Ⅱ」で扱う「理論化学」の全履修内容を一冊で網羅しています。化学の基礎事項である「原子」「分子」「化学式」「化学反応」「モル計算」から、テストによく出る「酸・塩基」「酸化・還元」などを経て、多くの学習者が苦手とする「気体」「反応速度」「化学平衡」まで、この本だけで一気に制覇できます。

学校の授業の進度に合わせて読むのもよし、定期テストの前に集中的に取り組むのもよし、大学入試の基礎固め用として使うのもよし、使用目的は千差万別、アナタ次第。どのような使い方にも柔軟に応えられるのが、この本のいいところ。読者のレベルや使用時期を選ばない、オールマイティな参考書です。

この本の特長 その③



“読者目線”を意識したさまざまな工夫。化学指導のプロ中のプロ・松原先生だからこそ可能な“粋な計らい”的数々！

著者の松原隆志先生は、大手予備校・河合塾にて長年第一線で活躍する実力派。学習者がつまずくところ、勘違いして覚えてしまいがちなところを知り尽くしています。この本では、**松原先生が教え子たちから実際に受けた内容を、「らき☆すた」のキャラクターたちが、読者のみなさんになり代わって質問**しています。「自分もそこを聞いたかったんだ！」と、うなずきながら読めるはずです。

また、見ただけでうんざりしてしまう複雑な図版やグラフについては、横にフキダシをつけることによって、**読み取りのポイント**を示しています。ここをおさえてしまえば、図・表やグラフが出てきても、もう怖くはありません。

この本の特長 その 4



重要事項をわかりやすく解説するだけでなく、問題の解き方にもくわしく言及。“わかる”＆“とける”が実感でき、「化学」が好きになる！

松原先生の説明は、複雑な化学現象を“イメージ”でとらえさせるスグレもの。現時点における学力に関係なく、苦手な人でも簡単にわかってしまいます。この“イメージ”さえとらえられればしめたもの、あとは絶対に覚えなければならない内容が、スルスル頭に入っていきます。

でも、暗記科目ではない「化学」の場合、これだけでは不十分、問題が解けてナンボです。

そこで、この本では、頭で理解したことをすぐ確認できるよう、**確認用の「例題」を問題集と同じくらい豊富に掲載**しています。「例題」を通じて“解法”も身につくから、**短期間で得点力がみるみる向上**。その効果は、実際に読んでみて確かめてください！

この本に掲載されているイラスト



いいトコどり！



→ P.281 「第15章 化学平衡」



→ P.28 「第2章 化学結合」



→ P.207 「第11章 気体・気体の溶解度」

ようこそ、ゆる楽しい「らき☆すた」の世界へ！



→ P.172 「第9章 電気分解」



→ P.327 「第17章 コロイド」



→ P.232 「第12章 物質の三態・蒸気圧・実在気体」

『らき☆すた』について

『らき☆すた』は、(株)角川書店発行の雑誌「月刊コンプティーグ」「月刊コンプエース」に連載中(2010年現在)の4コマ漫画(美水かがみ・作)です。作品は、アニメやゲームが大好きなちょっと(いや、かなり?)オタクな主人公・泉こなたとその友人たちによる、等身大ほのぼのとしているながら、漫画やアニメのパロディが満載のややマニアックな会話が中心となっています。気の置けない友人どうしのコミュニケーションがかもし出される〜い雰囲気の心地よさと、彼女たちが過ごす何気ない日常の親しみやすさがこの作品の最大の魅力となっており、連載開始以来多くの熱狂的ファンを生み続けています。

この本では、キャラクターたちが本文中に登場し、物質や反応を説明したり、また、彼女たちが著者である松原先生に質問したりと、「『らき☆すた』ワールド」全開です。作者である美水先生には、超多忙なスケジュールの合間に縫って、こののためにたくさんの本文イラストとカバーイラストをわざわざ描き下ろしていただきました。『らき☆すた』は基本的にはモノクロの作品(カバーイラスト用にカラーの作品も一部あり)ですが、この本のイラストは、本文に合わせて2色で描かれています。『らき☆すた』の2色イラストが見られるのは、この本だけです。

この本で、『らき☆すた』と「化学」の両方が好きになってもらえれば幸いです。

この本に出てくる『らき☆すた』のキャラクター紹介



▲泉 こなた



▲柊つかさ



▲柊 かがみ



▲高良 みゆき



▲峰岸 あやの



▲日下部 みさお

はじめに

■本書のねらい

「化学は、覚えることが多くて暗記が大変……」

「理論化学の計算は公式を覚えればできるのですか？」

「化学用語がよくわかりません……」

私はこれまで、化学の学習に関して、このような質問や相談をたくさん受けきました。

これらを解決するためには、

- ① 化学の現象を正確に理解する
- ② 理論化学では、なぜそのような公式ができるのかを理解する
- ③ まぎらわしい化学用語を、それぞれきっちり区別する

という3つの点がカギとなります。

本書は、学習者が抱える①～③の悩みを解決するために、

- ・化学現象の理解
- ・化学用語の意味の理解
- ・公式の理解

の3点に特に留意して書きました。だから、化学の現象の理解をイラスト(『らき☆すた』のキャラクターたちが登場!)などでわかりやすく、またできるだけ詳しく解説しました。重要語句や、その現象から導かれる公式も、かみ砕いた言葉で解説しています。

公式については、丸暗記は回避してほしいという思いから、簡単に導出できる方法で解説しました。また、これまでの指導経験のなかで質問が多かったところや、勘違いしやすいところは、『らき☆すた』のキャラクターたちによる質問形式で取り上げています。

このように、本書にはさまざまな工夫が凝らされていますので、今から化学の学習を始めようと考えている人、化学が苦手で悩んでいる人から、ある程度化学を得意としながらも、問題は解けるのに何かい

マイチすっきりしない(本当に実力がついているのかどうか、手ごたえを感じられない)という悩みをもっている人まで、あらゆるレベルの学習者が使える一冊に仕上がっています。

■本書の特長

- ★ 章ごとに、必ずマスターしてほしい内容を **この章の目標** として提示しています。章を最後まで読み終えたあとに、ここに挙げられていることがマスターできたかどうか、自分で点検してみてください。
- ★ 『らき☆すた』のキャラクターたちが出てくる質問コーナーでは、これまで生徒から寄せられたさまざまな質問のなかから、学習者が特に間違えやすい箇所や、誤って理解してしまいがちな箇所などを取り上げ、ていねいに解説してあります。
- ★ **例題** は、本文の内容が正確に理解できているかどうかを確認してもらうために入れてあります。たとえ本文の内容を一度読んだときに解けなかったとしても、章全体を読み返してからもう一度チャレンジしてみてください。そうすることによって、知識や解法が確実に定着していきます。

■献 辞

本書の刊行にあたり、たくさんの方々にお世話になりました。中経出版の山川徹さんと山崎英知さん、株式会社オルタナプロの北林潤也さん、本書のためにわざわざイラストを描いてくださった『らき☆すた』の作者・美水かがみ先生、美水先生とのやり取りを仲介してくださった株式会社角川書店の「月刊コンプティーク」編集部の加藤剛氏には、この場をお借りしてお礼申し上げます。

また、本書は、河合塾化学科の先輩方と同僚のお陰で完成することができました。あらためてお礼申し上げます。

最後に、執筆を支えてくれた家族にも感謝します。ありがとうございます!!

まつばら たかし
松原 隆志

目 次

『らき☆すた』について 2

はじめに 3

第1章 物質の構成粒子、周期律 10

Story ① 物質の分類 10

Story ② 周期表 13

Story ③ 原子の構造 16

Story ④ 元素の周期律 20

Story ⑤ イオン 24

第2章 化学結合 27

Story ① 化学結合とは 27

Story ② 原子間でつくられる結合 30

Story ③ 共有結合 31

Story ④ イオン結合 34

Story ⑤ 金属結合 35

Story ⑥ 配位結合(化学Ⅱ) 37

Story ⑦ 分子間力(化学Ⅱ) 39

Story ⑧ 水素結合(化学Ⅱ) 44

Story ⑨ 水素化合物の沸点(化学Ⅱ) 46

第3章 化学反応式と化学量と濃度計算 48

Story ① molについて 48

Story ② 原子量と相対質量 49

Story ③ モル(mol)とは 51

Story ④ 物質量(mol)の計算 52

Story ⑤ 化学反応式と量的関係 54

Story ⑥ 過不足のある反応 56

Story ⑦ 溶液の濃度 58

第4章 热 化 学 63

- Story 1 热化学方程式 63
- Story 2 エネルギー図 67
- Story 3 反応熱 I 71
- Story 4 反応熱 II 75
- Story 5 ヘスの法則(総熱量保存の法則) 78
- Story 6 反応熱の計算 79
- Story 7 酸・塩基の反応熱の測定実験 85
- Story 8 結合エネルギー(化学II) 89

第5章 酸・塩基 93

- Story 1 酸・塩基 93
- Story 2 酸・塩基の定義 94
- Story 3 酸・塩基の価数、強弱、電離度 96
- Story 4 水素イオン濃度と pH 100
- Story 5 酸化物とその反応 103

第6章 中和反応と塩 105

- Story 1 中和反応とは 105
- Story 2 中和反応 106
- Story 3 塩 108
- Story 4 中和反応の量的関係 111
- Story 5 酸化物の反応 113
- Story 6 滴定曲線と指示薬 115
- Story 7 中和滴定の応用 122

第7章 酸化還元反応 129

- Story 1 酸化と還元 129
- Story 2 酸化と還元の定義 130

- Story ③ 酸化数 131
- Story ④ 酸化剤、還元剤 133
- Story ⑤ 酸化還元反応式のつくり方 136
- Story ⑥ 酸化還元滴定 139

第8章 金属のイオン化傾向と電池 145

- Story ① 金属のイオン化傾向 145
- Story ② 電池とは 149
- Story ③ おもな電池 151
- Story ④ 燃料電池 157
- Story ⑤ 電気量 161

第9章 電気分解 166

- Story ① 電気分解とは 166
- Story ② 電気分解の極板 167
- Story ③ 陰極・陽極で起こる反応 168
- Story ④ 融解塩電解 176
- Story ⑤ 銅の電解精錬 179
- Story ⑥ NaOH の工業的製法(陽イオン交換膜法) 182

第10章 結晶・結晶格子(化学Ⅱ) 185

- Story ① 結晶とは 185
- Story ② 結晶の分類 186
- Story ③ 結晶格子 194
- Story ④ イオン結晶の結晶格子 200

第11章 気体・気体の溶解度(化学Ⅱ) 204

- Story ① 気体 204
- Story ② 気体の諸法則 210

- Story ③ 混合気体 216
- Story ④ 気体の溶解度 222

第12章 物質の三態・蒸気圧・実在気体(化学Ⅱ) 227

- Story ① 気体・液体・固体とは 227
- Story ② 物質の状態図 229
- Story ③ 飽和蒸気圧 232
- Story ④ 理想気体と実在気体 244

第13章 希薄溶液の性質(化学Ⅱ) 250

- Story ① 希薄溶液の性質 250
- Story ② 沸点上昇度 Δt_b と凝固点降下度 Δt_f の計算 251
- Story ③ 沸点上昇と蒸気圧降下 252
- Story ④ 凝固点降下 255
- Story ⑤ 浸透圧 259

第14章 反応速度(化学Ⅱ) 264

- Story ① 反応が起こるには 264
- Story ② 活性化工エネルギーと活性化状態 265
- Story ③ 粒子のエネルギーと活性化工エネルギー 269
- Story ④ 反応速度 270
- Story ⑤ 反応速度式 272

第15章 化学平衡(化学Ⅱ) 279

- Story ① 平衡とは 279
- Story ② 可逆反応と不可逆反応 280
- Story ③ 平衡状態 281
- Story ④ 質量作用の法則 282
- Story ⑤ 平衡移動の原理(ルシャトリエの原理) 288

第16章

電離平衡・固体の溶解度(化学Ⅱ) 293

- Story ① 電離平衡とは 293
- Story ② 弱酸の電離平衡 294
- Story ③ 弱塩基の電離平衡 300
- Story ④ 緩衝液 302
- Story ⑤ 塩の加水分解 307
- Story ⑥ 溶解度積 311
- Story ⑦ 固体の溶解度 315

第17章

コロイド(化学Ⅱ) 320

- Story ① コロイドとは 320
- Story ② コロイド溶液の分類 323
- Story ③ 親水コロイド, 疎水コロイド, 保護コロイド 324
- Story ④ コロイド溶液の性質 326

第18章

分離操作・基礎法則 336

- Story ① 分離とは 336
- Story ② 分離操作の種類 336
- Story ③ 化学の基礎法則 344
- Story ④ 質量保存の法則 344
- Story ⑤ 気体反応の法則(ゲーリュサック) 345
- Story ⑥ 定比例の法則, 倍数比例の法則 346
- Story ⑦ 原子説と分子説 347

さくいん 350

本文イラスト：美水 かがみ

物質の構成粒子、周期律

この章の目標



純物質と混合物、単体と化合物を理解する。



周期表と周期律を理解する。



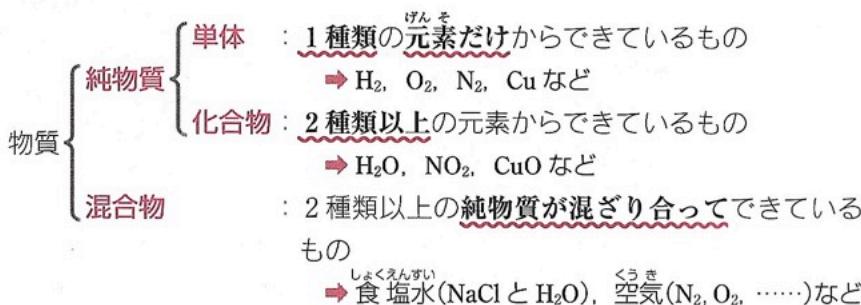
イオン化エネルギー、電子親和力、電気陰性度を理解する。



イオンを理解する。

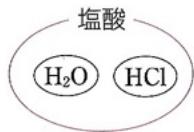
Story ① 物質の分類

まわりにある物質は、次のように分類されるんだよ。まず、**純物質**と**混合物**。次に、純物質の中には、**単体**と**化合物**が含まれているんだ。これらは、いったいどうやって分類されているんだろう。

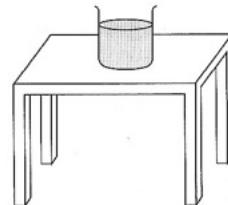


なるほど~!!





いろいろ
な物質が
あるね



前のページの表で、具体的な物質を見てみよう。

まず、純物質(Cu や H_2O など)と混合物(食塩水や空気など)を比べると、純物質は1種類の単体または化合物のみで、混合物は2種類以上の単体または化合物が混ざり合っているものだね。

次に、単体と化合物を比べると、単体は1種類の元素のみからなるもので、化合物は2種類以上の元素からなるものだとわかったね。



ところで元素って？

答 元素は物質を構成する成分で、たとえばメタン CH_4 には炭素 C が含まれているとか、塩化ナトリウムにはナトリウム Na が含まれているとか、その物質に何が含まれているかを表現するときのことばだよ。

例題 1

次の(1)～(5)の物質を混合物と純物質に分類しなさい。さらに、純物質については単体または化合物にも分類しなさい。

- | | | |
|-------------|-------------|--------|
| (1) 酸素 | (2) 石油 | (3) 塩酸 |
| (4) 酸化銅(II) | (5) 塩化ナトリウム | |

●解答●

- (1) 純物質 \rightarrow 单体 \rightarrow 酸素は O_2 で表される。
- (2) 混合物 \rightarrow 石油は、炭素数の異なる炭化水素(有機化合物)の混合物。
- (3) 混合物 \rightarrow 塩酸は、塩化水素 HCl を水 H_2O に溶解させたもの。
- (4) 純物質、化合物 \rightarrow 酸化銅(II)は CuO で表され、銅と酸素からできている。
- (5) 純物質、化合物 \rightarrow 塩化ナトリウムは $NaCl$ で表され、 Na^+ と Cl^- からできている。

例題2

次の(1)～(4)の下線を引いた物質は、单体または元素のどちらの意味で用いられているか、答えなさい。

- (1) 水を電気分解すると、水素と酸素が生成する。
- (2) 銀を酸化すると酸化銀が生成する。
- (3) グルコースには炭素が含まれている。
- (4) 空気には酸素や窒素が含まれている。

●解答●

- (1) 单体 \rightarrow 水 H_2O を電気分解すると、 $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ の反応が起こる。
酸素は O_2 なので、单体。
- (2) 单体 \rightarrow 銀 Ag を酸化すると、酸化銀が生成する。
- $$4Ag + O_2 \rightarrow 2Ag_2O$$
- よって、銀は Ag なので、单体。
- (3) 元素 \rightarrow グルコースは分子式が $C_6H_{12}O_6$ なので、炭素はグルコースを構成する成分元素である。
- (4) 单体 \rightarrow 空気の約 80 % が窒素 N_2 、約 20 % が酸素 O_2 である。よって、窒素は N_2 なので、单体。

区別のしかたは、まず「单体」と考えてみて、当てはまらなかつたら「元素」と考えればいいんだな



Point 1-1 物質の分類

- ① **元素**：物質を構成する成分
- ② **単体**は1種類の元素からできているが、**化合物**は2種類以上の元素からできている。
- ③ **混合物**は、2種類以上の純物質が混合したもの。

元素と単体の区別
は難しい……



Story ② 周期表

▶ **周期表**……元素を原子番号順に並べ、類似した性質の元素が縦の列に配列されたようにしたもので、縦の列を**族**、横の列を**周期**という。周期表第4周期までは次のようになる。

周期\族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H																	He	
2	Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	

■ → 金属元素 ■ → 非金属元素

■ → 遷移元素 ■ → 以外 → 典型元素

ここで、1族、2族、12~18族元素は**典型元素**とよばれ、3~11族元素は、**遷移元素**とよばれているんだ。

▶ **典型元素** …… 最外殻電子(一番外側の電子殻に入る電子)の数は、族番号の一の位の数字と同じ数。

同族元素の性質は似ている。 **例外** He(18族) → 2個

▶ **遷移元素** …… 最外殻電子の数は、2個または1個。

隣り合つた元素の性質は似ている。

別の分類をすると、周期表で **□** のついた元素を **金属元素** といい、電子を放出して陽イオンになりやすい性質がある。

その他の元素を **非金属元素** といい、金属元素のような性質をもたないんだ。18族元素の電子配置はとくに安定で、18族元素以外の非金属元素は電子を受け取って陰イオンになりやすい性質があるんだよ。



非金属元素には遷移元素はないの？

答 正解!!

遷移元素はすべて金属元素に属しているんだ。だから、金属元素は典型元素と遷移元素があるけど、非金属元素は典型元素のみなんだ。

例題 3

周期表第4周期までの元素について、次の問1～3に答えなさい。

周期 \ 族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																He	
2	Li	Be																
3	Na	Mg															Ar	
4	K	Ca	(c)	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	(d)	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

問1 周期表中の(a)～(d)に当てはまる元素の元素記号を記しなさい。

問2 遷移元素は何個あるか、答えなさい。

問3 非金属元素は何個あるか、答えなさい。

●解答●

問1 (a) N (b) Cl (c) Sc (d) Cu

問2 9個

第4周期の3族のScから11族のCuまでが遷移元素。

問3 17個

H, He, B, C, N, O, F, Ne, Si, P, S, Cl, Ar, As, Se, Br, Krの17個が非金属元素。

Hは非金属元素！

注意 周期表で右上が非金属元素なので、離れているHに注意!!

Point 1-2 周期表

① 周期表は元素を**原子番号順**に並べたもの。同族元素の性質は似ている。

② **典型元素**：同族元素(縦並びの元素)の性質は似ている。

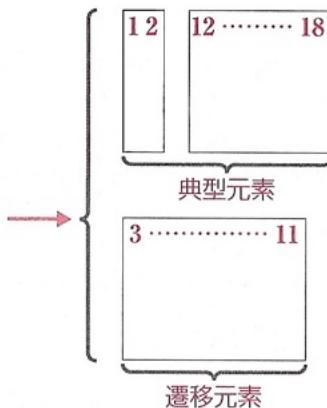
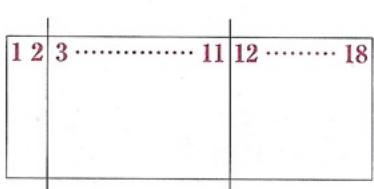
遷移元素：同族元素だけでなく、隣り合う元素の性質も似ている。

③ **金属元素**：電子を放出して安定な陽イオンになりやすい。

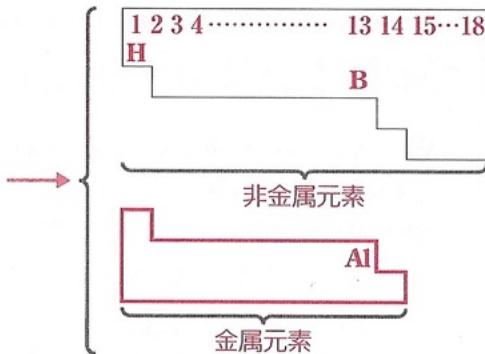
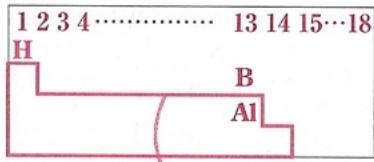
非金属元素：希ガスを除いて、電子を受けとり安定な陰イオンになりやすい。

典型元素と遷移元素、金属元素と非金属元素の分け方は別々だよ。





典型元素と遷移元素を区別しよう!!



金属元素と非金属元素を区別しよう!!



Story ③ 原子の構造

(1) 原子は、物質を構成する最小単位のもので、原子の中心には原子核があり、そのまわりを電子が回っているんだ。

原子核は、陽子と中性子からできていて、陽子の数は原子番号と同じなんだ。だから、原子番号 6 の C 原子の陽子の数は 6 個なんだよ。

たとえば、陽子の数が 6 個、中性子の数が 6 個の C 原子は、下のように書くんだ。この元素記号の左下の数字を原子番号、左上の数字を質量数というんだ。

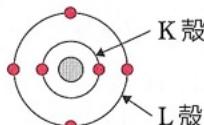
$$6 + 6 = 12 \quad {}^{12}_6 \text{C}$$

原子番号 = 陽子の数

質量数 = 陽子の数 + 中性子の数

という関係があるんだよ。

また、電子は電子殻に収容され、その電子殻は、原子核に近いほうから順に **K殻**, **L殻**, **M殻**, **N殻**, ……といつて、それぞれの電子殻に収容される電子の最大数はそれぞれ、**2**, **8**, **18**, **32**, ……, **$2n^2$ [個]** となるんだよ。



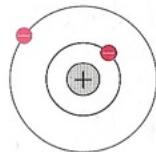
▲ C 原子の電子配置
(○は原子核、●は電子を表す)

電子殻	電子数
K殻	1 番目 2×1^2
L殻	2 番目 2×2^2
M殻	3 番目 2×3^2
	n 番目 $2 \times n^2$

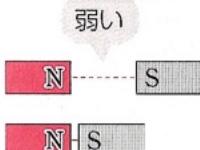


なぜ電子は内側から順番に入っていくの？

答 原子核にある陽子が正電荷をもっているために、負電荷をもつ電子が静電気力で引きつけられているんだ。このとき、原子核に近いほうより静電気力が強くなるから、静電気力の強い内側から電子が収容されていくんだよ。



原子核が+で電子は-だから、近いほど強く引きつけるぜえ



磁石でも近いほど引きつける力は強いよね

弱い



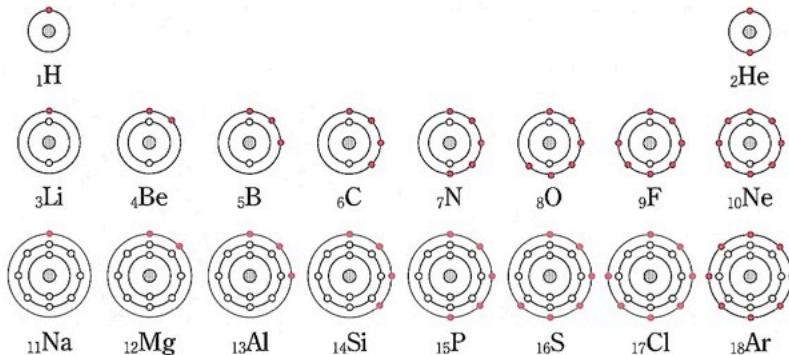
N S

N S

強い

(2) 原子番号1～18の原子の電子配置を書いてみると下のようになるんだ。電子配置には次の約束があるんだよ。

- ① 原子核に近い電子殻から順番に電子が収容されていく。
 - ② 最外殻電子の数は8を超えることはできない(ただし、K殻は2)。
- この2つの約束を頭に入れて、これら原子の電子配置を見てみよう。



▲ おもな原子の電子配置の模式図

(中心の○；原子核、円周上の。；内核の電子、円周上の・；最外殻電子)

原子番号	元素記号	K	L	M
1	H	1		
2	He	2		
3	Li	2	1	
4	Be	2	2	
5	B	2	3	
6	C	2	4	
7	N	2	5	
8	O	2	6	
9	F	2	7	
10	Ne	2	8	
11	Na	2	8	1
12	Mg	2	8	2
13	Al	2	8	3
14	Si	2	8	4
15	P	2	8	5
16	S	2	8	6
17	Cl	2	8	7
18	Ar	2	8	8

原子番号	元素記号	K	L	M	N
19	K	2	8	8	1
20	Ca	2	8	8	2
21	Sc	2	8	9	2
22	Ti	2	8	10	2
23	V	2	8	11	2
24	Cr	2	8	13	1
25	Mn	2	8	13	2
26	Fe	2	8	14	2
27	Co	2	8	15	2
28	Ni	2	8	16	2
29	Cu	2	8	18	1
30	Zn	2	8	18	2
31	Ga	2	8	18	3
32	Ge	2	8	18	4
33	As	2	8	18	5
34	Se	2	8	18	6
35	Br	2	8	18	7
36	Kr	2	8	18	8

遷移元素

▲ 原子の電子配置

ここで、電子の入り方の様子が少し違うのが、原子番号 21～29 の原子だよね。ここは、最外殻(N殻)に入る電子の数が2個または1個で、内殻(M殻)に入る電子の数が増えているよね。この元素は遷移元素というんだ。周期表で確認しておこう！



なぜカリウム原子の電子配置は $K^2L^8M^9$ とならないの？

答 Kの原子番号は19なので、原子には19個の電子が存在するよね。まず、電子は、内側のK殻に2個、L殻に8個収容されることはOKかな。次に、M殻の最大収容数は18だけど、電子配置の約束②から、最外殻電子の数は8を超えないんだ。だから、残りの9個の電子のうち、8個はM殻に、1個は最外殻のM殻に入らざるを得ないんだよ。つまり、Kの電子配置は、 $K^2L^8M^8N^1$ なんだ!!

例題4

次の(1)～(4)の原子の電子配置を例のようにそれぞれ記しなさい。

例 Na : $K^2L^8M^1$

- (1) N (2) Mg (3) S (4) Ca

・解答・

- (1) **N** : $K^2L^5 \rightarrow$ N 原子の原子番号は7。7個の電子はK殻に2個、L殻に5個収容される。
- (2) **Mg** : $K^2L^8M^2 \rightarrow$ Mg 原子の原子番号は12。12個の電子はK殻に2個、L殻に8個、M殻に2個収容される。
- (3) **S** : $K^2L^8M^6 \rightarrow$ S 原子の原子番号は16。16個の電子はK殻に2個、L殻に8個、M殻に6個収容される。
- (4) **Ca** : $K^2L^8M^8N^2 \rightarrow$ Ca 原子の原子番号は20。20個の電子はまず、K殻に2個、L殻に8個入る。次に、残りの電子は10個なので、M殻に8個の電子を入れると2個の電子が余り、その2個の電子はN殻に入る。

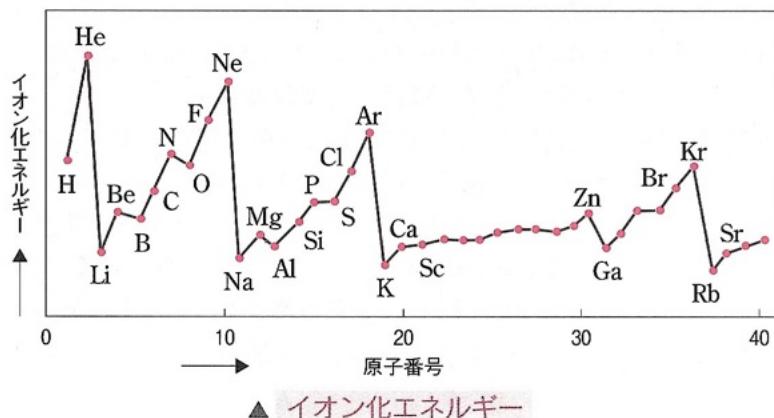
Point 1-3 電子配置

- ① 電子殻に入る電子の最大数は、 n 番目の電子殻で $2n^2$ [個]。
- ② 電子配置について
 - (1) 内側の電子殻から電子が入る。
 - (2) 最外殻に入る電子の最大数は 8 を超えない。

Story 4 元素の周期律

元素を原子番号順に並べていくと、性質の変わり方が似た傾向で繰り返されていくんだ。これを元素の周期律といい、イオン化エネルギー、電子親和力、電気陰性度などがあるんだ。

►イオン化エネルギー……気体状態の原子から電子1個を取り去って1かぎょうの陽イオンとするのに必要な最小のエネルギーを(第一)イオン化エネルギーという。周期表で右上にある元素ほど、イオン化エネルギーは大きくなる傾向にある。イオン化エネルギーが大きいほど陽イオンになりにくい。

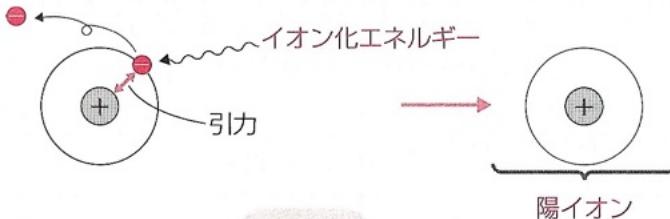


▲ イオン化エネルギー



どうしてイオン化工エネルギーが大きい元素の原子は、陽イオンになりにくいん？

答 電子は、原子核中の陽子との静電気力^{ようし せいでんきりょく}によって原子核に引きつけられているんだ。だから、静電気力が強くはたらいている場合は、その力より大きなエネルギー(イオン化工エネルギー)を加えないと電子を取り去ることができないんだよ。



▶電子親和力……気体状態の原子が電子1個を取り入れて1価の陰イオンとなるときに放出するエネルギーを電子親和力^{いんわるき}という。電子親和力が大きいほど陰イオンになりやすく、同一周期では、ハロゲン元素^{じゅうごく}(17族元素)が最大である。



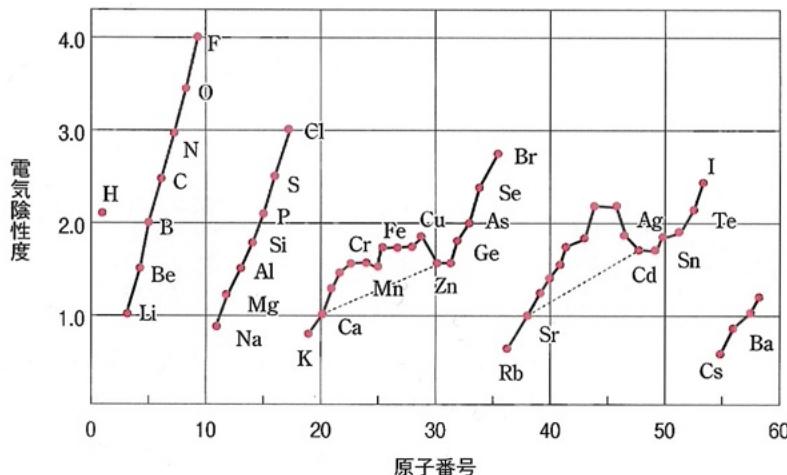
なぜ同一周期ではハロゲン元素が最大なのかな？

答 安定な電子配置は、希ガス(18族元素)型なんだ。ハロゲン元素の原子は、電子を1個受けとることにより、希ガス型の電子配置をとることができるものなんだよ。そのときのエネルギーの差が電子親和力となつて放出されるんだ。ハロゲン元素以外の原子は、電子を1個受けとっても希ガス型の電子配置をとれないので、放出するエネルギーはハロゲン元素より小さいんだよ。

電気陰性度……かがくけつごう 化学結合に関与している電子を引きつける尺度を表している。この値が大きいほど、電子を強く引きつけるので、その結合には極性が生じる。電気陰性度の最も大きい元素はフッ素 F。

H 2.1								
Li Be 1.0 1.5						B C N O F 2.0 2.5 3.0 3.5 4.0		
Na Mg 0.9 1.2						Al Si P S Cl 1.5 1.8 2.1 2.5 3.0		
K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br 0.8 1.0 1.3 1.5 1.6 1.6 1.5 1.8 1.8 1.8 1.9 1.6 1.6 1.8 2.0 2.4 2.8								

▲ ポーリングの電気陰性度



▲ 電気陰性度の周期性



なぜ希ガス元素(18族元素)の電気陰性度はないの?

答 希ガス元素は、他の原子と電子のやりとりをしなくても安定な電子配置をとっているから、ほとんど化学結合をしないんだ。だから、電気陰性度は定義しないんだよ。

例題 5

周期表第3周期までの元素について、次の問1～3に答えなさい。

周期	族	1	2	13	14	15	16	17	18
1		H							He
2		Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
3		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

問1 (第一)イオン化エネルギーの最も大きいものと最も小さいものの元素記号をそれぞれ記しなさい。

問2 電気陰性度の最も大きいものの元素記号を記しなさい。

問3 第3周期の元素の原子のうちで、電子親和力の最も大きいものの元素記号を記しなさい。

・解答・

問1 最大 He 最小 Na

イオン化エネルギーは、周期表で右上のものほど大きく、左下のものほど小さくなる傾向にある。だから、最大は He で最小は Na。

問2 F

電気陰性度は、18族元素を除いて、イオン化エネルギーと傾向が似ているので、最大は F。

問3 Cl

電子親和力は、同一周期ではハロゲン元素(17族元素)の原子が最大となるので、最大は Cl。

Point 1-4 イオン化エネルギー、電子親和力、電気陰性度

- ① イオン化エネルギーは吸収されるエネルギー。最大は He。
- ② 電子親和力は放出されるエネルギー。同一周期で最大はハロゲン元素(17族元素)。
- ③ 電気陰性度は、電子を引きつける強さ。最大は F。

Story 5 イオン

イオンは、原子または原子団が電子を受けとったり、電子を^{でんし}放したりすることによってできた、電荷をもった粒子なんだ。

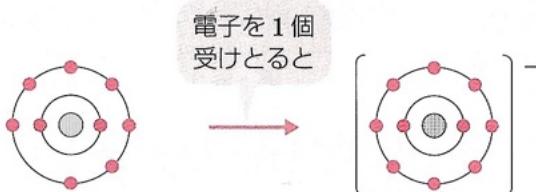
おもなイオンを、次の表で見てみよう。

陽イオン	名 称	陰イオン	名 称
Na^+	ナトリウムイオン	Cl^-	塩化物イオン
K^+	カリウムイオン	O^{2-}	酸化物イオン
Mg^{2+}	マグネシウムイオン	OH^-	水酸化物イオン
Cu^{2+}	銅(II)イオン	NO_3^-	硝酸イオン
Al^{3+}	アルミニウムイオン	SO_4^{2-}	硫酸イオン



イオンってどうやってできるの？

答 たとえば、フッ素原子Fが電子を1個受けとると、フッ化物イオン F^- になるんだ。



	フッ素原子		フッ化物イオン
陽子の数	9個 (電荷 + 9)		9個 (電荷 + 9)
電子の数	9個 (電荷 - 9)		10個 (電荷 - 10)
全電荷	0		-1

このとき、フッ化物イオン F^- は、希ガス元素のネオン Neと同じ電子配置となり、安定になっているね。



う～ん、原子がイオンになるときの考え方方がわからない……

答 希ガス元素以外の原子は、電子を受けとったり、放出することによって、安定な希ガス元素と同じ電子配置をとるんだ。だから、^{えんそ}塩素原子Clは電子1個を受けとり、アルゴンArと同じ電子配置の塩化物イオンCl⁻に、マグネシウム原子Mgは電子2個を放出して、ネオンNeと同じ電子配置のマグネシウムイオンMg²⁺になりやすいんだよ。

例題 6

次の(1)～(5)のイオンの電子配置は、それぞれどの希ガス元素の電子配置と等しいか、元素記号で答えなさい。

- (1) O²⁻ (2) Al³⁺ (3) Ca²⁺ (4) Li⁺ (5) Br⁻

解答

- (1) **Ne**→^{さんそ}酸素は原子番号8の元素であり、電子2個を受けとった酸化物イオンO²⁻は電子が10個で、Neと同じ電子配置をとる。
- (2) **Ne**→アルミニウムは原子番号13の元素であり、電子を3個放出したアルミニウムイオンAl³⁺は電子が10個で、Neと同じ電子配置をとる。
- (3) **Ar**→カルシウムは原子番号20の元素であり、電子を2個放出したカルシウムイオンCa²⁺は電子が18個で、Arと同じ電子配置をとる。
- (4) **He**→リチウムは原子番号3の元素であり、電子を1個放出したリチウムイオンLi⁺は電子が2個で、Heと同じ電子配置をとる。
- (5) **Kr**→^{じゅうそ}臭素は原子番号35の元素であり、電子を1個受けとった臭化物イオンBr⁻は電子が36個で、Krと同じ電子配置をとる。

Point 1-5 イオンのでき方

- ① 原子は、電子を放出したり、受けとったりして安定な希ガス元素の電子配置をとろうとする。
- ② 電子を a 個放出すれば、 a 価の陽イオンに、電子を b 個受けとれば、 b 価の陰イオンとなる。

原子はみんな、希ガス元素と同じ電子配置をとって安定になりたいんですね



化学結合

この章の目標

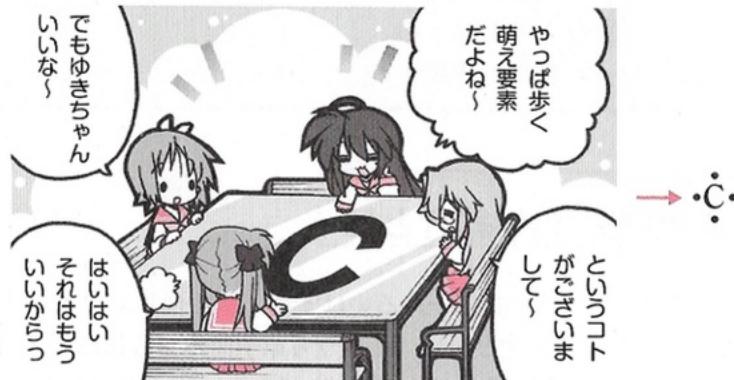
- 金属元素と非金属元素の価電子を確認する(電子式を理解する)。
- 原子間の結合を区別する。
- 分子間力を理解する。
- 分子の極性を理解する。

Story ① 化学結合とは

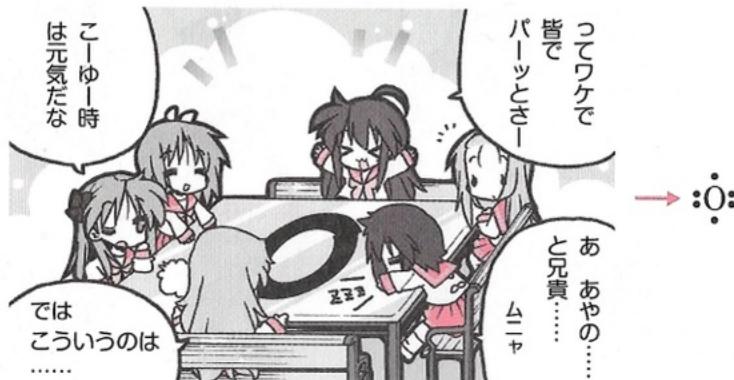
物質は、いくつかの原子あるいはイオンが結合してできているんだ。この結合を**化学結合**といい、このうち原子間の結合には、**共有結合**、**イオン結合**、**金属結合**、**配位結合**があり、分子間の結合には、**分子間力**があるんだ。だから、化学結合を勉強することは、粒子どうしの結合を理解することなんだよ。



まず、結合を考へるために電子式を確認してみよう。電子式は、最外殻電子を点で示した式なんだ。たとえば、14族元素の炭素Cには4個、16族元素の酸素Oには6個の最外殻電子があるよね。これを電子式で表すとき(ただし、He型の電子配置を考えるとき以外)、元素記号のまわりに電子を置いていくんだ。元素記号を大きなテーブルと考えて、テーブルのまわりに2人がけのいすが4脚あると考えてみよう。すると、炭素Cでは、下図のように電子が入っていくんだ(それぞれのいすに座る)。



また、酸素Oでは、下図のように4個の電子まではバラバラに入ることはできる(座れる)けど、あと2個の電子はバラバラには入れない(座れない)ので、相席するしかないんだね。



例題 1

次の(1)~(5)の原子を電子式で表しなさい。

- (1) H (2) Na (3) N (4) Cl (5) S

解答

- (1) H· (2) Na· (3) · $\ddot{\text{N}}$ · (4) : $\ddot{\text{Cl}}$ · (5) · $\ddot{\text{S}}$ ·

Hは第1周期だよ

Point 2-1 電子式

- ① 電子式は、最外殻電子を点で示した式。
- ② 元素記号を囲むように、電子をかいていく。このとき、まず1個ずつかいていき、電子の数が4個を超えたとき、対になるようにかいていく。

がんばって～!!



Story ② 原子間でつくられる結合

げんし
原子間の結合を考えていくときには、^{きんぞく}金属元素か非金属元素のどちらが結合に関係しているかを考えてみるとわかりやすいよ。

大きく分けると、次のように分類できるんだ。

- 金属元素どうし : **金属結合**
- 金属元素と非金属元素 : **イオン結合**
- 非金属元素どうし : **共有結合**

周期表左側が金属、右側が非金属だよ

周期	族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1		H																He	
2		Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3		Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

おまけ

原子の電気陰性度の大小、つまり原子間の電気陰性度の差(極性)の大きさから考えることもできるんだ。

- 電気陰性度の大きい原⼦どうし : **共有結合**
- 電気陰性度の大きい原⼦と⼩さい原⼦ : **イオン結合**
- 電気陰性度の⼩さい原⼦どうし : **金属結合**

Point 2-2 金属元素と非金属元素の性質の違い

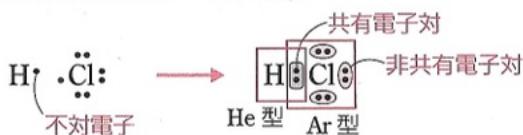
- 金属元素には、電子を放出して陽イオンになりやすい性質がある(電子はいらない)。
- 非金属元素(希ガス元素を除く)には、電子を受けとつて陰イオンになりやすい性質がある(電子がほしい)。

Story ③ 共有結合

(1) 共有結合は、原子が不対電子を出し合ってできる結合で、できた電子対を共有電子対というんだ。次のH原子とCl原子からHCl分子ができる例を見てみよう。

H原子は価電子を1つもち、電子を1個受けとることで、He(希ガス元素)と似た安定な電子配置をとることができる。また、Cl原子は最外殻に7個の電子をもち、電子を1個受けとることで、Ar(希ガス元素)と似た安定な電子配置をとることができる。だから、H原子とCl原子は価電子を1つずつ出し合って共有電子対をつくるんだ。

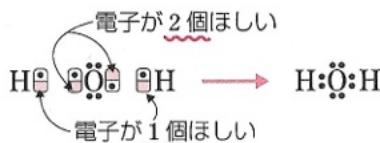
なお、Cl原子にはH原子と結合していない電子対が3個あるんだ。この電子対を非共有電子対というんだよ。



(2) 原子どうしが不対電子を出し合って共有結合をつくるんだったよね。では、次に分子の電子式を書く練習をしてみよう。

たとえば、H₂O分子について考えてみるよ。H原子には価電子が1個、O原子には価電子が6個存在しているよね。H原子は、電子を1個受けとると希ガス元素のHeと似た電子配置に、O原子は、電子2個を受けとると希ガス元素のNeと似た電子配置になるので安定になるんだ。

だから、H原子は電子が1個ほしいので、O原子の電子を1個もたせてもらひ、そのかわりに、H原子はO原子に電子を1個もたせてあげるんだ。



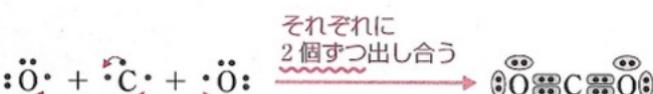
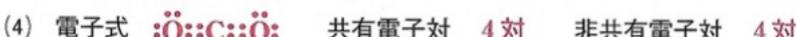
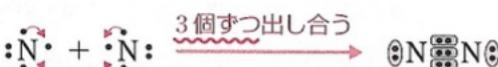
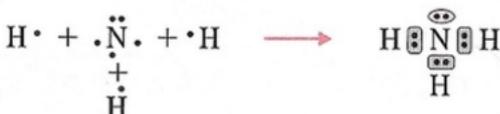
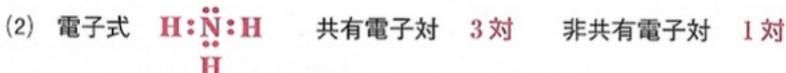
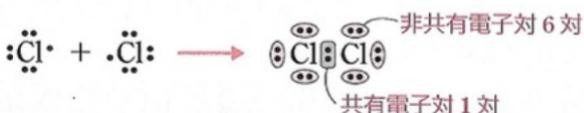
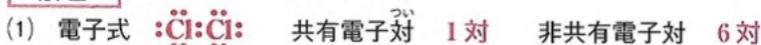
このように、H₂O分子はH原子2個とO原子1個が結合するんだ。

例題 2

次の(1)～(4)の分子を電子式で表しなさい。また、それぞれの分子中の共有電子対と非共有電子対の数を記しなさい。

- (1) Cl₂ (2) NH₃ (3) N₂ (4) CO₂

解答





きょうゆうけつごう 共有結合は、電子がほしい原子どうしの結合なのよね？

答 正解!! 共有結合は、電子を受けとって希ガス元素に似た安定な電子配置をとりたい原子どうしの結合なんだよ。原子どうしが強く結びついているから、共有結合は強い結合なんだ。

Point 2-3 共有結合

- ① **共有結合** : 原子間で不対電子を出し合ってできた、
共有電子対による結合
- ② **非共有電子対** : 電子対のうち、原子間で共有していないもの

原子は安定になりたい
から、お互いにもっている電子がほしくなつ
てくっつくんだね



Story ④ イオン結合

イオン結合^{けつごう}は、陽イオンと陰イオンが、静電気力^{せいでんきりょく}(クーロン)によって引きつけられることから生じる結合なんだ。
電気陰性度の小さい原子(金属)と電気陰性度の大きい原子(非金)の間では、電子が次のように移動するんだよ。



だから、金属の原子は電子を放出して陽イオンに、非金属の原^{へいしゆ}子を受けとて陰イオンになり、静電気力で引きつけられてイオ^{イオ}ン結合ができるんだよ。



なお、静電気力は磁石のN極とS極のような引き合う力なんだから、静電気力はイオンの価数^{かすう}が大きいほど強く、イオン間の距離^{きんざく}(中心間の距離)が短いほど強いんだよ。

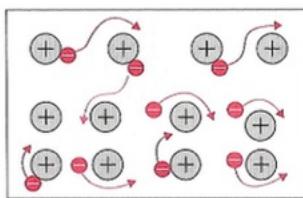
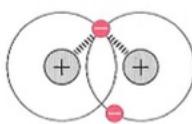
Point 2-4 イオン結合

- ① 陽イオンと陰イオンの間にはたらく静電気力(クーロン力)によって生じる結合。
- ② イオン結合の強さは、静電気力の大きさで考える。だから、イオンの価数が大きいほど、またイオン間の距離が短いほど強い。

Story 5 金属結合

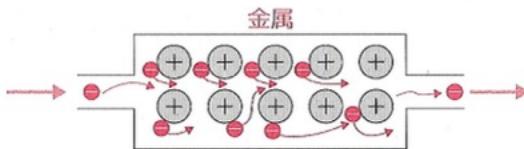
金属結合は、次の左図のように、原子核中にある正電荷をもつ陽子と電子殻をまわる電子によって、原子どうしが引きつけられて生じる結合なんだ。

このとき、金属原子の価電子は、金属元素のイオン化エネルギーがあまり大きくなないので、次の右図のように、原子間を自由に動くことができる。この電子を自由電子とよぶんだ。



金属が電気を通るのは、自由電子と関係があるのか？

答 正解!! 金属に電源をつなぐと、電源から流れてきた電子が金属の中に入り、自由電子が移動して電気が流れるんだ。



Point 2-5 金属結合

- ① 金属元素の原子間で生じる結合。
- ② 原子間を結ぶ電子は、原子間を自由に動くことができるので、自由電子とよばれる。

例題3

次の(1)～(4)の原子間の結合を、共有結合、イオン結合、金属結合に分類しなさい。

- (1) KCl (2) HCl (3) Cu (4) Si

解答

- (1) イオン結合→Kは金属元素、Clは非金属元素なので、KとClの原子間の結合はイオン結合。
- (2) 共有結合→HとClはともに非金属元素なので、HとClの原子間の結合は共有結合。
- (3) 金属結合→Cuは金属元素なので、金属結合。
- (4) 共有結合→Siは非金属元素なので、共有結合。

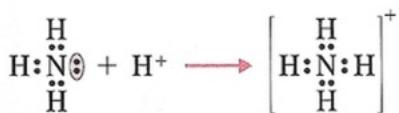
イオン結合は、陽イオンと陰イオンが静電気力で引きつけられる結合なんだな



Story 6 配位結合(化学Ⅱ)

配位結合は、非共有電子対をもつ粒子に一方的に他の粒子が結合するものなんだ。たとえば、アンモニア NH_3 に水素イオン H^+ が配位結合して、アンモニウムイオン NH_4^+ ができる場合を考えてみよう。

アンモニア NH_3 の N 原子には、非共有電子対が 1 対あるんだ。 H^+ は非共有電子対を 1 対(電子を 2 個)受けとることで He と似た電子配置をとり、安定になるんだ。



配位結合と共有結合の違いは?

答 共有結合は、不对電子を出し合って共有電子対をつくる結合だつたよね。でも、配位結合は非共有電子対に一方的に結合してできる結合なんだ。



NH_4^+ の N-H 結合は区別できるの?

答 NH_3 の N-H 結合は、3 本の共有結合だよね。ここでさらに NH_3 に H^+ が配位結合して NH_4^+ ができるんだつたね。でも、結合した後は、 NH_4^+ の 4 本の N-H 結合は区別できないんだ。ということは、4 本の N-H 結合は共有結合なんだよ。だから、区別できないんだ。



Point 2-6 配位結合

- ① 他の原子団またはイオンが非共有電子対に一方的に結合して生じる結合。
- ② 結合した後は共有電子対となり、区別できない。

非共有電子対に
一方的にくっつ
いて安定になる
んだよな



Story 7 分子間力(化学Ⅱ)

分子間力^{ぶんしょくりょく}は、分子間にはたらく力で、ファンデルワールス力、^{すいそくわるい}水素結合、^{きよくせい}極性分子の引力^{いんりょく}などさまざまな力があるんだ。

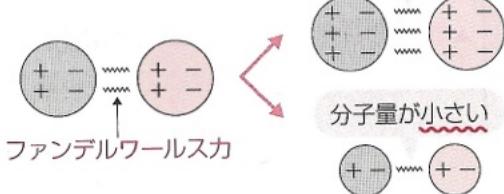
(1) 分子間にはたらいている普遍的な引力をファンデルワールス力といい、分子量が大きいほど強くなるんだ。



ファンデルワールス力ってどんな力?

答 分子はいくつかの原子が結合してできたものだから、分子内には正電荷^{けんし}をもつ陽子、電荷をもたない中性子、負の電荷をもつ電子^{でんし}が存在しているんだ。分子の表面に電荷の一部が現れると、他の分子の表面にもその反対符号の電荷が現れ、分子間に引力がはたらくんだ。これがファンデルワールス力なんだ。また、分子量が大きい分子ほど陽子と電子が多いので、分子の表面に現れる電荷が多くなり、ファンデルワールス力が大きくなるんだ。

分子量が大きい



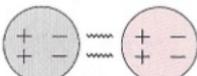
例題 4

次の(1)～(3)で、ファンデルワールス力の大きいほうをそれぞれ選びなさい。

- (1) CO_2 と H_2 (2) CH_4 と C_2H_6 (3) CH_4 と SiH_4

解答

- (1) $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ の分子量は 44, H_2 の分子量は 2 なので、 CO_2 のほうがファンデルワールス力は大きい。
- (2) $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4$ の分子量は 16, C_2H_6 の分子量は 30 だから、ファンデルワールス力は C_2H_6 のほうが大きい。炭化水素では、炭素数が大きくなるほど、分子量が大きくなるので、ファンデルワールス力は大きくなる。
- (3) $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_4$ の分子量は 32, CH_4 の分子量は 16 だから、ファンデルワールス力は SiH_4 のほうが大きい。同族元素の水素化合物では、原子番号が大きいほど、ファンデルワールス力は大きくなる。
- (2) 極性分子は分子に極性(電荷の偏り)がある分子で、無極性分子は分子に極性がない分子なんだ。極性分子は、もともと分子に電荷の偏りがあるから、分子の表面に電荷が現れやすいんだ。だから、分子間力は、同程度の分子量の分子を比べたときには、無極性分子より極性分子のほうが強くなるんだ。



▲ 無極性分子



▲ 極性分子



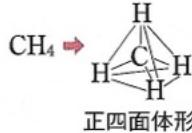
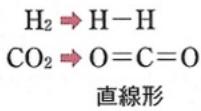
極性ってなあに？

答 少し前でふれたけど、結合の極性は、けつこう結合している原子間の電荷の偏りのこと。極性は、結合している原子の電気陰性度の差で考えるから、電気陰性度の差が大きい原子間の結合ほど大きくなるんだよ。

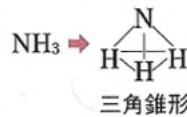
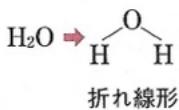
極性分子と無極性分子を区別するときには、まず次の①と②を考えてみよう。

- ① 結合の極性……異なる原子間の結合には極性が存在する。
- ② 分子の形……分子の形によって、結合の極性が打ち消されると無極性分子に、結合の極性が打ち消されないと極性分子になる。

次に、さまざまな分子を無極性分子と極性分子に分類しよう。



▲ 無極性分子



▲ 極性分子





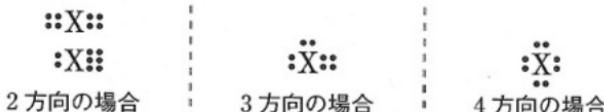
分子の形は覚えないといけねえのかな？

答 H_2O 分子は折れ線形、 CH_4 分子は正四面体形、 NH_3 分子は三角錐形、 CO_2 分子は直線形など、よく問題で出てくる形は覚えておくほうがいいね。ただ、少し難しいけど、次の考え方を理解すると、分子の形は推測できるんだよ。

分子の形の推測

分子の形を決めていくときに重要なのが、電子対なんだ。電子対どうしは反発するので、できるだけ遠ざかろうとするんだよ。

1つの原子を中心に置いたとき、その原子の電子対の方向が2方向の場合は 180° 反対向きになるんだ。また、電子対の方向が3方向の場合は平面で 120° 、4方向の場合は空間で原子を重心の位置に置いた四面体の頂点の方向になるんだ。



▲ 分子の形

(Xは原子を表す)

いま考えた電子対だけど、非共有電子対では、電子が動き回っているだけなので、分子の形を考えるときには除いてみる。すると、残った形が分子の形になるんだよ。

実際に分子の形を考えていくときには、次の①～③を順番にやっていけばいいんだよ。

- ① 分子を電子式を用いて表す。
- ② 共有電子対、非共有電子対を合わせて方向を考え、形を決める。
- ③ ②でえた形から共有電子対の方向成分のみを残す。

例題 5

次の(1)・(2)の分子について電子式を書き、分子の形を推測しなさい。



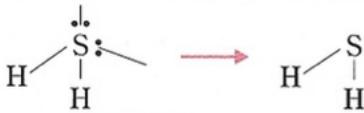
解答

(1) 電子式 $\text{H}:\ddot{\text{S}}:\text{H}$ 分子の形 折れ線形

まず、電子式を書いてみると、

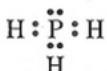


次に、Sには共有電子対が2対、非共有電子対が2対あり、合計4方向の電子対があるから、Sを中心とした四面体形になる。さらに、共有電子対の方向のみを残すと、折れ線形となる。



(2) 電子式 $\text{H}:\ddot{\text{P}}:\text{H}$ 分子の形 三角錐形

まず、電子式を書いてみると、

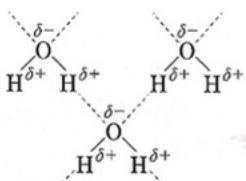


次に、Pには共有電子対が3対、非共有電子対が1対あり、合計4方向の電子対があるから、Pを中心とした四面体形になる。さらに、共有電子対の方向のみを残すと、三角錐形となる。



Story 8 水素結合(化学Ⅱ)

電気陰性度のとくに大きい元素(N, O, F)が水素と結合するとき、その結合(共有結合)には大きい極性ができるしまうんだ。すると、水素原子は+に帯電し、電気陰性度の大きい原子は-に帯電する。これによって、他の分子との間に静電気的な引力がはたらくんだ。これを水素結合といい、同程度の分子量の分子と比べたときに、水素結合を形成する分子のほうが沸点は異常に高くなるんだよ。



H₂Oの場合、水素結合は分子間だ!!

▲ H₂Oの水素結合

(—は共有結合、---は水素結合を表す)



水素結合するとファンデルワールス力ははたらかないのでしょうか?

答 ファンデルワールス力は、普遍的に分子間にはたらく引力なんだよ。だから、水素結合が形成されている分子でもファンデルワールス力ははたらいているんだ。でも、ファンデルワールス力よりも水素結合の引力のほうがはるかに強いんだよ。



水素結合は、どの結合よりも強いの?

答 それは間違いだよ。

水素結合は、分子間でできる弱い静電気的な引力だったよね。だから、共有結合、イオン結合、金属結合、配位結合と比べるとやっぱり弱い結合なんだよ。

例題 6

次の(ア)～(オ)の分子のうち、分子間に水素結合を形成するものをすべて選びなさい。

- (ア) H₂ (イ) NH₃ (ウ) CH₄ (エ) H₂S (オ) HF

解答

(イ), (オ)

水素結合を形成するものは、電気陰性度がとくに大きい原子である N, O, F の水素化合物だから、具体的には NH₃, H₂O (-OH をもつ化合物), HF となる。

Point 2-7 水素結合

- 電気陰性度の大きい N, O, F の水素化合物が分子間（または分子内）に生じる結合。
- 水素結合を分子間で形成すると、沸点は分子量から推定される沸点より異常に高くなる。

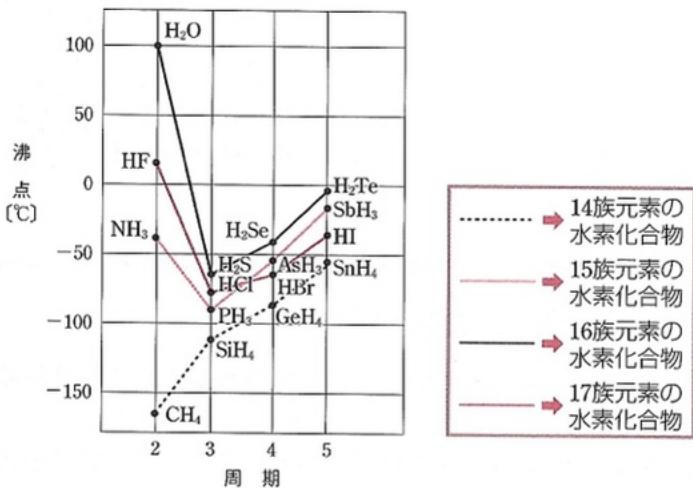
Point 2-8 分子間力の沸点(同程度の分子量)

分子間に水素結合をつくる分子 > 極性分子 > 無極性分子



Story 9 水素化合物の沸点(化学Ⅱ)

次のグラフは、周期表の14族～17族元素の水素化合物の沸点を示しているんだ。このグラフから見えてくることを、次にまとめてみよう。



次の①～③に注目して、上のグラフを見てみよう！

- ① 14族元素の水素化合物(CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4)は、いずれも分子の形が正四面体形なので無極性分子で、分子量が大きくなるほどファンデルワールス力が大きくなるので、沸点は高くなる。
- ② 15, 16, 17族元素の第3周期以降の水素化合物はいずれも極性分子なので、14族元素の水素化合物よりは沸点は高くなる。
- ③ H_2O , HF , NH_3 は、分子間にファンデルワールス力だけでなく水素結合も形成するので、沸点は異常に高くなっている。



例題7

水素化合物の沸点のグラフを参考にして、次の問1～3に答えなさい。

問1 14族元素の水素化合物は周期が大きくなるほど沸点が高くなっている。その理由を述べなさい。

問2 SiH_4 と H_2S を比べると、 H_2S のほうが沸点は高い。その理由を述べなさい。

問3 H_2S と H_2O を比べると、 H_2O のほうが沸点は高い。その理由を述べなさい。

解答

問1 14族元素の水素化合物はいずれも無極性分子なので、分子量が大きくなるほど、ファンデルワールス力が強くなるから。

問2 SiH_4 は無極性分子、 H_2S は極性分子で、分子間力は無極性分子より極性分子のほうが強くはたらくから。

問3 H_2O は分子間に水素結合を形成するから。

「 H_2O は水素結合を形成するから。」では、分子間と分子内の区別ができないので、きちんと「分子間」を入れよう

Point 2-9 水素化合物の沸点

- ① H_2O 、 HF 、 NH_3 は分子間で水素結合を形成する。
- ② 15～17族元素の水素化合物は極性分子なので沸点が高い。
- ③ 14族元素の水素化合物は無極性分子。

化学反応式と化学量と濃度計算

この章の目標



原子量、相対質量を理解する。



物質量(mol)の計算を正確に行う。



化学反応式のつくり方、化学反応式からわかるることを確認する。



化学反応式を用いた物質量の計算を確認する。



質量パーセント濃度、モル濃度、質量モル濃度を区別して、計算を正確に行う。

Story ① molについて

この分野は、「化学はどうも……」って思っているみんなには嫌われやすいんだ。でも、molは考え方がしっかりすればとてもわかりやすい単位なんだよ。あと、化学反応式がしっかり書ければ、もう化学は自分のもの!!



1 mol は……？



1 ダースと同じ
ように考えてみ
たらいかがでし
ょうか

Story ② 原子量と相対質量

^{12}C 原子の 1 個の質量は $1.993 \times 10^{-23} \text{ g}$ で、とても小さな粒子なんだよ。だから、原子やイオン 1 個の質量を計算問題で扱うのはとても大変なんだ。そこで、 ^{12}C 原子 1 個の質量を正確に 12 として、他の原子は ^{12}C 原子を基準とした相対質量で表すんだよ。



相対質量って？

答 相対質量は、 ^{12}C 原子を基準としたときに他の原子が ^{12}C 原子と比べてどれだけ質量が大きいかを表しているんだ。たとえば、A 君の体重を 60 kg, B 君の体重を 50 kg だとするよ。このとき、A 君の体重を基準の 100 とおくと、比例計算で B 君は次のように計算できるんだ。

$$\left. \begin{array}{l} \text{A 君 : } 60 \text{ kg} \rightarrow 100 \\ \text{B 君 : } 50 \text{ kg} \rightarrow x \end{array} \right\} 60 : 100 = 50 : x \quad \therefore x = 100 \times \frac{50}{60} = 83.3$$

このようにして求めたものが相対質量なんだよ。

例題 1

^{12}C 原子 1 個の質量は $1.993 \times 10^{-23} \text{ g}$, ^{13}C 原子 1 個の質量は $2.159 \times 10^{-23} \text{ g}$ である。 ^{12}C 原子 1 個の質量を基準としたときの ^{13}C 原子の相対質量を、小数第 1 位まで求めなさい。

解答

13.0

求める ^{13}C 原子の相対質量を x とおくと、

$$^{12}\text{C} : 1.993 \times 10^{-23} \text{ g} \rightarrow 12 \quad ^{13}\text{C} : 2.159 \times 10^{-23} \text{ g} \rightarrow x$$

よって、 $1.993 \times 10^{-23} : 12 = 2.159 \times 10^{-23} : x$ が成り立つから、

$$x = 12 \times \frac{2.159 \times 10^{-23}}{1.993 \times 10^{-23}} = 12.99 \approx 13.0$$

Point 3-1 相対質量

- ① 基準は、 ^{12}C 原子 1 個の質量を 12 とする。
- ② その他の原子は、 ^{12}C 原子との相対値。

▶ **原子量**……原子には、原子番号は等しいが質量数の異なる同位体が多く存在している。原子量は、存在する同位体の相対質量の平均値を表しているんだ。

原子量 = (同位体の相対質量 × 存在率) の和

例題 1 自然界には、質量数 79 の臭素 ^{79}Br が 50 %、質量数 81 の臭素 ^{81}Br が 50 % 存在している。 ^{79}Br の相対質量を 79、 ^{81}Br の相対質量を 81 としたとき、Br の原子量を整数で求める。

$$\text{原子量} = \left(79 \times \frac{50}{100} \right) + \left(81 \times \frac{50}{100} \right) = 80$$

例題 2

自然界には、質量数 35 の塩素 ^{35}Cl が 75 %、質量数 37 の塩素 ^{37}Cl が 25 % 存在している。 ^{35}Cl の相対質量を 35、 ^{37}Cl の相対質量を 37 としたとき、Cl の原子量を小数第 1 位まで求めなさい。

解答

35.5

$$\text{原子量} = \left(35 \times \frac{75}{100} \right) + \left(37 \times \frac{25}{100} \right) = 35.5$$

Point 3-2 原子量

原子量 = (同位体の相対質量 × 存在比) の和

Story ③ モル(mol)とは

モル(mol)とは、質量数12の炭素原子¹²C 12 g中に含まれる数のこと、次のような関係があるんだ。

$$1 \text{ mol} = 6.02 \times 10^{23} \text{ 個}$$

この「 6.02×10^{23} 」をアボガドロ数といい、これに「mol⁻¹」という単位をつけた「 $6.02 \times 10^{23} [\text{mol}^{-1}]$ 」を、アボガドロ定数^{ていしゅう}というんだよ。

じつは、これと同じ考え方は日常でも使っているんだ。たとえば、次の会話を見てみよう。1ダースは12個だよね。

みさお：「1ダース持ってきてよ」

かがみ：「んっ、何を……？」

この会話で気づいてほしいのは、何が1ダースなのかということ。

たとえば、鉛筆が1ダースなら鉛筆が12本、消しゴムが1ダースなら消しゴムが12個というように。これがモルを克服するヒントだよ。



1 ダース



消しゴムが1ダースは
消しゴムが12個だね



1 mol



消しゴムが1 molは
消しゴムが 6.02×10^{23} 個

Point 3-3 物質量(mol)

- ① ^{12}C 原子 12 g 中に含まれる原子の数
- ② $1 \text{ mol} = 6.02 \times 10^{23} \text{ 個}$

Story ④ 物質量(mol)の計算

物質量とはモル(mol)のこと。次の2つの用語を頭にいれておこう。

▶モル質量(g/mol)……物質1molあたりの質量で、この値は原子量、分子量、式量で決まる。

▶モル体積(L/mol)……標準状態(0℃, 1.01×10^5 Pa)の気体1molの体積は22.4L。

では、次の例題3を解いてみよう!!

例題3

次の問1・2に答えなさい。ただし、原子量は、H=1.0, C=12, O=16, Na=23, S=32, Cl=35.5, Cu=63.5とする。また、数値は有効数字2桁まで求めなさい。

問1 次の(1)～(4)の物質について、質量[g]から物質量[mol]を求めなさい。

- (1) 水素 H₂ 1.0 g
- (2) 酸素 O₂ 48 g
- (3) 水酸化ナトリウム NaOH 10 g
- (4) 硫酸 H₂SO₄ 14.7 g

問2 次の(1)～(5)の物質について、物質量[mol]から質量[g]または標準状態の気体の体積[L]を求めなさい。

- (1) 塩化ナトリウム NaCl 0.15 mol の質量
- (2) 硫酸銅(II) CuSO₄ 0.30 mol の質量
- (3) シュウ酸二水和物 H₂C₂O₄·2H₂O 0.50 mol の質量
- (4) 塩素 Cl₂ 0.28 mol の体積
- (5) 二酸化炭素 CO₂ 0.70 mol の体積

●解答●

問1

(1) **0.50 mol**

H_2 の分子量が 2.0 だから, $\frac{1.0}{2.0} = 0.50$ [mol]

(2) **1.5 mol**

O_2 の分子量が 32 だから, $\frac{48}{32} = 1.5$ [mol]

(3) **0.25 mol**

NaOH の式量が 40 だから, $\frac{10}{40} = 0.25$ [mol]

(4) **0.15 mol**

H_2SO_4 の分子量が 98 だから, $\frac{14.7}{98} = 0.15$ [mol]

問2

(1) **8.8 g**

NaCl の式量が 58.5 だから, $58.5 \times 0.15 = 8.775 \approx 8.8$ [g]

(2) **48 g**

CuSO_4 の式量が 159.5 だから, $159.5 \times 0.30 = 47.85 \approx 48$ [g]

(3) **63 g**

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の式量が 126 だから, $126 \times 0.50 = 63$ [g]

(4) **6.3 L**

求める体積は, $22.4 \times 0.28 = 6.272 \approx 6.3$ [L]

(5) **16 L**

求める体積は, $22.4 \times 0.70 = 15.68 \approx 16$ [L]

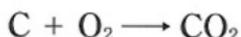
Point 3-4 物質量の計算

① 物質について、アボガドロ定数、モル質量、モル体積が成り立つ。

② $1 \text{ mol} = 6.02 \times 10^{23}$ 個 = $\left\{ \begin{array}{l} \text{原子量} \\ \text{分子量} \\ \text{式量} \end{array} \right\} [\text{g}] = \left\{ \begin{array}{l} \text{標準状態の気体の体積} \\ 22.4 \text{ L} \end{array} \right\}$

Story 5 化学反応式と量的関係

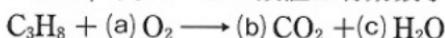
かがくはんのうしき
化学反応式は、化学式を用いて反応を書いた式で、さまざまな情報もついているんだよ。たとえば、



の化学反応式を考えてみよう。この反応式は、「1 mol の炭素が 1 mol の酸素と反応すると 1 mol の二酸化炭素が生成する」ということを意味しているんだ。だから、炭素が 2 mol あれば、完全に反応するためには必要な酸素は…… 2 mol だね!!

例題 4

プロパンが完全燃焼すると CO_2 と H_2O が生じる。この変化は次の化学反応式で表される。これについて次の問 1～3 に答えなさい。ただし、問 2・3 の数値は有効数字 2 査で求めなさい。



問 1 反応式中の(a)～(c)に適する数字を記しなさい。

問 2 1.0 mol の C_3H_8 を完全燃焼させるとときに必要な酸素は何 mol か、答えなさい。

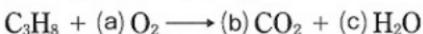
問 3 0.20 mol の C_3H_8 を完全燃焼させたときに生じる H_2O の質量は何 g か、答えなさい。ただし、 H_2O の分子量は 18 とする。

化学反応式の読み取りはまだ慣れないな……

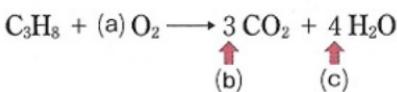


● 解答 ●

問 1 (a) 5 (b) 3 (c) 4

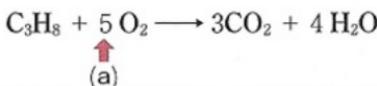


C, H, O の化合物を完全に燃焼させたときに生じる化合物は CO_2 と H_2O 。だから、燃焼させた化合物に含まれる C 原子の個数が生成した CO_2 の個数になり、H 原子の個数と生成した H_2O に含まれる H 原子の個数が等しくなるように考えてみる。



化学反応式では、それぞれの原子またはイオンの数は両辺で等しくなるんだ

次に、左辺と右辺の O 原子の数が等しくなるように(a)を決める。



O 原子は 10 個 ← O 原子は 3×2 個 + 4 個

問 2 5.0 mol

反応式の係数比は、 $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 = 1 : 5$ なので、モル比も 1 : 5 となる。

いま、1.0 mol の C_3H_8 が反応したので、必要な O_2 は 5.0 mol となる。

問 3 14 g

反応式の係数比は、 $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$ なので、モル比も 1 : 4 となる。いま、0.20 mol の C_3H_8 が反応したので、燃焼で生じた H_2O は 0.80 mol となる。よって、求める H_2O の質量は、

$$18 \times 0.80 = 14.4 \text{ [g]}$$

Point 3-5 化学反応の量的関係

- ① 化学反応式の係数の比は、質量の変化量の比ではなく、物質量の変化量の比。
- ② 基準となる物質の物質量(mol)を求めた後に、他の物質の物質量を求めていく。

Story ⑥ 過不足のある反応

化学反応は、いつも反応物がすべてなくなるわけではないんだよ
むしろ自然界では、多くの反応がこの過不足のある反応なんだよ。た
とえば、次の黒鉛の燃焼 反応について考えてみよう。

例 黒鉛 1.0 mol が入った反応容器に酸素 5.0 mol を加えて燃焼させた。このとき、黒鉛はすべて CO_2 に変化したとする。燃焼後に存在する気体の物質量をすべて求める。

次のように変化量の関係を表すと、

C	O_2	CO_2
燃焼前	1.0	5.0
変化量	-1.0	-1.0
燃焼後	0	4.0

燃焼後の気体は、生成した CO_2 が 1.0 mol、未反応の O_2 が 4.0 mol となる。



なんで酸素を基準としなかったんだ？

答 たとえば、酸素を基準としたときの量的関係を考えてみよう！

C	O_2	CO_2
燃焼前	1.0	5.0
変化量	-5.0	-5.0
燃焼後	-4.0	0

ここでわかるように、酸素 5.0 mol をすべて反応させるためには、黒鉛が不足してしまう (-4.0 mol)。物質量が負になることはないから、酸素 5.0 mol のすべては反応できないんだ。

例題 5

1.6 g のメタン CH_4 と標準状態で 20 L の酸素 O_2 を容器に入れ、メタンを完全に燃焼した。容器内に存在する物質の物質量をすべて、有効数字 2 桁でそれぞれ記しなさい。ただし、 CH_4 の分子量は 16 とする。

解答

$$\text{O}_2 \cdot 0.69 \text{ mol} \quad \text{CO}_2 \cdot 0.10 \text{ mol} \quad \text{H}_2\text{O} \cdot 0.20 \text{ mol}$$

CH_4 の物質量は、 $\frac{1.6}{16} = 0.10$ [mol]、 O_2 の物質量は、 $\frac{20}{22.4} = 0.893$ [mol] である。

CH_4 の完全燃焼は次のようになり、変化量は次のようになる。

	CH_4	$+ 2\text{O}_2$	\longrightarrow	CO_2	$+ 2\text{H}_2\text{O}$
燃焼前	0.10	0.893		0	0
変化量	-0.10	-0.20		+0.10	+0.20
燃焼後	0	0.693		0.10	0.20

よって、燃焼後の物質量は、 O_2 が 0.69 mol、 CO_2 が 0.10 mol、 H_2O が 0.20 mol である。

メタン CH_4 をすべて反応させると反応後の CH_4 は 0 mol。未反応の O_2 が残るんだ

Point 3-6 過不足のある反応

- ① 反応物の物質量をそれぞれ求める。
- ② 反応物のいずれかがなくなるように反応物の物質量の比を考える。
- ③ 反応物のうち、すべて反応する物質の物質量を基準とする。

Story 7 溶液の濃度

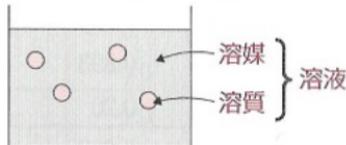
ここでは、さまざまな溶液の濃度を計算していくんだ。濃度には、
質量パーセント濃度やモル濃度、質量モル濃度があるんだよ。

(1) ある物質(溶媒)に、ある別の物質(溶質)を加えたとき、溶質が溶媒にとける現象を溶解というんだ。このときできた濃度が均一の液体を溶液というんだよ。

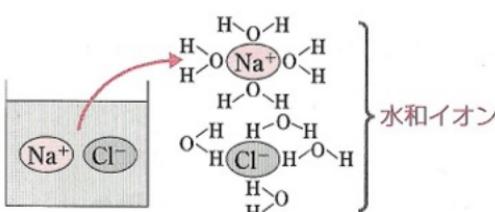
▶溶液：溶質が溶媒にとけた液体
→食塩水など

▶溶媒：とかしている液体
→水など

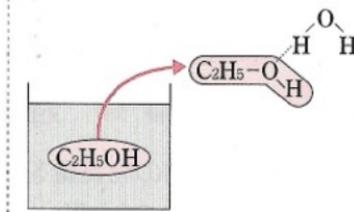
▶溶質：とけている物質
→食塩など



たとえば、エタノール水溶液であれば、溶質はエタノール、溶媒は水、溶液はエタノール水溶液となるんだ。水にとけるといつても、溶質が食塩のときと溶質がエタノールのときとでは、とけ方に違いがあるんだ。これを次の図で見てみよう。



▲ 食塩のとけ方



▲ エタノールのとけ方

食塩 NaCl は、水にとけると Na^+ と Cl^- に電離し、それぞれのイオンが水分子と水和した水和イオンとなって、水にとけるんだ。エタノールは、水にとけても電離はしないけど、水分子と水素結合によって水和して、水にとけているんだよ。

このように、食塩などの電離して溶解する物質を**電解質**、電離せずに溶解する物質を**非電解質**というんだ。



電解質と非電解質は、水にとける物質なの？

答 正解!! 電解質と非電解質はともに水にとける物質で、とけ方を区別しているんだよ。

Point 3-7 溶解

- ① 溶解する(とける)と均一な状態になっている。
- ② とけている物質を**溶質**、とかしている液体を**溶媒**、溶質が溶媒にとけた液体を**溶液**という。

(2) さまざまな濃度の表し方をまとめてみよう。

$$\frac{\text{食塩の質量 [g]}}{\text{食塩水の質量 [g]}} \times 100$$

$$\text{▶ 質量パーセント濃度 [%]} = \frac{\text{溶質の質量 [g]}}{\text{溶液の質量 [g]}} \times 100$$

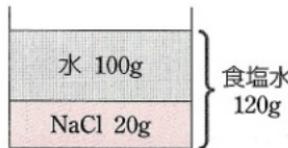
$$\text{▶ モル濃度 [mol/L]} = \frac{\text{溶質の物質量 [mol]}}{\text{溶液の体積 [L]}} \quad \frac{\text{食塩の物質量 [mol]}}{\text{食塩水の体積 [L]}}$$

$$\text{▶ 質量モル濃度 [mol/kg]} = \frac{\text{溶質の物質量 [mol]}}{\text{溶媒の質量 [kg]}} \quad \frac{\text{食塩の物質量 [mol]}}{\text{水の質量 [kg]}}$$

上に書いたように、これらの濃度は食塩水で考えるとわかりやすいよ。実際に濃度の計算をしてみよう。

例 水 100 g に塩化ナトリウム 20 g を加えて得られた水溶液の質量パーセント濃度 [%] とモル濃度 [mol/L] を求める。ただし、NaCl の式量は 58.5、水溶液の密度は 1.1 g/cm^3 とする。

こんな問題はよく見るよね。まず、これらの関係を図示してみよう。



この図から、水溶液の質量は、 $100 + 20 = 120$ [g]となるのがわかるよね。だから、質量パーセント濃度は、

$$\frac{20}{120} \times 100 \doteq 16.6 \rightarrow 17\%$$

また、この水溶液の体積は $\frac{120}{1.1}$ [mL]だから、モル濃度は、

$$\frac{\frac{20}{58.5}}{\frac{120}{1.1 \times 1000}} \doteq 3.13 \rightarrow 3.1 \text{ mol/L}$$

密度 1.1 g/cm^3 より、
 $1 \text{ cm}^3 \rightarrow 1.1 \text{ g}$
 $x \text{ cm}^3 \leftarrow 120 \text{ g}$
 $x = \frac{120}{1.1} [\text{cm}^3] = \frac{120}{1.1} [\text{mL}]$



密度はどうやって考えるといいの？

答 密度は、たしかにわかりにくいね。単位は g/cm^3 となっているよね。たとえば、密度が 1.1 g/cm^3 であれば、

$$[1 \text{ cm}^3 \text{あたり } 1.1 \text{ g}] \rightarrow [1 \text{ cm}^3 = 1.1 \text{ g}]$$

なんだ。また、 1 cm^3 は 1 mL と等しいんだ。だから、 50 mL の質量は、次のように比例計算で求めることができるんだ。

$$1 \text{ mL} \rightarrow 1.1 \text{ g}$$

$$50 \text{ mL} \rightarrow x \text{ [g]} \quad \therefore x = \frac{1.1 \times 50}{1} = 55 \text{ [g]}$$

例題 6

市販の濃硫酸は濃度 98% で密度が 1.8 g/cm^3 である。次の問 1~3 に答えなさい。

問 1 濃硫酸 1.0 L の質量は何 g か、答えなさい。

問 2 濃硫酸 1.0 L に含まれる H_2SO_4 の質量は何 g か、答えなさい。

問 3 濃硫酸のモル濃度は何 mol/L か、答えなさい。

・解答・

問1 1800 g

$1.0 \text{ L} = 1000 \text{ mL}$ であり、密度は 1.8 g/cm^3 なので、質量は、

$$1.8 \times 1000 = 1800 [\text{g}]$$

問2 1764 g

$$1 \text{ cm}^3 \rightarrow 1.8 \text{ g}$$

$$1000 \text{ mL} \rightarrow 1800 \text{ g}$$

$$1800 \times \frac{98}{100} = 1764 [\text{g}]$$

問3 18 mol/L

H_2SO_4 の分子量は 98 なので、物質量は、

$$\frac{1764}{98} = 18 [\text{mol}]$$

この濃硫酸は 1.0 L あたりなので、モル濃度は 18 mol/L となる。

(3) シュウ酸二水和物 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ や 硫酸銅(II)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ などを水にとかしたとき、溶質の質量[g]は、結晶水を除いた $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ や CuSO_4 の質量なんだ。だから、それぞれの質量は次のように考えることができるんだよ。

• $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (式量 126) $x [\text{g}]$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{分子量 } 90) \Rightarrow x \times \frac{90}{126} [\text{g}] \\ 2\text{H}_2\text{O} (\text{分子量 } 18 \times 2 = 36) \Rightarrow x \times \frac{36}{126} [\text{g}] \end{array} \right.$$

• $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (式量 250) $x [\text{g}]$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{CuSO}_4 (\text{式量 } 160) \Rightarrow x \times \frac{160}{250} [\text{g}] \\ 5\text{H}_2\text{O} (\text{分子量 } 18 \times 5 = 90) \Rightarrow x \times \frac{90}{250} [\text{g}] \end{array} \right.$$



例題 7

6.3 g のシュウ酸二水和物 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を水にとかして、200 mL の水溶液を調製した。次の問 1・2 に答えなさい。ただし、有効数字 2 査で答えなさい。また、原子量は、H=1.0, C=12, O=16とする。

問 1 シュウ酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の質量は何 g か、答えなさい。

問 2 この水溶液のモル濃度は何 mol/L か、答えなさい。

解答

問 1 4.5 g

6.3 g の $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中の $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の質量は、

$$6.3 \times \frac{90}{126} = 4.5 \text{ [g]}$$

問 2 0.25 mol/L

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の物質量 [mol] は、

$$\frac{4.5}{90} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

よって、モル濃度は、

$$\frac{5.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}}{\frac{200}{1000} \text{ [L]}} = 0.25 \text{ [mol/L]}$$

Point 3-8 濃度計算(食塩水の場合)

- ① 質量パーセント濃度 [%] = $\frac{\text{食塩の質量 [g]}}{\text{食塩水の質量 [g]}} \times 100$
- ② モル濃度 [mol/L] = $\frac{\text{食塩の物質量 [mol]}}{\text{食塩水の体積 [L]}}$
- ③ 質量モル濃度 [mol/kg] = $\frac{\text{食塩の物質量 [mol]}}{\text{水の質量 [kg]}}$

熱 化 学

この章の目標

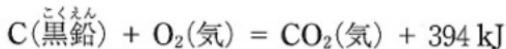
- 熱化学方程式を正確に書く。
- エネルギー図の関係を読み取る。
- 生成熱、燃焼熱などの反応熱を正確に区別する。
- ヘスの法則を理解する。
- 反応熱を計算で求める。

Story ① 热化学方程式

物質が反応するとき、熱の出入りがあるんだ。たとえば、黒鉛を燃やして二酸化炭素が生成するとき、大きな熱が発生するんだよ。これを化学反応式で書くと、 $C + O_2 \longrightarrow CO_2$ となるんだ。でも、この反応式だけでは、熱の出入りがわからないよね。

だから、この反応式に熱の出入りを加えて、次のように書くんだ。





これを熱化学方程式といい、「394 kJ」が反応熱なんだ。



なぜ反応が起こるときに熱が出入りするの？

答 物質はそれぞれエネルギーをもつていて、反応が起こってできたもの（生成物）もそれぞれエネルギーをもっているんだ。だから、反応の前後の物質のもつエネルギーの差が反応熱になっているんだよ。次の熱化学方程式で考えると、



つまり、「黒鉛 1 mol と酸素(気) 1 mol がもつエネルギーの和」は、「二酸化炭素(気) 1 mol がもつエネルギー + 394 kJ」と等しい(=)という方程式が成り立つんだ。



化学式の後につく「(気)」とかは必要なのか？

答 「(気)」、「(液)」、「(固)」はその物質の状態を表しているんだ。また、「C(黒鉛)」は、炭素 C には黒鉛やダイヤモンドなどの同素体が存在しているから具体的に表すんだよ。これは、状態や同素体などでその物質のもつエネルギーが違うから、それを区別するために必要なんだ。

Point 4-1 化学反応式と熱化学方程式の違い

- ① 化学反応式は、反応物と生成物の関係を表しているが、熱化学方程式は、物質のもつエネルギーの関係も表している。
- ② 物質の状態が変化すれば、物質のもつエネルギーも変化する。

化学反応式から熱化学方程式に変えていくときには、どこに気をつければいいか確認してみよう。

Point 4-2 化学反応式から熱化学方程式への変換

- ① 物質の状態を加える。
- ② 矢印(→)を等号(=)に変える。
- ③ 右辺の最後に反応熱を加える。はつねつ発熱反応なら+の値,
きゆうねつ吸熱反応なら-の値。

では、実際に熱化学方程式をつくる練習をしてみよう。

例題 1

次の(1)~(3)の反応の熱化学方程式をそれぞれ記しなさい。

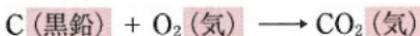
- (1) 黒鉛と酸素から二酸化炭素を 1 mol 生成するとき、394 kJ の熱が発生する。
- (2) メタン CH₄ 1 mol が完全に燃焼して、二酸化炭素と液体の水が生成するとき、890 kJ の熱が発生する。
- (3) 水 1 mol が蒸発して水蒸気になるとき、44 kJ の熱を吸収する。

解答



まず、化学反応式で表すと、C + O₂ → CO₂

次に、物質の状態(Cは「黒鉛」、O₂は「気体」、CO₂は「気体」)を加える。



さらに、矢印(→)を等号(=)に変えて、右辺の最後に 394 kJ の発熱を書き加える。



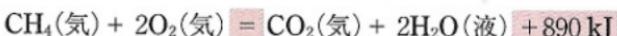
まず、化学反応式で表すと、 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

次に、物質の状態(CH_4 , O_2 , CO_2 は「気体」, H_2O は「液体」)を加える。



さらに、矢印(\longrightarrow)を等号(=)に変えて、右辺の最後に 890 kJ の発熱を書き加える。

H_2O は、液体と気体のどちらを書けばいいか、しっかりチェック！

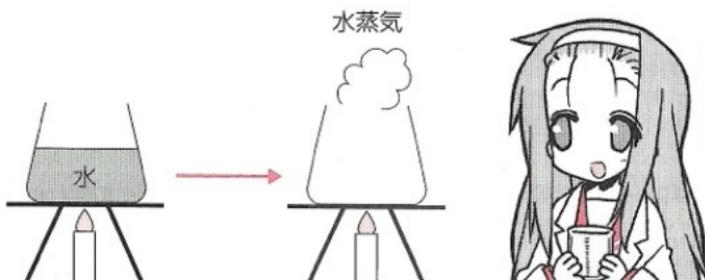


まず、化学反応式で表すと、 $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

次に、液体の水が蒸発して、気体の水蒸気になる変化なので、



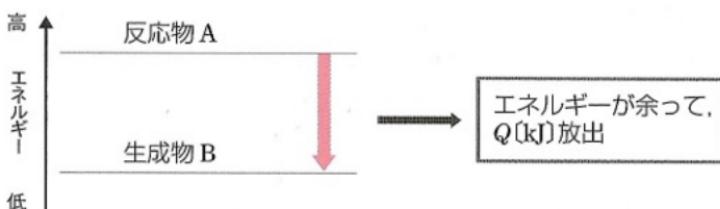
さらに、矢印(\longrightarrow)を等号(=)に変えて、右辺の最後に 44 kJ の吸熱を書き加える。



Story ② エネルギー図

エネルギー図は、熱化学方程式の熱量の出入りを図に表したもので、エネルギー図の上にあるものが、物質のもつエネルギーが大きいことを表しているんだ。ここで、反応物をA、生成物をBとして、エネルギー図を発熱反応と吸熱反応に分けて考えてみよう。

▶発熱反応……反応物 A = 生成物 B + Q kJ

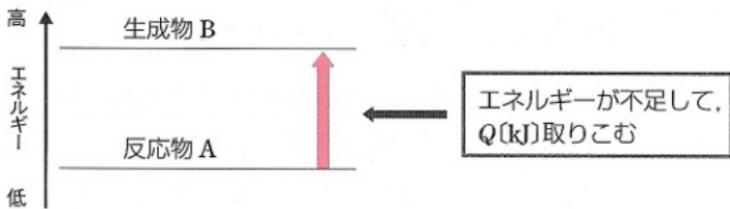


AのエネルギーのほうがBのエネルギーより高いときは、反応が起るとエネルギーの差が反応熱となって放出される。つまり、外部に熱が出るから、発熱反応というんだよ。

エネルギーをお金にたとえると、買い物をしたときの代金(反応熱)は、はじめにもっていたお金(反応物のもつエネルギー)と残ったお金(生成物のもつエネルギー)の差になるよね。



▶ 吸熱反応……反応物 A = 生成物 B - Q kJ



AのエネルギーのほうがBのエネルギーより低いときは、反応が起こるときにエネルギーが必要になるので、エネルギーの差にあたる反応熱が吸収される。つまり、外部から熱を取りこむから、吸熱反応というんだよ。さっきと同じようにお金にたとえると、はじめにもっていたお金とおこづかい(反応熱)の合計が、残っているお金になるよね。



吸熱反応は、発熱反応のときと比べて少し考えにくいので、まず反応物 A + Q kJ = 生成物 B と考えて、それから反応熱 Q [kJ]を方程式の右辺に移項するといいよ。

$$\text{反応物 A} + Q \text{ kJ} = \text{生成物 B}$$

↓
Q kJ を移項すると

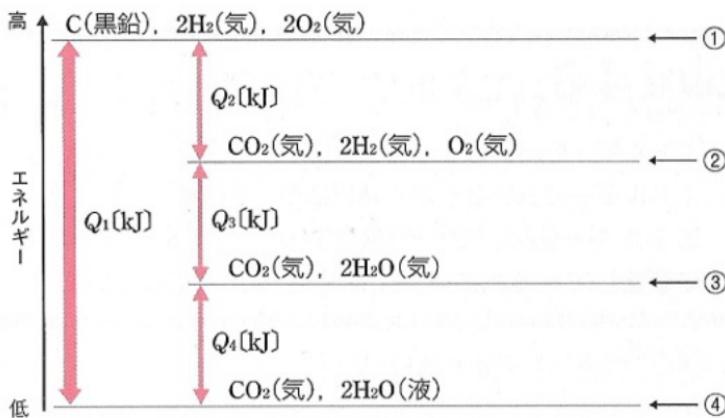
$$\text{反応物 A} = \text{生成物 B} - Q \text{ kJ}$$





エネルギー図は、どうしたらうまく読みとることができるの？

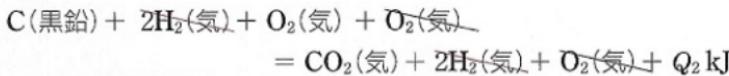
答 たとえば、次のエネルギー図を見てみよう。



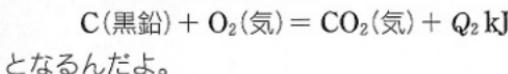
いま、物質のもつエネルギーの高いほうから順に①～④とすると、
①と②の間のエネルギーの差は Q_2 [kJ] だよね。だから、「C(黒鉛)
1 mol と H₂(気) 2 mol と O₂(気) 2 mol のもつエネルギーの和」は、
「CO₂(気) 1 mol と H₂(気) 2 mol と O₂(気) 1 mol のもつエネルギーの
和」と「 Q_2 [kJ]」の和に等しいんだ。

また、①と②の物質を比較して変化していないものは、エネルギー
が変化していないんだよ(上の図の①と②では、H₂(気) 2 mol と O₂
(気) 1 mol 分だね)。

だから、



よって、熱化学方程式は、



エネルギー図は、いきなり全部を見ると混乱してしまうから、まずは、①と②、①と④など、その2つの関係がどうなっているのかを読みとるようにがんばってみよう!!

エネルギー図では、物質の状態が変わるとエネルギーが変わるから、位置が変わるんだ

Point 4-3 エネルギー図の読みとり

- ① エネルギーの高いほうから低いほうへの反応 : はんのう はつねつ **発熱反応**
エネルギーの低いほうから高いほうへの反応 : きかうねつ **吸熱反応**
- ② エネルギー図で、2つの物質や状態などを比較したときに変化しているものは、**エネルギー**が変化している。

発熱反応は低いところへとび降りるイメージ、吸熱反応は高いところへとび上がるイメージなんだね



Story ③ 反応熱 I

反応にともなって出入りする熱を反応熱というんだ。「反応物のもつエネルギーの和」と「生成物のもつエネルギーの和」の差が熱となるんだったよね。反応熱には、生成熱、燃焼熱、中和熱、溶解熱など、とくに注意しないといけないものがあるよ。

▶生成熱……生成物 1 mol をその成分元素の単体からつくるとき出入りする熱。生成熱を表す熱化学方程式をつくるときは、生成物の係数を 1 にする。

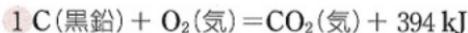
CO_2 の生成熱を 394 kJ/mol とすると、



CO_2 の前の係数を 1 にするんだよ

▶燃焼熱……物質 1 mol を完全燃焼させたとき発生する熱。燃焼熱を表す熱化学方程式をつくるときは、燃やすものの係数を 1 にする。

C(黒鉛) の燃焼熱を 394 kJ/mol とすると、

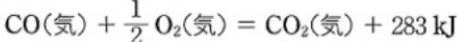


C(黒鉛) の前の係数を 1 にするんだよ



たとえば、次の熱化学方程式が表しているのは、

生成熱？ 燃焼熱？



答 まず、反応物を見てみよう。CO は化合物だよね。生成熱の定義は「成分元素の単体から……」だから、生成熱を表していないね。次に、CO を完全に燃焼すると CO_2 になるので、この反応熱は、CO(気) の燃焼熱を表す熱化学方程式で、燃焼熱は 283 kJ/mol になるんだよ。

▶ 中和熱……酸から生じる $\text{H}^+ 1 \text{ mol}$ と塩基から生じる OH^- (受けとる H^+) 1 mol で 1 mol の中和反応が起こるとき生じる反応熱。



H_2O の前の係数を 1 にするんだよ

中和熱は、中和反応で H_2O が 1 mol できるときの熱なので、酸として硫酸 H_2SO_4 を使ったときは、 1 mol の H_2SO_4 からは、 2 mol の H^+ が生じるんだ。だから、中和熱を考えるときには、 H_2SO_4 の係数を $\frac{1}{2}$ として熱化学方程式をつくるんだよ。

また、強酸と強塩基の中和熱はいずれも 56.5 kJ/mol くらいなんだ。これは、強酸、強塩基がそれぞれ水溶液中でほぼ完全に電離していて、中和反応は電離している H^+ と OH^- の反応だから、反応熱も等しくなるよ。でも、弱酸、弱塩基は水溶液中でほとんど電離していないので、電離するためにエネルギー(熱)を使ってしまい、弱酸または弱塩基の中和反応の反応熱は 56.5 kJ より小さくなるんだ。

▶ 溶解熱……物質 1 mol が多量の溶媒に溶解したとき出入りする反応熱。



(ただし、「aq」は多量の水を表す。)

NaOH の前の係数を 1 にするんだよ



なぜ水は「 H_2O 」ではなく「aq」を使うの？

答 溶解熱は、物質を溶媒(水)にとかして溶液(水溶液)をつくるとき出入りする熱で、たくさんの溶媒にとかしているんだ。だから、「 H_2O 」と書いてしまうと、「1分子の水が反応して……」となってしまい、少なすぎるからなんだよ。



「NaOH(液)」と「NaOHaq」の違いは?

答 「NaOH(液)」は、NaOH の液体のことだから、固体を高温で加熱して融解したものだよ。でも、「NaOHaq」は水酸化ナトリウムを水にとかした水酸化ナトリウム水溶液のことだよ。だから、これらはきちんと区別しよう!!

Point 4-4 反応熱の分類

- ① 生成熱 : 単体から 1 mol の化合物をつくるときに出入りする熱
- ② 燃焼熱 : 1 mol の物質を完全燃焼させたときに発生する熱
- ③ 中和熱 : 酸と塩基の中和反応から 1 mol の水ができるときに発生する熱
- ④ 溶解熱 : 1 mol の物質をとかして、溶液とするときに出入りする熱

いろいろな反応熱をしっかり覚えよっと!!



例題2

次の [ア] ~ [シ] に最も適当な語を入れなさい。

一般に、化学反応にともなって出入りする熱を [ア] といい、反応の種類に応じて次のような種類がある。

熱の種類	名 称
物質 1 mol が完全燃焼するときに発生する熱	[イ]
酸と塩基の各水溶液から 1 mol の H ₂ O が生成するときに発生する熱	[ウ]
物質 1 mol が十分多量の水にとけるときに発生または吸収する熱	[エ]
化合物 1 mol が成分元素の単体から生じる反応で出入りする熱	[オ]

化学反応式の中に、[ア] を組み入れた式を [カ] といい、[ア] は右辺に示す。[ア] が正の場合は [キ] 反応、負の場合は [ク] 反応を表す。[ア] は、前に示すように物質 1 molあたりの熱量であるから、たとえば、一酸化窒素(NO)の生成反応は、[オ] を 90.2 kJ/mol(吸熱)とすれば、

[ケ] N₂(気) + [コ] O₂(気) = [サ] NO(気) [シ] 90.2 kJ
と表される。ここで、(気)は気体であることを示す。

解答

ア	反応熱	イ	燃焼熱	ウ	中和熱	エ	溶解熱	オ	生成熱
カ	熱化学方程式	キ	発熱	ク	吸熱	ケ	$\frac{1}{2}$	コ	$\frac{1}{2}$
サ	1	シ	-						



Story 4 反応熱 II

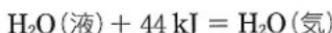
状態変化にともなう反応熱には、蒸発熱、融解熱、昇華熱があるんだ。物質のもつエネルギーは、温度で考えるとわかりやすいよ。温度が高くなると、物質のもつエネルギーが大きくなるので、エネルギーの大小は、固体<液体<気体となるんだ。だから、固体を液体や気体に変える変化や、液体を気体に変える状態変化では、熱を吸収するんだよ。



▶ 蒸発熱……液体物質 1 mol が蒸発するときに吸収する反応熱。水の蒸発熱は 44 kJ/mol で、熱化学方程式で表すと、



考え方 蒸発熱は吸熱反応だから、水(液)は熱をもらって水(気)になる。



反応熱を右辺に移項して、



▶ 融解熱……固体物質 1 mol が融解するときに吸収する反応熱。水の融解熱は 6.0 kJ/mol で、熱化学方程式で表すと、



▶ 昇華熱……固体物質 1 mol が昇華するときに吸収する反応熱。氷の昇華熱は 50 kJ/mol で、熱化学方程式で表すと、





水の蒸発熱は「44 kJ/mol」なのに、熱化学方程式では「-44 kJ」と書くのはどうして？

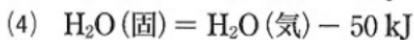
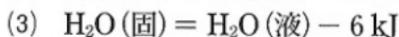
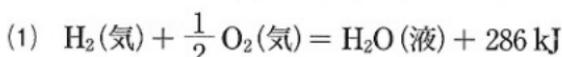
答 状態変化の反応熱の定義を確認してみると、**蒸発熱**、**融解熱**、**昇華熱**は**吸収する熱量**を表しているよね。だから、熱化学方程式のときには**吸熱反応**で表すんだよ。

Point 4-5 状態変化にともなう反応熱

固体 → 液体 → 気体と変化する反応は吸熱反応。
だから、融解熱、蒸発熱、昇華熱の符号に注意 !!

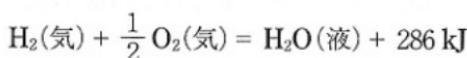
例題 3

次の(1)～(4)の熱化学方程式は、それぞれどの物質のどのような反応熱か、またその反応熱は何 kJ/mol か、答えなさい。



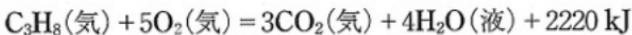
解答

(1) $\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ の生成熱、286 kJ/mol $\text{H}_2(\text{気})$ の燃焼熱、286 kJ/mol



H_2 と O_2 の単体から、化合物である 1 mol の H_2O (液) をつくるときに出入りする熱が 286 kJ であると考えられるから、 H_2O (液) の生成熱は 286 kJ/mol となる。また、1 mol の H_2 (気) を完全燃焼して H_2O (液) を生成しているので、 H_2 (気) の燃焼熱は 286 kJ/mol となる。

(2) **C₃H₈(気)の燃焼熱, 2220 kJ/mol**



1 mol の C₃H₈(気) を完全燃焼させると、CO₂ と H₂O が生じるので、C₃H₈(気) の燃焼熱は 2220 kJ/mol となる。

(3) **H₂O(固)の融解熱, 6 kJ/mol**



1 mol の固体の H₂O から液体の H₂O に状態変化するときに必要な熱が 6 kJ なので、H₂O の融解熱は 6 kJ/mol となる。

(4) **H₂O(固)の昇華熱, 50 kJ/mol**



1 mol の固体の H₂O から気体の H₂O に状態変化するときに必要な熱が 50 kJ なので、H₂O の昇華熱は 50 kJ/mol となる。

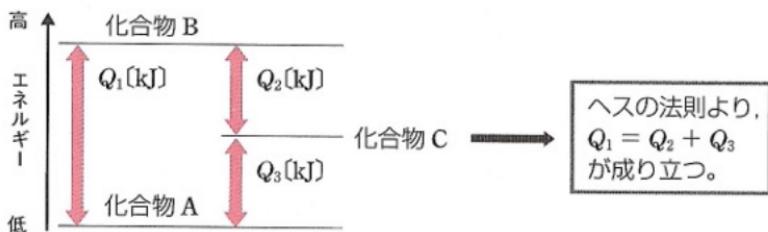
「～熱」っていう言葉を聞いたら、なんだか暑くなってきちゃった……



Story 5 ヘスの法則(総熱量保存の法則)

ヘスの法則(総熱量保存の法則)^{そうねつりょう}は、「最初と最後の状態が決まれば、反応の経路によらず、反応熱の総和は一定となる」という法則なんだよ。

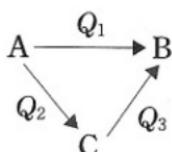
たとえば、化合物A、B、Cの間の関係をエネルギー図で表したとき、次のようになるとするよ。



ここで、化合物Aから化合物Bになるときの反応熱を Q_1 [kJ]、化合物Cから化合物Bになるときの反応熱を Q_2 [kJ]、化合物Aから化合物Cになるときの反応熱を Q_3 [kJ]とすると、「 $Q_1 = Q_2 + Q_3$ 」が成り立つんだ。

Point 4-6 ヘスの法則

- ① ヘスの法則：最初と最後の状態が決まれば、経路によらず反応熱の総和は一定
- ② 反応が、以下のとき、 $Q_1 = Q_2 + Q_3$ が成り立つ。



Story ⑥ 反応熱の計算

実践的な問題を解くときの反応熱の求め方について勉強しよう。反応熱を求める解法は2つあるんだ。ただし、結合エネルギーは含まないときの考え方だよ。

解法1

- ① 必要な熱化学方程式をすべて書く(求める反応熱を Q [kJ]とおく)。
- ② 単体のもつエネルギーを基準の0とおく(单体を消去する)。
- ③ 化合物の残っている熱化学方程式に代入する。

解法2

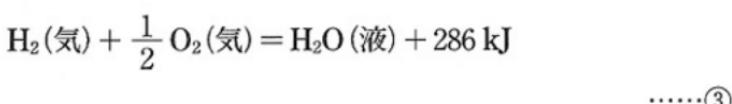
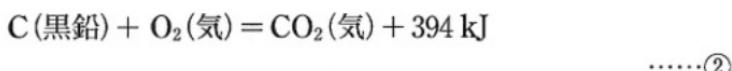
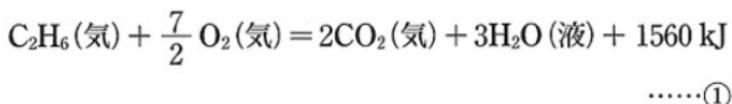
反応物のもつエネルギーと生成物のもつエネルギーの差が反応熱となるので、次の式が成り立つ。

$$\text{反応熱} = (\text{生成物質の生成熱の総和}) - (\text{反応物質の生成熱の総和})$$

では、実際に問題を解いてみよう!!

例題 4

次の熱化学方程式①～③を用いて、エタン C_2H_6 (気)の生成熱を求めなさい。



解答

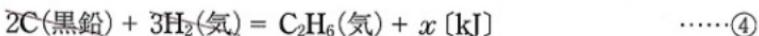
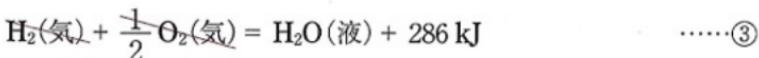
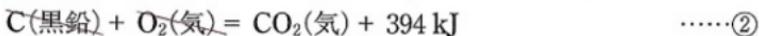
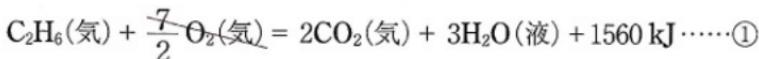
86 kJ/mol

解法1

求めるエタンの生成熱を x [kJ/mol] とおくと、熱化学方程式は、



①～④までの単体のエネルギーを基準の0とおくと、

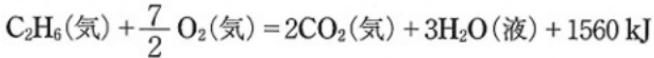


②より、 $\text{CO}_2(\text{気}) = -394 \text{ kJ}$

③より、 $\text{H}_2\text{O}(\text{液}) = -286 \text{ kJ}$

④より, C_2H_6 (気) = $-x$ [kJ]

これらを①に代入すると、



$$-x + 0 = 2 \times (-394) + 3 \times (-286) + 1560$$

よって、 $x = 86$ [kJ/mol]

解法2

エタンの生成熱を x [kJ/mol] とおくと、燃焼反応①について、

$$1560 = (2 \times 394 + 3 \times 286) - x$$

が成り立つ。よって、 $x = 86$ [kJ/mol]



例題 5

次の生成熱を用いて、メタンの燃焼熱を求めなさい。ただし、燃焼によって生成する水は液体とする。

メタン CH_4 (気)の生成熱 76 kJ/mol

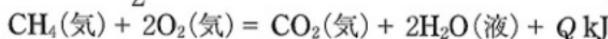
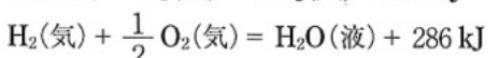
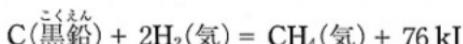
二酸化炭素 CO_2 (気)の生成熱 394 kJ/mol

水 H_2O (液)の生成熱 286 kJ/mol

解答

890 kJ/mol

解法1を使って求める。メタンの燃焼熱を Q [kJ/mol]とおいて、それぞれの熱化学方程式をつくると、



単体のものつエネルギーを基準の0とおくと、

$$\text{CH}_4(\text{気}) = -76 \text{ kJ}, \text{ CO}_2(\text{気}) = -394 \text{ kJ}, \text{ H}_2\text{O}(\text{液}) = -286 \text{ kJ}$$

これらを、次の熱化学方程式に代入して、

$$\begin{aligned} \text{CH}_4(\text{気}) + 2\text{O}_2(\text{気}) &= \text{CO}_2(\text{気}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{液}) + Q \text{ [kJ]} \\ (-76) + 0 &= (-394) + 2 \times (-286) + Q \end{aligned}$$

$$\text{これを解いて, } Q = 890$$

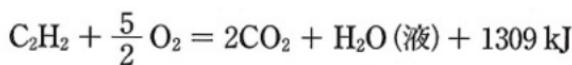
よって、メタンの燃焼熱は 890 [kJ/mol]



例題 6

次の問1・2に答えなさい。

アセチレンの燃焼反応は、次の熱化学方程式で表される。



CO_2 および H_2O (気)の生成熱は、それぞれ 394 kJ/mol, 242 kJ/mol で、水の蒸発熱は 44 kJ/mol である。

問1 標準状態で、5.6 L のアセチレン C_2H_2 を完全燃焼したときに発生する熱は何 kJ か、有効数字2桁で求めなさい。

問2 アセチレンの生成熱は何 kJ/mol か、整数値で記しなさい。

解答

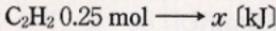
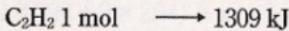
問1 $3.3 \times 10^2 \text{ kJ}$

標準状態における気体のモル体積(1 molあたりの体積)は 22.4 L/mol なので、アセチレン 5.6 L の物質量は、

$$\frac{5.6}{22.4} = 0.25 \text{ [mol]}$$

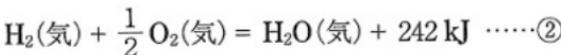
ここで、アセチレンの燃焼熱は 1309 [kJ/mol] だから、発生した熱は、
 $1309 \times 0.25 \approx 327 \text{ [kJ]} \rightarrow 3.3 \times 10^2 \text{ [kJ]}$

C_2H_2 1 mol で 1309 kJ の熱が発生



問2 -235 kJ/mol

CO_2 および H_2O (気)の生成熱を表す熱化学方程式はそれぞれ次のように表される。



また、水の蒸発熱を表す熱化学方程式は次のように表される。



ここで、アセチレンの生成熱を Q [kJ/mol]とおくと、生成熱を表す熱化学方程式は次のように表すことができる。



単体を消去すると、①～④はそれぞれ次のようにになる。

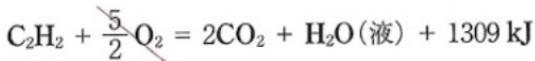
$$① \text{より}, \text{CO}_2(\text{気}) = -394 \text{ kJ}$$

$$② \text{より}, \text{H}_2\text{O}(\text{気}) = -242 \text{ kJ}$$

$$③ \text{より}, \text{H}_2\text{O}(\text{液}) = \text{H}_2\text{O}(\text{気}) - 44 \text{ kJ} = -242 - 44 = -286 \text{ kJ}$$

$$④ \text{より}, \text{C}_2\text{H}_2(\text{気}) = -Q \text{ kJ}$$

これらを、アセチレンの燃焼熱を表す熱化学方程式に代入する。



$$-Q = 2 \times (-394) + (-286) + 1309$$

$$\text{よって}, Q = -235 \text{ [kJ/mol]}$$

ガンバレ～!!



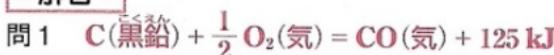
例題 7

黒鉛が完全燃焼して CO_2 (気) に変化したときの燃焼熱は、
394 kJ/mol であり、不完全燃焼して CO (気) に変化したときの
燃焼熱は、125 kJ/mol である。黒鉛 24 g を燃焼させたとき、
546 kJ の熱を発生した。これについて、次の問 1・2 に答えなさい。
ただし、原子量は C=12 とする。

問 1 黒鉛が不完全燃焼するときの熱化学方程式を記しなさい。
ただし、黒鉛の係数を 1 とする。

問 2 この燃焼時に、不完全燃焼した黒鉛の割合は質量パーセントで何 % か、有効数字 2 桁で答えなさい。

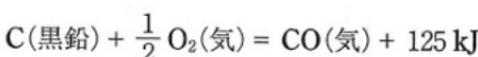
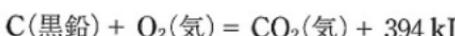
解答



問 2 45 %

黒鉛 24 g の物質量は、 $\frac{24}{12} = 2.0$ [mol]

黒鉛の完全燃焼と不完全燃焼を表す熱化学方程式はそれぞれ次の
ようになる。



黒鉛 24 g を燃焼させたとき、546 kJ の熱を発生したので、完全燃焼して CO_2 となった黒鉛の物質量を x [mol]、不完全燃焼して CO になった黒鉛の物質量を y [mol] とおくと、

$$\text{黒鉛の物質量} : x + y = 2.0$$

$$\text{反応熱} : 394x + 125y = 546$$

$$\text{よって, } x \approx 1.10 \text{ [mol]}, y \approx 0.899 \text{ [mol]}$$

したがって、 CO になった黒鉛の質量は、

$$12 \text{ [g/mol]} \times 0.899 \text{ [mol]} \approx 10.79 \text{ [g]}$$

求める質量パーセント濃度は、

$$\frac{\text{CO に変化した黒鉛の質量}}{\text{はじめの黒鉛の質量}} \times 100 = \frac{10.79}{24} = 44.9 \rightarrow 45\%$$

Point 4-7 反応熱の計算(結合エネルギーを含まないとき)

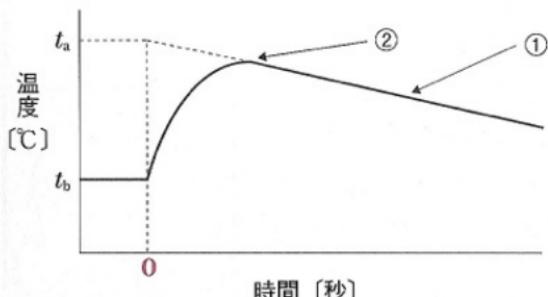
- ① 必要な熱化学方程式をすべて書き、単体を消去して得られた式を、残っている熱化学方程式に代入する。
- ② 反応熱 = (生成物質の生成熱の総和) – (反応物質の生成熱の総和) を利用する。

Story 7 酸・塩基の反応熱の測定実験

ここまで反応熱について勉強してきたけど、実際にどのように反応熱を測定するかというと、右の図のような測定装置を使って測定するんだよ。

反応熱は、熱が逃げにくい断熱性のフォームポリスチレン製の容器(カップラーメンの容器みたいなもの)を使ってはかるんだ。

この実験の温度計の測定値を表したものが次のグラフだよ。



フシギなグラフだね



①が右下がりになっているのは、 t_b が反応前の水温なので、反応によって水温が高くなるが、熱が外部に逃げていくため温度が低下していくからなんだ。

お茶も置いておくと冷めるよね

②が実際の最高温度なのに、計算で用いる最高温度が t_a なのは、0秒で最高温度に達したとすれば何℃になるかを求めるからなんだ。

実際に温度を求めた後、次にみんなを困らせているのが比熱(4.2 J/(g·°C))なんだ。比熱は、「1gの水を1°C上昇させるのに4.2J必要」ということを表していて、発生した熱量を Q [J]、溶液の質量を m [g]、温度上昇を $(t_a - t_b)$ °Cとおくと、次の関係式が得られる。

$$Q = 4.2 \times m \times (t_a - t_b)$$

Point 4-8 中和熱の測定

- ① 反応熱を計算するときの最高温度とグラフでの最高温度を区別しよう !!
- ② 热は高いほうから低いほうへ移動するので、水溶液の温度は少しづつ下がる。

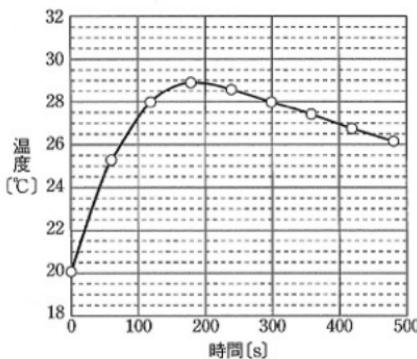


例題 8

〈実験1〉、〈実験2〉に関する文章を読み、次の問1・2に答えなさい。なお、すべての水溶液の比熱を、 $4.2\text{ J}/(\text{g}\cdot\text{°C})$ とする。

〈実験1〉

水酸化ナトリウムの固体 2.0 g をすばやくはかりとり、ピーカーに入れた水 50 mL に溶解し、温度変化を測定した。そのときの温度変化は、次のグラフおよび表のとおりであった。ここで、水酸化ナトリウムを水中に入れた瞬間を、時間 0 s とする。



時間 [s]	0	60	120	180	240	300	360	420	480
温度 [°C]	20.0	25.3	28.0	28.8	28.6	28.0	27.4	26.8	26.2

〈実験2〉

次に、この水溶液の温度が一定になった時点で、容器ごと断熱容器に入れ、同じ温度の 1.0 mol/L の塩酸を 75 mL 混合すると、混合水溶液の温度は 5.4 °C 上昇した。

問1 〈実験1〉について、水への水酸化ナトリウムの溶解による発熱量 $Q\text{ [kJ]}$ を有効数字2桁で求めなさい。ただし、水の密度を 1.0 g/cm^3 とし、 NaOH の式量は 40 とする。

問2 〈実験2〉について、この温度上昇値をもとに塩酸と水酸化ナトリウムの中和熱を表す熱化学方程式を示しなさい。ただし、 1.0 mol/L の塩酸の密度を 1.0 g/cm^3 とし、外部からの熱の出入りおよび水酸化ナトリウムの溶解による体積の変化はないものとする。また、中和熱は有効数字2桁で示しなさい。

●解答●

実際の最高温度
ではないよ

問1 2.4 kJ

グラフより、最高温度は31.0 ℃と読みとれるので、温度変化は、

$$31.0 - 20.0 = 11.0 \text{ [℃]}$$

よって、発熱量は、

$$4.2 \times (50 + 2.0) \times 11.0 = 2402 \text{ J} \rightarrow 2.4 \text{ kJ}$$

問2 $\text{HCl}_{\text{aq}} + \text{NaOH}_{\text{aq}} = \text{NaCl}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O} + 58 \text{ kJ}$

NaOH の物質量は、 $\frac{2.0}{40} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$

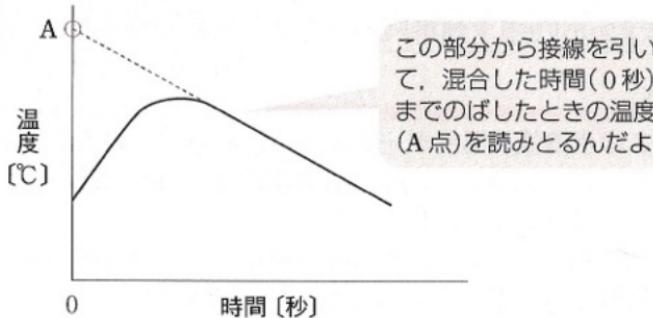
また、HCl の物質量は、 $1.0 \times \frac{75}{1000} = 7.5 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$

この反応は、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ で中和が起こる。さらに、発生した熱は、

$$4.2 \times (52 + 75) \times 5.4 = 2880 \text{ J} \rightarrow 2.88 \text{ kJ}$$

よって、中和熱は、 $\frac{2.88}{5.0 \times 10^{-2}} = 57.6 \rightarrow 58 \text{ [kJ/mol]}$

確認 最高温度の読みとり法



この部分から接線を引いて、混合した時間(0秒)までのばしたときの温度(A点)を読みとるんだよ



Story ⑧ 結合エネルギー(化学Ⅱ)

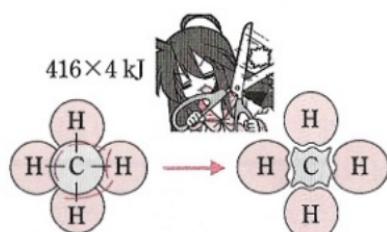
物質を構成する 粒子は、化学結合で結びついてできているものが多いたんだ。だから、ばらばらな原子状態にするときには、エネルギーが必要になるんだ。

▶結合エネルギー……結合 1 mol を切断してばらばらな原子状態にするときに必要なエネルギー。

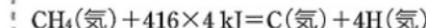
H_2 分子の H-H 結合の結合エネルギーが 432 kJ/mol とすると、次の図のように、H-H 結合にエネルギーを加えて、ばらばらな原子状態にするときに、結合 1 molあたり 432 kJ 必要ということなんだ。



では、メタン CH_4 を考えてみよう。C-H 結合の結合エネルギーが 416 kJ/mol とするよ。次の図のように、 CH_4 1 mol をばらばらな C 原子と H 原子にするときには、 CH_4 1 分子あたりに C-H 結合は 4 個あるので、必要なエネルギーは、 $416 \times 4 = 1664 \text{ kJ}$ となるんだ。



$416 \times 4 \text{ kJ}$



このように、結合エネルギーを考えるときには、まず分子の構造式を書いてから、結合を確認しないといけないんだ。

結合エネルギーを含むときの反応熱を計算するときには、次のように考えよう。

解法1

- ① 必要な熱化学方程式をすべて書く(求める反応熱を Q [kJ]とおく)。
- ② 原子のもつエネルギーを基準の0とおく(原子を消去する)。
- ③ 化合物の残っている熱化学方程式に代入する。

解法2

反応物のもつエネルギーと生成物のもつエネルギーの差が反応熱となるので、

$$\text{反応熱} = \left(\begin{array}{l} \text{生成物質の結合} \\ \text{エネルギーの総和} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{反応物質の結合} \\ \text{エネルギーの総和} \end{array} \right)$$

理解できなかったら、
何回でも読み返してみてくださいね



例題 9

次の(1)～(5)の分子 1 mol をばらばらな原子状態にするときに必要なエネルギーを求めなさい。ただし、結合エネルギーは次の表に示す(単位は kJ/mol)。

結合	結合エネルギー	結合	結合エネルギー
O = O	494	C - H	411
N - H	386	C - C	368
C - O	321	C = C	590
C = O	799		

- (1) O₂ (2) NH₃ (3) CO₂ (4) C₂H₆ (5) C₂H₄

解答

(1) 494 kJ

O₂ は「O = O」なので、O = O 結合が 1 個存在する。よって、494 kJ

(2) 1158 kJ

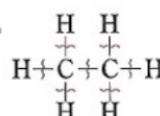
NH₃ は、N - H 結合が 3 個存在する。H + N + H
よって、386 × 3 = 1158 [kJ] H

(3) 1598 kJ

CO₂ は「O = C = O」なので、C = O 結合が 2 個存在する。
よって、799 × 2 = 1598 [kJ] O ≡ C ≡ O

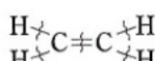
(4) 2834 kJ

C₂H₆ は、C - C 結合が 1 個、C - H 結合が 6 個存在する。
よって、368 + 411 × 6 = 2834 [kJ]



(5) 2234 kJ

C₂H₄ は、C = C 結合が 1 個、C - H 結合が 4 個存在する。
よって、590 + 411 × 4 = 2234 [kJ]



例題 10

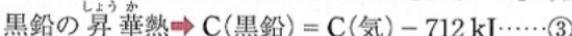
メタンの生成熱を 76 kJ/mol, エチレンの生成熱を -52 kJ/mol, 黒鉛の昇華熱を 712 kJ/mol, H-H の結合エネルギーを 436 kJ/mol として, メタンの C-H 結合の結合エネルギーと, エチレンの C=C 結合の結合エネルギーを求めなさい。ただし, エチレンの C-H 結合の結合エネルギーは, メタンの C-H 結合の結合エネルギーと同じとする。

解答

メタンの C-H 結合の結合エネルギー **415 kJ/mol**

エチレンの C=C 結合の結合エネルギー **584 kJ/mol**

文章中のそれぞれのエネルギーを表す熱化学方程式は次のようになる。



ここで, C-H 結合を x [kJ/mol] とおくと,
 $\text{CH}_4(\text{気}) = \text{C(気)} + 4\text{H}(\text{気}) - 4x \text{ kJ} \cdots \textcircled{5}$ 気体状態の原子は元素記号 1 個で書いたものだよ
原子を消去すると,

$$\textcircled{3} \text{より, } \text{C(黒鉛)} = \text{C(気)} - 712 \text{ kJ} \quad \therefore \text{C(黒鉛)} = -712 \text{ kJ}$$

$$\textcircled{4} \text{より, } \text{H}_2(\text{気}) = 2\text{H}(\text{気}) - 436 \text{ kJ} \quad \therefore \text{H}_2(\text{気}) = -436 \text{ kJ}$$

$$\textcircled{5} \text{より, } \text{CH}_4(\text{気}) = \text{C(気)} + 4\text{H}(\text{気}) - 4x \text{ kJ}$$

$$\therefore \text{CH}_4(\text{気}) = -4x \text{ [kJ]}$$

①に代入すると,

$$(-712) + 2 \times (-436) = (-4x) + 76 \quad \therefore x = 415 \text{ [kJ/mol]}$$

さらに, C=C 結合の結合エネルギーを y [kJ/mol] とおくと,



原子を消去すると,



$$\therefore \text{CH}_2=\text{CH}_2 = -(y + 415 \times 4) \text{ kJ}$$

②に代入すると,

$$2 \times (-712) + 2 \times (-436) = -(y + 415 \times 4) - 52 \text{ kJ} \quad \therefore y = 584 \text{ [kJ/mol]}$$

酸・塩基

この章の目標

- 酸・塩基の定義をきちんと理解する。
- 酸・塩基の強弱と電離度の関係を理解する。
- 水のイオン積、pHをきちんと理解する。
- 中和反応を理解する。
- 塩の種類、水溶液の性質をきちんと理解する。

Story ① 酸・塩基

身近にある物質には、さまざまな酸や塩基が存在しているんだ。たとえば、レモンの汁や梅干は酸性を示し(クエン酸を含んでいるため)、セッケン水は塩基性(アルカリ性)を示すんだ。

代表的な酸・塩基には、次のようなものがあるんだよ。

▶酸→塩酸 HCl 、硫酸 H_2SO_4 、硝酸 HNO_3

▶塩基→水酸化ナトリウム NaOH 、アンモニア NH_3

これらの物質は、どのようにして酸または塩基に分類されているんだろう？

酸

塩酸 HCl
硫酸 H_2SO_4
硝酸 HNO_3

え～と酸と塩基の違いは……



塩基

水酸化ナトリウム NaOH
アンモニア NH_3

Story ② 酸・塩基の定義

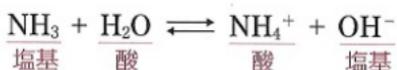
まず、2つの定義をしっかり確認しよう。

▶アレニウスの定義(アレニウスの定義)……この定義では、水溶液中において水素イオン H^+ を放出する物質を酸、水酸化物イオン OH^- を放出する物質を塩基とする。

▶ブレンステッドの定義(ブレンステッド・ローリーの定義)……この定義では、 H^+ を相手に与える物質を酸、 H^+ を相手から受けとる物質を塩基とする。

定義	酸	塩基
アレニウスの定義	H^+ を放出する	OH^- を放出する
ブレンステッドの定義	H^+ を与える	H^+ を受けとる

たとえば、アンモニアと水の反応で酸・塩基を考えてみよう!!



NH_3 は、 $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ の反応で、 H^+ を受けとっているから、塩基としてはたらいているんだよ。

また、 H_2O は、 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ の反応で、 NH_3 に H^+ を与えて OH^- となっているから、酸としてはたらいているんだよ。

逆反応を考えてみると、 NH_4^+ は、 $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$ の反応で、酸としてはたらいていて、 OH^- は、 $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ の反応で、塩基としてはたらいているんだよ。



水も酸や塩基になるの?

答 アレニウスの定義では、水は溶媒として考えているんだ(この定義は水溶液中の酸・塩基のはたらきなんだ)。しかし、ブレンステッドの定義では、水も酸または塩基として考えることができるんだよ。

例題 1

次の(1)～(4)の反応で、下線をつけた物質は、ブレンステッドの定義では酸または塩基のどちらとしてはたらいているか、答えなさい。

- (1) $\text{HCl} + \underline{\text{NH}_3} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$
- (2) $\underline{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$
- (3) $\text{NH}_4^+ + \underline{\text{H}_2\text{O}} \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$
- (4) $\underline{\text{CH}_3\text{COOH}} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

・解答・

- (1) 塩基 $\rightarrow \text{NH}_3$ は NH_4^+ ($\text{NH}_4\text{Cl} \longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$) となったので、 H^+ を受けとっている。よって、塩基としてはたらいている。
- (2) 塩基 $\rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-$ は CH_3COOH となったので、 H^+ を受けとっている。よって、塩基としてはたらいている。
- (3) 塩基 $\rightarrow \text{H}_2\text{O}$ は H_3O^+ (オキソニウムイオン) となったので、 H^+ を受けとっている。よって、塩基としてはたらいている。
- (4) 酸 $\rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ は CH_3COO^- となったので、 H^+ を与えている。よって、酸としてはたらいている。

Point 5-1 アレニウスの定義とブレンステッドの定義の違い

- ① 塩基：アレニウスの定義 $\rightarrow \text{OH}^-$ を放出する
ブレンステッドの定義 $\rightarrow \text{H}^+$ を受けとる
- ② 水：アレニウスの定義 \rightarrow 溶媒
ブレンステッドの定義 \rightarrow 酸または塩基としてはたらくこともある

わかったぜ～!!



Story ③ 酸・塩基の価数、強弱、電離度

酸・塩基の強弱は、電離度(電離する割合)で区別していくんだ。
強酸・強塩基は電離度がほぼ1なのにに対して、弱酸・弱塩基では電離度がすごく小さいんだ(たとえば、0.10 mol/Lの酢酸水溶液では、電離度は0.01程度なんだよ)。

▶酸・塩基の価数

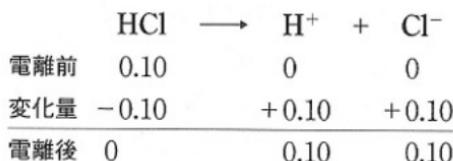
{ 酸の価数 \rightarrow H⁺を放出する数
塩基の価数 \rightarrow OH⁻を放出する数(受けとる H⁺の数)

▶強酸・強塩基……水溶液中ではほぼ完全に電離している。

例

強 酸			強 塩 基		
名称	価数	分子式	名称	価数	分子式
塩酸	1	HCl	水酸化ナトリウム	1	NaOH
硝酸	1	HNO ₃	水酸化カリウム	1	KOH
硫酸	2	H ₂ SO ₄	水酸化カルシウム	2	Ca(OH) ₂
シュウ酸	2	H ₂ C ₂ O ₄	水酸化バリウム	2	Ba(OH) ₂

たとえば、0.10 mol/Lの塩酸では次のようになるんだ。



だから、0.10 mol/Lの塩酸の水素イオン濃度[H⁺]は0.10 mol/Lなんだ。

同じように、 0.050 mol/L の水酸化バリウム $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液では次のようになるんだ。

	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	\longrightarrow	Ba^{2+}	$+$	2OH^-
電離前	0.050		0		0
変化量	-0.050		+0.050		+0.10
電離後	0		0.050		0.10

だから、 0.050 mol/L の水酸化バリウム水溶液の水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ は^{ぶつ} 0.10 mol/L なんだ。

▶ 弱酸・弱塩基……水溶液中でほとんど電離していない。

例 酢酸 CH_3COOH (1価), アンモニア NH_3 (1価)など

弱酸, 弱塩基の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ や水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ は次のようになるんだ。

酢酸 CH_3COOH の濃度が $C\text{ [mol/L]}$, 電離度 α のときの水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ は, $[\text{H}^+] = C\alpha$ と表せる。

同様に, 弱塩基の水溶液中の水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ は, $[\text{OH}^-] = C\alpha$ と表せる。

▶ 電離度……水溶液中で酸または塩基が電離する割合。

$$\text{電離度}(\alpha) = \frac{\text{電離した酸または塩基の濃度}(\text{mol/L})}{\text{とかした酸または塩基の濃度}(\text{mol/L})} = \frac{x}{C}$$

とおくと, $x = C\alpha$ が成り立つ。

たとえば, $C\text{ [mol/L]}$ の酢酸 CH_3COOH では次のようになるんだ。

	CH_3COOH	\longrightarrow	CH_3COO^-	$+$	H^+
電離前	C		0		0
変化量	$-x$		$+x$		$+x$
電離後	$C - x$		x		x
	\downarrow		\downarrow		\downarrow
	$C(1 - \alpha)$		$C\alpha$		$C\alpha$

だから、 $C\text{ [mol/L]}$ の酢酸の $[\text{H}^+]$ は $C\alpha\text{ [mol/L]}$ なんだ。



弱酸や弱塩基の電離度は、濃度が変わっても同じ？

答 じつは、濃度が変わってしまうと電離度は変わるんだ。
たとえば、アンモニアの電離を考えてみよう。



この反応式で見てほしいのは、濃度が小さくなる(溶媒である水が多くなる)と、反応が右に進みやすくなつて、 NH_3 の電離が大きくなることなんだ。

次に、硫酸について考えてみよう。濃硫酸と希硫酸があつて、この2つは性質が違うんだったよね。

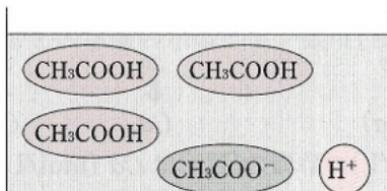
濃硫酸は濃い(濃度が高い)硫酸の水溶液で、水が少ないために硫酸 H_2SO_4 はほとんど電離していないんだ。だから、濃硫酸では溶液内の H_2SO_4 が反応するんだよ。

また、希硫酸はうすい(濃度が低い)硫酸の水溶液で、水が多いために硫酸 H_2SO_4 はほとんど電離して、おもに H^+ と SO_4^{2-} として存在しているんだ。だから、希硫酸では H^+ や SO_4^{2-} が反応するんだよ。



CH₃COOH は弱酸だけど、水溶液中ではどうなつてんのかな？

答 CH₃COOH は弱酸だから、水溶液中ではほとんど電離せず、次の図のように、一部は電離して酢酸イオン CH₃COO⁻ と水素イオン H⁺ になっているんだ。でも、大部分は電離していないから、酢酸分子 CH₃COOH のままで水溶液中に存在しているんだよ。



Point 5-2 酸・塩基の強弱

- ① 酸・塩基の強弱は電離度の違い。濃度が変われば電離度も変わる。
- ② 強酸の水素イオン濃度、^{きょうさん}強塩基^{かぶつ}の水酸化物イオン濃度は、 C (濃度) × 価数で求められる。
- ③ 弱酸の水素イオン濃度、^{すいさん}弱塩基^{かずう}の水酸化物イオン濃度は、 C (濃度) × α (電離度)で求められる。

酸と塩基の違いは
定義で確認してみ
てください



Story ④ 水素イオン濃度と pH

(1) 水は、次のように一部が電離して、 H^+ と OH^- になっているんだ。



ここで、25 ℃において、電離した H^+ の濃度 $[H^+]$ と OH^- の濃度 $[OH^-]$ は、ともに 1.0×10^{-7} [mol/L] となっているんだ。

この濃度の積 $[H^+][OH^-]$ は水のイオン積 K_w といい、25 ℃での K_w を求めると、 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ (mol/L)² となる。

水のイオン積は、ただの水だけの関係ではなくて、水溶液(酸性、中性、塩基性)に成り立つ関係なんだ。だから、水溶液が「酸性」、「中性」、「塩基性」というのは、次のように $[H^+]$ と $[OH^-]$ の大小関係になるんだよ。

	$[H^+]$ と $[OH^-]$ の関係
酸性	$[H^+] > [OH^-]$
中性	$[H^+] = [OH^-]$
塩基性	$[H^+] < [OH^-]$



温度が変わると K_w の値は変わるの？

答 正解！ 温度が変化すると、水の電離度も変わってしまうんだ。だから、水のイオン積 K_w の値も変化するんだよ。温度を高くすると、水の電離度が大きくなつて、 K_w の値は大きくなるんだ。なので、 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ (mol/L)² が成り立つのは、25 ℃のときなんだ。

(2) 水溶液が「酸性」、「中性」、「塩基性」は、 $[H^+]$ と $[OH^-]$ の関係で決まるんだったよね。でも、この $[H^+]$ や $[OH^-]$ は数値が小さいし、指數が出てくるから、すぐにはわかりにくいんだ。だから、 $[H^+]$ や $[OH^-]$ の代わりに、水素イオン指数(pH)を使うんだ。

pH と $[H^+]$ には次の 2 つの関係式があるんだ。

$$\underline{[H^+] = 10^{-pH}} \quad \text{または} \quad \underline{pH = -\log_{10}[H^+]}$$

たとえば、 $[H^+] = 1.0 \times 10^{-3}$ [mol/L] の水溶液の pH は 3 となるんだ。また、25 ℃で純水は $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}$ [mol/L] なので、pH は 7 となるんだよ。下に水溶液の pH, $[H^+]$, 液性を示すよ(25 ℃)。

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$[H^+]$	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
液性	酸性				中性		塩基性								

pH < 7 のときは酸性、pH = 7 のときは中性、pH > 7 のときは塩基性(アルカリ性)なんだよ。



温度が変わると中性の pH は変わるの？

答 正解!! 温度が変わると K_w の値も変わったよね。だから、温度が高くなると純水の pH も 7 より小さくなるんだよ。

おまけ 水素イオン指数は pH なんだけれど、水酸化物イオン指数というのもあって、これを pOH というんだよ。この pOH は、
 $[OH^-] = 10^{-pOH}$ または $pOH = -\log_{10}[OH^-]$
ここで、25 ℃のとき、 $pH + pOH = 14$ が成り立つので、
 $pH = 14 - pOH$ となるんだよ。

例題 2

次の(1)~(4)の水溶液の pH をそれぞれ小数第 1 位まで求めなさい。ただし、 $K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ (mol/L)² とする。

- (1) 0.10 mol/L の 塩酸
- (2) 0.10 mol/L の 酢酸水溶液(電離度 0.010)
- (3) 0.10 mol/L の 水酸化ナトリウム水溶液
- (4) 0.10 mol/L の アンモニア水(電離度 0.010)

●解答●

(1) 1.0

塩酸は強酸なので、次のように水溶液中で完全に電離している。



よって、 $[\text{H}^+] = 0.10 = 1.0 \times 10^{-1}$ [mol/L]なので、pHは1.0。

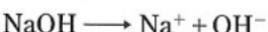
(2) 3.0

酢酸は弱酸なので、 $[\text{H}^+] = C(\text{濃度}) \times \alpha(\text{電離度})$ が成り立つ。

よって、 $[\text{H}^+] = 0.10 \times 0.010 = 1.0 \times 10^{-3}$ [mol/L]なので、pHは3.0。

(3) 13.0

水酸化ナトリウムは強塩基なので、次のように水溶液中で完全に電離している。



よって、 $[\text{OH}^-] = 0.10 = 1.0 \times 10^{-1}$ [mol/L]

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

$$K_w = [\text{H}^+] \times 1.0 \times 10^{-1} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ ので},$$

$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-13}$ [mol/L] よって、pHは13.0。

(4) 11.0

アンモニアは弱塩基なので、 $[\text{OH}^-] = C(\text{濃度}) \times \alpha(\text{電離度})$ が成り立つ。

よって、 $[\text{OH}^-] = 0.10 \times 0.010 = 1.0 \times 10^{-3}$ [mol/L]

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

$$K_w = [\text{H}^+] \times 1.0 \times 10^{-3} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ ので},$$

$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-11}$ [mol/L] よって、pHは11.0。

Point 5-3 水のイオン積とpH

① 水のイオン積 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ の値は、温度が一定なら、どの水溶液でも同じ。

② $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$, $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$

Story 5 酸化物とその反応

酸化物には、水にとけて酸性や塩基性を示すものや、酸や塩基と反応するものがあるんだ。これらについてまとめておこう!!

酸化物	性質・反応	酸化物の例
酸性酸化物	水にとけて酸性を示すか、塩基と反応して塩を生じる酸化物	非金属元素の酸化物に多い ⇒ CO ₂ , SO ₃ , NO ₂ など
塩基性酸化物	水にとけて塩基性を示すか、酸と反応して塩を生じる酸化物	金属元素の酸化物に多い ⇒ Na ₂ O, CaO, CuO など
両性酸化物	酸とも塩基とも反応して塩を生じる酸化物	両性元素の酸化物 ⇒ Al ₂ O ₃ , ZnO など

(1) CO₂ が水にとけると炭酸水(サイダーの甘くないもの)になるけど、このとき水溶液中には炭酸 H₂CO₃ が生成していて、この H₂CO₃ の一部が電離して H⁺ を放出するから、炭酸水は酸性を示すんだよ。

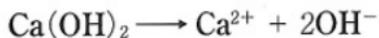


また、CO₂ は塩基である NaOH と反応するんだ。



だから、CO₂ は酸性酸化物なんだよ。

(2) CaO が水にとけると、水酸化カルシウム Ca(OH)₂ ができるんだ。この Ca(OH)₂ は電離して OH⁻ を放出するから、CaO が水にとけると、水溶液は塩基性を示すんだ。



また、CaO は塩酸 HCl と反応するんだ。



だから、CaO は塩基性酸化物なんだよ。

(3) Al₂O₃ は、HCl と反応すると、



Al₂O₃ は、NaOH と反応すると、



のように、Al₂O₃ は酸とも塩基とも反応するから両性酸化物なんだ。



酸化物はぜんぶ酸性酸化物、塩基性酸化物、両性酸化物に分類されんの？

答 酸化物は、すべてがこの3つに分類されるわけではないんだよ。この分類は、酸または塩基と反応するかどうかで分類したものだよね。だから、酸または塩基と反応しない酸化物は、この3つには分類されないんだ。ちなみに、NO や CO は水にとけないし、酸または塩基と反応しないから、この3つには当てはまらない酸化物なんだよ。

例題 3

次の酸化物(1)～(6)を酸性酸化物、塩基性酸化物、両性酸化物に分類しなさい。

- (1) CO₂
- (2) ZnO
- (3) Al₂O₃
- (4) K₂O
- (5) NO₂
- (6) CaO

解答

- (1) 酸性酸化物
- (2) 両性酸化物
- (3) 両性酸化物
- (4) 塩基性酸化物
- (5) 酸性酸化物
- (6) 塩基性酸化物

中和反応と塩

この章の目標

- 中和反応を理解する。
- 塩の分類、塩の水溶液の液性を理解する。
- 中和滴定を理解する。
- 滴定器具、指示薬を確認する。
- 酸化物の分類を理解する。

Story ① 中和反応とは

たとえば、ハチに刺されたときには、アンモニア水を刺されたところにつけたりするんだよ。これは、ハチの毒であるギ酸 HCOOH をアンモニアで中和しているんだよ。同じように、酸 HCl や塩基 NaOH の水溶液に、両性元素である Al を加えると、反応して水素を発生するんだ。

でも、HCl と NaOH の水溶液を混合すると中和反応が起こるから、Al を加えても水素は発生しないんだよ。だから、中和とは酸のもつ性質と塩基のもつ性質を互いに弱めていくことなんだよ。

酸

塩酸 HCl
硫酸 H_2SO_4
硝酸 HNO_3
⋮

酸と塩基を混ぜっと……



塩基

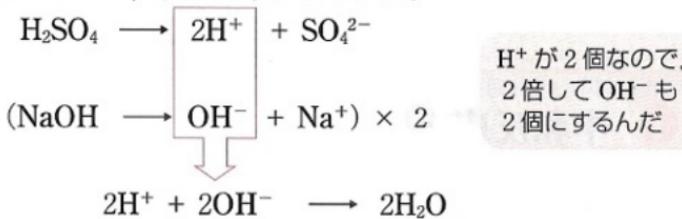
水酸化ナトリウム NaOH
アンモニア NH_3
⋮

Story ② 中和反応

▶ 中和……酸から生じた H^+ と塩基から生じた OH^- (または塩基が受けとる H^+) が結合して、塩と水をつくること。



硫酸 H_2SO_4 と水酸化ナトリウム NaOH の中和反応で、硫酸から生じた H^+ と水酸化ナトリウムから生じた OH^- から水 H_2O と硫酸ナトリウム Na_2SO_4 ができる反応を、硫酸と水酸化ナトリウムに分けて考えてみると、次のようになるんだ。



よって、化学反応式は次のようになるんだよ。

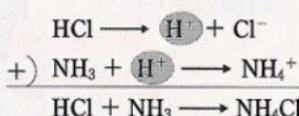


例題 1

次の(1)～(3)の、中和反応の化学反応式を完成させなさい。



解答



Point 6-1 中和反応

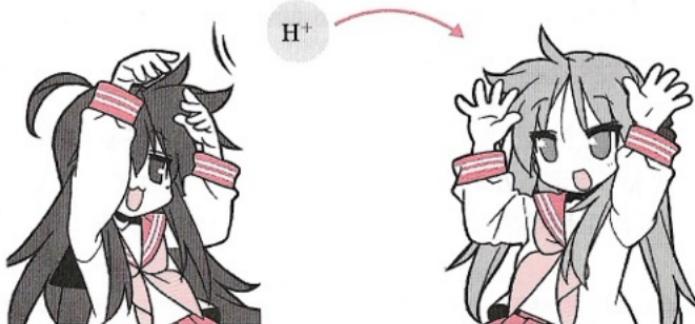
- ① 酸と塩基を混合して、お互いの性質を打ち消していく反応。
- ② 反応式をつくるとき、酸から生じる H^+ と塩基から生じる OH^- (または塩基が受けとる H^+) の数を合わせる。
- ③ 塩：中和反応において、水以外に生成する物質。

中和反応は、次のように考えることができるんだよ。

- ① H^+ と OH^- を出して、 H_2O をつくる反応

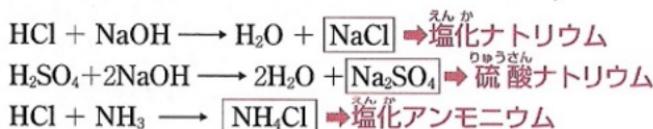


- ② 酸が出した H^+ を塩基が受けとる反応



Story ③ 塩

▶ 塩……酸の陰イオンと塩基の陽イオンからなる物質。次の□で囲まれたものが塩で、酸と塩基の中和で考えると、酸と塩基の組み合わせは次のようになる。



(1) 塩には、酸と塩基がそれぞれ1種類ずつからできた**単塩**があり、
単塩には**正塩**、**酸性塩**、**塩基性塩**があるんだ。また、2種類以上の
塩が組み合わさってできた**複塩**があるんだ。これらの塩の分類は、
化学式の見た目で判断しよう。

塩の分類		化 合 物	説 明
単塩	正 塩	NaCl, KNO ₃ , NH ₄ Cl	酸のHも塩基のOHも残っていない塩
	酸 性 塩	NaHCO ₃ , NaHSO ₄	酸のHが残っている塩
	塩基性塩	MgCl(OH), CuCl(OH)	塩基になるOHが残っている塩
複 塩		AlK(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	2種類以上の塩からなる塩

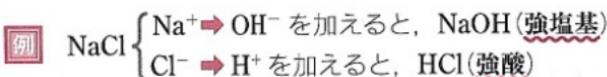
Point 6-2 塩の分類

- ① 正塩、酸性塩、塩基性塩の区別は、化学式を見て判断する(塩の水溶液が酸性、中性、塩基性を示すかではない)。
- ② **単塩**は1種類の塩。**複塩**は2種類以上の塩が混ざった塩。

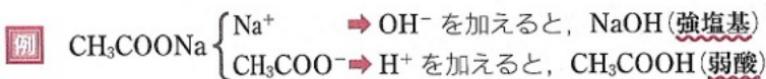
(2) 塩の水溶液の液性(塩の加水分解)は、簡単には次の考え方で判定できるんだ(化学I)。

- ▶ 強酸と強塩基……
 - 正塩：中性 \rightarrow NaCl (HClとNaOHを中和)など
 - 酸性塩：酸性 \rightarrow NaHSO₄ (H₂SO₄とNaOHを中和)など
- ▶ 弱酸と強塩基……塩基性 \rightarrow CH₃COONa (CH₃COOHとNaOHを中和)など
- ▶ 強酸と弱塩基……酸性 \rightarrow NH₄Cl (HClとNH₃を中和)など

塩の水溶液が何性を示すか考えるときは、塩をイオンに分け、H⁺、OH⁻を加えて、その塩をつくるときの酸、塩基の組み合わせを考えるといいよ。



だから、NaClはNaOHとHClからできた塩といえるよね。よって、その水溶液は中性を示すんだ。



だから、CH₃COONaはNaOHとCH₃COOHからできた塩といえる。よって、その水溶液は塩基性を示す。



塩の水溶液は、すべてが中性というワケではないのですね。

答 そうそう!! 塩の水溶液が中性になるのは、強酸と強塩基の正塩だね。これは、中和滴定の滴定曲線を見るとさらにわかるよ。

例題 2

次の(1)～(6)の塩を水にとかした水溶液はそれぞれ何性を示すか、答えなさい。

- (1) NaCl (2) KNO₃ (3) CH₃COONa
(4) NH₄Cl (5) NaHCO₃ (6) NaHSO₄

解答

- (1) 中性 → HCl(強酸)と NaOH(強塩基)からなる正塩。
- (2) 中性 → HNO₃(強酸)と KOH(強塩基)からなる正塩。
- (3) 塩基性(アルカリ性) → CH₃COOH(弱酸)と NaOH(強塩基)からなる塩。
- (4) 酸性 → HCl(強酸)と NH₃(弱塩基)からなる塩。
- (5) 塩基性(アルカリ性) → H₂CO₃(弱酸)と NaOH(強塩基)からなる塩。
- (6) 酸性 → H₂SO₄(強酸)と NaOH(強塩基)からなる酸性塩。

Point 6-3 塩の水溶液の液性

- ① 塩を中和反応でつくるとき、どの酸、塩基からつくるかを考える。
- ② 酸、塩基の強弱を覚えておく。
- (1) 強酸と強塩基からできる正塩の水溶液は中性、酸性塩の水溶液は酸性。
- (2) 弱酸と強塩基からできる塩の水溶液は塩基性。
- (3) 強酸と弱塩基からできる塩の水溶液は酸性。



Story ④ 中和反応の量的関係

中和反応における酸・塩基の物質量 [mol] の関係は次のように考えられる。

解法1

酸のモル濃度を c_1 [mol/L], 体積 v_1 [mL], 値数 n_1 , 塩基のモル濃度を c_2 [mol/L], 体積 v_2 [mL], 値数 n_2 とおくと、次の関係式が成り立つ。

$$\text{酸が放出する H}^+ \text{ [mol]} = \text{塩基が放出する OH}^- \text{ [mol]}$$

$$c_1 \times \frac{v_1}{1000} \times n_1 = c_2 \times \frac{v_2}{1000} \times n_2$$

解法2

化学反応式からモル比を求めて比例計算する。



$$\begin{array}{cccc} 1 \text{ mol} & 2 \text{ mol} & 1 \text{ mol} : 2 \text{ mol} = x \text{ [mol]} : y \text{ [mol]} \text{ だから。} \\ x \text{ [mol]} & y \text{ [mol]} & 2 \times x = 1 \times y \text{ で求めるんだよ} \end{array}$$

例題 3

次の問1～3に答えなさい。ただし、塩酸と水酸化カルシウムの中和反応は次式で表される。



問1 水酸化カルシウム 1 mol を中和するのに必要な塩酸は何 mol か、答えなさい。

問2 0.050 mol の水酸化カルシウムを中和するのに、2.0 mol/L の塩酸は何 mL 必要か、有効数字2桁で求めなさい。

問3 0.20 mol の塩酸が水酸化カルシウムと中和したときに生じる塩化カルシウムの質量は何 g か、有効数字2桁で求めなさい。ただし、塩化カルシウムの式量は 111 とする。

● 解答 ●

問1 2 mol

求める HCl の物質量を x [mol] とおくと、反応式の係数比 = 物質量比(モル比)より、

$$\text{HCl} : \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2 : 1 = x : 1 \quad \therefore x = 2 \text{ [mol]}$$

問2 $5.0 \times 10 \text{ mL}$

求める HCl の体積を x [mL] とおくと、

$$\text{HCl} : \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2 : 1 = 2.0 \times \frac{x}{1000} : 0.050 \quad \therefore x = 50 \text{ [mL]}$$

問3 $1.1 \times 10 \text{ g}$

生じる CaCl_2 の物質量を x [mol] とおくと、

反応式の係数比 = 物質量比より、

$$\text{HCl} : \text{CaCl}_2 = 2 : 1 = 0.20 : x \quad \therefore x = 0.10 \text{ [mol]}$$

求める CaCl_2 の質量は、 $111 \times 0.10 = 11.1 \text{ [g]}$

Point 6-4 中和反応の量的関係

- ① 反応式の係数比 = 物質量比 を使う。
- ② 酸が放出する H^+ の物質量[mol] = 塩基が放出する OH^- の物質量[mol] (塩基が受けとる H^+ の物質量[mol])

$$c_1 \times \frac{v_1}{1000} \times n_1 = c_2 \times \frac{v_2}{1000} \times n_2$$

"中和反応の量的関係"に関する問題が出たら、この式に持ち込めばいいんだな！



Story 5 酸化物の反応

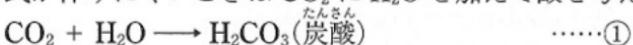
前の章では、酸化物の分類(酸性酸化物, 塩基性酸化物, 両性酸化物)を確認したよね。ここでは、これらの酸化物の中和反応について詳しく考えてみよう。

▶酸性酸化物…… CO_2 , SiO_2 など、非金属元素の酸化物に多い。

CO_2 が NaOH と反応するときの反応式は次のようになるんだ。



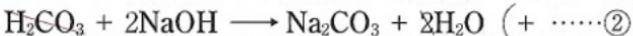
この式が作りにくいときは CO_2 に H_2O を加えて酸を考えよう。



この炭酸は2価の酸なので、NaOHとは次のように反応するんだ。



①+②より、目的の反応式がつくれる。

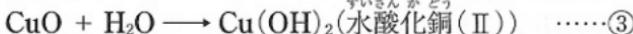


▶塩基性酸化物…… Na_2O 、 CuO など きんぞくけんそ
金属元素の酸化物に多い。

CuO が H_2SO_4 と反応するときの反応式は次のようになるんだ。



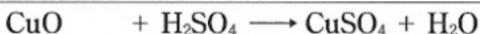
この式が作りにくいときは CuO に H_2O を加えて塩基を考えよう。



この水酸化銅(II)は2価の塩基なので、2価の酸である硫酸とは次のように反応するんだ。



③+④より、目的の反応式がつくれる。



例題 4

次の(1)～(3)の酸化物と、酸または塩基の組み合わせで起こる反応を、化学反応式で記しなさい。

- (1) SO_2 と NaOH (2) CaO と HCl (3) Al_2O_3 と HCl

解答



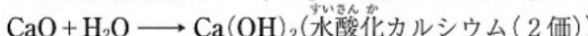
SO_2 は酸性酸化物なので、 H_2O を加えて酸を考えると、



H_2SO_4 と NaOH の反応は、



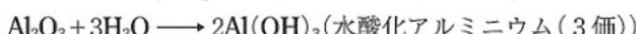
CaO は塩基性酸化物なので、 H_2O を加えて塩基を考えると、



$\text{Ca}(\text{OH})_2$ と HCl の反応は



Al_2O_3 は両性酸化物であり、酸 HCl と反応するときには Al_2O_3 は塩基としてはならぬので H_2O を加えて塩基を考えると



$\text{Al}(\text{OH})_3$ と HCl の反応は、



① + ② × 2 で両辺の $\text{Al}(\text{OH})_3$ を消去すると、



Story ⑥ 滴定曲線と指示薬

滴定実験について、次の(1)～(3)を順番に確認してみよう。

- (1) 滴定実験で使うおもな器具には、メスフラスコ、ホールピペット、コニカルビーカー、ビュレットがあるんだ。

▶メスフラスコ……正確な濃度の溶液を調製するときに用いるガラス器具。標線まで純水を加えると、メスフラスコに示された体積の溶液を調製することができる。

▶ホールピペット……正確な体積をはかりとるときに用いるガラス器具。標線まで吸い上げると正確な体積をはかりとることができます。

▶コニカルビーカー……ホールピペットではかりとった試薬を入れるガラス器具。

▶ビュレット……滴下した溶液の体積を正確にはかるために用いるガラス器具。

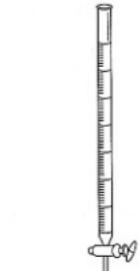


▲ メスフラスコ

▲ ホールピペット



▲ コニカルビーカー



▲ ビュレット

例題 5

0.10 mol/L の塩酸で、濃度未知の水酸化ナトリウム水溶液の濃度を、滴定で正確に求めるときの実験器具の使い方について、次の問1～4に答えなさい。

問1 ピュレットに塩酸を入れて滴定を行う前に、ピュレットの洗浄をする必要がある。実際に用いるべき最も適当な方法を選びなさい。

- (a) 内側を純水で十分に洗浄後、ぬれた状態のままで用いる。
- (b) 内側を純水で十分に洗浄後、少量の上記の塩酸で、あらかじめ内側を洗浄する。

問2 滴定したい水酸化ナトリウム水溶液の一定量をビーカーにとる前に、ビーカーの洗浄をする必要がある。実際に用いるべき最も適当な方法を選びなさい。

- (a) 内側を純水で十分に洗浄後、ぬれた状態のままで用いる。
- (b) 内側を純水で十分に洗浄後、少量の滴定したい水酸化ナトリウム水溶液で内側を洗浄する。

問3 滴定したい水酸化ナトリウム水溶液の一定量を正確にビーカーにとる際に用いる、最も適当な器具を選びなさい。

- (a) メスフラスコ
- (b) メスピペット
- (c) メスシリンドラー
- (d) ホールピペット
- (e) ピュレット

問4 問3で述べた操作に用いる器具を、あらかじめ洗浄する必要がある。実際に用いる最も適当な方法を選びなさい。

- (a) 内側を純水で十分に洗浄後、ぬれた状態のままで用いる。
- (b) 内側を純水で十分に洗浄後、少量の滴定したい水酸化ナトリウム水溶液で内側をあらかじめ洗浄する。

解答

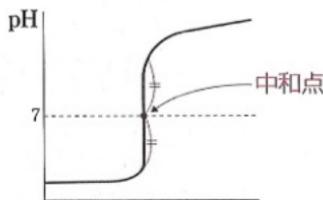
問1 (b) 問2 (a) 問3 (d) 問4 (b)

(2) 滴定曲線のグラフは、横軸にピュレットから滴下した酸または塩基の滴下量[mL]、縦軸にpHをとっているんだ。

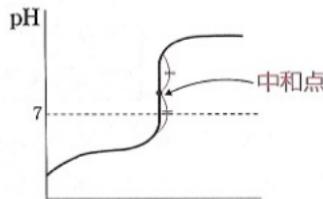
このときまず、滴定前のコニカルビーカーに入っている試薬が酸または塩基のどちらなのかを確認すること。酸であれば、7より小さいpHから始まるし、塩基であれば、7より大きいpHから始まるんだ。

次に、強酸や強塩基のときには、グラフの概形は急なカーブとなり、弱酸や弱塩基のときには、グラフの概形はなだらかなカーブとなるんだよ。では、次の①～③の場合を見てみよう。

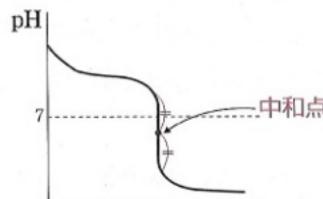
- ① 塩酸 HCl(強酸)に水酸化ナトリウム NaOH(強塩基)を滴下したとき。



- ② 酢酸 CH₃COOH(弱酸)に水酸化カリウム KOH(強塩基)を滴下したとき。



- ③ アンモニア NH₃(弱塩基)に塩酸 HCl(強酸)を滴下したとき。

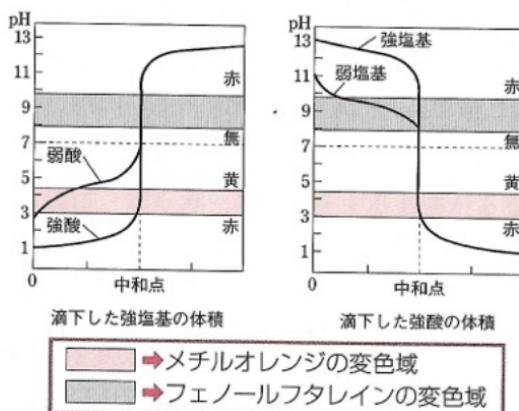


①～③のグラフで、pHが急激に変化しているところの中点が、この滴定の中和点になるんだよ。

- (3) 指示薬(メチルオレンジ、フェノールフタレン)を選択するときは、まず、次ページのそれぞれの指示薬の変色域を見てみよう。

指示薬	変色域(pH)	3	5	8	10
メチルオレンジ	3.1～4.4	赤	黄		
フェノールフタレイイン	8.0～9.8			無	赤

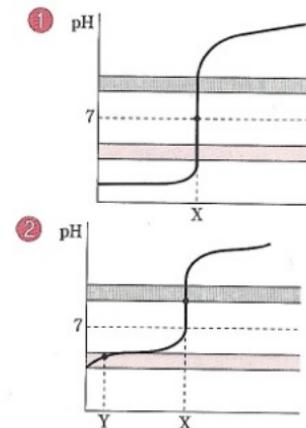
指示薬は、溶液のpHが変化することで色が変わるものなんだけど、中和滴定で重要なことは、中和点までにビュレットから滴下した試薬の体積なんだ!!だから、滴定曲線でいうと、中和点での横軸の体積を求めるために指示薬を使うんだよ。



たとえば、さっきの滴定曲線①～③に、フェノールフタレイインとメチルオレンジの変色域を重ねてみよう。

①では、メチルオレンジ、フェノールフタレイインのどちらでも、中和点までに加えた体積[mL](図中のX点)を読みとくことができるよね。

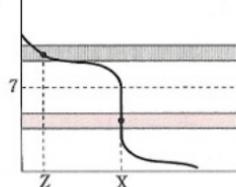
②では、フェノールフタレイインではX点を読みとくことができるけど、メチルオレンジでは、色が変わったところの体積[mL](図中のY点)はX点よりかなり手前(左側)なので、正確な滴下量を求められないんだ。



③では、メチルオレンジではX点を読みとることができるけど、フェノールフタレインでは、色が変わったところの体積[mL]（図中のZ点）は、X点よりかなり手前（左側）なので、正確な滴下量を求めることができないんだ。

③

pH



実際に指示薬を選ぶポイントは？

答 指示薬を選ぶときには、次のように考えてみると簡単だよ。まずは、滴定実験に使っている酸と塩基の強弱を考える。

- 酸と塩基の組み合わせが1対1
- | | | |
|-------------|-------------|-----------------------|
| きょう | 強酸を使っている反応 | ：メチルオレンジまたは
メチルレッド |
| 強塩基を使っている反応 | ：フェノールフタレイン | |

中和点の水溶液が何性（酸性、塩基性、
中性）になっているかを考えるんだ

- 酸と塩基の組み合わせが複数
- | | |
|---------|---|
| 中和点が酸性 | ：メチルオレンジまたはメチルレッド |
| 中和点が塩基性 | ：フェノールフタレイン |
| 中和点が中性 | ：強酸と強塩基の滴定の場合、メチルオレンジ、メチルレッド、フェノールフタレイン |

Point 6-5 指示薬の選択

- ① 滴定している酸と塩基の強弱を考える。
- ② 指示薬は、「酸と塩基の組み合わせ」、「中和点の水溶液の性質」を考えて選ぶ。

例題 6

濃度がわかっている水酸化ナトリウム水溶液で市販の食酢を滴定し、食酢中の酢酸の濃度を求める実験を行った。

ホールピペットを用いて、食酢 20.0 mL を正確にはかりとり、100 mL のメスフラスコに入れて、正確に 5 倍に希釈した。その溶液 10.0 mL をホールピペットではかりとり、コニカルビーカーに入れてフェノールフタレインを 1~2 滴加えた。これにビュレットを用いて 0.100 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、必要な水酸化ナトリウム水溶液の体積は 14.50 mL であった。これについて、次の問 1・2 に答えなさい。

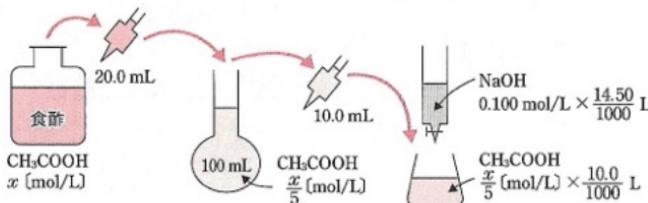
問 1 食酢中の酢酸のモル濃度は何 mol/L か、答えなさい。
ただし、食酢中の酸は酢酸のみとする。

問 2 食酢中の酢酸の質量パーセント濃度は何 % か、答えなさい。
ただし、食酢の密度は 1.01 g/cm³ とし、酢酸の分子量は 60.0 とする。

解答

問 1 0.73 mol/L

希釈前の食酢中の酢酸の濃度を x [mol/L] とおく。



酢酸と水酸化ナトリウムの反応は次のようにになる。



したがって、CH₃COOH の物質量 : NaOH の物質量 = 1 : 1 より、

$$\text{CH}_3\text{COOH} = \text{NaOH} = \frac{x}{5} \times \frac{10.0}{1000} = 0.100 \times \frac{14.50}{1000}$$

$$\therefore x = 0.725 \text{ [mol/L]}$$

問2 4.3 %

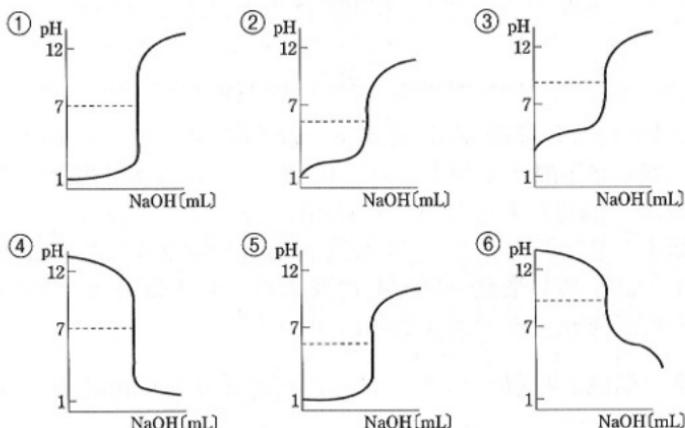
$$\text{食酢の濃度は, } \frac{0.725 \times 60}{1.01 \times 1000} \times 100 = 4.30 [\%]$$

例題7

0.10 mol/L の酢酸 CH_3COOH 水溶液 25.0 mL を濃度未知の水酸化ナトリウム NaOH 水溶液で滴定したところ、ちょうど中和させるのに 22.5 mL 必要であった。次の問1・2に答えなさい。

問1 NaOH 水溶液の濃度は何 mol/L か、答えなさい。

問2 この実験の中和滴定曲線の形を次の①～⑥から選びなさい。ただし、図中の点線は中和点に対応する。



解答

問1 0.11 mol/L

酢酸と水酸化ナトリウムの反応は次のようになる。



求める NaOH 水溶液の濃度を x [mol/L] とおくと、

CH_3COOH の物質量 = NaOH の物質量より、

$$0.10 \times \frac{25.0}{1000} = x \times \frac{22.5}{1000} \quad \therefore x = 0.111 [\text{mol/L}]$$

問2 ③

弱酸に強塩基を滴下しているので、求める滴定曲線の概形は③。

Story 7 中和滴定の応用

中和滴定にはさまざまなものがあるんだよ。よく出題されるので、今から確認しておこう。

(1) ふつうの中和滴定は、濃度がわからない酸を濃度がわかっている塩基で滴定したり、濃度がわからない塩基を濃度がわかっている酸で滴定したりすることで、濃度を決定していくんだよね。でも、濃度のわからない酸を濃度のわかっている酸で滴定したり、濃度のわからない塩基を濃度のわかっている塩基で滴定したりすることもあるんだ。この滴定を逆滴定というんだ。実際の問題から逆滴定を考えてみよう。

例題 8

0.100 mol/L の塩酸 50.0 mL に、ある量のアンモニアを吸収させた。残った塩酸を中和するのに 0.100 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、15.0 mL を要した。これについて、次の問 1・2 に答えなさい。ただし、有効数字 2 衔で答えなさい。

問 1 はじめの塩酸 50.0 mL に含まれていた塩化水素の物質量は何 mol か、答えなさい。

問 2 塩酸が吸収したアンモニアの物質量は何 mol か、答えなさい。

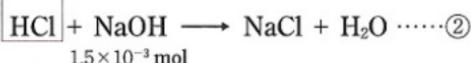
解答

問 1 5.0×10^{-3} mol

$$0.100 \times \frac{50.0}{1000} = 5.00 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

問 2 3.5×10^{-3} mol

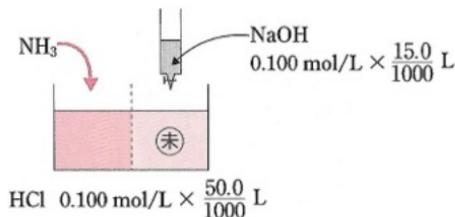
求める NH_3 の物質量を x [mol] とおく。 HCl と NH_3 の反応は、次の①のようになる。また、 HCl と NaOH の反応は、次の②のようになる。



①、②より、HCl の合計は $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 。また、滴下した NaOH は、 $0.100 \times \frac{15.0}{1000} = 1.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$ だから、

$$5.00 \times 10^{-3} = x + 1.50 \times 10^{-3} \quad \therefore x = 3.50 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

この実験の流れを図にすると、次のようになる。



(2) 中和滴定で反応が二段階になる滴定を、二段滴定というんだ。第1段階の反応が起こってから、第2段階の反応が起こるんだよ。たとえば、炭酸ナトリウム Na_2CO_3 水溶液を塩酸 HCl で滴定する実験をやってみよう。

例 Na_2CO_3 を HCl で滴定する。

まず、第1段階の反応は次のようになる。



この反応の終了時には、 NaHCO_3 と NaCl の混合水溶液になっているから、この水溶液は弱塩基性を示す。

次に、第2段階の反応は、 NaHCO_3 がさらに HCl と反応して、次のようになる。



この反応の終了時には、 NaCl と $\text{CO}_2(\text{H}_2\text{CO}_3)$ の混合水溶液になっているから、この水溶液は弱酸性を示す。

第1段階の反応が終わったときの水溶液は弱塩基性なので、指示薬にフェノールフタレンが使われ、色は赤色から無色に変化するんだ。

また、第2段階の反応が終わったときの水溶液は酸性なので、指示薬にメチルオレンジまたはメチルレッドが使われ、色はどちらとも黄色から赤色に変化するんだ。



反応式がうまく書けないんだけど、どうすればいいの？

答 炭酸ナトリウム Na_2CO_3 や炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 に、塩酸 HCl を加えたときに起こる反応を、弱酸遊離反応というんだよ。

Na_2CO_3 や NaHCO_3 は、水酸化ナトリウム NaOH と炭酸 H_2CO_3 からできた塩だね。これらの塩に強酸 HCl を加えると、 H^+ と Na^+ が入れ替わって、 NaCl ができるんだよ。



NaOH と H_2CO_3 の塩
(強塩基) (弱酸)

強酸

強酸の塩

次に、第2段階の反応は、 NaHCO_3 がさらに HCl と反応する。



NaOH と H_2CO_3 の塩
(強塩基) (弱酸)

強酸

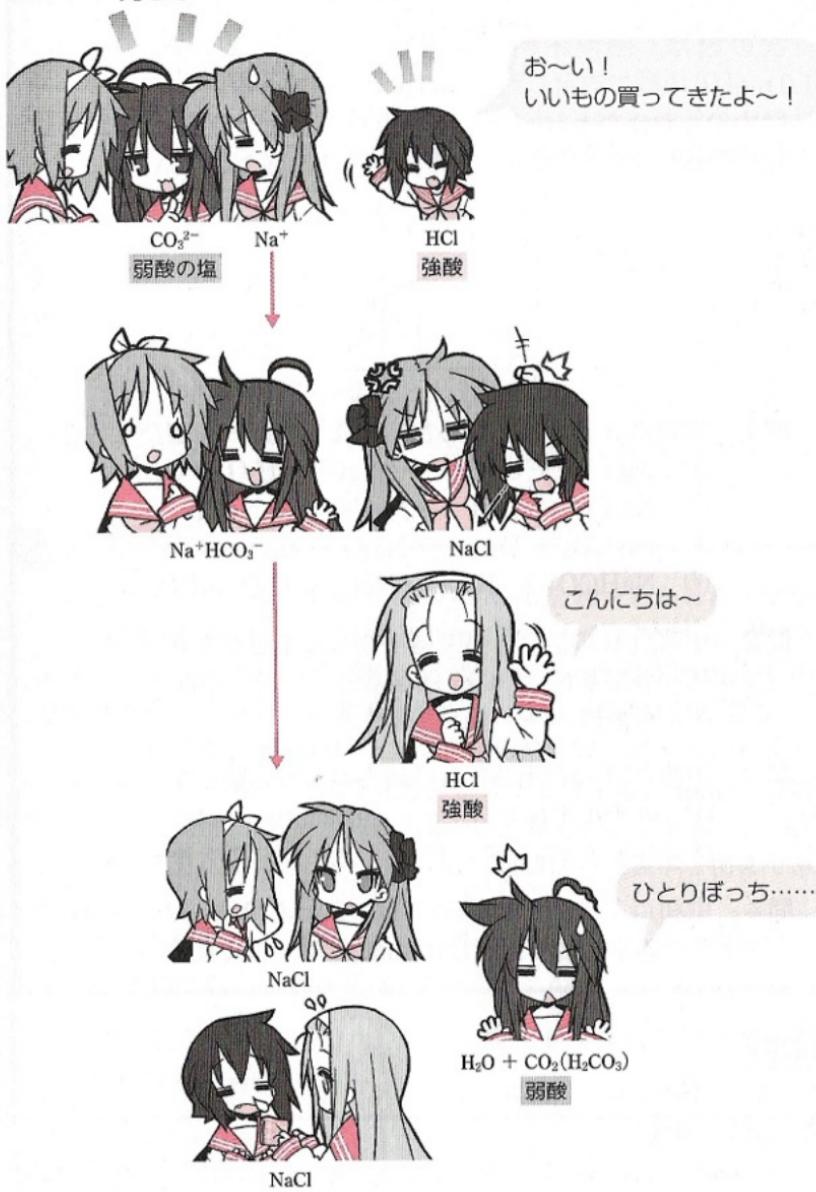
強酸の塩

HCl は強酸だから、さらに Na^+ と H^+ が1個入れ替わり、 H_2CO_3 が CO_2 と H_2O になるんだよ。

よ～く反応式をみて
理解して下さいね



見せて～

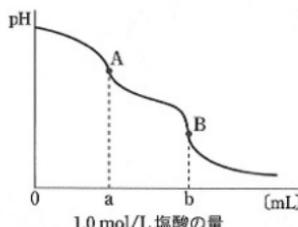


▲ 弱酸遊離反応のしくみ

例題 9

次の図は、濃度不明の炭酸ナトリウム水溶液 20 mL を、 1.0 mol/L 塩酸で滴定したときの滴定曲線である。

図中の a および b は、それぞれ中和点 A および B までに要した塩酸の体積 [mL] である。次の問 1 ~ 4 に答えなさい。



問 1 中和点 A までに起こる反応の化学反応式を選びなさい。

- ① $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- ② $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$
- ③ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- ④ $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

問 2 中和点 B の溶液として適当なものを選びなさい。

- ① 強塩基性
- ② 弱塩基性
- ③ 中性
- ④ 強酸性
- ⑤ 弱酸性

問 3 中和点 B の指示薬として適当なものを選びなさい。

- ① メチルオレンジ
- ② リトマス
- ③ フェノールフタレイン
- ④ プロモチモールブルー

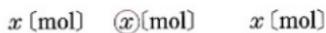
問 4 中和点 B までの滴定値 b は、20 mL であった。炭酸ナトリウム水溶液の濃度は何 mol/L か、答えなさい。

解答

問 1 ② 問 2 ⑤ 問 3 ①

問 4 **0.50 mol/L**

x [mol] の Na_2CO_3 を中和するとき、A 点では次の①、B 点では次の②の反応が起こる。



ここで、B点までの塩酸の滴下量は20mLなので、加えたHClの物質質量は、 $2x \text{ [mol]} = 1.0 \times \frac{20}{1000} \text{ [mol]}$ になる。

よって、 Na_2CO_3 の物質量は、

$$x = 1.0 \times \frac{20}{1000} \times \frac{1}{2} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

ここで、濃度をy [mol/L]とおくと、

$$y \times \frac{20}{1000} = 1.0 \times 10^{-2} \quad \therefore y = 0.50 \text{ [mol/L]}$$

例題 10

水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合物をとかした水溶液Aが1000mLある。この溶液10.0mLを三角フラスコにとり、フェノールフタレンを指示薬とし、ピュレットから0.10mol/Lの塩酸を溶液の色が消えるまで滴下したところ、15.0mLを要した。

次に、色が消えた三角フラスコの中の溶液に、メチルオレンジを指示薬として加え、溶液が赤色を呈するまで0.10mol/Lの塩酸を滴下したところ、さらに5.0mLを要した。これについて、次の問1・2に答えなさい。ただし、数値は有効数字2桁まで求めなさい。

問1 Aの水溶液1000mL中の水酸化ナトリウムの物質量は何molか、答えなさい。

問2 Aの水溶液1000mL中の炭酸ナトリウムの物質量は何molか、答えなさい。

解答

問1 $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol}$ 問2 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$

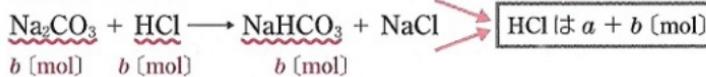
10.0mLの水溶液Aに含まれる NaOH と Na_2CO_3 の物質量をそれ

ぞれ a [mol], b [mol] とおく。

フェノールフタレインを指示薬に用いたときには、次の 2 つの反応が起こる。

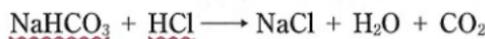


a [mol] a [mol]



b [mol] b [mol] b [mol]

さらに、メチルオレンジを指示薬に用いたときには、次の反応が起こる。



b [mol] b [mol] $\longrightarrow \boxed{\text{HCl は } b \text{ [mol]}}$

ここで、フェノールフタレインを指示薬に用いたときには、 0.10 mol/L の塩酸が 15.0 mL 必要だったので、次の関係式が成り立つ。

$$a+b = 0.10 \times \frac{15.0}{1000} [\text{mol}] \quad \cdots \cdots ①$$

また、メチルオレンジを指示薬に用いたときには、さらに、 0.10 mol/L の塩酸が 5.0 mL 必要だったので、次の関係式が成り立つ。

$$b = 0.10 \times \frac{5.0}{1000} [\text{mol}] \quad \cdots \cdots ②$$

よって、①、②より、

$$b = 5.0 \times 10^{-4} [\text{mol}], \quad a = 1.0 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

この値は、 10.0 mL 中の物質量なので、 1000 mL 中では、

$$\text{NaOH} = 100a = 100 \times 1.00 \times 10^{-3} = 1.0 \times 10^{-1} [\text{mol}]$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 100b = 100 \times 5.00 \times 10^{-4} = 5.0 \times 10^{-2} [\text{mol}]$$

Point 6-6 二段滴定

- ① Na_2CO_3 を HCl で滴定するとき、 HCl の滴下量は、

第 1 段階までの滴下量 $\times 2$ = 第 2 段階までの滴下量

- ② NaOH は第 1 段階で反応する。

酸化還元反応

この章の目標



酸化・還元の定義を理解する。



酸化数の求め方を理解する。



酸化剤、還元剤を理解する。



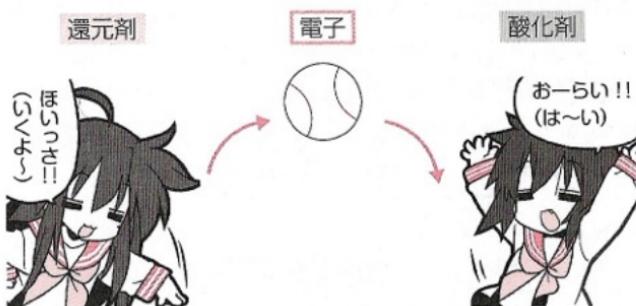
酸化剤、還元剤それぞれの反応式のつくり方を理解する。



酸化還元反応の反応式のつくり方を理解する。

Story ① 酸化と還元

酸化・還元は、電子 e^- のやりとりなんだよ。物質によっては電子を放出して違う物質に変化したり、または電子を受けとって違う物質に変化したりするんだ。だから、酸化される物質と還元される物質の間では電子のキャッチボールをしているんだよ。



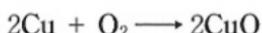


「酸・塩基」と「酸化・還元」の違いは？

答 酸化・還元の反応では、負の電荷をもつ電子 e^- のやりとりをするけど、酸・塩基の反応では、正の電荷をもつ H^+ のやりとり（または H^+ と OH^- の反応）なんだよ。

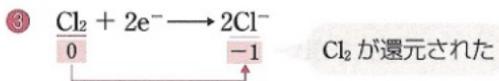
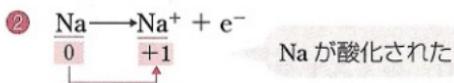
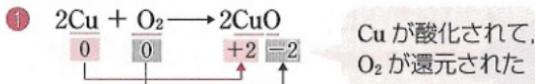
Story 2 酸化と還元の定義

次に、酸化（される）と還元（される）の定義について考えてみよう。まずは、簡単な反応式で確認してみよう！



この反応では、Cu（銅）は CuO（酸化銅（II））に変化しているよね。これは、銅が酸素によって酸化された反応を表しているんだ。だから、簡単に考えると、酸素と化合するとその物質は酸化されることになるんだよ。だけど、これだけでは酸化還元反応を説明するのは難しいから、酸化数という数値を用いて説明するよ。それぞれの原子の酸化数の変化に注目しよう。

● 酸化還元の反応



● 酸化還元の定義

	酸化数	酸素を 受けとる	水素を 失う	電子を 失う
酸化される	増加	受けとる	失う	失う
還元される	減少	失う	受けとる	受けとる



酸化数が増加すると、「酸化された」というのよね?

答 正解! 酸化数が増加するとその物質は酸化されたといい、酸化数が減少するとその物質は還元されたというんだ。

この単元を理解するには、酸化数をきちんと求められることが重要だよ。

Story ③ 酸化数

酸化数の考え方を確認してみよう!

● 酸化数の求め方

- ① 単体の酸化数 : 0 \rightarrow H₂, O₂, Cu など
- ② 化合物の酸化数: H₂O は全体で 0, SO₄²⁻ は全体で -2
次の通則にしたがって、それぞれの酸化数を求める。

{ 化合物中の O 原子 : <u>-2</u>	例外	H ₂ O ₂ 中の O 原子 \rightarrow <u>-1</u>
	化合物中の H 原子 : <u>+1</u>	例外

たとえば、SO₂ 中の S の酸化数を求めてみよう。

S の酸化数を x とおく。O の酸化数は、通則より -2 となるよね。すると、SO₂ では、 $x + (-2) \times 2 = 0$ が成り立ち、 $x = +4$ となるんだよ。

例題 1

次の(1)～(8)の、下線を引いた原子の酸化数を求めなさい。

- (1) H₂ (2) H₂O (3) CuO (4) H₂S
(5) H₂O₂ (6) HNO₃ (7) MnO₄⁻ (8) K₂Cr₂O₇

解答

(1) 0 → H の酸化数は、単体だから 0

(2) -2 → O の酸化数は、化合物中の ^{さんそ} 酸素だから -2

(3) +2 → Cu の酸化数を x とおく。O は -2 だから、

$$x + (-2) = 0 \quad \therefore x = +2$$

(4) -2 → S の酸化数を x とおく。H は +1 だから、

$$(+1) \times 2 + x = 0 \quad \therefore x = -2$$

(5) -1 → O は H₂O₂ 中の酸素なので -1

(6) +5 → N の酸化数を x とおく。

$$(+1) + x + (-2) \times 3 = 0 \quad \therefore x = +5$$

(7) +7 → Mn の酸化数を x とおく。

$$x + (-2) \times 4 = -1 \quad \therefore x = +7$$

(8) +6 → Cr の酸化数を x とおく。K は、K⁺ より酸化数は +1 だから、

$$(+1) \times 2 + x \times 2 + (-2) \times 7 = 0 \quad \therefore x = +6$$

酸化数が増加すれば「酸化された」。
酸化数が減少すれば「還元された」
っていうんだね



Story ④ 酸化剤、還元剤

酸化還元反応は、**酸化剤**と**還元剤**が反応しているんだよ。酸化剤は、自身は電子を受けとつて還元される(酸化数は減少する)物質で、還元剤は、自身は電子を放出して酸化される(酸化数は増加する)物質なんだよ。おもな酸化剤と還元剤の電子 e^- を含むイオン反応式(半反応式)を表すよ。

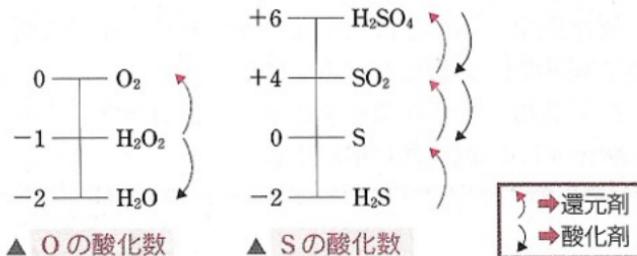
● 酸化剤

KMnO_4 (硫酸酸性)	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
SO_2	$\text{SO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

● 還元剤

H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$
H_2S	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^-$
SO_2	$\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^-$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$

次の酸化数の増減の図を参考にすると、物質の変化を考えやすいよ。





はんはんのうしき
半反応式って、丸暗記をしないといけないの？

答 丸暗記はしなくていいよ。次に書いた半反応式のつくり方を見てみよう！

• **半反応式のつくり方**

- ① 酸化数の変化する物質を合わせる。



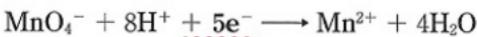
- ② H_2O を加える(両辺の O 原子の数を合わせる)。



- ③ H^+ を加える(両辺の H 原子の数を合わせる)。



- ④ 電子 e^- を加える(両辺の電荷を合わせる)。



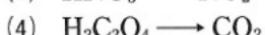
だから、どの物質がどう変化するかだけ(MnO_4^- が Mn^{2+} に変化するなど)をがんばって覚えようね！

Point 7-1 酸化剤と還元剤

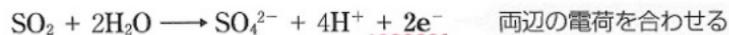
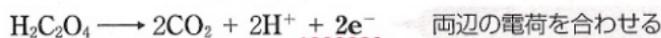
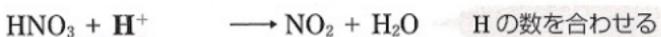
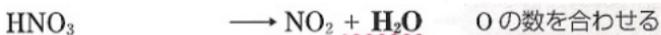
- ① **酸化剤**は、相手を酸化するとき、自身は電子を受けと
って還元される(酸化数が減少する)。
- ② **還元剤**は、相手を還元するとき、自身は電子を放出し
て酸化される(酸化数が増加する)。

例題 2

次の(1)～(5)について、電子 e^- を含むイオン反応式を完成させなさい。

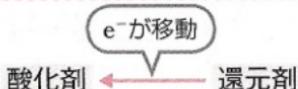


解答



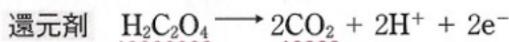
Story ⑤ 酸化還元反応式のつくり方

▶酸化還元反応……還元剤が放出する電子を酸化剤が受けとる反応。



たとえば、過マンガン酸カリウム KMnO_4 とシュウ酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (硫酸酸性) の反応の化学反応式をつくってみよう。

- ① それぞれの半反応式を書く。

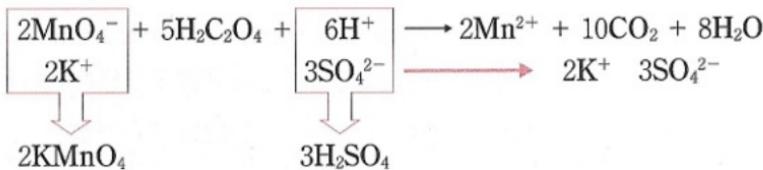


- ② 酸化剤、還元剤の電子 e^- の数を合わせる。

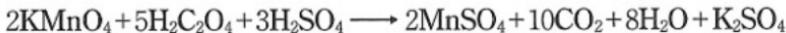
酸化剤 × 2 + 還元剤 × 5 を計算する。



- ③ 左辺でイオンになっているものに、反応物を考えながら両辺にイオンを加えていく。



よって、





う~ん、前のページの③で反応式に K^+ や SO_4^{2-} を加える方法がよくわかんねーんだけど……

答 イオン反応式から化学反応式に変えていくときに注意する点は、反応物は何を使っているかなんだよ。上の反応式では酸化剤に $KMnO_4$ 、還元剤に $H_2C_2O_4$ 、酸性にするために H_2SO_4 を使っているんだ。すると、それぞれの反応式は次のようになるんだ。



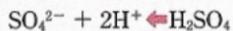
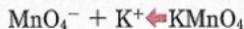
だから、イオン反応式から化学反応式をつくるときには、①と②の反応を逆に考えて加えていくんだよ。

Point 7-2 酸化還元反応の化学反応式

- ① 酸化剤の半反応式と還元剤の半反応式をつくる。
- ② 酸化剤、還元剤の反応式の e^- の数を合わせる。
- ③ イオン反応式の左辺でイオンになっているものがあれば、反応物が何かを確認して、もとに戻す。



反応式の左辺 MnO_4^- や SO_4^{2-} は、はじめの物質が $KMnO_4$ や H_2SO_4 ですから……



に戻しましょう

例題 3

酸化還元反応の反応式について、次の問1～3に答えなさい。

問1 過酸化水素水(H_2O_2)に硫酸酸性の過マンガン酸カリウム(KMnO_4)水溶液を加えたときの変化を、イオン反応式で記しなさい。

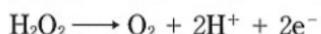
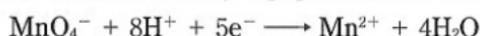
問2 硫化水素水(H_2S)に二酸化硫黄(SO_2)を通じたときの変化を、化学反応式で記しなさい。

問3 硫酸酸性のヨウ化カリウム(KI)水溶液に過酸化水素水(H_2O_2)を加えたときの変化を、化学反応式で記しなさい。

解答



MnO_4^- は酸化剤として、 H_2O_2 は還元剤としてはたらく。



酸化剤×2+還元剤×5を計算すると、 e^- の数を合わせるんだ



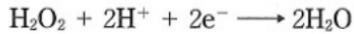
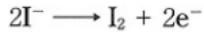
H_2S は還元剤として、 SO_2 は酸化剤としてはたらく。



酸化剤×1+還元剤×2を計算すると、



I^- は還元剤として、 H_2O_2 は酸化剤としてはたらく。



酸化剤×1+還元剤×1を計算すると、



I^- は KI に、 H^+ は H_2SO_4 に変えると、



Story 6 酸化還元滴定

てきてい
滴定実験を使って、酸化剤、還元剤の濃度を決定する方法を酸化
還元滴定といいうんだよ。

● 酸化還元反応の量的関係

酸化剤が受けとった電子の物質量 = 還元剤が放出した電子の物質量
酸化剤の濃度 c_1 [mol/L]、体積 v_1 [mL]、酸化剤の価数 n_1 、還元剤の濃度 c_2 [mol/L]、体積 v_2 [mL]、還元剤の価数 n_2 とすると、

$$n_1 \times c_1 \times \frac{v_1}{1000} = n_2 \times c_2 \times \frac{v_2}{1000}$$

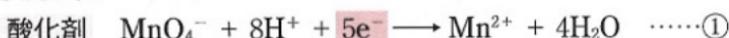
の関係が成り立つんだ。

確認問題1

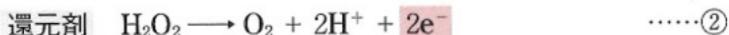
濃度不明の過酸化水素水 10.0 mL を 硫酸酸性の 0.020 mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液で滴定したところ、終点までに 10.0 mL を要した。この過酸化水素水の濃度を求みなさい。

解法1

半反応式をつくる。



→酸化剤の価数は 5 価



→還元剤の価数は 2 価

よって、求める H_2O_2 の濃度を x [mol/L] とおくと、

$$5 \times 0.020 \times \frac{10.0}{1000} = 2 \times x \times \frac{10.0}{1000} \quad \therefore x = 5.0 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$$

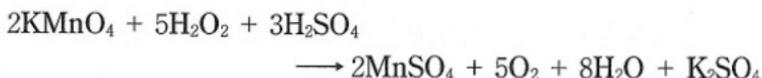
解法2

電子 e^- の物質量を合わせて化学反応式をつくる。

①×2 + ②×5 より、



ここで、化学反応式をつくると、



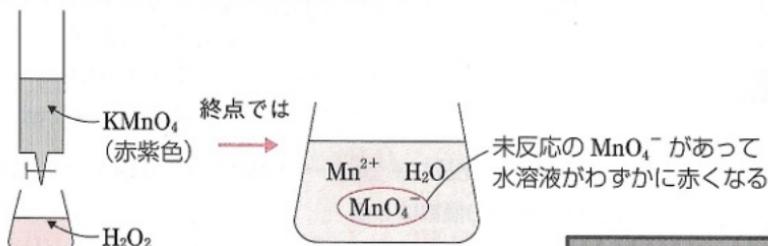
よって、 KMnO_4 と H_2O_2 のモル比は、2 : 5 より、

$$\text{KMnO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 2 : 5 = 0.020 \times \frac{10.0}{1000} : x \times \frac{10.0}{1000}$$

$$\therefore x = 5.0 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$$

実際の実験では、次のようになっているんだよ。

滴定用のコニカルビーカーに過酸化水素を入れ、ピュレットに入れられた赤紫色の過マンガン酸カリウム水溶液を滴下すると、はじめのうちには、加えていった過マンガン酸カリウム水溶液の赤紫色は消えて無色になるが、滴定の終点に近づくと消えにくくなる。滴下した過マンガン酸カリウム水溶液が残って赤紫色が消えず、溶液の色がわずかに赤くなつたところを滴定の終点とするんだよ。



確認問題2

濃度不明のヨウ素溶液 10.0 mL を 0.020 mol/L チオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定したところ、終点までに 10.0 mL を要した。このヨウ素溶液の濃度を求めなさい。

解法1

半反応式をつくる。



→酸化剤の価数は 2 倍



→還元剤の価数は 1 倍

よって、求める I_2 の濃度を x [mol/L] とおくと、

$$2 \times x \times \frac{10.0}{1000} = 1 \times 0.020 \times \frac{10.0}{1000} \quad \therefore x = 1.0 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$$

解法2

電子 e^- の物質量を合わせて化学反応式をつくる。

①+②より、



ここで、化学反応式をつくると、

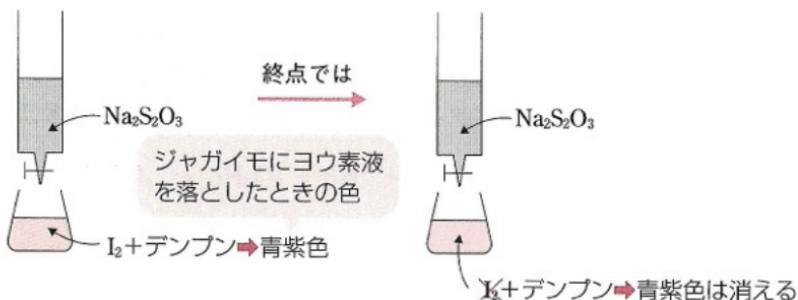


よって、 I_2 と $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ のモル比は、1 : 2 より、

$$\text{I}_2 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1 : 2 = x \times \frac{10.0}{1000} : 0.020 \times \frac{10.0}{1000}$$
$$\therefore x = 1.0 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$$

実際の実験では、次のようになっているんだよ。

ビーカーにヨウ素溶液を入れ、ピュレットに入れたチオ硫酸ナトリウム水溶液を滴下する。滴定の終点に近づいたときに、指示薬としてデンプン水溶液を加えると、ヨウ素デンプン反応によって青紫色を呈する。終点では、ヨウ素がなくなるから青紫色が消えるんだよ。この滴定方法を **ヨウ素滴定** というんだ。



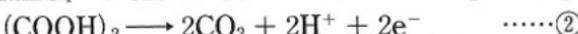
フェノールフタレインやメチルオレンジは使わないの？

答 使わないんだよ。フェノールフタレインやメチルオレンジなどは、溶液の pH によって色が変わる指示薬だよね。し ジ ゃく さん か かんぱんできてい 酸化還元滴定は、酸化還元反応なので電子の受け渡しなんだ。だから、 H^+ や OH^- の量とは、直接は関係がないんだよ。



例題 4

濃度のわからないシュウ酸水溶液を 25.0 mL はかり取り、硫酸酸性とした後、0.020 mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液を滴下したところ、終点までに 20.0 mL 要した。硫酸酸性の過マンガン酸カリウムとシュウ酸は、次の①、②のようにはたらく。これについて、次の問1～3に答えなさい。ただし、数値は有効数字2桁まで求めなさい。



問1 加えた過マンガン酸カリウムの物質量は何 mol か、答えなさい。

問2 過マンガン酸カリウムと反応したシュウ酸の物質量は何 mol か、答えなさい。

問3 シュウ酸水溶液の濃度は何 mol/L か、答えなさい。

解答

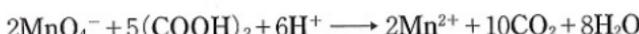
問1 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$$0.020 \text{ [mol/L]} \times \frac{20.0}{1000} \text{ [L]} = 4.00 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

問2 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

過マンガン酸カリウムとシュウ酸の反応は、電子の数を合わせると、

① $\times 2 +$ ② $\times 5$ より、



よって、求めるシュウ酸の物質量を x [mol] とおくと、反応式の係数比より、 KMnO_4 と $(\text{COOH})_2$ の物質量の比は、

$$\text{KMnO}_4 : (\text{COOH})_2 = 2 : 5 = 4.00 \times 10^{-4} : x$$

$$\therefore x = 1.00 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

問3 $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

求めるシュウ酸の濃度を y [mol/L] とおくと、

$$y \times \frac{25.0}{1000} = 1.00 \times 10^{-3} \quad \therefore y = 4.00 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

例題 5

濃度のわからない過酸化水素水 10.0 mL に、ヨウ化カリウムの硫酸酸性水溶液を過剰量加えて、ヨウ素を遊離させた。これに、指示薬としてデンプン水溶液を加え、チオ硫酸ナトリウム水溶液を用いて滴定したところ、遊離したヨウ素は、0.127 g であった。過酸化水素水のモル濃度 [mol/L] を、有効数字 2 査まで求めなさい。ただし、ヨウ素分子の分子量を 254 とする。

解答

$5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

硫酸酸性のヨウ化カリウムと過酸化水素の反応は、次のようになる。



ここで、求める過酸化水素水の濃度を x [mol/L] とおくと、反応した H_2O_2 と生成した I_2 の物質量比は 1 : 1 なので、

$$\text{H}_2\text{O}_2 : \text{I}_2 = 1 : 1 = x \times \frac{10.0}{1000} : \frac{0.127}{254} \quad \therefore x = 5.00 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

Point 7-3 酸化還元滴定

- ① 酸化剤が受けとる e^- の物質量
= 還元剤が放出する e^- の物質量
- ② 酸化還元反応の化学反応式(またはイオン反応式)をつくって、酸化剤と還元剤の物質量比(モル比)から計算。



金属のイオン化傾向と電池

この章の目標

- 金属のイオン化傾向と金属の反応性を確認する。
- 電池のしくみを理解する。
- ダニエル電池やボルタ電池など、さまざまな電池を確認する。
- 電気量を理解する。

Story ① 金属のイオン化傾向

金属のイオン化傾向とは、金属単体の陽イオンへのなりやすさを表すもので、イオン化傾向が大きい金属ほど電子を放出して陽イオンになりやすいんだ。ということは、イオン化傾向が大きい元素ほど反応しやすくなるんだよ。

金属のイオン化傾向

大 → 小

K Ca Na Mg Al Zn Fe Ni Sn Pb (H₂) Cu Hg Ag Pt Au
 貨そうかなまああてにすなひどすぎる借金

次の表は、金属単体の水や酸との反応性を示したものなんだ。

金属元素	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	(H ₂)	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
水との反応	①	②	③									④				
酸との反応				⑤								⑥		⑦		

● 水との反応

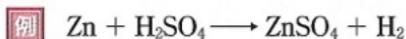
冷水と反応して水素発生 \rightarrow ①

高温の水と反応して水素発生 \rightarrow ①, ②

高温の水蒸気と反応して水素発生 \rightarrow ①, ②, ③ 反応しない \rightarrow ④

● 酸との反応

希塩酸、希硫酸と反応して水素発生 \rightarrow ⑤



希塩酸、希硫酸とは反応せず、酸化力のある酸と反応 \rightarrow ⑥

希硝酸 : NO 発生 例 $3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$

濃硝酸 : NO₂ 発生 例 $Cu + 4HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2$

熱濃硫酸 : SO₂ 発生 例 $Cu + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$
(希硝酸、濃硝酸、熱濃硫酸は酸化剤)

* Al, Fe などは、濃硝酸と不動態をつくるので、とけない。

王水(濃硝酸 : 濃塩酸 = 1 : 3)のみと反応 \rightarrow ⑦



王水って何?

答 王水は、濃硝酸と濃塩酸を 1 : 3 の体積比で混合した溶液なんだ。
じつは、この溶液中には NOCl(塩化ニトロシル)という強力な酸化剤
ができていて、これが金属をとかしてしまうんだよ。



じゃあ、不動態って何?

答 不動態は、「表面にち密な酸化物の被膜を生じて、内部を保護する
状態」なんだよ。たとえば、金属 Al を濃硝酸につけると、Al の表面
が酸化アルミニウム Al₂O₃ になる。表面に生成した Al₂O₃ は、ち密(ぎ
っしりとつまっている状態)だから、反応しにくくなるんだよ。

Point 8-1 金属のイオン化傾向

- ① イオン化傾向かけいこうの大きい金属ほど酸化されやすい(還元力かんげんが大きい)。
- ② 常温の水と反応する金属単体は、アルカリ金属、アルカリ土類金属。
- ③ 酸との反応性は、水素よりイオン化傾向かけいこうが大きいか小さいかで判断!!

例題 1

次の文の下線部の変化を、化学反応式で表しなさい。また、
ア～工に入る適切な語を記しなさい。

金属の反応性は、イオン化傾向と関連する。たとえば、イオン化傾向の大きいナトリウムは水と反応して水素を発生する。この反応では、アが酸化され、イが還元されていることになる。このように、イオン化傾向の大きい金属ほどウを失って陽イオンになりやすく、ウを相手に与えるので、工作用が強い。

解答



ア ナトリウム イ 水 ウ 電子 工 還元

金属ナトリウムを水に加えると気体(水素)が発生して、金属ナトリウムは溶解する。



だから Na は石油中で保存!!

この反応で、Na の酸化数は 0 から +1 に変化しているので、ナトリウムは酸化されている。また、H₂O 中の H の酸化数が +1 から 0 に変化しているので、H₂O は還元されている。Na は次のように反応している。



よって、^{でんし}Naは電子を放出していることがわかる。このように、自身は酸化されることによって相手を還元するので、^{かんげん}Naは還元剤としてはたらいている。また、H₂Oについては、2H₂O + 2e⁻ → H₂ + 2OH⁻の反応が起こっているんだ。

例題2

6種類の金属Al, Au, Cu, Fe, Na, Znの単体について、次の問1～5に答えなさい。

問1 6種類の金属をイオン化傾向の大きいほうから順に並べ、元素記号で記しなさい。

問2 常温の水に加えたとき、溶解する金属を選び、元素記号で記しなさい。

問3 希塩酸に加えたとき、溶解する金属を選び、元素記号で記しなさい。

問4 希硝酸に加えたとき、溶解する金属を選び、元素記号で記しなさい。

問5 濃硝酸を加えたとき、溶解する金属を選び、元素記号で記しなさい。

解答

問1 **Na > Al > Zn > Fe > Cu > Au**

問2 **Na**

常温の水と反応して溶解する金属は、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素の単体。

問3 **Al, Fe, Na, Zn**

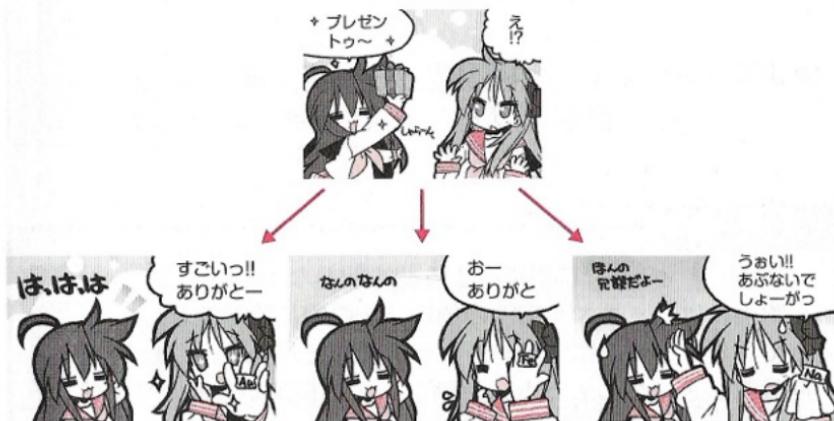
希塩酸を加えて溶解する金属は、イオン化傾向が水素より大きい金属の単体。

問4 **Al, Cu, Fe, Na, Zn**

希硝酸は酸化力をもつ酸なので、イオン化傾向が水素より小さいCuやAgも溶解させることができる。

問5 Cu, Na, Zn

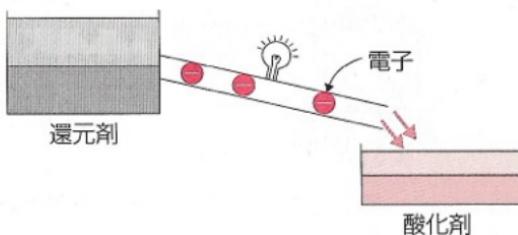
濃硝酸は希硝酸と同じように酸化力をもつ酸。だから、Al, Cu, Fe, Na, Znと選びたくなるが、Al, Feなどは、濃硝酸では不動態をつくってしまうから溶解しない。



Story ② 電池とは

みんなのまわりには、携帯電話の電池、車のバッテリーなど、さまざまな電池があるよね。これらの電池からどうやって電気エネルギーができるんだろう。

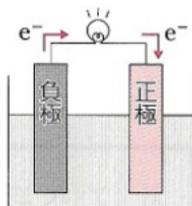
酸化還元反応は、電子 e^- を還元剤が放出して、酸化剤が受けとる反応だったよね。導線でつなぎだ別々の場所で酸化還元反応が起こると、その間を電子 e^- が移動する。それを電気エネルギーとしてとり出す装置が電池なんだよ。



電池のしくみについて簡単に考えてみると、電池には**負極**(-極)
正極(+極)、電解液があるんだ。

▶**負極**(-極)……電子が外部回路に出ていく極板。

電子が失われるので、酸化反応
が起こっている。



▶**正極**(+極)……電子が外部回路から入ってくる
極板。電子がとり入れられるの
で、還元反応が起こっている。

例題3

次の【ア】、【イ】に当てはまる語を記しなさい。

電池には、ダニエル電池の他に、一般的に乾電池として用いられているマンガン電池、アルカリ電池などがある。これらは、一度放電しきってしまうと、電池としての機能が失われてしまう。このような電池を【ア】電池とよぶ。

また、鉛蓄電池、ニッケルカドミウム充電池などのように、充電することで何度も繰り返し使用できる電池もある。このような電池を【イ】電池とよぶ。

解答

ア 一次 イ 二次

一次電池は充電できない電池で、二次電池は充電可能な電池である。

一次電池

乾電池、ボルタ電池

二次電池

鉛蓄電池、リチウムイオン電池



二次電池は
充電できるんだね!!

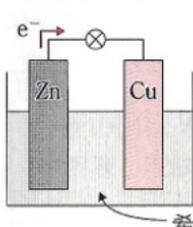
Story ③ おもな電池

電池には、さまざまな種類があるんだ。これらを確認してみよう!!

►ボルタ電池……電池式 \rightarrow (-)Zn | H₂SO₄aq | Cu(+)

負極に亜鉛 Zn, 正極に銅 Cu, 電解液に希硫酸を用いた電池。

負極、正極で起こる反応はそれぞれ次のようにになる。



Zn は Zn²⁺になって、負極はとける

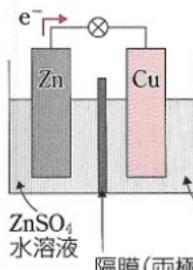


正極に入った電子は溶液中の H⁺が受けとるんだ

ここで、正極は、生成した水素 H₂の気泡が付着してしまうので、e⁻を H⁺に与えにくくなってしまうんだ。だから、電池の起電力が低下してしまうんだよ。この現象を 分極 というんだ。分極しないようにするには、H₂O₂や K₂Cr₂O₇などの酸化剤を加える。加える酸化剤のことを 減極剤 というんだよ。

►ダニエル電池……電池式 \rightarrow (-)Zn | ZnSO₄aq | CuSO₄aq | Cu(+)

負極、正極で起こる反応はそれぞれ次のようにになる。



ボルタ電池と同じ

負極の Zn 板が溶解する



正極に Cu が析出する

隔膜(両極の水溶液を混ざりにくくする膜)

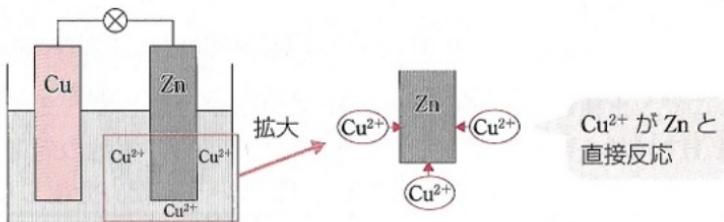


かくまく
隔膜にはどんな役割があるの？

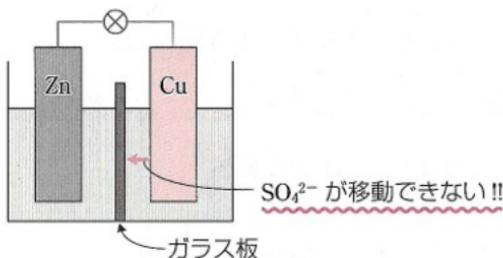
答 隔膜には、次の2つの役割があるんだよ。

- ① 正極側と負極側の電解液を互いに混ざりにくくする。
- ② イオンを通過させて、電気的に接続する。

①について、もし電解液が混ざり合ってしまうと、次の図のように、負極の亜鉛板の表面に Cu^{2+} があることになるから、Znの表面で、 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ の酸化還元反応が起こってしまう。だから、正極のCu板に電子が流れないと。

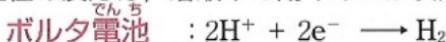


②について、イオンが通過できないと、電気回路が切断されたのと同じことになるんだ。だから、隔膜の代わりにガラス板など、イオンが通過できないものを使うと、電子が流れなくなるんだよ。



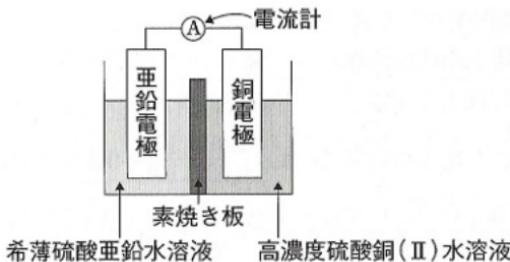
Point 8-2 ボルタ電池・ダニエル電池

- ① 負極は亜鉛 Zn、正極は銅 Cu で同じ(イオン化傾向は $Zn > Cu$)。
- ② 電子は負極 Zn から出て、正極 Cu に入る。
- ③ 正極の反応は、溶液中の陽イオンが反応する。



例題 4

次の図はダニエル電池の模式図である。素焼き板は硫酸亜鉛の水溶液と硫酸銅(II)の水溶液を混合させないために用いる。



これについて、次の問1～3に答えなさい。ただし、ファラデー定数は $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とし、原子量は、Cu=64, Zn=65とする。

問1 正極と負極の反応をそれぞれ電子 e^- を含むイオン反応式で記しなさい。

問2 $1.93 \times 10^4 \text{ C}$ の電気量が流れたとすると正極の質量変化は何 g か、答えなさい。増加ならば+、減少ならば-符号をつけ、有効数字2桁まで求めなさい。

問3 素焼き板を取り除き、硫酸亜鉛水溶液と硫酸銅(II)水溶液を混合してしばらく放置した後、外部導線を接続したところ、電流は流れなかった。その理由として正しいものを次の(a)～(d)から一つ選びなさい。

- (a) 亜鉛電極が Zn^{2+} となってとけだし、溶液中の Zn^{2+} が亜鉛となって銅電極に析出したため。
- (b) 銅電極が Cu^{2+} となってとけだし、溶液中の Zn^{2+} が亜鉛となって銅電極に析出したため。
- (c) 亜鉛電極が Zn^{2+} となってとけだし、溶液中の Cu^{2+} が銅となって亜鉛電極に析出したため。
- (d) 銅電極が Cu^{2+} となってとけだし、溶液中の Cu^{2+} が銅となって亜鉛電極に析出したため。

●解答●

問1 正極 : $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$

負極 : $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

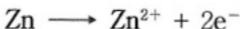
問2 $+6.4\text{ g}$

でんし ぶっしつりょう
流れた電子の物質量は、 $\frac{1.93 \times 10^4}{9.65 \times 10^4} = 0.200 [\text{mol}]$

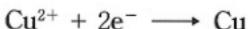
せいきょく はんのう
正極の反応は、 $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$ より、 2 mol の電子が流れるとき、
1 mol の Cu が析出 (64 g 析出) するので、 $64 \times \frac{0.2}{2} = 6.4 [\text{g}]$ 析出する。

問3 (c)

すきや
素焼き板を取り除くと、 Zn 板のまわりにたくさんの Cu^{2+} が存在してしまう。Zn 板では、 ダニエル電池の負極と同じ反応が起こる。

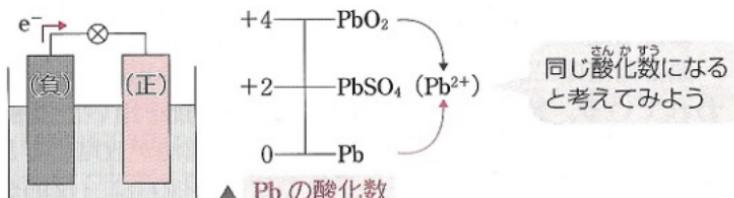


ここで、 Zn 板のまわりにある Cu^{2+} が Zn 板で次のように反応する。

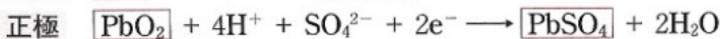
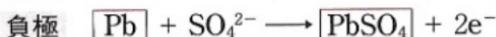


よって、 どうせん 導線を電子が移動しないから、 電流は流れない。

▶ 鉛蓄電池……電池式 $\rightarrow (-) \text{Pb} | \text{H}_2\text{SO}_4\text{aq} | \text{PbO}_2 (+)$



放電時の反応は、次のようになるんだ(反応式中の $\boxed{\quad}$ は極板(固体)を表す)。



また、放電時の電池全体の反応は、次のようになるんだ。

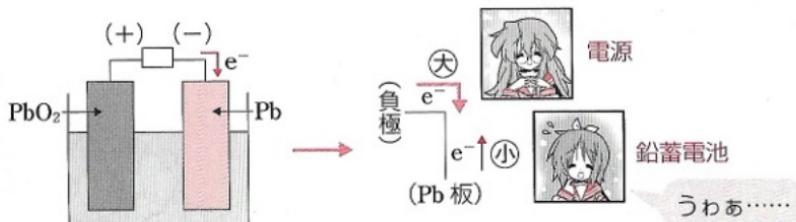


▶ 充電……鉛蓄電池は、充電が可能な二次電池なので、鉛蓄電池の正極と外部電源の正極をつなぎ、鉛蓄電池の負極と外部電源の負極をつないで直流電流を流すと、鉛蓄電池の起電力が回復。



なんで充電が可能なのかな？

答 充電するときには、もともとの電子の流れを反対にすればいいんだよ。鉛蓄電池の場合、放電のときには電子は負極から正極に流れるんだったよね。だから、鉛蓄電池をもっと強い電源に接続して電子の流れを反対にすれば、極板がもとに戻って充電が可能になるんだ。



例題 5

鉛蓄電池について、次の問1・2に答えなさい。

鉛蓄電池は二次電池の1つであり、自動車の電源として広く使われている。鉛蓄電池の電解液には希硫酸を用い、負極にはア，正極にはイが用いられる。鉛蓄電池が放電すると、負極ではアのウ反応が、正極ではイの工反応が起こり、両極で水に難溶性のオが生成する。また、鉛蓄電池は、放電のときとは逆向きに電流を流すと、放電前の状態に戻すことができる。

問1 文中のア～オに、適切な物質名または語を記しなさい。

問2 下線部の操作を何というか、答えなさい。

解答

問1 ア 鉛 イ 酸化鉛(IV) ウ 酸化 工 還元
オ 硫酸鉛(II)

問2 充電

Point 8-3 鉛蓄電池

- 負極はPb(Pbの酸化数は0)，正極はPbO₂(Pbの酸化数は+4)で、放電時はともに水に難溶なPbSO₄(Pbの酸化数は+2)に変化する(電解液はH₂SO₄)。
- 放電していくと、電解液の硫酸の濃度は低くなる。

けっこう手ごわい
わね~



Story ④ 燃料電池

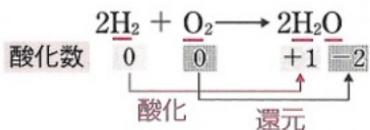
▶ 燃料電池……燃焼反応(酸化還元反応)の酸化反応と還元反応を別々のところで行い、その間を流れる電子から電気エネルギーをとり出す装置。

▶ 水素-酸素型燃料電池……水素と酸素から水をつくるときの酸化還元反応を利用して、電子をとり出す装置。全体の反応式は、 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

燃料電池の正極・負極を考えるときは、
次のようにしてみよう。

水素の燃焼反応と同じ

- 負極 酸化(される)反応が起こる。
正極 還元(される)反応が起こる。



よって、負極活物質は水素 H_2 、正極活物質は酸素 O_2 となる。

燃料電池の正極・負極で起こる反応は頭に入れておかなくちゃ





なつぶっしつ
活物質って何？

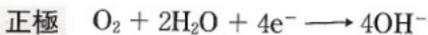
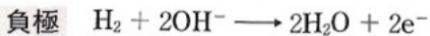
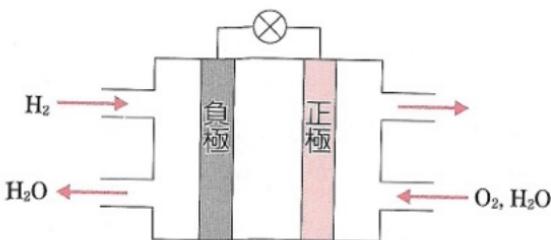
答 活物質とは、実際に電池で酸化還元反応する物質のことなんだ。

ダニエル電池がしっかり区別をつけやすいから確認!!

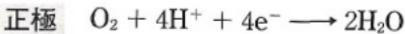
負極活物質……Zn板

正極活物質……溶液中の Cu^{2+} (または CuSO_4)

例 アルカリ(KOH)型燃料電池



また、酸(リン酸)型の燃料電池もある。



ふう～つ
疲れちった～!!





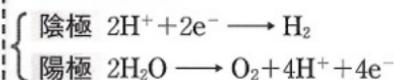
はんのうしき
反応式を正確に書くには、どうしたらいいの？

答 燃料電池の反応式はなかなか書きにくいよね。次の章で電気分解を勉強するんだけど、少しまとめておくね。燃料電池の反応式は、水の電気分解($2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$)の逆反応と考えてみると書きやすいんだ。

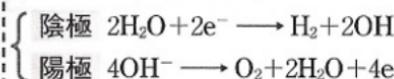
反応式が反対!!

電気分解

• 酸性(H_2SO_4)

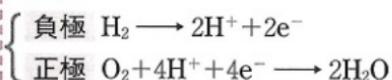


• アルカリ性(NaOH)

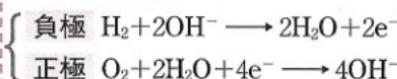


燃料電池

• 酸型



• アルカリ型



上のように、電気分解の反応式の左辺と右辺を入れ替えて書くと、燃料電池の反応式は簡単に書けるよ。

Point 8-4 燃料電池

- ① 電池の活物質は、負極は水素、正極は酸素。
- ② 電池の反応は、水の電気分解の逆反応。



例題 6

文中の [ア] ~ [キ] に当てはまる化学式を、係数を含めて記しなさい。

携帯電話、ノートパソコンなどには、繰り返し充電して使用できる電池が使われているが、充電という作業は長い時間を必要とし不便である。そこで近年、交換式のカートリッジに入れられたアルコールや水素から、直接電気エネルギーを取り出すことできる燃料電池という装置が開発されている。燃料電池での代表的な反応は以下のようになる。負極では燃料である水素が、

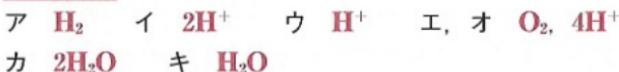


という化学反応を起こす。正極では前式中の [ウ] と空気中の酸素が反応し、



という化学反応を起こす。この結果、全体の反応として生じるのは [キ] だけであり、環境にもやさしいといえる。

解答



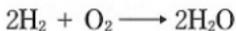
負極 では H_2 が反応するので、



反応によって生成した H^+ が 正極 へ移動して、 O_2 と反応する。



① × 2 + ② より、



となり、全体の反応で生成するのは H_2O のみなので、環境にやさしい。



Story 5 電気量

▶電気量……1 mol の電子の電気量は 9.65×10^4 C(クーロン)であり, ファラデー定数は, 9.65×10^4 [C/mol]である。ここで, i [A]の電流を t [秒]間流したときの電気量 Q [C]は,
 Q [C] = i [A] × t [秒]となる。

電気化学の計算では, 電子 e^- の流れが重要なんだ。電子 1 mol あたりの電気量は **ファラデー定数** といって, その値は 9.65×10^4 C/mol なので, 次の関係が成り立つよね。

$$\text{電子 } 1 \text{ mol} = 9.65 \times 10^4 \text{ C}$$



電子 1 個あたりの電気量は何 C なの?

答 電子 1 mol = 6.02×10^{23} 個 = 9.65×10^4 C だから電子 1 個あたりでは,
 $\frac{9.65 \times 10^4}{6.02 \times 10^{23}} = 1.60 \times 10^{-19}$ [C] となるんだ。この電子 1 個の電気量
 1.6×10^{-19} C は **電気素量** というんだよ。

また, 電気量 Q [C]は何 mol の電子が流れているかを考える。このときの電子の物質量を x [mol]とおくと, 次の式が成り立つ。

$$x \text{ [mol]} = \frac{Q \text{ [C]}}{9.65 \times 10^4} = \frac{i \text{ [A]} \times t \text{ [秒]}}{9.65 \times 10^4 \text{ (ファラデー定数)}}$$

Point 8-5 電気量

- ① 電気量 Q [C] = i [A] × t [秒]
- ② 1 mol の電子のもつ電気量 = 9.65×10^4 [C]

例題7

次の(1)～(5)について、電気量[C]を電子の物質量[mol]に、電子の物質量[mol]を電気量[C]に変換し、有効数字2桁まで求めなさい。ただしファラデー定数は、 $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とする。

- (1) $1.93 \times 10^4 \text{ [C]}$
- (2) $3.86 \times 10^3 \text{ [C]}$
- (3) 0.20 mol の電子
- (4) 0.15 mol の電子
- (5) 1.0 A の電流を 1 時間流したときの電気量[C]と電子の物質量[mol]

解答

(1) $2.0 \times 10^{-1} \text{ mol}$

流れた電子の物質量を x [mol] とすると、

$$x = \frac{1.93 \times 10^4}{9.65 \times 10^4} = 2.00 \times 10^{-1} \text{ [mol]}$$

(2) $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$

流れた電子の物質量を x [mol] とすると、

$$x = \frac{3.86 \times 10^3}{9.65 \times 10^4} = 4.00 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

(3) $1.9 \times 10^4 \text{ C}$

$$9.65 \times 10^4 \times 0.20 = 1.93 \times 10^4 \text{ [C]}$$

(4) $1.4 \times 10^4 \text{ C}$

$$9.65 \times 10^4 \times 0.15 = 1.44 \times 10^4 \text{ [C]}$$

(5) 電気量 $3.6 \times 10^3 \text{ C}$ 電子の物質量 $3.7 \times 10^{-2} \text{ mol}$

求める電気量を x [C] とおくと、

$$1.0 \times 1 \times 60 \times 60 = 3.60 \times 10^3 \text{ [C]}$$

求める電子の物質量を y [mol] とおくと、

$$y = \frac{3.60 \times 10^3}{9.65 \times 10^4} = 3.73 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$



● 極板の反応と電気量の関係

たとえば、ボルタ電池の負極の反応は、 $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
反応式の係数比から、

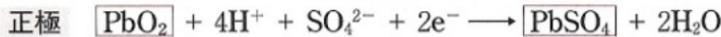
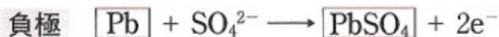
反応した Zn の物質量 [mol] : 流れた e^- の物質量 [mol] = 1 : 2
の関係が成り立つんだ。

だから、1 mol の Zn が反応するときには、 e^- が 2 mol なので、

$$2 \times 9.65 \times 10^4 = 1.93 \times 10^5 \text{ [C]}$$

の電気量が流れているんだ。

鉛蓄電池の放電時の反応は、次のようになるんだ(反応式中の
□ は極板(固体)を表す)。



また、放電時の電池全体の反応は、次のようになるんだ。



さらに、放電時の電子が 2 mol 流れたときの質量変化は、次のようになるんだ。

負極 Pb が 1 mol 使われ (-207 g)、

PbSO₄ が 1 mol 生成 ($(+ (207 + 96) \text{ g})$) $\rightarrow +96 \text{ [g]}$

正極 PbO₂ が 1 mol 使われ ($-(207 + 32) \text{ g}$)、

PbSO₄ が 1 mol 生成 ($(+ (207 + 96) \text{ g})$) $\rightarrow +64 \text{ [g]}$

電解液 H₂SO₄ が 2 mol 使われ ($-2 \times 98 \text{ g}$)、

H₂O が 2 mol 生成 ($+2 \times 18 \text{ g}$) $\rightarrow -160 \text{ [g]}$

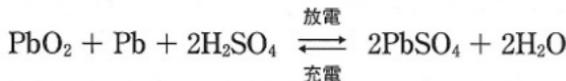
Point 8-6 電気量と極板の変化

- ① 正極、負極での質量変化と電気量は、
反応式の係数比 = 物質量比(モル比)から計算。
- ② 鉛蓄電池では、生成物の PbSO₄ は両極板に付着するので、放電時は両極板の質量が増加する。

例題8

次の [ア] ~ [ウ] に当てはまる数値を答えなさい。ただし、答えは整数値で記しなさい。原子量は、H=1.0, O=16, S=32, Pb=207とする。

鉛蓄電池は電解液に希硫酸を用い、負極に鉛を、正極に酸化鉛(IV)を用いる。鉛蓄電池の化学反応は次の式で表される。



鉛蓄電池を放電させ、負極から正極へ導線を通って 1.0 mol の電子が移動したとする。この放電にともなって正極の質量は [ア] g 増加し、負極の質量は [イ] g 増加する。また、電解液中の H_2SO_4 は [ウ] g 消費される。

解答。

ア 32 イ 48 ウ 98

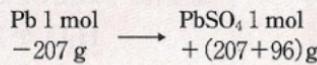
正極の質量変化は、電子が 2 mol 流れたときに、64 g 増加するので、電子 1.0 molあたりでは、

$$64 \times \frac{1.0}{2} = 32 \text{ [g]}$$



また、負極の質量変化は、電子が 2 mol 流れたときに、96 g 増加するので、電子 1.0 mol あたりでは、

$$96 \times \frac{1.0}{2} = 48 \text{ [g]}$$



さらに、電解液中の H_2SO_4 は、電子が 2 mol 流れたときに、196 g 消費されるので、電子 1.0 mol あたりでは、

$$196 \times \frac{1.0}{2} = 98 \text{ [g]}$$

H_2SO_4 が 2 mol 消費
 $-2 \times 98 = -196 \text{ g}$

例題 9

鉛蓄電池は、正極(PbO_2)と負極(Pb)を硫酸の中にひたしたものであり、充電可能な電池である。この電池について、次の問1～3に答えなさい。ただし、原子量は、H=1.0, O=16.0, S=32.0, Pb=207.0とし、ファラデー定数は $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とする。

この鉛蓄電池の両極を導線でつないで放電した場合、正極では PbO_2 は〔ア〕に、負極ではPbは〔イ〕に変化する。この放電全体の反応式は〔ウ〕となる。この鉛蓄電池の中に質量パーセント濃度32.0%の硫酸5.00 kgが入っている。 $9.65 \times 10^4 \text{ C}$ の電気量を放電した後の硫酸の質量パーセント濃度は〔エ〕%となる。

問1 文中の〔ア〕, 〔イ〕に適する化学式を記しなさい。

問2 文中の〔ウ〕に当てはまる化学反応式を記しなさい。

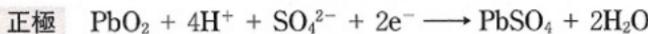
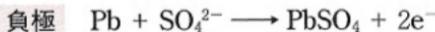
問3 文中の〔エ〕に適する数値を有効数字2桁まで求めなさい。

解答

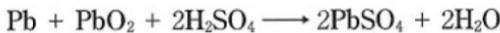
問1 ア PbSO_4 イ PbSO_4

問2 $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

負極と正極の反応はそれぞれ次のようになる。



負極と正極の反応から、



問3 31%

でんきりょう ほうでん
 $9.65 \times 10^4 \text{ C}$ の電気量を放電したので、流れた電子は1.0 molとなる。

ここで、電子が1.0 mol流れると、電解液中の H_2SO_4 は1 mol(98 g)消費され、水は1 mol(18 g)せいせい生成する。よって、

$$\frac{5000 \times \frac{32}{100} - 98}{5000 - 98 + 18} \times 100 = \frac{1502}{4920} \times 100 = 30.5 [\%]$$

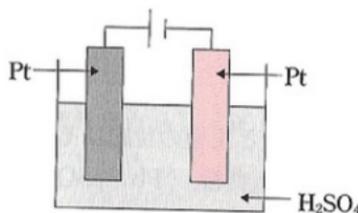
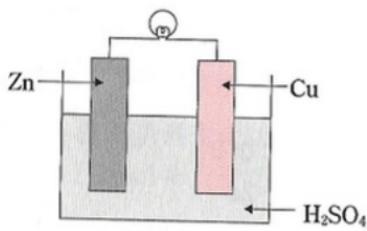
電気分解

この章の目標

- ① 電気分解のしくみを理解する。
- ② 水溶液の電気分解の反応を理解する。
- ③ 融解塩電解を理解する。
- ④ 銅の電解精錬を理解する。

Story 1 電気分解とは

前の章では電池^{でんち}を勉強したよね。この章では、電気分解を勉強するよ。まずは、よく似ている電池と電気分解の装置の図を見てみよう!!



上の図で、左側が電池の図、右側が電気分解の図だよ。ここで、しっかりと区別するために、電解槽の上に注目してみよう。電池には抵抗^{でんかいそう}がついていて、電気分解には電池(直流電源)^{ていこうでんげん}(直^{ちょく}流^{りゅう}電^{でん}源^{げん})がついているんだ。電池を接続する(電流を流す)ことで、電気分解が起こるんだよ。

だから、電気分解の反応を考えるときには、電池(直流電源)を探すことが重要なんだよ。



電池と電気分解の区別がつかないんだけど……



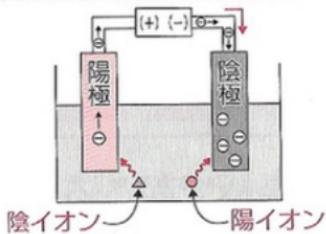
まずは、電池がついているかどうかで判断してみましょう

Story ② 電気分解の極板

電気分解の極板には、陰極、陽極があるんだ。これらの極板は次のように考えられるんだよ。

まず、電源装置の負極から電子 e^- が流れ始めて、電気分解装置の陰極に電子が流れこむんだ。だから、陰極では、陰極の電子を溶液中の陽イオンが受けとる反応が起こるんだよ。

次に、電気分解装置の陽極は電子を電源装置の正極に送り返すんだ。だから、陽極では、極板が陽イオンに変化して電子をつくるか、水溶液中の陰イオンから電子を受けとるかの反応が起こるんだよ。



Point 9-1 電気分解の陰極と陽極

- ① 陰極：電子が流れこんでくる極板
(電池の負極とつながっている極板)
- ② 陽極：電子が流れ出る極板
(電池の正極とつながっている極板)

例題 1

次の文の [ア] ~ [オ] に当てはまる語句を記しなさい。

外部から電気エネルギーを加えて、強制的に酸化還元反応を起こさせる操作を電気分解という。電気分解では、溶媒、溶液中にとけこんでいる物質、電極自身のうち、もっとも [ア] されやすい物質が陽極で電子を失い、もっとも [イ] されやすい物質が陰極で電子を受けとる。外部電源として、電池を用いて電気分解を進行させると、陽極から電池の [ウ] 極へ、また電池の [エ] 極から陰極へ [オ] が流れる。

解答

ア 酸化 イ 還元 ウ 正 エ 負 オ 電子



陰極では、電子が流れこむから電子を受けとる反応が起こるんだねー



陽極では、電子をうばう反応が起こるのよ

Story ③ 陰極・陽極で起こる反応

電気分解の陰極、陽極で起こる反応を考えてみよう。

(1) まずは、陰極で起こる反応を考えてみよう。陰極は、電池(電源)の負極とつながっている極板なんだ。だから、陰極には負極から電子が流れこんでくるんだ。すると、陰極には電子がたまってきて、溶液中の陽イオンを引きつけていくんだよ。すると、イオン化傾向の小さい陽イオンが電子を受けとる反応が起こるんだ。

例



なぜイオン化傾向の小さい陽イオンが反応するのかな？

答 イオン化傾向は、陽イオンへのなりやすさだったよね。だから、イオン化傾向の大きい元素の陽イオンは、イオンのままがいいんだ。だから、イオン化傾向の小さい順番に電子を受けとっていくんだよ。

Point 9-2 電気分解の陰極で起こる反応

- ① 陽イオンが電子を受けとる反応(還元反応)。
- ② 水溶液中の陽イオンのうち、イオン化傾向の小さい陽イオンから電子を受けとる。

(2) 次に、陽極で起こる反応を考えてみよう。陽極は、電池(電源)の正極とつながっている極板なんだ。だから、陽極は正極に電子を流すんだ。すると、陽極は電子がたりなくなるよね。

陽極の極板によって、次の2つの反応が考えられるんだ。

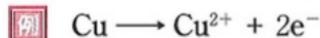
- ① 陽極板が炭素 C または白金 Pt のとき、C や Pt が反応できないので、水溶液中の陰イオンを陽極に引きつけていき、電子を陰イオンからうばう反応が起こるんだ。



反応に優先順位がある

優先順位	分類	反応の例
1	単原子イオン	$2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$
2	2原子イオン	$4\text{OH}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$
3	多原子イオン	水溶液中では反応しない

- ② 陽極板が炭素 C または白金 Pt 以外のとき、極板の金属が溶解して陽イオンになるときに電子を放出するから、陽極は電子をつくることができるんだ。



なんで炭素 C、白金 Pt で区別すんの？

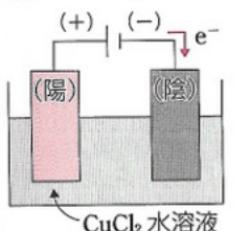
- 答 C, Pt は電子を放出して陽イオンにはなりにくい物質なんだ。だから、陽極板が C, Pt のときは水溶液中の陰イオンから電子をうばうしかないんだよ。

Point 9-3 電気分解の陽極で起こる反応

- ① 電子を失う反応(酸化反応)。
- ② 陽極が炭素 C または白金 Pt のときは、水溶液中の陰イオンから電子をうばう。
- ③ 陽極が炭素 C または白金 Pt 以外のときは、その陽極が溶解して陽イオンとなる。

- (3) では、ここから実際に、水溶液の電気分解の陽極、陰極で起こる反応を考えてみよう。

① CuCl₂ 水溶液の電気分解(陽極 C, 陰極 Pt)

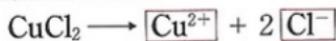


イオン化傾向は、 $\text{H}_2 > \text{Cu}$ だから、 Cu^{2+} が電子を受けとるんだ



Cl^- と OH^- では、優先順位は Cl^- のほうが高いんだ

水溶液中のイオン



水溶液中に存在するイオンを考えると、まず陰極には電子が入ってくるから、陽イオンのうちイオン化傾向の小さい Cu^{2+} が電子を受けとって、 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ の反応が起こるんだよ。だから、陰極には Cu が析出するんだ。次に陽極では、極板が炭素 C なので、陽極はとけない。だから、水溶液中の陰イオンのうちで、優先順位の高い Cl^- が電子を放出して、 $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ の反応が起こるんだ。

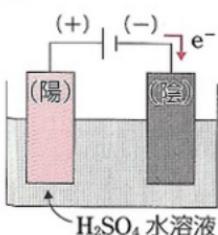
イオン化傾向の
小さい Cu^{2+} に電
子をあげるね



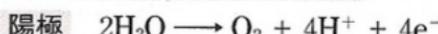
Cl^- のほうが
電子を受けと
りやすいです



② H_2SO_4 水溶液の電気分解(陽極 Pt, 陰極 Pt)

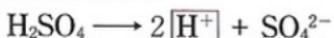


水溶液中の陽イオンは H^+



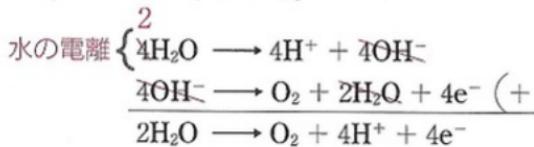
SO_4^{2-} と OH^- では、優先順位は OH^- のほうが高いんだ

水溶液中のイオン

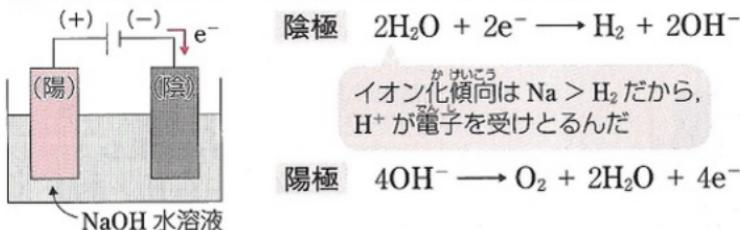


水溶液中に存在するイオンを考えると、まず陰極には電子が入ってくるから、陽イオンの H^+ が電子を受け取って、 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ の反応が起こるんだよ。次に陽極では、極板が炭素 C なので、陽極はとけない。だから、水溶液中の陰イオンのうちで、優先順位の高い OH^- が電子を放出して、 $4\text{OH}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ の反応が起こると考えてみるんだ。だけど、水 H_2O はほとんど電離していないから、 OH^- は水溶液中にほとんどないよね。

だから、水の電離 $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ を考えて、陽極での反応式は次のようにしてつくるんだ。



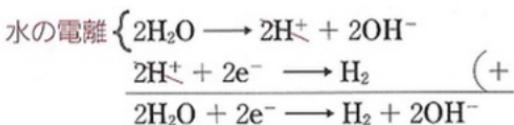
③ NaOH 水溶液の電気分解(陽極 Pt、陰極 Pt)



水溶液中のイオン



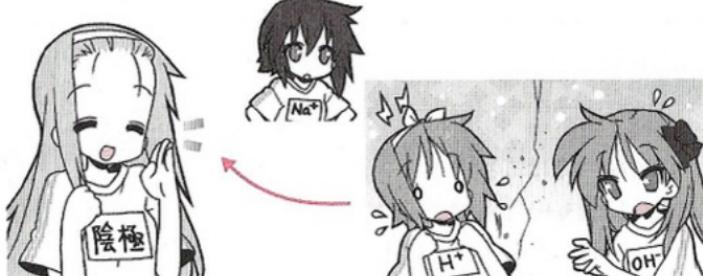
水溶液中に存在するイオンを考えると、まず陰極には電子が入ってくるから、イオン化傾向の小さい陽イオンの H^+ が電子を受けとって、 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ の反応が起こると考えてみるんだ。だけど、水 H_2O はほとんど電離していないから、 H^+ は水溶液中にはほとんどないよね。だから、水の電離 $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ を考えて、陰極の反応は次のようにしてつくるんだ。



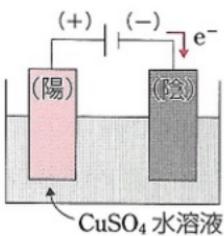
次に陽極では、極板が炭素 C なので、陽極はとけない。だから、

水溶液中の陰イオンの OH^- が電子を放出して、

$4\text{OH}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ の反応が起こるんだ。



④ **CuSO₄ 水溶液の電気分解(陽極 Cu, 陰極 Cu)**



イオン化傾向は $\text{H}_2 > \text{Cu}$ だから、
 Cu^{2+} が電子を受けとるんだ



陽極が Cu だから、Cu がとける

水溶液中のイオン



水溶液中に存在するイオンを考えると、まず陰極には電子が入ってくるから、陽イオンのうちイオン化傾向の小さい Cu^{2+} が電子を受けとって、 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ の反応が起こるんだよ。だから、陰極には Cu が析出するんだ。

次に、陽極では、極板が銅 Cuなので、陽極の Cu が $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ の反応で電子を放出するんだ。

例題 2

次の(1)・(2)の水溶液をそれぞれ電気分解した。陰極、陽極で起る反応を、それぞれ電子を含むイオン反応式で記しなさい。ただし、()内はそれぞれの極板を表す。

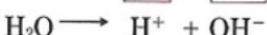
(1) 希塩酸(陽極: C, 陰極: C)

(2) 水酸化カリウム水溶液(陽極: C, 陰極: C)

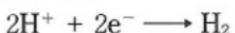
解答

(1) 陰極 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ 陽極 $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

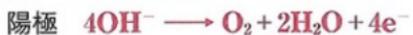
希塩酸中では、次のイオンが考えられる。



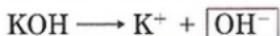
陰極では、陽イオンが反応するので、HClから電離したH⁺が次のように反応する。



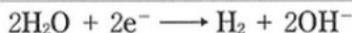
陽極では、Cl⁻が次のように反応する。



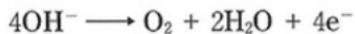
水酸化カリウム水溶液では、次のイオンが考えられる。



陰極では、イオン化傾向の小さい陽イオンのH⁺が反応する。このH⁺はH₂Oから生じたH⁺なので、H₂Oに戻すと、



陽極では、OH⁻が次のように反応する。



例題 3

陽極と陰極に白金を使用して、0.10 mol/Lの硫酸銅(II)水溶液500 mLを4825 Cの電気量で電気分解した。これについて、次の問1～4に答えなさい。ただし、原子量はH=1.0, O=16.0, S=32.0, Cu=64, フラーテー定数は96500 C/molとする。数値は有効数字2桁で答えなさい。

問1 2.00 Aの電流を流したとき、この電気分解に要した時間は何秒か、答えなさい。

問2 陰極に析出した物質は何か、またその質量は何gか、答えなさい。

問3 陽極で起こる反応をイオン反応式で記しなさい。

問4 電気分解後の水溶液中において、硫酸銅(II)の濃度は何mol/Lか、答えなさい。

・解答・

問1 2.4×10^3 秒

$$Q [C] = i [A] \times t [\text{秒}] \text{より}, 4825 = 2.00 \times t \therefore t = 2.41 \times 10^3 [\text{秒}]$$

問2 銅, 1.6 g

モル比は $e^- : Cu = 2 : 1$

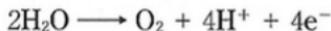
陰極で起こる反応は次のようにになる。 $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

流れた電子は $\frac{4825}{96500} = 5.00 \times 10^{-2}$ [mol] なので、析出した Cu の質量は、

$$5.00 \times 10^{-2} \times \frac{1}{2} \times 64 = 1.60 [\text{g}]$$

問3 $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

陽極は白金なので、水溶液中の陰イオンが反応する。このとき陰イオンは、 OH^- と SO_4^{2-} の2つが考えられる。ここで、 OH^- の反応を考え、この OH^- は水が電離したと考えると、次の反応式となる。



問4 0.50 mol/L

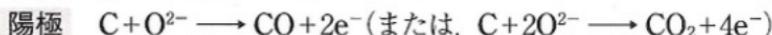
Cu^{2+} の物質量の変化は、問2より求められ、電解後の Cu^{2+} は

$$0.10 \times \frac{500}{1000} - 0.050 \times \frac{1}{2} = 0.025 [\text{mol}]$$

よって、求める濃度は、 $\frac{0.025}{0.50} = 0.50$ [mol/L]

Story ④ 融解塩電解

融解塩電解とは、塩を加熱してとかし(固体を液体にする状態変化)、電気分解する方法なんだ。だから、酸化アルミニウム Al_2O_3 では約 1000 ℃ の高温で電気分解するんだ。この融解塩電解では、融解した氷晶石 Na_3AlF_6 に Al_2O_3 を加えて電気分解するんだよ。陰極と陽極で起こる反応はそれぞれ次のようになる。





なぜ陽極の反応でCは反応するの？

答 水溶液の電気分解で炭素Cは反応しなかつたけど、この電気分解では、反応温度が約1000℃とかなり高温で反応性の大きい酸化物イオンO²⁻があるんだ。だから陽極の炭素が反応する(燃える)んだ。



なんで氷晶石は必要なん？

答 酸化アルミニウムAl₂O₃の融点は約2000℃で氷晶石Na₃AlF₆の融点は約1000℃なんだ。だから、酸化アルミニウムを融解するときは温度を2000℃以上にしないといけないので、電気をかなり使わないといけないよね。だから、あらかじめ1000℃くらいの温度で融解しておいた氷晶石に酸化アルミニウムを加えて電気分解するんだよ。

Point 9-4 融解塩電解

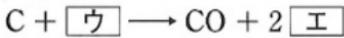
- 1 塩を高温で加熱してとかし(固体→液体)，電気分解する。
- 2 水が含まれないので，陰極ではイオン化傾向^{かけいこう}が非常に大きいAl³⁺やNa⁺も析出する。

例題4

アルミニウムは、酸化アルミニウム(Al₂O₃)を氷晶石と混合融解し、炭素を電極にして電解すると得られる。そのとき、次のような反応が起こる。



陽極では次の反応だけが起こっているとする。



これについて、次の問1～4に答えなさい。

問1 ア～工に当てはまる化学式を記しなさい。

問2 この融解塩電解の陰極で起こる反応をイオン反応式で記しなさい。

問3 25.5 g の酸化アルミニウムを完全に融解塩電解すると、陰極側に 13.5 g のアルミニウムが得られた。このとき、陽極で発生した気体の体積は標準状態で何 L か、答えなさい。原子量は、Al=27とする。

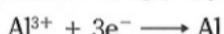
問4 9.00 kg のアルミニウムを得るために必要な電気量は何 C (クーロン) か、答えなさい。

解答

問1 ア Al^{3+} イ O^{2-} ウ O^{2-} 工 e^-

問2 $\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$

融解塩電解は、水溶液の電気分解ではないので、水がない。だから、
陰極では Al^{3+} が電子を受けとる。



1000°C だから水は蒸発してるね

問3 17 L

陰極の反応は、 $\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$ なので、流れた電子の物質量は、

$$\frac{13.5}{27} \times 3 = 1.5 \text{ [mol]}$$

モル比は、 $e^- : \text{Al} = 3 : 1$

陽極の反応は、 $\text{C} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO} + 2e^-$ なので、発生した CO の

$$22.4 \times 1.5 \times \frac{1}{2} = 16.8 \text{ [L]}$$

モル比は、 $e^- : \text{CO} = 2 : 1$

問4 $9.7 \times 10^7 \text{ C}$

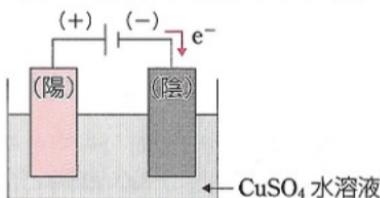
$$\frac{9000}{27} \times 3 \times 96500 = 9.65 \times 10^7 \text{ [C]}$$



Story 5 銅の電解精錬

▶銅の電解精錬……陽極に粗銅を、陰極に純銅、電解液に硫酸銅(II)水溶液をつけて電気分解すると、陰極に銅が析出することを利用した銅の精錬。

では、それぞれの極板で起こる反応を考えてみよう。



(1) 陰極では、イオン化傾向の小さい陽イオンが電子を受けとるんだったよね。ここで、この電解液中でイオン化傾向の小さい陽イオンは、銅(II)イオン Cu^{2+} 。だから、 Cu^{2+} が次のように電子を受けとるんだ。



(2) この電解精錬では、陽極板が銅 Cu 板なので、水溶液中の陰イオンからではなく、銅が溶解して Cu^{2+} に変わるとときに電子が放出されるから、反応は次のようになるんだ。



また、陽極の粗銅には、不純物として銅以外の金属も含まれているから、それらの金属は銅とのイオン化傾向の大小で反応を区別するんだよ。

① Cuよりイオン化傾向の大きい金属(Fe, Zn, Pbなど)



例外 PbはPbSO₄(白色沈殿)となり、陽極泥として析出する。

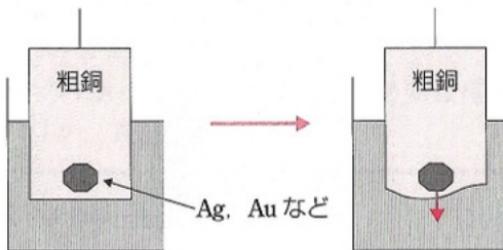
② Cuよりイオン化傾向の小さい金属(Ag, Auなど)

Ag, Auなどは、単体のまま陽極泥として析出する。



『**陽極泥**のでき方がわからないんだけど……。なぜ単体なの？』

答 陽極泥について、Cuよりイオン化傾向の小さい金属が、単体のまま析出する理由を、次の模式図を参考にして考えてみよう。



陽極では、イオン化傾向の大きい金属の単体ほど電子を放出して陽イオンになり溶解しやすいんだ。イオン化傾向は $\text{Cu} > \text{Ag}, \text{Au}$ だから、Ag, Au 原子のまわりにある Cu 原子が先に溶解してしまい、反応しないまま(単体のまま) Ag や Au は容器の底に落下してしまうんだ(陽極泥)。

Point 9-5 銅の電解精錬

- ① 陰極に**純銅**、陽極に**粗銅**をつける。
- ② 陰極では、銅が析出する。
- ③ 陽極では、銅が溶解する。

銅よりイオン化傾向が大きい金属：**陽イオン**になる。

銅よりイオン化傾向が小さい金属：単体のまま**陽極泥**になる。

例題 5

銅の電解精錬は、粗銅を粗銅板として陽極に用い、また純銅板を陰極に用いて、これらを硫酸酸性の硫酸銅(II)水溶液にひたし電気分解する。

これについて、次の問1～3に答えなさい。ただし、ファラデー一定数は $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ 、原子量は Cu=64とする。

問1 陰極で起こる反応を、電子を含む反応式で記しなさい。

問2 陰極に 30 kg の銅を析出させるのに必要な電気量は何ケーロン(C)か、答えなさい。

問3 粗銅中に鉄、ニッケル、亜鉛、銀の金属が不純物として含まれている場合、陽極の下に沈殿する金属はどれか。次の中から一つ選びなさい。

- (a) 鉄 (b) ニッケル (c) 亜鉛 (d) 銀

解答



問2 $9.0 \times 10^7 \text{ C}$

問1の反応式より、流れた電子の物質量 : 析出する Cu の物質量は 2 : 1 だから、求める電気量を $x [\text{C}]$ とおくと、

$$\text{e}^- : \text{Cu} = \frac{x}{9.65 \times 10^4} : \frac{30 \times 10^3}{64} = 2 : 1 \quad \therefore x = 9.04 \times 10^7 [\text{C}]$$

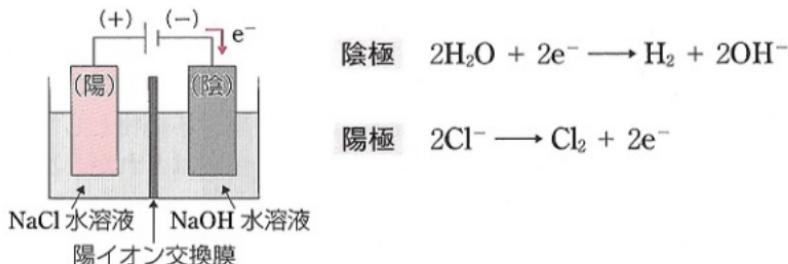
問3 (d)

陽極の下に沈殿する物質(陽極泥)は、銅よりイオン化傾向の小さい金属なので、銀となる。

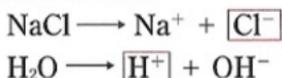


Story ⑥ NaOH の工業的製法(陽イオン交換膜法)

NaOH の工業的製法に **陽イオン交換膜法** があるんだ。この方法は、
陽極に炭素棒、陰極に鉄を用い、陽イオンのみを通過させることができる
陽イオン交換膜を用いて、陽極側の電解液に食塩水、陰極側の電解液にうすい水酸化ナトリウム水溶液を用いて電気分解するんだ。



水溶液中のイオン



この電気分解によって、陽極側から陰極側に向かって、陽イオン交換膜をナトリウムイオン Na^+ が通過するんだ。だから、陰極側に NaOH が生成してくるんだよ。



なぜ Na^+ が陽極側から陰極側に移動するの？

答 まず、陰極側の溶液には、電気分解によって水酸化物イオン OH^- が生成するよね。すると、陰極側の溶液は陰イオンが過剰になっているんだ。また、陽極側の溶液は Cl^- が電気分解によって消費されているよね。すると、陽極側の溶液は陽イオンが過剰になっているんだ。
ここで、水溶液の電荷は常に0となるようにイオンが移動するから、次ページの図のように、溶液の電荷を0にするように、陽イオン交換膜を通過できる Na^+ が移動するんだよ。

陽極側	陰極側
Na^+ Cl^-	Na^+ OH^-

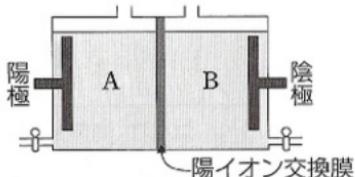
Point 9-6 NaOH の工業的製法(陽イオン交換膜法)

- ① 陰極、陽極で起こる反応は、 NaCl 水溶液の電気分解の反応と同じ。
- ② 陰極で OH^- が生成して、 Na^+ が陽イオン交換膜を通過して陽極側から陰極側に移動するので、陰極側の溶液に NaOH が生成する。

例題 6

次の図のように、同じ大きさの陽極室 A と陰極室 B を陽イオン交換膜でしきり、A および B 室に 0.50 mol/L の塩化ナトリウム水溶液を 500 mL ずつ入れ、電気分解した。その後、A 室の塩化ナトリウム水溶液の濃度は 0.45 mol/L になった。電気分解の前後で A および B 室の体積は変わらないものとする。

これについて、次の問 1・2 に答えなさい。ただし、数値は有効数字 2 枞まで求めなさい。



問1 電気分解に要した電気量は何クーロン(C)か、答えなさい。ただし、ファラデー定数は $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とする。

問2 電気分解した後、B 室の水酸化ナトリウムのモル濃度は何 mol/L か、答えなさい。

●解答●

問1 2.4×10^3 C

A室のNaClの濃度変化は、

$$0.50 - 0.45 = 0.050 \text{ [mol/L]}$$

よって、反応で使われたNaClの物質量は、

$$0.050 \times \frac{500}{1000} = 0.025 \text{ [mol]}$$

ここで、陽極^{ようきょく}での反応が、 $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ であることより、 Cl^- の減少量と流れた電子の物質量は等しい。よって、流れた電子は0.025 molである。

また、その電気量は、

$$0.025 \times 9.65 \times 10^4 \approx 2.41 \times 10^3 \text{ [C]}$$

問2 5.0×10^{-2} mol/L

陰極^{いんきょく}での反応が、 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ であることより、流れた電子の物質量だけ、 OH^- が生じる。

また、 OH^- の増加分だけ、A室から Na^+ が移動するので、電気分解した後のNaOHの濃度は、

$$\frac{0.025}{0.50} = 0.050 \text{ [mol/L]}$$

えへへつ、簡単な計算なのに間違えちゃった！



結晶・結晶格子(化学II)

この章の目標



結晶をきちんと分類する。



金属の結晶格子を理解する。



イオン結晶の結晶格子を理解する。

Story ① 結晶とは

結晶と聞いて、何を思い浮かべるかな？

たぶん、かたまりとか固体を想像するんじゃないかな。具体的には、食塩の結晶や水晶またはダイヤモンドなど、私たちのまわりには、さまざまな結晶が存在するんだ。結晶とは、^{共有結合}、^{イオウゆうけつごう}、^{イオン結合}、^{金属結合}や分子間力などが^{ぶんしきんりょく}^{りゆうし}粒子間にたらいて、規則正しく配列したものというんだよ。



結晶って、かたまり？
それとも固体かなあ



結晶はきちんと配列していないといけねえの？

答 正解!! 固体で、きちんと配列したものを結晶というんだ。また、きちんと配列していないものを**非晶質**といいうんだよ。非晶質の中には、ガラスやプラスチック、アモルファス合金などがあるんだ。

Point 10-1 結晶と非晶質

- ① 結晶は、規則正しく配列している。
- ② 非晶質は、配列に規則性がない。

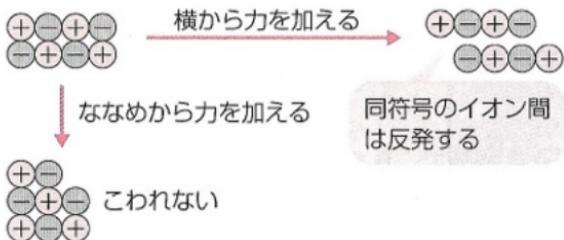
Story ② 結晶の分類

まずは、結晶の分類をしてみよう！

分類	イオン結晶	金属の結晶	共有結合の結晶	分子結晶
構成粒子	陽イオンと 陰イオン	陽イオンと 自由電子	原子	分子
結合力	静電気力	金属結合	共有結合	分子間力
性質	かたくてもろい	てんせい 延性 ・えんせい をもつ	非常にかたい	やわらかい 昇華 するもの もある
電気伝導性	固体は電気を 通さない。融 解液、水溶液 は電気を通す	固体・融解液 ともに電気を 通す	電気を通さな いものが多い	電気を通さな い

(1) イオン結晶は、多数の陽イオンと陰イオンが、静電気力によって結合しているんだよ。この結晶の性質を確認してみよう。

- ① かたくてもろい。これは、結晶に方向性があることを示している。

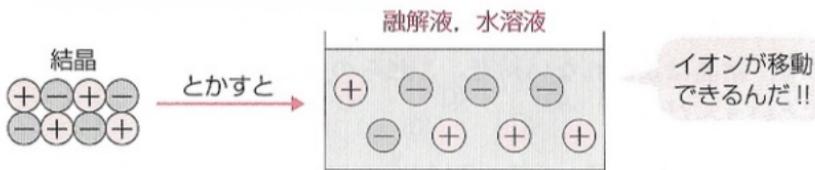




「かたい」と「もろい」の違いは？

答 イオン結晶は、イオン結合で陽イオンと陰イオンが結びついてできた結晶だったね。このイオン結合の結合力は強いんだ。しっかりと結びついているから、結晶は「かたい」なんだよ。でも、陽イオンと陰イオノンが交互に結合しているから、前に書いたように、ある方向から力を加えると、イオンの配列がずれて結晶がこわれてしまうんだ。これを「もろい」というんだよ。

② 固体は電気を通さないが、^{ゆうかい}融解液、水溶液は電気を通す。これは、イオン結晶が、陽イオンと陰イオンが静電気力によって多数結合したもので、固体ではそれらのイオンが移動できないから電気を通さないんだ。でも、融解液や水溶液にすると、イオンは自由に移動できるようになるので、電気を通すんだよ。



電気を通すかどうかって、^{でんか}電荷をもったものが移動できるってことなのね。

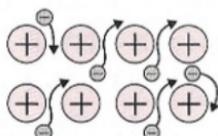
答 正解!! イオン結晶は、陽イオンと陰イオンからできているから、それらのイオンが移動できる状態となると電気を通すんだ。



Point 10-2 イオン結晶

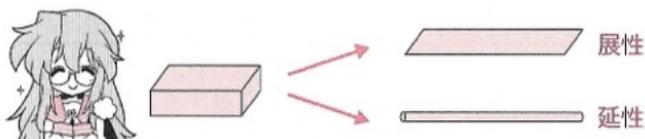
- ① 静電気力(クーロン力)によって、多数の陽イオンと陰イオンが規則正しく結合している。
- ② かたくてもろい。
- ③ 固体は電気を通さない。融解液、水溶液は電気を通す。

(2) 金属の結晶は、金属原子が自由電子によって多数結合したもので、次の図のように、金属の陽イオンのまわりを自由電子が移動できるんだ。この自由電子が移動することで、熱や電気を通すんだ。



このとき、どの方向から力を加えても、金属結合の関係は変わらないんだ。だから、上下から力を加えてうすくしても、左右に引っ張つても、結晶はこわれないんだ。これらの性質を、それぞれ**延展性**、**延性**というんだ。

► 金属の性質 
 延性：うすく広げて箔にすることができる性質
 延性：引き延ばすことができる性質



わかったぜ～!!



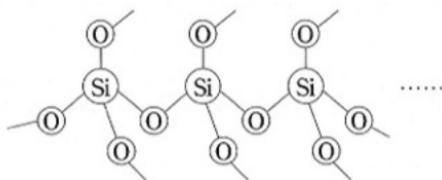
Point 10-3 金属の結晶

- ① 多数の金属原子が、**自由電子**によって規則正しく結合している。
- ② 固体でも自由電子は移動できるので、電気を通す。
- ③ **延性・延性**をもつ。

(3) **共有結合の結晶**は、原子がすべて共有結合で結びついてできただ結晶なんだ。この結晶は、結合力が強く、この結合を切るために大きなエネルギー(高い温度)が必要になるので、融点は非常に高くなるんだ。

共有結合の結晶に分類されるものは、C, Si, SiO₂, SiCの4つだよ。

たとえば、**石英** SiO₂の結合の様子を見てみよう。



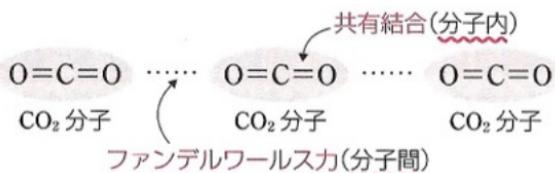
SiO₂は、Si-O結合がすべて共有結合からできていて、化学式のSiO₂は、原子数の比がSi : O = 1 : 2になっている組成式なんだよ。

Point 10-4 共有結合の結晶

- ① **共有結合**によって、多数の原子が規則正しく配列して結合している。
- ② 電気を通さないものが多い。
- ③ この結晶に分類されるものは、C, Si, SiO₂, SiC。

(4) 分子結晶は、分子が分子間力(ファンデルワールス力など)によって規則正しく配列した結晶なんだ。この結晶は、分子間力という弱い結合によってできているので、結合を切って状態を変化させるのに必要なエネルギーは小さいんだ。だから、分子結晶の融点は低く、昇華(固体から直接気体に変化する状態変化)しやすいものもあるんだよ。

たとえば、ドライアイス(CO_2)を考えてみよう。



分子内の $\text{C}=\text{O}$ は共有結合だけど、 CO_2 分子どうしは、分子間力によって結合した結晶なんだ。

同じ14族元素の酸化物である SiO_2 は共有結合の結晶だったよね。この2つは間違えやすいから、しっかり区別しておこうね。



やっぱり、共有結合の結晶と分子結晶の違いがよくわからないなあ。

答 化学式で区別しようとすると、「共有結合の結晶」と「分子結晶」はともに構成元素が非金属元素だから区別しにくいよね。そこで、非金属元素からできたものを区別していくときには、「共有結合の結晶」を「C, Si, SiO_2 , SiC 」、「分子結晶」を「さつきの4つ以外」と考えてみると、おおまかに分類できるよ。



Point 10-5 分子結晶

- ① **分子間力**によって、多数の分子が規則正しく配列して結合している。
- ② 融点が低く、やわらかい。
- ③ 電気を通さない。
- ④ **昇華**するものもある。

例題 1

分子結晶と共有結合の結晶の性質と化合物をそれぞれ選びなさい。

性質

- (A) すべての原子が自由電子を共有してできている。
- (B) 多数の原⼦どうしが結合し、結晶全体を1つの巨大分子と見なすことができる。融点が非常に高く、水にとけにくい。
- (C) 分子が規則正しく並び、融点が低く、昇華するものもある。
- (D) 静電気力で引き合った結合で、水にとけやすいものが多い。

化合物

- (a) 塩化ナトリウム
- (b) ナフタレン
- (c) アルミニウム
- (d) 二酸化ケイ素

解答

分子結晶 (C), (b) 共有結合の結晶 (B), (d)

性質(A)は、「自由電子」がキーワードで、「金属の結晶」と判断する。

性質(C)は、「分子」がキーワードで、「分子結晶」と判断する。

性質(D)は、「静電気力」がキーワードで「イオン結晶」と判断する。

残る性質(B)はわかりにくいくらいが多いので、消去法で「共有結合の結晶」。また、「多数の原⼦どうしが結合し、結晶全体を1つの巨大分子と見なす」が「共有結合の結晶」を表す。

化合物について、(a)はNaCl(イオン結晶)、(b)はC₁₀H₈(分子結晶)、(c)はAl(金属の結晶)、(d)はSiO₂(共有結合の結晶)である。

例題 2

次の(1)～(5)の固体を構成する結合すべてを、下の(a)～(d)から選びなさい。

- (1) 銅 (2) ドライアイス (3) 石英
(4) 水酸化ナトリウム (5) 塩化カリウム
- (a) 共有結合 (b) イオン結合 (c) 金属結合
(d) 分子間力

解答

(1) (c) \rightarrow 銅は金属元素なので、金属結合。

(2) (a), (d) \rightarrow CO_2 分子内では、C原子とO原子の原子間に共有結合があり、分子間には分子間力(ファンデルワールス力)がはたらいている。

(3) (a) \rightarrow 石英は化学式 SiO_2 で表され、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合がすべて共有結合で結びついた結晶。だから、 SiO_2 の結晶は融点が高く、かたい。

(4) (a), (b) \rightarrow 水酸化ナトリウム NaOH は、 Na^+ と OH^- がイオン結合で結びつき、また、 OH^- はO原子とH原子が共有結合で結びついている。

(5) (b) \rightarrow 塩化カリウム KCl は K^+ と Cl^- がイオン結合で結びついている。



例題 3

結晶の分類について、次の問1・2に答えなさい。

結晶は、次の4種類に大別される。

- (ア) 共有結合の結晶 (イ) イオン結晶 (ウ) 金属結晶
(エ) 分子結晶

問1 次の一般的特徴は、どの結晶に相当するか、(ア)～(エ)からそれぞれ選びなさい。

- ① 固体状態では電気を通さないが、融解すると電気を通す。
② 非常にかたく、融点も非常に高い。電気を通さず、水にとけない。
③ 特有の光沢をもち、うすい膜状に広げたり、線状に長く延ばしたりできる。
④ 引き合っている力が弱いためやわらかく、融点や沸点が低い。

問2 次の物質を結晶の種類で分類すると、どの結晶に相当するか、(ア)～(エ)からそれぞれ選びなさい。

- ① ドライアイス ② 鉄 ③ 二酸化ケイ素
④ 塩化ナトリウム

解答

問1 ① (イ) ② (ア) ③ (ウ) ④ (エ)

① 固体状態では電気を通さないが、融解すると電気を通す。

→イオン結晶の性質

② 非常にかたく、融点も非常に高い。電気を通さず、水にとけない。

→共有結合の性質

③ 特有の光沢をもち、_aうすい膜状に広げたり、_b線状に長く延ばしたりできる。

→aは展性、bは延性→金属の結晶の性質

④ 引き合っている力が弱いためやわらかく、融点や沸点が低い。

→分子結晶の性質

問2 ① (エ) ② (ウ) ③ (ア) ④ (イ)

Story ③ 結晶格子

結晶は、規則正しく配列したものだったよね。この結晶の配列を考えていくのが、この結晶格子なんだよ。

▶単位格子……結晶のくり返し単位となる格子で、この単位格子がくり返されて、結晶がつくられている。

(1) 金属の結晶の結晶格子は、金属元素の原子からできた結晶で、この結晶格子には、面心立方格子、体心立方格子、六方最密構造があるんだよ。

次の図のように、この結晶格子の中で、面心立方格子と六方最密構造はどちらも最密構造(もっともつまっている構造)なんだよ。

だから、体心立方格子は、最密構造ではないんだ。

結晶格子	面心立方格子	体心立方格子	六方最密構造
単位格子			
粒子の充填状態			
最近接の粒子数	12 ←	8	12 ←
単位格子中の粒子数	4	2	2
充填率	74.0% ←	68.0%	74.0% ←

最密だから
同じ数

最密だから
同じ数

▲ 金属の結合構造

(■は単位格子を表す)

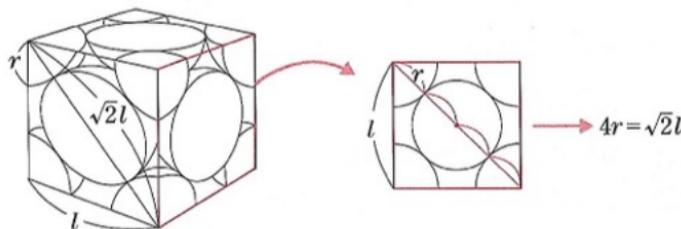


単位格子の図と粒子の充填状態の図のどっちが本当なん?

答 粒子の充填状態の図が本当だよ。でも、この図だと奥の状態がわかりにくいよね。だから、単位格子の図では、原子の中心の位置がしつかりわかるように小さい丸で書いているんだよ。

(2) では、おもな結晶格子について見ていく。

① 面心立方格子の結晶を立方体に切断すると、次の図のようになるんだ。ここで、原子の半径を r 、結晶格子の一辺の長さを l とおくと、 $4r = \sqrt{2}l$ となるんだよ。



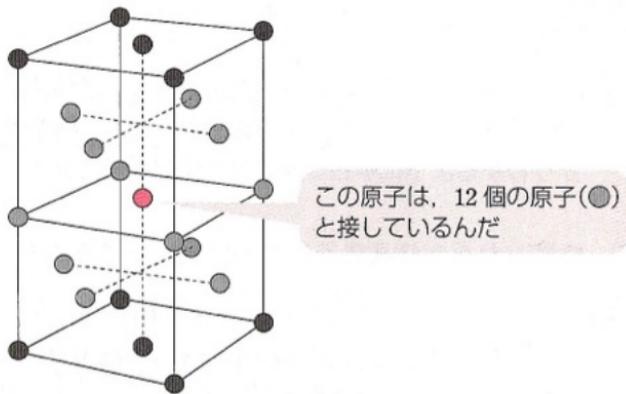
また、この面心立方格子に含まれる正味の粒子数を考えると、立方体の頂点部分には、 $\frac{1}{8}$ の大きさの原子が各頂点にあり、立方体の面の部分には、 $\frac{1}{2}$ の大きさの原子が各面にあるから、

$$\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4 \text{ [個]}$$

$\frac{1}{8}$ $\frac{1}{2}$
頂点 面



さらに、1つの粒子のまわりの最も近いところ(最近接)にある粒子の数は、次の図を見ると12個になることがわかるね。

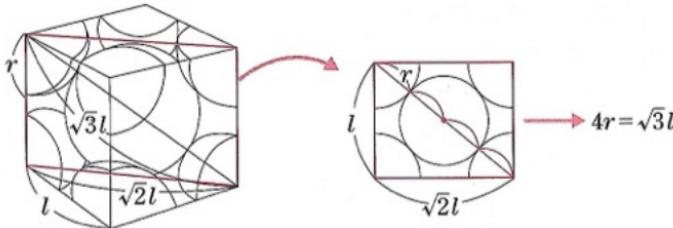


Point 10-6 面心立方格子

- ① 粒子数は4個。
- ② 最近接の粒子数は12個。
- ③ 原子の半径を r 、結晶格子の一辺の長さを l とおくと、 $4r = \sqrt{2}l$ が成り立つ。

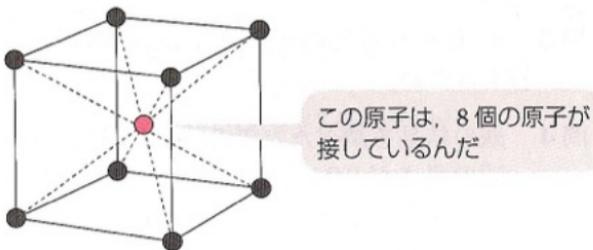


- ② 体心立方格子たいしんりつぱうこうしきの結晶を立方体に切断すると、次の図のようになるんだ。ここで、原子の半径を r 、結晶格子の一辺の長さを l とおくと、 $4r = \sqrt{3}l$ となるんだよ。



また、この体心立方格子に含まれる正味しょうみの粒子数を考えると、立方体の頂点部分には、 $\frac{1}{8}$ の大きさの原子が各頂点に、立方体の中心部分には、原子が 1 個あるから、 $\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$ [個]。
 中心 頂点

さらに、1 つの粒子のまわりの最も近いところにある粒子の数(最近接)は、次の図を見ると 8 個になることがわかるね。

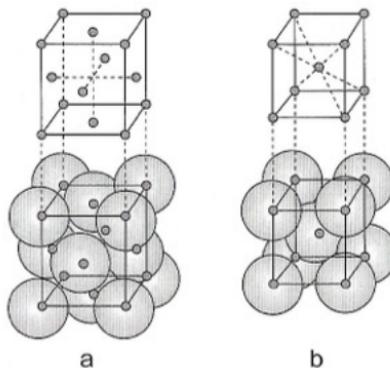


Point 10-7 体心立方格子

- ① 粒子数は 2 個。
- ② 最近接の粒子数は 8 個。
- ③ 原子の半径を r 、結晶格子の一辺の長さを l とおくと、 $4r = \sqrt{3}l$ が成り立つ。

例題 4

金属の結晶では、金属元素の原子(正確には陽イオン)が規則的に配列している。次の図は、原子を球で表している。これについて、次の問1～5に答えなさい。ただし、問4・問5は、有効数字2桁まで求めなさい。



問1 a, b それぞれの配列を何とよぶか、答えなさい。

問2 a, b それぞれの結晶構造において、1個の原子に何個の原子が接しているか、答えなさい。

問3 a, b それぞれの単位格子に含まれる原子数は何個か、答えなさい。

問4 鉄の結晶を調べたところ、bの配列をとり、単位格子の一辺の長さが 2.9×10^{-8} cm であることがわかった。鉄の原子を球と見なすと、その半径は何 cm か、答えなさい。ただし、 $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$ とする。

問5 問4における鉄の密度は何 g/cm³か、答えなさい。ただし、鉄の原子量を 56, アボガドロ定数を $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$ とする。

● 解答 ●

問1 a 面心立方格子 b 体心立方格子

問2 a 12個 b 8個

問3 a 4個 b 2個

問4 $1.3 \times 10^{-8} \text{ cm}$

単位格子の一辺の長さを l , 原子の半径を r とおくと, 体心立方格子(図 b)では, $4r = \sqrt{3}l$ が成り立つ。

いま, $l = 2.9 \times 10^{-8} \text{ cm}$ より,

$$r = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 2.9 \times 10^{-8} = \frac{1.73}{4} \times 2.9 \times 10^{-8} \approx 1.25 \times 10^{-8} [\text{cm}]$$

問5 7.7 g/cm^3

体心立方格子(図 b)の単位格子に含まれる鉄原子は 2 個なので, 鉄原子 2 個の質量は,

$$\frac{56}{6.0 \times 10^{23}} \times 2 \approx 1.86 \times 10^{-22} [\text{g}]$$

また, 単位格子の体積は, $(2.9 \times 10^{-8})^3 \approx 2.43 \times 10^{-23} [\text{cm}^3]$

密度 [g/cm^3] = $\frac{\text{単位格子の質量} [\text{g}]}{\text{単位格子の体積} [\text{cm}^3]}$ より,

$$\text{密度} = \frac{1.86 \times 10^{-22}}{2.43 \times 10^{-23}} = \frac{18.6 \times 10^{-23}}{2.43 \times 10^{-23}} \approx 7.65 [\text{g}/\text{cm}^3]$$



Story ④ イオン結晶の結晶格子

イオン結晶の結晶格子には、さまざまなものがあるけど、代表的なものには、NaCl型とCsCl型があるんだよ。

(1) **NaCl型イオン結晶格子**では、 Cl^- (または Na^+)が金属結晶の面心立方格子の位置に、 Na^+ (または Cl^-)がその間に位置した結晶格子をつくるんだ。



NaCl型結晶格子の単位格子内に含まれるイオンの数は、

$$\begin{cases} \text{Cl}^- : \text{金属の面心立方格子と同じ位置だから、4個} \\ \text{Na}^+ : \text{組成式は NaCl だから、Na}^+ : \text{Cl}^- = 1 : 1 \text{ より 4 個} \end{cases}$$

また、結晶格子の一辺の長さ l は、陽イオンの半径を r^+ 、陰イオンの半径を r^- とすると、次のように表されるんだ。

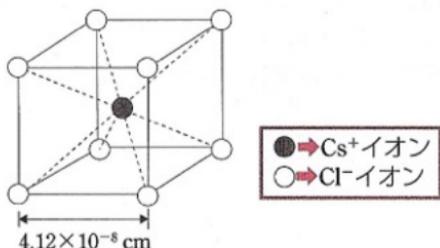
$$l = 2(r^+ + r^-)$$

さらに、最も近くに存在する反対符号のイオンは 6 個なんだ。

Point 10-8 NaCl型イオン結晶格子

- ① 陽イオンは 4 個、陰イオンは 4 個ある。
- ② 単位格子の一辺の長さを l 、陽イオンの半径を r^+ 、陰イオンの半径を r^- とすると、 $l = 2(r^+ + r^-)$ が成り立つ。
- ③ 最近接の反対符号のイオンは 6 個ある。

(2) **CsCl型イオン結晶格子**では、 Cl^- が結晶格子の各頂点の位置に、 Cs^+ がその中心の位置に存在した結晶格子をつくるんだ。



CsCl型結晶格子の単位格子内に含まれるイオンの数は、

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl}^- : \text{単位格子の各頂点だから, } \frac{1}{8} \times 8 = 1 \text{ 個} \\ \text{Cs}^+ : \text{組成式は CsCl だから, } \text{Cs}^+ : \text{Cl}^- = 1 : 1 \text{ より 1 個} \end{array} \right.$$

また、結晶格子の一辺の長さ l は、陽イオンの半径を r^+ 、陰イオンの半径を r^- とすると、次のように表されるんだ。

$$\sqrt{3}l = 2(r^+ + r^-)$$

さらに、最も近くに存在する反対符号のイオンは 8 個なんだ。

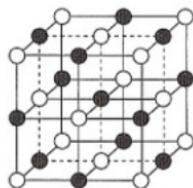
Point 10-9 CsCl型イオン結晶格子

- ① 陽イオンは 1 個、陰イオンは 1 個ある。
- ② 単位格子の一辺の長さを l 、陽イオンの半径を r^+ 、陰イオンの半径を r^- とすると、 $\sqrt{3}l = 2(r^+ + r^-)$ が成り立つ。
- ③ 最近接イオンは 8 個ある。



例題 5

I 塩化ナトリウム NaCl は、次の図に示すように 1 個の Na^+ のまわりに 6 個の Cl^- が配置されているイオン結晶である。次の問 1・2 に答えなさい。

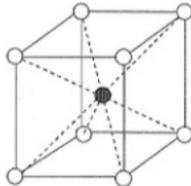


▲ NaCl 型結晶
(●は Na^+ , ○は Cl^- を表す)

問 1 Na^+ および Cl^- は単位格子中にそれぞれ何個含まれているかを求めなさい。

問 2 NaCl の単位格子の一辺の長さが $5.6 \times 10^{-8} \text{ cm}$ であるとき、NaCl の密度を求めなさい。ただし、NaCl の式量は 58.5、アボガドロ定数は $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ とする。

II 塩化セシウム CsCl は、次の図に示すような 1 個の Cs^+ のまわりに 8 個の Cl^- が配置されたイオン結晶である。次の問に答えなさい。



▲ CsCl 型結晶
(●は Cs^+ , ○は Cl^- を表す)

問 CsCl の結晶中で、イオンのない空間は全体の体積の何 % であるかを求めなさい。CsCl の単位格子の一辺の長さを $4.0 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 、 Cs^+ のイオン半径は $1.7 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 、 Cl^- のイオン半径は $1.8 \times 10^{-8} \text{ cm}$ とする。なお、 $\pi = 3.14$ を用いなさい。

● 解答 ●

I 問1 Na^+ 4個 Cl^- 4個

問2 2.2 g/cm³

$$\begin{aligned}\text{密度} [\text{g}/\text{cm}^3] &= \frac{\text{単位格子の質量} [\text{g}]}{\text{単位格子の体積} (\text{cm}^3)} \\ &= \frac{58.5 \times \frac{4}{3}}{(5.6 \times 10^{-8})^3} \div 2.22 [\text{g}/\text{cm}^3]\end{aligned}$$

II 30 %

単位格子の体積は、 $(4.0 \times 10^{-8})^3 = 6.4 \times 10^{-23} [\text{cm}^3]$

また、この単位格子内には、 Cs^+ が1個、 Cl^- が1個存在するので、

イオンの体積は、 $\frac{4}{3}\pi r^3$ で求められる。

体積の総和は、

$$\begin{aligned}&\frac{4}{3}\pi (1.7 \times 10^{-8})^3 + \frac{4}{3}\pi (1.8 \times 10^{-8})^3 \\ &= \frac{4}{3} \times 3.14 \times (4.91 + 5.83) \times 10^{-24} \\ &\approx 4.49 \times 10^{-23} [\text{cm}^3]\end{aligned}$$

よって、 CsCl の空間に占める割合は、

$$\frac{\text{CsCl の体積}}{\text{単位格子の体積}} \times 100 = \frac{4.49 \times 10^{-23}}{6.4 \times 10^{-23}} \times 100 \approx 70.1 [\%]$$

したがって、イオンのない空間の占める割合は、

$$100 - 70.1 = 29.9 [\%]$$



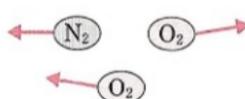
気体・気体の溶解度(化学II)

この章の目標

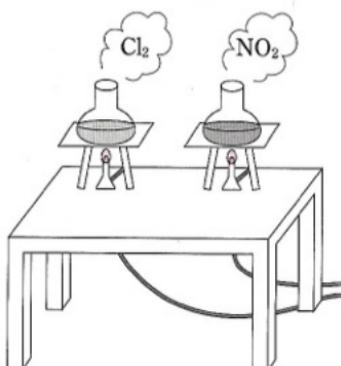
- 気体の圧力、体積を確認する。
- ボイルの法則、シャルルの法則を理解する。
- 理想気体の状態方程式を用いた計算ができるようになる。
- 混合気体の扱いを理解する。
- 気体の溶解度を理解する。

Story ① 気 体

気体は、色のついた気体(NO_2 の赤褐色や Cl_2 の黄緑色)であれば、目に見えるよね。でも、空気(N_2 、 O_2 など)は無色で目には見えないよね。だから、なかなか理解しにくいんだけど、しっかりがんばっていこう。



目には見えないけど、
空気はさまざまな気体から
なっている！



(1) 気体分子はたえず動き回っていて、その速さは常温の酸素で約400 m/sという、とてもなく速いスピードなんだ。このスピードは温度が高くなるほど速くなるんだ。この気体分子の運動を、**熱運動**というんだよ。

ここで、温度は日常で使っているセルシウス温度[℃]ではなくて、**絶対温度**[K: ケルビン]を使うんだ。絶対温度 T とセルシウス温度 t の関係は、

$$T \text{ [K]} = t \text{ [℃]} + 273$$

となるんだよ。



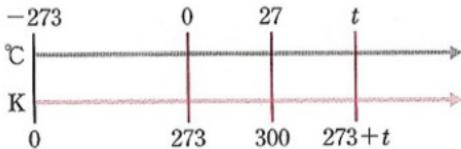
絶対温度って何？

答 絶対温度で0 K(絶対零度)は、気体を理想気体と仮定したときの、体積が0になるときの温度なんだ。



温度差が1℃のときは、絶対温度の差は274 K？

答 これは違うんだ。まず、下の数直線を見てみよう。



セルシウス温度[℃]と絶対温度[K]の関係は、上の図のように、-273℃が0 Kで、0℃が273 Kなんだよ。だから、温度差で考えると、1℃の温度差は1 Kの温度差となるんだ。

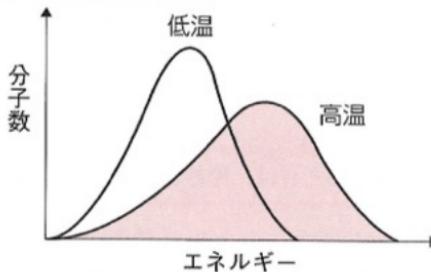


Point 11-1 温 度

- ① セルシウス温度を t [°C]、絶対温度を T [K]とおくと、
$$T \text{ [K]} = t \text{ [°C]} + 273$$
- ② 温度差は、絶対温度[K]もセルシウス温度[°C]も同じ。

(2) 次の図は、気体の熱運動のエネルギーを横軸に、分子数を縦軸にとって、気体の熱運動の分布を表したものなんだ。この図からわかることは、次の2つなんだ。

- ① 温度が同じでも、分子のもつエネルギーにはばらつきがある。
- ② 高温と低温のエネルギーの分布を比較すると、高温のほうが、エネルギーの高い右側に移動する。



Point 11-2 気体の熱運動

- ① 気体分子のもつエネルギーが大きい(温度が高い)ほど、熱運動は激しい。
- ② 気体の温度は、絶対温度で考える。

グラフが出てきましたね。ちょっと苦手かも……



例題 1

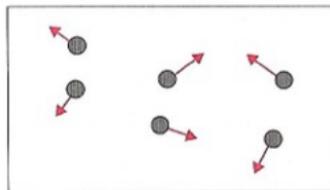
次の(1)～(4)について、絶対温度[K]はセルシウス温度[°C]に、セルシウス温度[°C]は絶対温度[K]に変換しなさい。

- (1) 273 K (2) 27 °C (3) 100 °C (4) 温度差が 2 K

解答

- (1) 0 °C $\rightarrow 273 = t + 273 \quad \therefore t = 0 [{}^{\circ}\text{C}]$
(2) 300 K $\rightarrow T = 27 + 273 \quad \therefore T = 300 [\text{K}]$
(3) 373 K $\rightarrow T = 100 + 273 \quad \therefore T = 373 [\text{K}]$
(4) 温度差が 2 °C \rightarrow 温度差は °C も K も同じ。

(3) 体積は、気体分子が動くことのできる空間を表しているんだ。右の図のように、気体は容器の底にたまっているのではなく、たえず動いているから、気体の体積は、容器の容積と等しいんだよ。



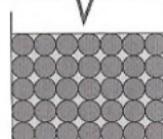
液体や固体の体積と違うん？

答 液体でも固体でも、粒子の動くことのできる空間であることは同じ。だから、体積の考え方は同じなんだ。でも、液体や固体では、粒子がつまっているので、それ以上つめ込むことはできないんだけど、気体は、液体や固体と比較してスカスカだと考えてみると、つめ込むことができるのがわかるよね。



こぼれちゃった

液体では……

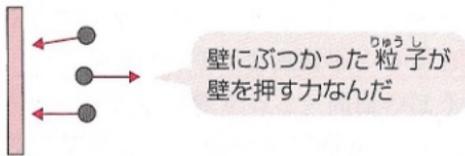


一つまっている

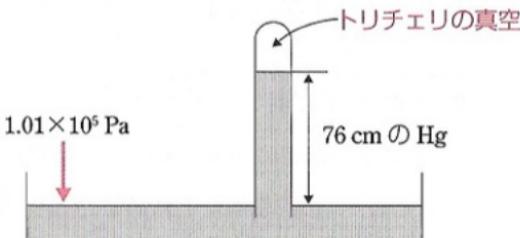
Point 11-3 気体の体積

- ① 気体分子自身の体積ではなく、気体分子が移動できる空間。
- ② 単位は L(リットル)。

(4) **圧力**は、気体分子が容器の壁を押す、単位面積あたりにかかる力で、次の図のようになる。また、単位は Pa(パスカル)を使うよ。



また、水銀柱を使うと、次の図のように、大気圧(1.01×10^5 Pa)では、水銀の高さが 76 cm(760 mm)になるんだ。その上の部分は真空状態になっていて、「**トリチェリの真空**」というんだよ。



この関係から、 1.01×10^5 Pa = 760 mmHg が成り立つんだ。

Point 11-4 気体の圧力

- ① 気体分子が容器の壁を押す力(単位面積あたり)。
- ② 単位は Pa(パスカル)。また、水銀柱の圧力との関係は、

$$1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$$

例題 2

次の(1)～(4)の圧力について、()内の圧力の単位に変換しなさい。ただし、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$ とする。また、数値は有効数字2桁まで求めなさい。

(1) $2.02 \times 10^4 \text{ Pa}$ (mmHg 単位) (2) $3.6 \times 10^3 \text{ Pa}$ (mmHg 単位)

(3) 1.0 mmHg (Pa 単位) (4) $P \text{ [Pa]}$ (mmHg 単位)

解答

(1) $1.5 \times 10^2 \text{ mmHg} \Rightarrow 760 \times \frac{2.02 \times 10^4}{1.01 \times 10^5} = 152 \text{ [mmHg]}$

(2) $2.7 \times 10 \text{ mmHg} \Rightarrow 760 \times \frac{3.6 \times 10^3}{1.01 \times 10^5} = 27.0 \text{ [mmHg]}$

(3) $1.3 \times 10^2 \text{ Pa} \Rightarrow 1.01 \times 10^5 \times \frac{1.0}{760} = 132 \text{ [Pa]}$

(4) $7.5 \times 10^{-3} P \text{ mmHg} \Rightarrow 760 \times \frac{P}{1.01 \times 10^5} = 7.52 \times 10^{-3} P \text{ [mmHg]}$

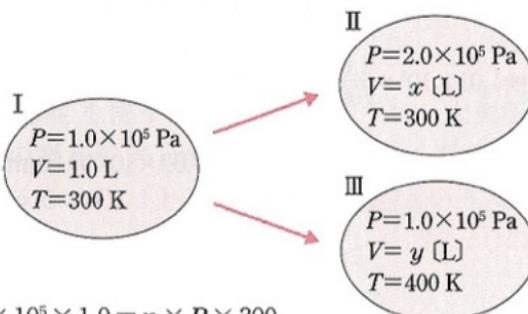


Story ② 気体の諸法則

気体の諸法則には、「ボイルの法則」、「シャルルの法則」、「ボイ
ル・シャルルの法則」があるんだけど、まずは**気体の状態方程式**
を考えてみよう。

► 気体の状態方程式 : $PV = nRT$

上の式で、 P は圧力[Pa]、 V は体積[L]、 n は物質量[mol]、 R は
気体定数、 T は絶対温度[K]を表しているんだ。また、気体定数 R の
値は、 $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ なんだ。では、下のI～IIIについて、
それぞれの値を状態方程式に代入してみよう。



$$\begin{cases} \text{I} : 1.0 \times 10^5 \times 1.0 = n \times R \times 300 \\ \text{II} : 2.0 \times 10^5 \times x = n \times R \times 300 \\ \text{III} : 1.0 \times 10^5 \times y = n \times R \times 400 \end{cases}$$

ここで、 x の値を求めるときにIとIIを比較すると、右辺の
 $n \times R \times 300 (= nRT)$ が等しいんだね。

$$\text{よって}, 1.0 \times 10^5 \times 1.0 = 2.0 \times 10^5 \times x \quad \therefore x = 0.50 \text{ [L]}$$

また、 y の値を求めるときにIとIIIを比較すると、 P と n が等しい
んだ。だから、状態方程式を、 $\frac{V}{T} = \frac{nR}{P}$ と変形すると、

$$\frac{nR}{1.0 \times 10^5} = \frac{1.0}{300} = \frac{y}{400} \quad \therefore y \approx 1.3 \text{ [L]}$$

このようにして、状態方程式を使って求めることができるんだよ。

例題 3

次の問1～3に答えなさい。ただし、数値は有効数字2桁まで求めなさい。また、気体定数 $R=8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ とする。

問1 容積10 Lの容器に 1.5 mol の気体を入れ、27 °C に保った。このときの容器内の圧力は何 Pa か、答えなさい。

問2 体積を自由に変えられる容器に、8.0 g の酸素 O₂ (分子量 : 32) を封入して、77 °C, 1.0 × 10⁵ Pa に保った。このときの容器の容積は何 L か、答えなさい。

問3 二酸化炭素 CO₂ (分子量 : 44) を容器に封入し、圧力を 1.0 × 10⁵ Pa になるように温度を調節したところ、密度は 1.98 g/L であった。このときの容器内の温度は何 °C か、答えなさい。

解答

問1 $3.7 \times 10^5 \text{ Pa}$

求める圧力を P [Pa] とおき、理想気体の状態方程式 $PV=nRT$ に代入すると、

$$P \times 10 = 1.5 \times 8.3 \times 10^3 \times (27 + 273) \quad \therefore P \approx 3.73 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

問2 7.3 L

求める容器の容積を V [L] とおき、理想気体の状態方程式 $PV=nRT$ に代入すると、

$$1.0 \times 10^5 \times V = \frac{8.0}{32} \times 8.3 \times 10^3 \times (77 + 273) \quad \therefore V \approx 7.26 \text{ [L]}$$

問3 $-5.3 \text{ }^\circ\text{C}$

求める温度を t [°C] とおき、理想気体の状態方程式 $PV=nRT$ に代入すると、

$$1.0 \times 10^5 \times 1.0 = \frac{1.98}{44} \times 8.3 \times 10^3 \times (t + 273) \quad \therefore t \approx -5.26 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

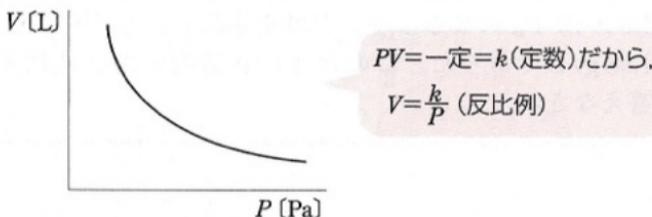
Point 11-5 理想気体の状態方程式

圧力 P [Pa], 体積 V [L], 絶対温度 T [K], 物質量 n [mol], 気体定数 R [Pa·L/(mol·K)] のとき, $PV = nRT$ が成り立つ。

- (1) 反応の前後で、気体の物質量[mol]と温度が変化していない場合は、次の関係式が成り立つ。

$$PV = P'V' \text{ または } PV = \text{一定} \quad PV = nRT = \text{一定}$$

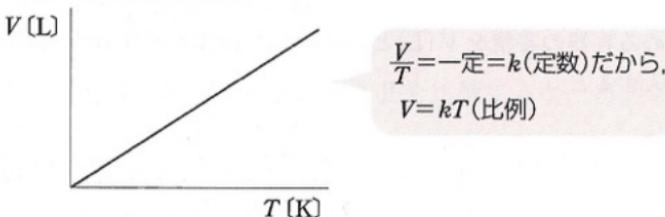
これを**ボイルの法則**といい、圧力 P と体積 V が反比例している。



- (2) 反応の前後で、気体の物質量[mol]と圧力[Pa]が変化していない場合は、次の関係式が成り立つ。

$$\frac{V}{T} = \frac{V'}{T'} \text{ または } \frac{V}{T} = \text{一定} \quad RV = nRT$$

これを**シャルルの法則**といい、体積 V と温度 T は比例している。



- (3) 反応の前後で、気体の物質量[mol]のみ変化していない場合は、次の関係式が成り立つ。

$$\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'} \text{ または } \frac{PV}{T} = \text{一定} \quad PV = nRT$$

これを**ボイル・シャルルの法則**というんだ。



公式が多くて大変……

答 ボイルの法則などは、用語として聞かれるので、覚えておこう。でも、計算問題では、ボイル・シャルルの法則の関係式に代入するか、状態方程式に代入すれば、公式をいろいろ考えずにすむので簡単だよ。状態方程式を書いてから、反応の前後で変化していないものを削除して、比例関係をみてもいいよ。

Point 11-6 気体の諸法則

- ① ボイルの法則($n, T = \text{一定}$ のとき)

$$PV = \text{一定}, PV = P'V'$$

- ② シャルルの法則($n, P = \text{一定}$ のとき)

$$\frac{V}{T} = \text{一定}, \frac{V}{T} = \frac{V'}{T'}$$

- ③ ボイル・シャルルの法則($n = \text{一定}$ のとき)

$$\frac{PV}{T} = \text{一定}, \frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'}$$



例題 4

次の問1～3に答えなさい。ただし、数値は有効数字2桁まで求めなさい。また、気体定数 $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。

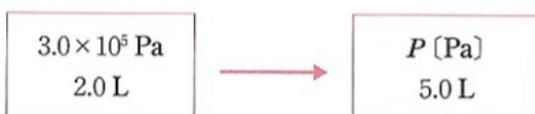
問1 2.0 Lの容器に、酸素 O_2 を $3.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ になるように封入した。温度一定のもとで、体積を 5.0 Lにしたときの容器内の圧力は何 Pa か、答えなさい。

問2 3.0 Lの容器に、窒素 N_2 を 27°C で $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ になるように封入した。圧力を $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ に保ち、温度を 77°C に上昇させたとき、体積は何 L になるか、答えなさい。

問3 4.5 Lの容器に、ヘリウム He を 47°C で $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ になるように封入した。この容器の容積を 2.0 L、容器内の温度を 0°C に保ったとき、容器内の圧力は何 Pa か、答えなさい。

解答

問1 $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$



温度 T [K]と物質量 n [mol]は変化しない。

$$PV = 3.0 \times 10^5 \times 2.0 = P \times 5.0$$

$$\therefore P = 1.2 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

$$PV = nRT$$

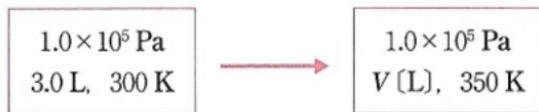
$$\downarrow \\ T, n = \text{一定}$$

$$\downarrow \\ PV = \text{一定}$$

ふう～つ、あと 2 問か。
がんばろっと！



問2 3.5 L



圧力 $P = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ と物質量 $n [\text{mol}]$ は変化しない。

$$\frac{V}{T} = \frac{3.0}{300} = \frac{V}{350}$$

$$\therefore V = 3.50 \text{ [L]}$$

$$PV = nRT$$

$$P, n = \text{一定}$$

$$\frac{V}{T} = \frac{nR}{P} = \text{一定}$$

問3 3.8 × 10⁵ Pa



物質量 $n [\text{mol}]$ は変化しない。

$$\frac{PV}{T} = \frac{2.0 \times 10^5 \times 4.5}{320} = \frac{P \times 2.0}{273}$$

$$\therefore P \approx 3.83 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

$$PV = nRT$$

$$n = \text{一定}$$

$$\frac{PV}{T} = nR = \text{一定}$$

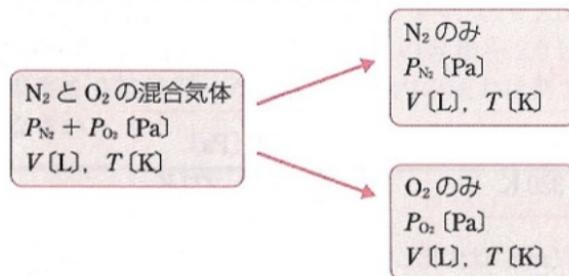


Story 3 混合気体

空気を考えてみよう。空気は、大まかには、窒素 N_2 と酸素 O_2 が 4 : 1 の割合で混ざっている混合気体なんだ。混合気体とは、複数の气体が混じり合ってできている气体のことなんだ。次のことを確認しておこう。

▶全圧：混合気体の示す圧力

▶分圧：混合気体と同じ体積を占めると仮定したときの成分気体の圧力



上の図のように、 V [L] の容器中に N_2 と O_2 が入っている混合気体を考えてみよう。このとき、同じ V [L] の容器に N_2 のみが入っているときの圧力を P_{N_2} [Pa]、 O_2 のみが入っているときの圧力を P_{O_2} [Pa] とおくと、 N_2 と O_2 の混合気体の圧力は、 $P_{N_2} + P_{O_2}$ [Pa] となるんだよ。

混合気体中の P_{N_2} [Pa] を「 N_2 の分圧」、 P_{O_2} [Pa] を「 O_2 の分圧」、 $P_{N_2} + P_{O_2}$ [Pa] を「全圧」というんだ

だから、混合気体の全圧は、分圧をたしていけばいいんだよ。この法則を、「ドルトンの分圧の法則」というんだ。

▶ドルトンの分圧の法則：全圧は成分気体の分圧の和に等しい。

つまり、全圧 = 分圧の和が成り立つ。

次に、混合気体の問題で重要な「モル分率」について確認してみよう。モル分率とは、混合気体の物質量 [mol] のうち、求めたい成分気体の物質量 [mol] の割合をいうんだ。

▶モル分率：^{あんりつ}混合気体中に占める成分気体の割合

$$\text{モル分率} = \frac{\text{成分気体の物質量 [mol]}}{\text{混合気体の物質量 [mol]}}$$

たとえば N_2 と O_2 からなる混合気体が 1 mol あり、 N_2 が 0.60 mol, O_2 が 0.40 mol 含まれているとき、

$$\text{N}_2 \text{ のモル分率} = \frac{0.60}{1} = 0.60$$

$$\text{O}_2 \text{ のモル分率} = \frac{0.40}{1} = 0.40$$

となるんだよ。また、モル分率は次の関係も成り立つんだ。

$$\text{モル分率} = \frac{\text{分圧}}{\text{全圧}}$$

$PV=nRT$ より、 V, R, T は成分気体が同じならば同じ。よって、 $PV=nRT$ より、モル比=分圧比となるんだ

さらにこの関係式は、「分圧 = 全圧 × モル分率」と変形できるね。

▶^{へいきんぶんしりょう}平均分子量：混合気体の分子量の平均値。

平均分子量 = (成分気体の分子量 × モル分率)の和

$$= \left(\text{成分気体の分子量} \times \frac{\text{分圧}}{\text{全圧}} \right) \text{の和}$$



平均分子量って何？

答 混合気体は、複数の気体が混じり合ってできているよね。すると、気体の混合している割合はさまざまだよね(いろいろな割合で混合気体をつくれるよね)。すると、ある混合気体では気体 X と気体 Y が 1 : 1 であったり、またある混合気体では気体 X と気体 Y が 2 : 1 であったり……。

だから、混合気体の分子量の平均値は、平均分子量なんだよ。この平均分子量は、混合気体 1 mol あたりの質量 [g] となるんだよ。

例題 5

N_2 と O_2 が 4 : 1 の物質量比(モル比)からなる混合気体があり、その圧力は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ であった。この混合気体について、次の(1)～(3)に答えなさい。ただし、数値は有効数字 2 桁で求めなさい。

- (1) N_2 と O_2 のモル分率をそれぞれ求めなさい。
- (2) N_2 と O_2 の分圧はそれぞれ何 Pa か、求めなさい。
- (3) この混合気体の平均分子量を求めなさい。ただし、原子量は、 $\text{N}=14$, $\text{O}=16$ とする。

解答

(1) N_2 のモル分率 0.80 O_2 のモル分率 0.20

$$\text{N}_2 \text{ のモル分率} = \frac{4}{4+1} = 0.80, \quad \text{O}_2 \text{ のモル分率} = \frac{1}{4+1} = 0.20$$

(2) $P_{\text{N}_2} = 8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$, $P_{\text{O}_2} = 2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$

$$\text{N}_2 \text{ の分圧 } P_{\text{N}_2} = 1.0 \times 10^5 \times 0.80 = 8.0 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

$$\text{O}_2 \text{ の分圧 } P_{\text{O}_2} = 1.0 \times 10^5 \times 0.20 = 2.0 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

$$\text{分圧} = \text{全圧} \times \text{モル分率}$$

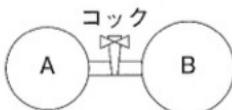
(3) 29 平均分子量 = (成分気体の分子量 × モル分率)の和

$$\text{平均分子量} = (28 \times 0.80) + (32 \times 0.20) = 28.8$$



例題 6

4.0 L の容器 A と 7.0 L の容器 B がコックを閉じた状態で連結されている。A に水素、B に窒素が 150 °C の温度で、それぞれ $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$, $1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ の圧力でつめられている。なお、水素と窒素には理想気体の状態方程式が成立し、気体定数は $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。これについて、次の問 1 ~ 4 に答えなさい。



問 1 容器 A, B には水素、窒素がそれぞれ何 mol 含まれるか、答えなさい。

問 2 容器 A, B の温度を 110 °C にしたとき、容器の圧力はそれぞれ何 Pa か、答えなさい。

問 3 温度 110 °C の状態でコックを開いて放置した。水素と窒素の分圧はそれぞれ何 Pa か、答えなさい。

問 4 問 3 の状態で、容器の圧力は何 Pa か、答えなさい。

解答

問 1 $\text{H}_2 \quad 0.23 \text{ mol}$ $\text{N}_2 \quad 0.30 \text{ mol}$

理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ に代入する。

容器 A 内 (H_2) について、 H_2 の物質量を n_{H_2} [mol] とおくと、

$$2.0 \times 10^5 \times 4.0 = n_{\text{H}_2} \times 8.3 \times 10^3 \times (150 + 273)$$

$$\therefore n_{\text{H}_2} \approx 0.227 \text{ [mol]}$$

容器 B 内 (N_2) について、 N_2 の物質量を n_{N_2} [mol] とおくと、

$$1.5 \times 10^5 \times 7.0 = n_{\text{N}_2} \times 8.3 \times 10^3 \times (150 + 273)$$

$$\therefore n_{\text{N}_2} \approx 0.299 \text{ [mol]}$$

問2 A 1.8×10^5 Pa B 1.4×10^5 Pa

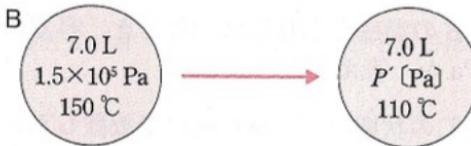
容器Aについて、体積V、物質量nが一定なので、求める圧力を

P [Pa]とおくと、 $\frac{P}{T} = \text{一定}$ が成り立つ。



$$\frac{P}{T} = \frac{2.0 \times 10^5}{150 + 273} = \frac{P}{110 + 273} \quad \therefore P \approx 1.81 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

容器BもAと同じように考える。求める圧力を P' [Pa]とおくと、



$$\frac{P}{T} = \frac{1.5 \times 10^5}{150 + 273} = \frac{P'}{110 + 273} \quad \therefore P' \approx 1.35 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

問3 H₂の分圧 6.6×10^4 Pa N₂の分圧 8.6×10^4 Pa

コックを開くとH₂とN₂は容器A、B全体に拡散するので、体積は11.0 L(=4.0 L+7.0 L)となる。また、H₂とN₂は反応していないので、それぞれの物質量は変化しない。したがって、n、T = 一定なので、ボイルの法則が成り立つ。

$$PV = nRT$$

H₂について、

$$PV = 1.81 \times 10^5 \times 4.0 = P_{H_2} \times 11.0 \quad \therefore P_{H_2} \approx 6.58 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

N₂について、

$$PV = 1.35 \times 10^5 \times 7.0 = P_{N_2} \times 11.0 \quad \therefore P_{N_2} \approx 8.59 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

問4 $1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$

全圧を P [Pa] とおくと、分圧の法則より、

$$P = P_{\text{H}_2} + P_{\text{N}_2} = 6.58 \times 10^4 + 8.59 \times 10^4 \approx 1.51 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

Point 11-7 混合気体

- ① **全圧**：混合気体の示す圧力
- 分圧**：混合気体と同じ体積を占めると仮定したときの、成分気体の圧力
- ② **ドルトンの分圧の法則**：全圧 = 分圧の和
- ③ **モル分率** = $\frac{\text{成分気体のモル数}}{\text{全モル数}} = \frac{\text{成分気体の分圧}}{\text{全圧}}$
- 分圧** = 全圧 × モル分率
- ④ **平均分子量** = (成分気体の分子量 × モル分率) の和

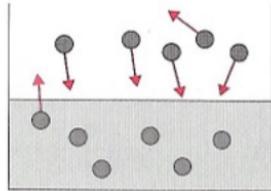


Story ④ 気体の溶解度

水の中で泳いでいる魚は、呼吸のために酸素が必要だけど、魚が、
水 → 水素 + 酸素と水を分解して酸素を得ているワケではないのだから、水にも酸素がとけこんでいる、ということになるね。

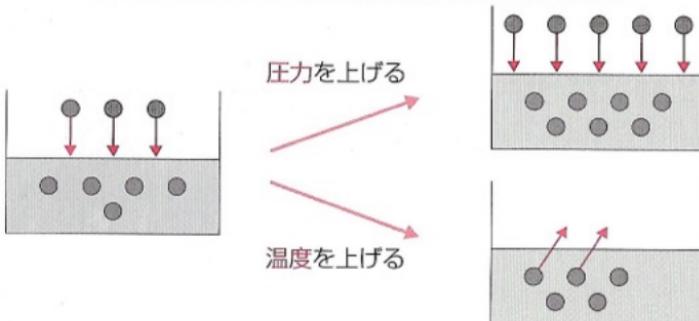
このように、液体に気体がとけこむことを気体の溶解というんだ。では、気体がどれだけとけこむのかを考えてみよう。

(1) 次の図のように、容器の中に水を入れ、水面に気体が接する状態をつくると、気体分子は自由に動き回るので、気体分子の一部は液体にぶつかって液体中にもぐりこんでいくんだ。しかし、気体分子は熱運動をしているので、液体中にもぐりこんだ気体分子の一部は、液体から出ていってしまうんだ。

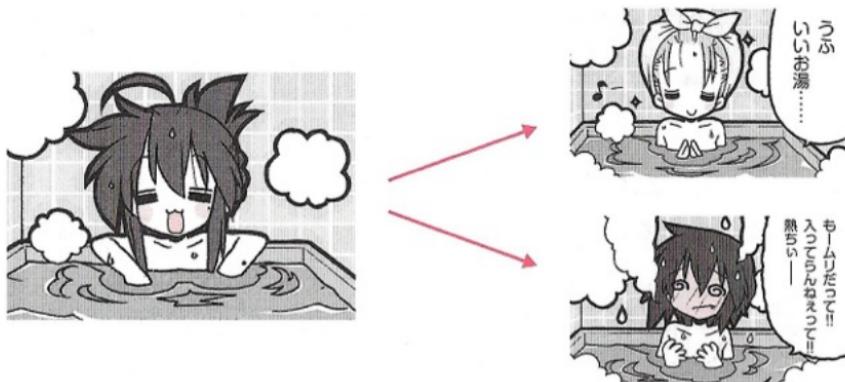


(2) 温度を高くすると、気体分子の熱運動が激しくなるので、液体中にとどまる気体分子の数は減少する。だから、温度を高くすると、気体はとけにくくなるんだ。

また、圧力を高くすると、液面に衝突する気体分子の数は多くなる。だから、圧力を高くすると、気体はとけやすくなるんだよ。



たとえば、お風呂をイメージしてみよう。
ちょうどいいお湯加減のお風呂であれば、少し長い時間でも入っていられるけど、かなり熱いと少し入っただけで出たくなるよね。



Point 11-8 気体の溶解

- ① 温度が高くなるほど、とけにくくなる。
- ② 圧力が高くなるほど、とけやすくなる。

(3) **気体の溶解度**は、気体の圧力が $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ のとき、水 1 mL にとける気体の量を、**標準状態** (0°C , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) に換算した体積 [mL] で表すんだ。

次の表に、溶解度の値(標準状態での体積)を示すよ。

温度[°C]	酸素 O ₂	窒素 N ₂	二酸化炭素 CO ₂
0 °C	0.0489	0.0231	1.717
20 °C	0.0310	0.0152	0.873
40 °C	0.0231	0.0116	0.528

この表から、温度が高くなるほど気体の溶解度は減少していることがわかるね。

そこで、それぞれの温度での、気体の物質量 [mol] を求める。

O₂について、圧力 1.01 × 10⁵ Pa、水 1 mL のとき、

$$0\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \frac{0.0489}{22.4 \times 10^3} [\text{mol}]$$

$$20\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \frac{0.0310}{22.4 \times 10^3} [\text{mol}]$$

$$40\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \frac{0.0231}{22.4 \times 10^3} [\text{mol}]$$

標準状態(0 °C, 1.01 × 10⁵ Pa)

1 mol → 22.4 × 10³ [mL]

x mol → V [mL]

$$\therefore x = \frac{V}{22.4 \times 10^3} \text{ mol}$$

とそれぞれ求まるんだよ。



「標準状態(0 °C, 1.01 × 10⁵ Pa)に換算」って？

答 0 °C のときは計算できるのに、20 °C, 40 °C になると計算のしかたがわからなくなってしまう……

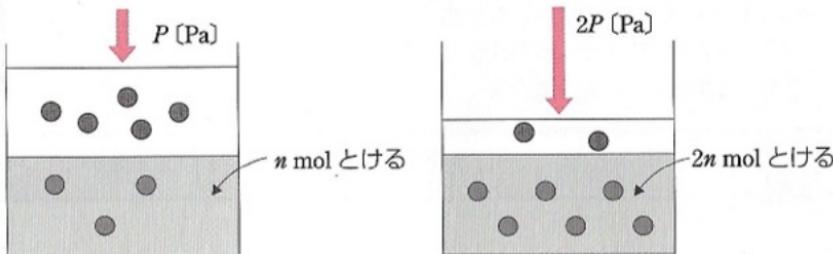
「標準状態」ということばで思い出してほしいのは、「気体 1 mol の体積は 22.4 L」ということなんだ。

だから、「標準状態(0 °C, 1.01 × 10⁵ Pa)に換算」というのは、実験している温度を 0 °C にしたのではなく、その温度(たとえば 40 °C)でとけた気体の物質量 [mol] に 22.4 × 10³ をかけて単位を mL にしただけ、というように考えるとわかりやすいよ。つまり、標準状態に換算した体積で溶解度が表されているとき、その体積が「L」で表されているときには体積を 22.4 で割り、「mL」で表されているときには体積を 22.4 × 10³ で割ると、その温度における気体の物質量 [mol] が求まるんだ。



(4) ヘンリーの法則とは、「水にとける気体の量(モル数または質量)は、その気体の圧力に比例する」というものなんだ。

この法則を簡単に説明するよ。まず、次の左図のように、気体の圧力が P [Pa] のとき、とけた気体の物質量が n [mol] であったとする。また、次の右図のように、気体の圧力を $2P$ [Pa] とすると、とけた気体の体積は $2n$ [mol] になるんだ。



气体のとける量は、水の体積には関係しないの？

答 気体をとかす水の量が多くなれば、それだけたくさんとけるんだ。
だから、1Lの水を2Lにすると、とける気体の量は2倍になるよ。

Point 11-9 気体の溶解度(ヘンリーの法則)

- ① 水にとけにくい気体について成り立つ法則。
- ② とける気体の物質量は、圧力(分圧)ぶんあつに比例する。



例題 7

酸素は、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ のもとで、 1.0 L の水に対して、 4°C では $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、 40°C では $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ とする。 $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ のもとで、 40°C の水 2.0 L にとける酸素の物質量は、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ のもとで、 4°C の水 1.0 L にとける酸素の物質量の何倍になるか、最も適当なものを、次の(ア)～(カ)から 1 つ選びなさい。ただし、酸素は十分に存在するものとする。

- (ア) 0.25倍 (イ) 0.50倍 (ウ) 1.0倍 (エ) 2.0倍
(オ) 3.0倍 (カ) 4.0倍

・解答・

(エ)

問題文中の、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、水 1.0 L でとける酸素の物質量を表で表すと、次のようになる。

温度 [$^\circ\text{C}$]	物質量 [mol]
4°C	2.0×10^{-3}
40°C	1.0×10^{-3}

$2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 40°C の水 2.0 L にとける酸素の物質量は、

$$1.0 \times 10^{-3} \times 2 \times 2.0 = 4.0 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

圧力が 2 倍

水の体積が 2.0 倍

$1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 4°C の水 1.0 L にとける酸素の物質量は、

$$2.0 \times 10^{-3} \times 1 \times 1.0 = 2.0 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

圧力は 1 倍

水の体積が 1.0 倍

よって、 $\frac{4.0 \times 10^{-3}}{2.0 \times 10^{-3}} = 2.0$ [倍]



物質の三態・蒸気圧・実在気体(化学Ⅱ)

この章の目標



物質の三態を区別する。



状態図を理解する。



蒸気圧(飽和蒸気圧)を理解する。



理想気体と実在気体を区別する。

Story ① 気体・液体・固体とは

「気体」、「液体」、「固体」といえば、たとえば「水蒸気」、「水」、「氷」だよね。見た目には違いがあるんだけど、気体、液体、固体どれも同じ物質からできているんだ。すると、違いは何だろう？



▲ 固 体



▲ 液 体



▲ 気 体

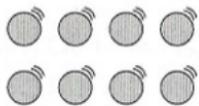
じつは、粒子にはさまざまな引力がはたらいていて、分子であれば分子間力、原子であれば共有結合や金属結合、イオンであれば静電気力などがあるんだ。また、粒子は熱運動をしていて、温度が高くなるほど激しくなるんだ。この引力と熱運動の関係で、物質の状態が変化していくんだよ。

物質の状態	熱運動	粒子間の引力	粒子の状態
気体	大	小	粒子がばらばらに動ける
液体	中	中	粒子が位置を変えることができる
固体	小	大	粒子が位置を変えずに振動している

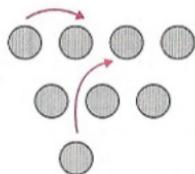


固体、液体、気体の変化は、化学変化じゃねーの？

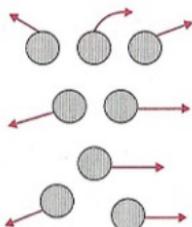
答 そうなんだよ。固体、液体、気体は状態の変化で、これを物理変化というんだ。たとえば、氷が水になんて、粒子は H_2O のままなんだよ。



▲ 固 体



▲ 液 体



▲ 気 体

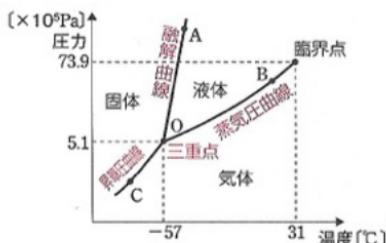
Point 12-1 物質の三態

- ① 固体・液体・気体のどの状態でも、粒子は変化しない。
- ② 物質の状態を決めるのは、熱運動と粒子間引力の関係。

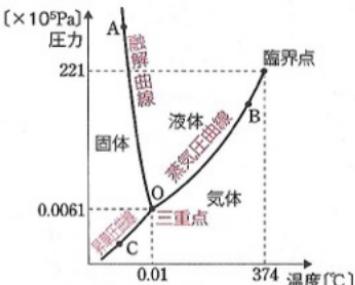


Story ② 物質の状態図

じょうたいず
状態図は、横軸に温度、縦軸に圧力をとり、物質の気体、液体、固体の状態を、どの条件でとることができるとかを表したグラフなんだ。



▲ CO₂の状態図(模式図)



▲ H₂Oの状態図(模式図)

図中のO点を**三重点**といい、気体、液体、固体の3つの状態が**共存**しているところなんだ。また、固体と液体の境界線である曲線OAを**融解曲線**、液体と気体の境界線である曲線OBを**蒸気圧曲線**、固体と気体の境界線である曲線OCを**昇華曲線**というんだよ。さらに大気圧(1.01×10^5 Pa)で融解曲線とぶつかったところの温度が**融点**で、蒸気圧曲線とぶつかったところの温度が**沸点**なんだ。

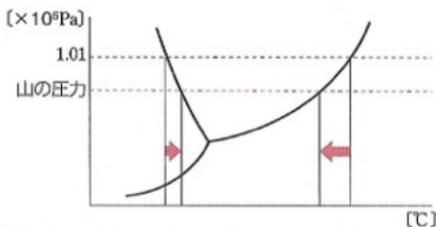
Point 12-2 状態図

- ① **状態図**からは、その温度、圧力において物質の状態が読みとれる。
- ② 融解曲線の傾きが負(右下がり)のグラフになるのは、水の場合。その他の物質は、融解曲線の傾きが正。
- ③ 曲線上(融解曲線、蒸気圧曲線、昇華曲線)では、2つの状態が**共存**している。



このグラフはどうやって使うの？

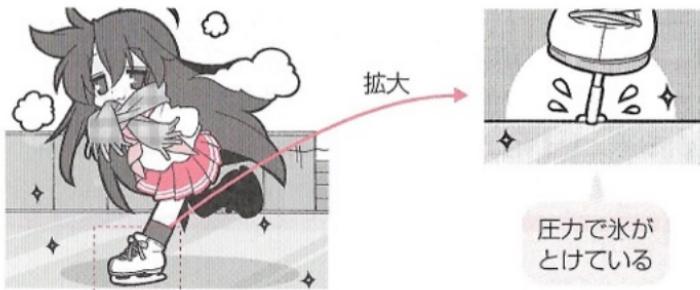
答 たとえば、水の状態図(次の図)を見てみよう。標高の高い山などに行くと、外圧は低くなる。圧力が $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ より低いところに線を引いてみると、



このように、融解曲線とぶつかったところの温度は高く(融点は高く)なり、蒸気圧曲線とぶつかったところの温度は低く(沸点は低く)なるんだ。だから、標高の高い山で、キャンプをしてご飯を炊いても、中まで熱が通らなくて、かたいご飯になってしまふんだよ。

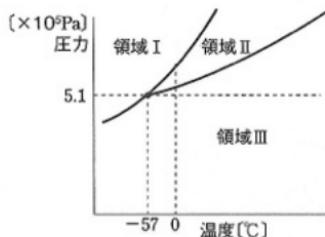
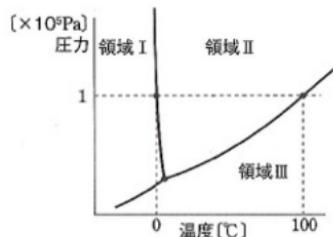
また、この状態図を用いて、アイススケートは次のように考えることができるんだ。

アイススケートをするときのスケートの靴は、特別な靴だよね。この部分に、体重による圧力がかかり、接している部分の氷がとけて水になるんだよ。それで、氷の上の水がすべりやすくなって、アイススケートができるんだ。また、通り過ぎたところは、体重による圧力がなくなるから、もとの氷に戻るんだよ。



例題 1

下の左図は水の状態図を、右図は二酸化炭素の状態図を模式的に表している。これを参考にして、次の問1～3に答えなさい。



問1 状態図の領域I, II, IIIにおいて安定に存在する状態(以後、状態I, II, IIIとよぶ)はそれぞれ何か、答えなさい。

問2 以下の状態変化はそれぞれ何か、答えなさい。

- 状態IIから状態IIIへの変化
- 状態IIIから状態IIへの変化
- 状態Iから状態IIへの変化
- 状態Iから状態IIIへの変化

問3 液体の二酸化炭素を得る方法について答えなさい。

- 常温において、気体の二酸化炭素から液体の二酸化炭素を得るにはどうすればよいか、答えなさい。
- ドライアイスから液体の二酸化炭素を得るにはどうすればよいか、答えなさい。

解答

問1 領域I 固体 領域II 液体 領域III 気体

問2 (1) 蒸発 (2) 凝縮 (3) 融解 (4) 昇華

問3 (1) 圧力を高くする。 (2) 圧力を高くして、温度を上げる。

Story ③ 飽和蒸気圧

紙コップの中に水を入れておくと、中の水は蒸発してなくなるよね。でも、きちんと栓をしたペットボトルの中に入れてある水は蒸発しないよね。この違いはどうして起こるんだろう？

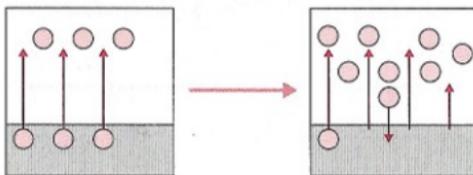


あれ?
減ってる?



こうしてれば減
らないよね

じつは、これは**飽和蒸気圧**(単に**蒸気圧**ともいう)によるものなんだ。次の図を見てみよう。密閉された容器の中に水を入れておくと、水の表面から水分子が蒸発する。蒸発が進んでいくと、今度は水蒸気の一部が**凝縮**を始めるんだ。長時間放置すると、蒸発する分子の数と凝縮する分子の数が等しくなり、見かけ上は、蒸発も凝縮も起こっていない状態(液体の水の量が変化しない状態)になる。これを**気液平衡**といい、このとき、**気体の圧力**は最大値をとる。この圧力が、**飽和蒸気圧**なんだ。



気液平衡では、
蒸発する数 = 凝縮する数



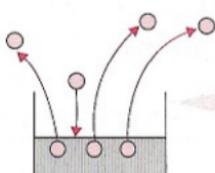
飽和蒸気圧は体積で変化しないの？

答 正解!! 飽和蒸気圧は、気液平衡になったときの蒸気の圧力なので、小さい容器でも大きい容器でも、その空間の中で最大限に蒸発しているんだ。だから、**容器の容積(体積)**は関係しないんだよ。



なぜコップの中の水が減っていくの？

答 コップの中の水は、密閉された容器の中の水とは違い、蒸発した分子が拡散していくので、液面近くに多くの蒸発した分子が存在しにくいたんだ。だから、凝縮する分子の数が少なくなってしまい、
蒸発する分子の数 ≫ 凝縮する分子の数
となってしまうんだ。すると、水がどんどん蒸発してしまうんだね。



蒸発する分子の数 ≫ 凝縮する分子の数

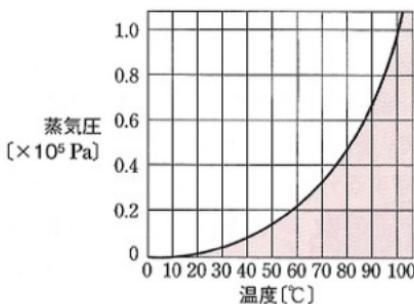


なぜ冷たい飲み物が入ったコップの外に水滴がつくの？

答 コップが冷やされることで、コップのまわりの空気が冷やされて、その空気に含まれる水蒸気が飽和蒸気圧に達するんだ。すると、コップの表面で気液平衡の状態になるんだよ。だから、中に入っている飲み物が外にしみだしているワケではないんだ。



(1) 横軸に温度[℃]、縦軸に圧力[Pa]をとると、飽和蒸気圧と温度の関係は、次のようなグラフで表されるんだ。



気体のとれる
圧力の範囲

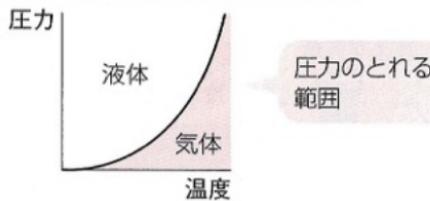
▲ 水の蒸気圧曲線

このグラフを蒸気圧曲線といい、その温度における蒸気のとれる最大の圧力を表しているんだ。



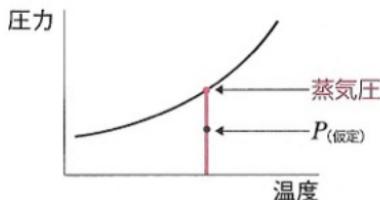
大気圧(1.0×10^5 Pa)のもとで、水蒸気はそれより大きな圧力がとれないの？

答 水 100°C の飽和蒸気圧は、上のグラフより 1.0×10^5 Pa だよね。すると、外圧(大気圧) 1.0×10^5 Paにおいて、 100°C では水蒸気は 1.0×10^5 Pa より大きな圧力をとることができないんだよ。



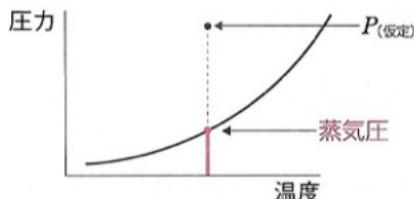
(2) 蒸気の圧力を計算するときには、まず、圧力を求めたい気体の状態を、すべて気体と仮定して、圧力を求めてみるんだ。ここで、その温度における蒸気圧と比較して、次のように判定していくべいいんだよ。

- ① 仮定した圧力($P_{(\text{仮定})}$) < 蒸気圧のとき、次の図のような関係になる。



すると、 $P_{(\text{仮定})}$ が気体としてとれる範囲に入っているから、すべて気体として存在し、圧力は $P_{(\text{仮定})}$ となるんだよ。

- ② 仮定した圧力($P_{(\text{仮定})}$) \geq 蒸気圧のとき、次の図のような関係になる。



すると、 $P_{(\text{仮定})}$ のうち、蒸気圧までは気体になれるけど、蒸気圧を超えた部分は液体となる（気体の範囲にはないから）。だから、気体の圧力は蒸気圧で、「 $P_{(\text{仮定})} - \text{蒸気圧}$ 」に相当する物質量[mol]の液体が生じているんだよ。

Point 12-3 蒸気の圧力の判定

- ① すべて気体と仮定して、そのときの圧力を求める。このときの圧力を $P_{(\text{仮定})}$ とおく。

- ② $P_{(\text{仮定})}$ と蒸気圧を比較する。

$P_{(\text{仮定})} <$ 蒸気圧のとき、すべて気体、圧力は $P_{(\text{仮定})}$ 。

$P_{(\text{仮定})} \geq$ 蒸気圧のとき、液体と気体が共存、圧力は蒸気圧。

例題 2

容積 2.0 L の密閉真空容器に純粋な水 0.36 g が入っている。これを 60 °C と 80 °C に保ったとき、容器内の圧力はそれぞれ何 kPa になるか、有効数字 2 査で答えなさい。

ただし、60 °C と 80 °C における水の飽和蒸気圧はそれぞれ 20 kPa, 50 kPa とし、原子量は H=1, O=16 とする。

また、気体定数は $R = 8.3 \text{ kPa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ を用いなさい。

解答

60 °C 20 kPa 80 °C 29 kPa

60 °C のとき、容器に入れた水がすべて気体になると仮定すると、じょうない 状態方程式 $PV = nRT$ に代入して、ほうていしき

$$P_{(\text{仮定})} \times 2.0 = \frac{0.36}{18} \times 8.3 \times (273 + 60) \quad \therefore P_{(\text{仮定})} \approx 27.6 \text{ [kPa]}$$

ここで、60 °C での飽和蒸気圧は 20 kPa なので、仮定した圧力は、飽和蒸気圧より大きい ($P_{(\text{仮定})} >$ 蒸気圧)。だから、液体と気体が存在して、求める圧力は 20 kPa となる。

また、80 °C のとき、容器に入れた水がすべて気体となると仮定すると、

$$P \times 2.0 = \frac{0.36}{18} \times 8.3 \times (273 + 80) \quad \therefore P_{(\text{仮定})} \approx 29.2 \text{ [kPa]}$$

ここで、80 °C での飽和蒸気圧は 50 kPa なので、仮定した圧力は飽和蒸気圧より小さい ($P_{(\text{仮定})} <$ 蒸気圧)。だから、すべて気体となり、求める圧力は 29 kPa となる。



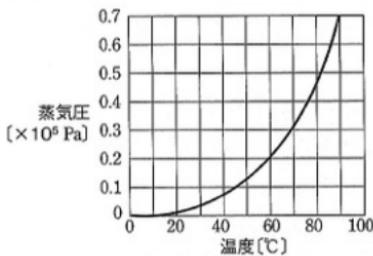
例題 3

内容積 123 L の密閉容器に水 18 g を注入し、全体を 27 °C に保った。気体はすべて理想気体とし、気体定数 $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 、原子量は H=1、O=16 とする。これについて、次の問 1～3 に答えなさい。

問 1 もし、水が 27 °C ですべて水蒸気になっているとしたら、容器内部の圧力は何 Pa となるか、答えなさい。

問 2 実際には、水は 27 °C ですべて水蒸気になるわけではない。この温度では、一部が液体の状態にある。その結果、この容器の中の圧力は、実際には何 Pa となるか、問 3 に示した水の蒸気圧曲線を参考にして答えなさい。

問 3 このまま容器全体の温度をゆっくり変化させて 87 °C (360 K) まで上げていくと、内部の圧力はどのように変化するか、次の図に実線で示しなさい。



●解答●

問1 $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$

18 g (1 mol) の水がすべて水蒸気と仮定する。

求める圧力を P [Pa] とおくと, $PV = nRT$ に代入して,

$$P \times 123 = 1 \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)$$

$$\therefore P \approx 2.02 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

問2 $3.6 \times 10^3 \text{ Pa}$

蒸気圧曲線より, 27 °C での蒸気圧は $0.036 \times 10^5 \text{ Pa}$ となる。この値は, 問1で求めた水蒸気がすべて気体と仮定したときの圧力より小さくなっている。

よって, 蒸気圧の値を超えたものは液体になっている。

問3 下図参照。

すべて気体と仮定したときの圧力は, 問1より, 27 °C では $2.02 \times 10^4 \text{ Pa}$ 。

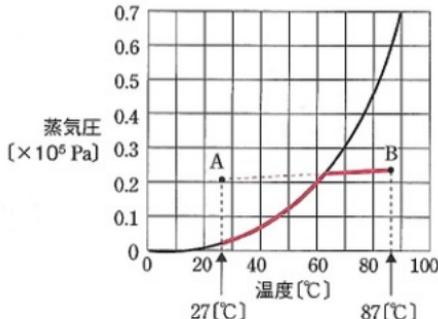
同様にして, 87 °C について求めると,

$$P \times 123 = 1 \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 87)$$

$$\therefore P \approx 2.43 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

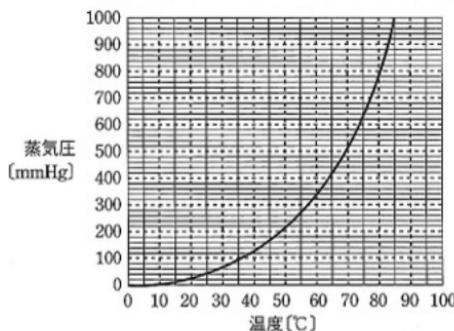
27 °C, 87 °C ですべて気体と仮定したときの圧力を表すグラフは図の AB となる。

ここで, 気体の圧力がとれる範囲は蒸気圧曲線の右下の部分なので, 求めるグラフは次のようになる。



例題 4

エタノールの蒸気圧曲線を次の図に示した。これを参考にして、次の問1～3に答えなさい。また、解答は、すべて有効数字2桁で求めなさい。気体定数 $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K})$ とする。



問1 エタノールの $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ (760 mmHg) における沸点は何℃か、答えなさい。

問2 大気圧が $7.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ のとき、エタノールは何℃で沸騰するか、答えなさい。

問3 40°C , $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ の空気を入れた内容積 0.83 L の密閉容器に、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ のエタノールを加えて 40°C に保つと、容器内の圧力は何 Pa になるか、答えなさい。

・解答・

問1 78°C

沸点は、「外圧(大気圧)=飽和蒸気圧」となるときの温度なので、外圧が 760 mmHg のときは、飽和蒸気圧がその圧力となる温度をグラフから読みとればよい。よって、 78°C 。

問2 72°C

大気圧が $7.5 \times 10^4 \text{ Pa} = \frac{7.5 \times 10^4}{1.0 \times 10^5} \times 760 = 570$ [mmHg] のとき、沸騰する温度は、 72°C 。

問3 $6.8 \times 10^4 \text{ Pa}$

40 ℃でエタノール 1.0×10^{-2} mol がすべて気体と仮定すると、その圧力 P [Pa]は、

$$P \times 0.83 = 1.0 \times 10^{-2} \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 40)$$

$$\therefore P = 3.13 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

また、グラフより、40 ℃におけるエタノールの蒸気圧は、

$140 \text{ mmHg} \left(= \frac{140}{760} \times 1.0 \times 10^5 = 1.84 \times 10^4 \text{ Pa} \right)$ となるから、圧力を比較すると、

$$\text{仮定した圧力 } 3.13 \times 10^4 \text{ Pa} > 1.84 \times 10^4 \text{ Pa}$$

よって、エタノールは一部液体として存在し、圧力は $1.84 \times 10^4 \text{ Pa}$ となる。

求める全圧は、ぜんあつ $5.0 \times 10^4 + 1.84 \times 10^4 = 6.84 \times 10^4 \text{ [Pa]}$

例題 5

30 ℃、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で窒素の入った体積 1.0 L の密閉容器に 1.5 g のエタノールを入れ、容器内の空間をエタノールの蒸気によって平衡状態にさせた。

30 ℃におけるエタノールの飽和蒸気圧は $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ とする。気体はすべて理想気体とみなし、液体エタノールの体積は気体の体積に比べて小さく無視できるものとする。気体定数は $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ 、原子量は、H=1.0、C=12、O=16とする。これについて、次の問 1～3に答えなさい。

問 1 30 ℃、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で窒素を入れた体積 1.0 L の密閉容器の内部をエタノールの蒸気で飽和させた。必要なエタノールの質量[g]を有効数字 2 柄で答えなさい。

問 2 30 ℃においてエタノールの蒸気で飽和している密閉容器内の全圧力 P_{30} [Pa]を求めなさい。

問 3 この容器を 70 ℃にしたとき、容器内に入れたエタノールはすべて蒸気となった。次の(1)、(2)に、いずれも有効数字 2 柄で答えなさい。

(1) 70 ℃におけるエタノールの蒸気圧を求めなさい。

(2) 70 ℃における容器内の全圧力 P_{70} [Pa]を求めなさい。

・解答・

問1 0.18 g

30 ℃におけるエタノールの飽和蒸気圧は $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ なので、容積 1.0 L の容器のエタノールの質量を $x [\text{g}]$ とおき、状態方程式に代入すると、

$$1.0 \times 10^4 \times 1.0 = \frac{x}{46} \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 30)$$

$$\therefore x = 0.182 [\text{g}]$$

問2 $1.1 \times 10^5 \text{ Pa}$

全圧 = 分圧の和より、

$$P_{30} = (\text{N}_2 \text{の分圧}) + (\text{エタノールの分圧})$$

となる。よって、

$$P_{30} = 1.0 \times 10^5 + 1.0 \times 10^4 = 1.1 \times 10^5 [\text{Pa}]$$

問3 (1) $9.3 \times 10^4 \text{ Pa}$ (2) $2.1 \times 10^5 \text{ Pa}$

(1) 求めるエタノールの蒸気圧を $P [\text{Pa}]$ とおくと、 $PV = nRT$ に代入して、

$$P \times 1.0 = \frac{1.5}{46} \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 70)$$

$$\therefore P = 9.28 \times 10^4 [\text{Pa}]$$

(2) 70 ℃における、 N_2 の分圧を $P_{\text{N}_2} [\text{Pa}]$ とおくと、 $PV = nRT$ より、圧力 P と温度 T は比例する。

$$\frac{P}{T} = \frac{1.0 \times 10^5}{273 + 30} = \frac{P_{\text{N}_2}}{273 + 70}$$

$$\therefore P_{\text{N}_2} = 1.132 \times 10^5 [\text{Pa}]$$

N_2 について、温度 T を変化させたとき、物質量 $n [\text{mol}]$ 、体積 $V [\text{L}]$ は変化していないよ

求める全圧 $P_{70} [\text{Pa}]$ は、

$$P_{70} = P_{\text{N}_2} + P = 1.132 \times 10^5 + 9.28 \times 10^4 = 2.06 \times 10^5 [\text{Pa}]$$

例題 6

次の問1～5に答えなさい。ただし、気体はすべて理想気体として扱い、計算結果を有効数字2桁で示しなさい。また、液体の体積および液体に対する気体の溶解は無視できるものとする。なお、27℃における水の蒸気圧は $3.6 \times 10^3\text{ Pa}$ 、分子量は、 $\text{CH}_4=16$ 、 $\text{O}_2=32$ とする。

問1 メタン 0.032 g、酸素 0.16 g を容積 1.0 L の密閉容器に入れて 27℃に保った。このときの混合気体の全圧は何 Pa になるか、答えなさい。

問2 次に、この混合気体中のメタンを完全燃焼させた。この燃焼の化学反応式を示しなさい。

問3 この燃焼で生じる水は何 mol か、答えなさい。

問4 燃焼後、容器を 27℃に保ち平衡状態とした。このとき、水の物質量のうち何%が液体となっているか、答えなさい。

問5 上の 27℃の平衡状態において、容器内の圧力は何 Pa になるか、答えなさい。



● 解答 ●

問1 $1.7 \times 10^4 \text{ Pa}$

$$\text{CH}_4 0.032 \text{ g} \text{ は, } \frac{0.032}{16} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{O}_2 0.16 \text{ g} \text{ は, } \frac{0.16}{32} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

求める気体の圧力を P [Pa] とおくと、

$$P \times 1.0 = (2.0 \times 10^{-3} + 5.0 \times 10^{-3}) \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)$$

$$\therefore P \approx 1.74 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

問2 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

問3 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の CH_4 が完全に燃焼するので、生じた H_2O は、

$$2.0 \times 10^{-3} \times 2 = 4.0 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

問4 64 %

27°C (300 K)、 1.0 L で水蒸気となれる最大の圧力は $3.6 \times 10^3 \text{ Pa}$ より、そのときの水蒸気の物質量を n [mol] とおくと、

$$3.6 \times 10^3 \times 1.0 = n \times 8.3 \times 10^3 \times 300 \quad \therefore n \approx 1.44 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

したがって、液体の水の割合は、

$$\frac{\text{液体}}{\text{全体}} \times 100 = \frac{\text{全体} - \text{気体}}{\text{全体}} \times 100 = \frac{4.0 \times 10^{-3} - 1.44 \times 10^{-3}}{4.0 \times 10^{-3}} \times 100 = 64 \text{ [%]}$$

問5 $1.1 \times 10^4 \text{ Pa}$

反応後に残る気体は、 CO_2 が $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、 O_2 が $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、水蒸気が $1.44 \times 10^{-3} \text{ mol}$ となる。

CO_2 と O_2 の合計の圧力は、

$$P \times 1.0 = (2.0 \times 10^{-3} + 1.0 \times 10^{-3}) \times 8.3 \times 10^3 \times 300$$

$$\therefore P = 7.47 \times 10^3 \text{ [Pa]}$$

また、水蒸気の圧力は、飽和蒸気圧の $3.6 \times 10^3 \text{ Pa}$ となるので、求める全圧は、 $7.47 \times 10^3 + 3.6 \times 10^3 = 1.10 \times 10^4 \text{ [Pa]}$

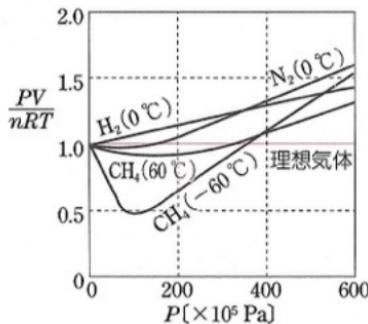
問4 で水は気液平衡だったよね

Story ④ 理想気体と実在気体

氣体には**理想気体**と**実在気体**の2種類がある……というのは間違いで、じつは自然界に存在する氣体は「**実在気体**」なんだ。でも、氣体は、H₂やO₂、CO₂など数多くあり、簡単にひとくくりにはできないんだ。だから、それぞれの氣体のいろいろなものを無視すると考えた場合、その氣体を「**理想気体**」とよぶんだ。次の表に違いを示すよ。

	実在気体	理想気体
分子間力	はたらく (分子量が大きいほど 分子間力が大きい)	はたらかない
分子の大きさ	ある	ない
$PV = nRT$	厳密には成り立たない	厳密に成り立つ

次に、横軸に圧力[Pa]、縦軸に $\frac{PV}{nRT}$ をとり、理想気体と実在気体をグラフで表すと、次のような違いがあるんだ。



▲ 理想気体と実在気体

理想気体の圧力、体積を $P_{(理)}$ 、 $V_{(理)}$ とし、実在気体の圧力、体積を $P_{(実)}$ 、 $V_{(実)}$ とする。

グラフの縦軸 $\frac{PV}{nRT}$ は、理想気体のときは、 $\frac{P_{(理)}V_{(理)}}{nRT}$ 、実在気体のときは、 $\frac{P_{(実)}V_{(実)}}{nRT}$ と表されるので、グラフは、分子間力の影響と分子の大きさの影響のどちらがより大きいかで、理想気体と実在気体の数値の大小が決まるんだよ。



なんで理想気体のときは、グラフの値が1.0なん？

答 グラフの縦軸をよく見てみよう。 $\frac{PV}{nRT}$ だよね。理想気体では、状態方程式 $PV = nRT$ が厳密に成り立つから、この状態方程式の両辺を nRT で割ってみよう。

$$PV = nRT \Rightarrow \frac{PV}{nRT} = 1.0$$

だから、このグラフから、実在気体の値が理想気体の値の1.0と比べて、どのくらいズレているかを判断することができるんだ。

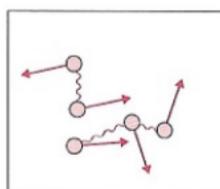
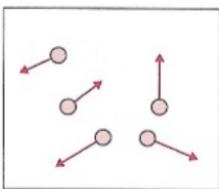
point 12-4 実在気体と理想気体

- ① 実際に存在している気体は、**実在気体**。
- ② 実在気体の分子間力と分子の大きさを無視したものが**理想気体**。
- ③ 状態方程式 $PV = nRT$ は、理想気体で成り立つ式。

このグラフを考えていくとき、実在気体には分子間力と分子の大きさの2つの影響力があることを確認すること。

(1) 分子間力の影響

分子間力の影響について、まずは理想気体と実在気体を、次の図で見てみよう。



上の左図は理想気体の場合で、分子間力がはたらかないので気体分子は容器内を自由に動く。このとき、容器の壁を押す力(圧力)を $P_{(理)}$ とする。

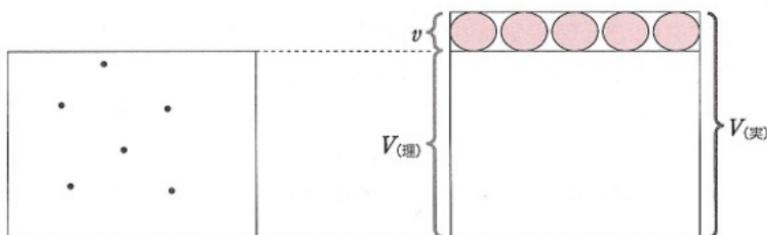
上の右図は実在気体の場合で、分子間力がはたらくので分子どうしは引きつけられ、理想気体のときより圧力は小さくなる。だから、容器の壁を押す力(圧力)を $P_{(実)}$ とすると、 $P_{(理)} > P_{(実)}$ が成り立つんだ。

Point 12-5 分子間力の影響

- ① 理想気体では分子間力がはたらかないが、実在気体では分子間力がはたらく。
- ② 同温、同体積では、実在気体の圧力 $P_{(実)}$ と理想気体の圧力 $P_{(理)}$ の間に、 $P_{(理)} > P_{(実)}$ が成り立つ。



(2) 分子の大きさの影響について、次の図を見てみよう。



上の左図に示すように、理想気体は大きさをもたないと仮定したものなので、理想気体の体積は移動できる空間全体(容器の容積)となるんだ。この体積を、 $V_{(理)}$ とする。

しかし、上の右図に示すように、実在気体には分子自身に大きさがあるので、その大きさを v とおくと、実在気体の体積は、 $V_{(理)} + v$ となる。この体積を $V_{(実)}$ とすると、 $V_{(実)} = V_{(理)} + v$ となる。

よって、 $V_{(実)} > V_{(理)}$ が成り立つんだ。



実在気体の体積の v がマイナスでよくわからないんだけど……

答 体積をみんなの部屋と考えて、部屋には何もないとする。このとき、友人が5人来ると、部屋の中で動ける空間は、友人の大きさの分だけ減少するよね。この部屋の大きさが、実在気体の体積にあたるんだ。

では、友人に部屋の隅に集まってもらってから、残った空間をとり出してみよう。この空間の大きさが、理想気体の体積にあたるんだ。

Point 12-6 分子の大きさの影響

- ① 実在気体は、分子自身に大きさがある。理想気体は、大きさをもたないと考える。
- ② 同温、同圧における体積は、実在気体の体積を $V_{(実)}$ 、理想気体の体積を $V_{(理)}$ とおくと、 $V_{(実)} > V_{(理)}$ が成り立つ。

例題 7

実在気体では理想気体の状態方程式が成立しない。これは、実在気体では分子自身が **1** をもち、分子間に **2** がはたらくためである。

圧力一定で低温にすると、分子の熱運動が **3** なり、分子間の **2** の影響が強くなるため理想気体にくらべて体積が **4** なる。

温度一定で高圧にすると、分子自身の **1** の影響が **5** なるため、理想気体にくらべて体積が **6** なる。

このように、実在気体は **ア** になるほど理想気体の状態方程式からはずれことが多い。

これらについて、次の問1・2に答えなさい。

問1 **1**～**6** にもっとも適した語句をそれぞれ、次の(a)～(g)から選びなさい。

- (a) 引力 (b) 斥力 (c) 大きく (d) 小さく
(e) 体積 (f) 強く (g) 弱く

問2 **ア** にもっとも適した語句を、次の(a)～(d)から選びなさい。

- (a) 高温・低压 (b) 高温・高压
(c) 低温・低压 (d) 低温・高压

・解答・

問1 1 (e) 2 (a) 3 (d) 4 (d) 5 (c) 6 (c)

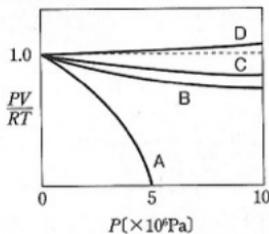
問2 (d)

やった～！ 全問
正解だ！



例題 8

気体 A～D はアンモニア、酸素、水素およびメタンのいずれかである。右の図は、A～D の各 1 mol を 0 ℃ に保ちながら、圧力 P を上げていったときの体積 V を測定し、P と $\frac{PV}{RT}$ の関係を示したものである。ただし、T は絶対温度、R は気体定数である。これについて、次の問 1～4 に答えなさい。



問 1 理想気体に最も近い気体を、A～D から選びなさい。

問 2 最も圧縮されにくい気体を、A～D から選びなさい。

問 3 A として考えられる気体を、次の(a)～(d)から選びなさい。

- (a) アンモニア (b) 酸素 (c) 水素 (d) メタン

問 4 A の曲線が極端に下側にあることの原因として最も適当なものを、次の(a)～(d)から選びなさい。

- (a) 分子の原子数 (b) 分子の質量
(c) 分子の大きさ (d) 分子の極性

・解答・

問 1 **D**

1 mol の気体で、理想気体では、 $\frac{PV}{RT} = 1.0$ となる。だから、値が 1.0 に近いグラフが理想気体に最も近いグラフとなる。

問 2 **D**

圧縮されにくい気体は、最も体積が大きい気体である。

問 3 **(a)**

A は、 $\frac{PV}{RT}$ の値が最も小さいので、分子間力が最も大きい気体。

問 4 **(d)**

分子の極性が大きいほど分子間力が大きいので、 $\frac{PV}{RT}$ の値は小さい。

希薄溶液の性質(化学II)

この章の目標



沸点上昇、蒸気圧降下の現象を理解する。



凝固点降下の現象を理解する。



浸透圧の現象を理解する。

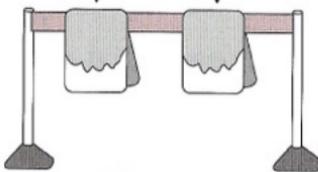


溶質粒子の濃度を考えた計算ができるようになる。

Story 1 希薄溶液の性質

希薄溶液とは、かなりうすい溶液のことなんだ。これらの溶液では、沸点が高くなったり、蒸気圧が低くなったり、凝固点が低くなったり、浸透圧があつたりなど、いろいろな現象があるんだよ。このような現象を理解すると、「葉っぱに塩を振りかけるとどうなるのか」や「海水でぬれたタオルは乾きにくいのか」といった現象が理解できるようになるんだよ。

真水でぬれたタオル 海水でぬれたタオル



どっちが速く
乾く？



Story ② 沸点上昇度 Δt_b と凝固点降下度 Δt_f の計算

沸点上昇度 Δt_b と凝固点降下度 Δt_f は、沸点上昇や凝固点降下での温度差を表しているんだよ。温度差の場合は、単位としてセルシウス温度[°C]を使っても、絶対温度[K]を使ってもいいよ。 Δt_b と Δt_f の計算について、 $\Delta t = K \cdot m$ が成り立つんだ。

ここで、 m は溶質粒子の質量モル濃度 m [mol/kg] を表し、 K は K_b と K_f に区別すると、 K_b はモル沸点上昇 [K·kg/mol]、 K_f はモル凝固点降下 [K·kg/mol] といい、1 mol/kg 溶液の沸点上昇度や凝固点降下度を表しているんだ。この K_b と K_f はどちらも溶媒固有の数値で、溶質が変わっても、この値は変わらないんだよ。



「溶質粒子の質量モル濃度」というのがよくわからないなあ……

答 質量モル濃度は、 $\frac{\text{溶質の物質量 [mol]}}{\text{溶液の質量 [kg]}}$ で求められるよね。ただ、

沸点上昇と凝固点降下の計算で用いる m [mol/kg] は、非電解質の場合と電解質の場合を区別して求めないといけないんだ。

- 非電解質の場合、たとえば、0.1 mol/kg のグルコース C₆H₁₂O₆ 水溶液では、グルコースは電離しないので、溶質粒子の質量モル濃度は 0.1 mol/kg のまま。つまり、 $m = 0.1$ [mol/kg] となる。
- 電解質の場合、たとえば、0.1 mol/kg の塩化ナトリウム NaCl 水溶液では、塩化ナトリウムは水溶液中で次式のように電離する。



- 電離度 $\alpha = 1$ (完全電離) とすると、 Na^+ と Cl^- がともに 0.1 mol/kg となるので、 $m = 0.1 \times 2 = 0.2$ [mol/kg] となる。

よって、質量モル濃度が等しいグルコース水溶液(非電解質)と塩化ナトリウム水溶液(電解質)では、 m の値が違ってしまい、さらには Δt の値も違ってしまうんだ。だから、非電解質溶液なのか電解質溶液なのかはしっかり区別しておこう !!

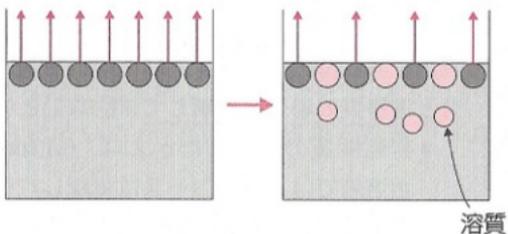
Point 13-1 希薄溶液の濃度

- ① 質量モル濃度 [mol/kg] = $\frac{\text{溶質の物質量 [mol]}}{\text{溶媒の質量 [kg]}}$
- ② m [mol/kg] は、溶液中に存在する粒子の濃度なので、
非電解質と電解質を区別すること。

Story ③ 沸点上昇と蒸気圧降下

前の章で、飽和蒸気圧(蒸気圧)を勉強したよね。ここでは、蒸気圧が下がる現象を理解していこう!!

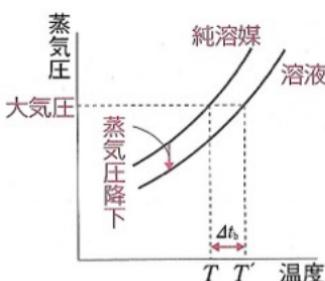
溶媒に溶質をとかして溶液をつくると、溶液の蒸気圧は、溶媒の蒸気圧より低くなる。これを蒸気圧降下といいうんだよ。次の図を見てみよう。



	純溶媒	溶液
蒸発した溶媒の数	多い	少ない
蒸気圧	高い	低い

上の左図は純溶媒で、表面のどこからでも蒸発することができるよね。でも、上の右図は溶液で、表面の一部には溶質粒子が存在するので、蒸発しにくくなってしまうんだよ。

これを、よく見慣れた蒸気圧曲線で表してみよう。すると、同じ温度でも、純溶媒と溶液では、溶液のほうが蒸気圧は低くなるんだよ。



▲ 蒸気圧曲線

(T は純溶媒の沸点、 T' は溶液の沸点、 Δt_b は沸点上昇度を表す)

また、外圧(大気圧)とその温度における蒸気圧が等しくなると沸騰が起こるんだけど、溶液の場合は、同じ温度では蒸気圧降下によって圧力が低くなっているから、純溶媒の沸点よりさらに高くすると、外圧と蒸気圧が等しくなって沸騰が起こるんだ。このように、溶液の沸点が純溶媒の沸点より高くなることを、沸点上昇といいうんだよ。



海水でぬれたタオルと真水でぬれたタオルのどっちが乾きやすいの？

答 真水でぬれたタオルなんだよ。水と海水(水溶液)を比べると、海水では蒸気圧降下が起こって、蒸気圧が低くなっているね。これは、「海水のほうが蒸発しにくい」ということなんだ。だから、真水でぬれたタオルのほうが乾きやすいんだよ。

Point 13-2 蒸気圧降下

- ① 蒸気圧は、純溶媒 > 溶液となる。
- ② 溶液の濃度が高くなるほど、蒸気圧は低くなる。

Point 13-3 沸点上昇

- ① 沸点は、溶液 > 純溶媒となる。
- ② 沸点上昇度(温度差)は、質量モル濃度のうどに比例する。

例題 1

純粋な液体にわずかな量の不揮発性の物質をとかして溶液をつくると、同じ温度の純粋な液体より蒸気圧が [ア] なる。これは、溶液中に不揮発性の溶質分子が存在すると、単位体積あたりの溶媒分子の数が [イ] するためである。

溶液の沸点は溶媒の沸点よりも [ウ] なる。非電解質の溶液の沸点と溶媒の沸点の差は溶質の種類に関係せず、その [エ] 濃度に比例する。

これについて、次の問1・2に答えなさい。

問1 文章中の [ア] ~ [エ] に適する語句を記しなさい。

問2 次の(a), (b)の水溶液について、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ での沸点を計算しなさい。ただしモル沸点上昇は $0.52 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ とする。

(a) 0.50 mol/kg の塩化マグネシウム水溶液

(b) 1.5 mol/kg のグルコース水溶液

解答

問1 ア 低く イ 減少 ウ 高く エ 質量モル

問2 (a) 100.78°C (b) 100.78°C

$\Delta t = Km$ に代入する。このとき、電解質と非電解質を区別すること。

(a) $\Delta t = 0.52 \times 0.50 \times 3 = 0.78 \text{ [K]}$

よって、沸点は、 $100 + 0.78 = 100.78 \text{ [}^\circ\text{C}]$

(b) $\Delta t = 0.52 \times 1.5 = 0.78 \text{ [K]}$

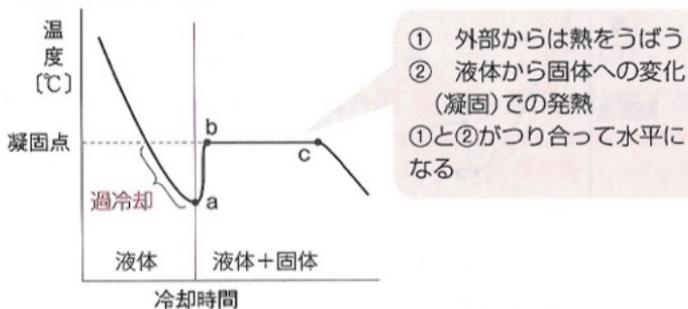
よって、沸点は、 $100 + 0.78 = 100.78 \text{ [}^\circ\text{C}]$

Story ④ 凝固点降下

冬場に、道路の横に置いてある凍結防止剤を見たことがあるかな？
凍結防止剤には塩化カルシウムが入っていて、これを道路に散布すると凝固点降下^{きょうごてんこうか}が起こるんだ。すると、路面凍結する温度が低くなるので、道路が凍結しにくくなるんだよ。

凝固点降下について、純溶媒と溶液それぞれの冷却曲線を見て比較してみよう。

(1) 純溶媒の冷却曲線



▲ 純溶媒の冷却曲線

このグラフの形を、次の2つのポイントから考えてみよう。

- ① 物質は外部から冷却されるので、熱はどんどんうばわれていく。
- ② 液体から固体への物質の状態変化は発熱反応である。

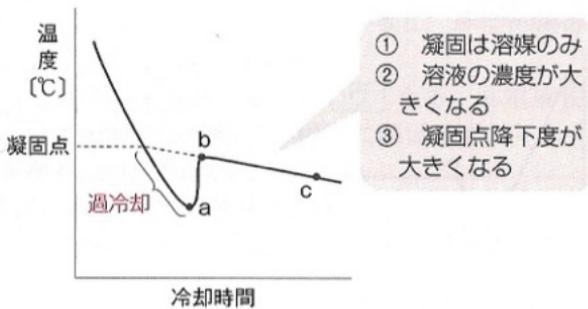
すると、グラフから次のことがわかるんだ。

まず、a点までは温度が下がり続けているので、物質の状態は液体のみとなる。a点を超えたところから、急激に凝固が進むので、温度が上昇していく。b点からc点の間では、液体と固体が共存している。この範囲では、冷却が続いているので熱はうばわれていくけれど、凝固が進んでいるので、熱がつり合って温度の変化がないんだよ。c点ですべて凝固するので、c点以降は、固体のみで温度が下がり続けるんだよ。

Point 13-4 純溶媒の冷却曲線

- ① 物質の状態が1つのときは、冷却するほど温度は**低く**なる。
- ② 液体と固体が**共存**しているときは、温度が一定で**変化しない**。

(2) 溶液の冷却曲線



▲ 溶液の冷却曲線

溶液の冷却曲線の**b**点までの変化は、純溶媒のときと同じ。しかし、**b**点を超えたところから大きく変わってくるんだ。まず、純溶媒の冷却曲線では、**b**点から**c**点の間は水平だったのに、溶液の冷却曲線では、右下がりになるんだよ。これは、次の理由からなんだ。

凝固は溶媒から始まり、溶質はとけたままだから、溶液の濃度はしだいに大きくなるんだ。すると、凝固点降下度が大きくなるので、温度は低くなっていくんだよ。



Point 13-5 溶液の冷却曲線

- ① 液体と固体が共存するとき、グラフは右下がりになる。
- ② 凝固はまず溶媒のみである。
- ③ 溶液の濃度が高くなる。
- ④ 凝固点降下度が大きくなる。

Point 13-6 凝固点降下

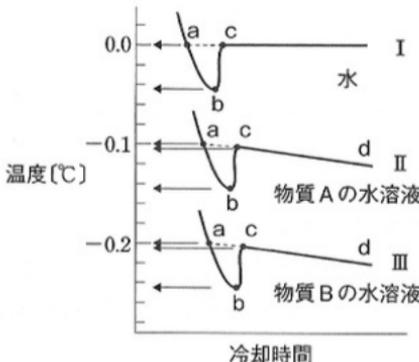
- ① 凝固点は、純溶媒 $>$ 溶液となる。
- ② 凝固点降下度(温度差)は、質量モル濃度に比例する。

凍結防止剤は、凝固点降下を起こすために散布されるんだね



例題 2

質量が同じ 2 種類の非電解質 A および B を、それぞれ一定質量の水にとかした。それらの溶液の冷却曲線 I ~ III に関して、次の(ア)~(オ)から、内容に誤りのあるものを 1 つ選びなさい。ただし、凝固点降下の大きさは、一定質量の溶媒にとけている溶質粒子の総数に比例する。



- (ア) b 点まで温度が下がるのは、過冷却による。
(イ) 物質 B の分子量は、物質 A の分子量の 2 倍である。
(ウ) 冷却曲線 II で示された水溶液の凝固点は、-0.1 °C である。
(エ) b ~ c 間での温度の上昇は、凝固熱が放出されたためである。
(オ) 冷却曲線 II と III の c ~ d 間が右下がりになるのは、氷の析出による質量モル濃度の上昇で、凝固温度が下がるためである。

解答

(1)

凝固点降下度 Δt [K] は、質量モル濃度に比例する。物質 A の水溶液の凝固点降下度は $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、物質 B の水溶液の凝固点降下度は $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ である。だから、A の水溶液と B の水溶液の質量モル濃度は $\frac{B}{A} = 2$ となる。よって、同じ質量の A と B をとかしたので、A の分子量は B の分子量の 2 倍となる。

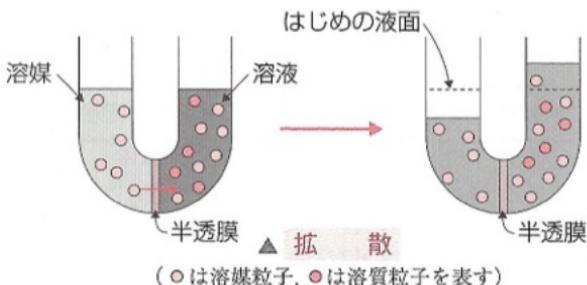
なお、凝固点より低い温度になってしまっても凝固せずに、液体の状態を保ちつづけることを、過冷却という(グラフの a 点から b 点の間)。

Story 5 浸透圧

溶液中の一部の成分のみを通し、その他の成分を通さない膜を、**半透膜**というんだ。半透膜をへだてて濃度の違う溶液をふれさせると、濃度の低いほうから濃度の高いほうへ溶媒が移動するんだよ。この現象は、**拡散**という現象に起因しているんだよ。

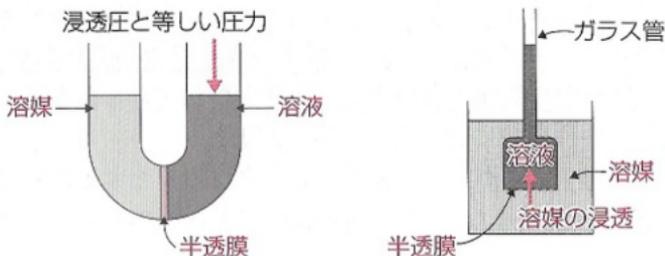
拡散とは、均一に広がって、等しい濃度になろうとする現象で、たとえば水の入ったコップの中に赤色の水性インクを落とすと、インクの色素は全体に広がって(色素は拡散して)、コップの中の溶液はうすい赤色になるんだよ。

次の図で、溶媒の移動の様子を確認してみよう。半透膜をへだてて、濃度の異なる溶液をU字管に入れると、両側の濃度を等しくしようとがんばるんだ。このとき、溶質粒子は、半透膜を通過できないので、溶媒粒子が濃度の高いほう(右側)へ移動するんだ。



上の左図のように、半透膜でへだてたU字管の右側に溶液を、左側に溶媒を入れると、溶媒が半透膜を左側(溶媒)から右側(溶液)へ移動するので、右側の体積は増加して、左側の体積は減少する。このとき、左右の液面の高さに差(液面差)が生じてしまう。次ページの左図のように、この左右の液面差をゼロにするために必要な圧力を**浸透圧**というんだ。左右の液面差によって生じる圧力が浸透圧と等しい圧力となるよね。つまり、溶媒が移動しないように右側(溶液)に加える圧力が浸透圧と等しい圧力となるんだ。

次の右図のように、ガラス管の中に溶液を、ガラス管の外に溶媒を入れ、液面の高さを等しくした状態で放置すると、溶媒が溶液の中に浸透して、ガラス管の液面が上昇するんだ。



▲ 浸透圧

浸透圧 Π [Pa] は、次の関係式から求めることができるんだ。

$$\Pi = CRT \text{ または } \Pi V = nRT$$

このとき、 C [mol/L] は溶質粒子の総モル濃度、 R は気体定数、 T [K] は絶対温度、 V [L] は溶液の体積、 n [mol] は溶質粒子の総物質量を示しているよ。



C や n を考えるときは、電解質と非電解質は区別するの？

答 沸点上昇度や凝固点下降度を求めるときと同じなので、電解質と非電解質は区別しないといけないんだよ。

Point 13-7 浸透圧

- ① 浸透圧は溶液のモル濃度に比例する。
- ② 浸透圧 Π [Pa] は、溶液のモル濃度を C [mol/L]、気体定数を R 、絶対温度を T [K] とすると、 $\underline{\underline{\Pi = CRT}}$ で表される。

例題 3

次の [ア]～[ウ] に適當な語句を入れ、また [工] に当てはまるものを(a)～(d)から選び、記号で記しなさい。

デンプン水溶液と純水をセロハン膜でしきると、デンプン分子はセロハン膜を透過できないが、水分子はセロハン膜を透過して、デンプン溶液中に浸透していく。

一般に、[ア] 分子を透過させるが、[イ] 分子を透過させない膜を[ウ] という。次の(a)～(d)の水溶液を、[ウ] で純水としきったときに、27℃における浸透圧が最も小さな値を示すのは、[工] である。

- (a) 水 200 mL にグルコース $C_6H_{12}O_6$ を 0.030 mol とかした溶液
- (b) 水 500 mL に塩化ナトリウム NaCl を 0.040 mol とかした溶液
- (c) 水 1.0 L に尿素 $(NH_2)_2CO$ を 0.12 mol とかした溶液
- (d) 水 300 mL に硝酸カルシウム $Ca(NO_3)_2$ を 0.010 mol とかした溶液

解答

ア 溶媒 イ 溶質 ウ 半透膜 工 (d)

(a)～(d)について、粒子の総モル濃度はそれぞれ次のようになる。

$$(a) \frac{0.030}{0.200} = 0.15 \text{ [mol/L]}$$

$$(b) \frac{0.040}{0.50} \times 2 = 0.16 \text{ [mol/L]}$$

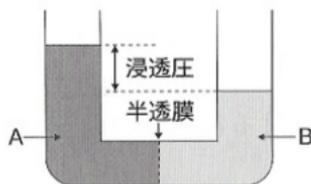
$$(c) \frac{0.12}{1.0} = 0.12 \text{ [mol/L]}$$

$$(d) \frac{0.010}{0.30} \times 3 = 0.10 \text{ [mol/L]}$$

これより、浸透圧はモル濃度に比例するので、浸透圧が最も小さい値を示すものは、モル濃度が最も小さい。よって、(d)。

例題 4

U字管の中央を半透膜でしきり、これを境にしてデンプン水溶液と純水を、同じ液面となるように注ぎ込んだ。次の図は、一定温度で長時間経過した後のU字管の状態を示したものである。これについて、次の問1・2に答えなさい。



問1 上の図のように、液面の高さに差が生じた。その理由として適切なものを、(a)～(c)から1つ選びなさい。

- (a) B側のデンプン水溶液の溶質が半透膜を透過し、A側の純水の液面を上げたため。
- (b) B側のデンプン水溶液の溶媒が半透膜を透過し、A側の純水の液面を上げたため。
- (c) B側の純水が半透膜を透過し、A側のデンプン水溶液の液面を上げたため。

問2 次の水溶液の中で浸透圧が最も大きな値を示すものを、(a)～(c)から1つ選びなさい。ただし、水溶液中では電解質は完全に電離しているものとする。

- (a) 2.0 mol/L スクロース(ショ糖)水溶液
- (b) 2.0 mol/L 塩化ナトリウム水溶液
- (c) 1.5 mol/L 塩化バリウム水溶液



・解答・

問1 (c)

A側とB側では、A側の液面が高くなっている。
まず、半透膜を通過するのは、溶質ではなく溶媒。

次に、濃度を等しくしようとして、低濃度溶液側から、高濃度溶液側に向かって溶媒が移動する。

だから、A側がデンプン水溶液、B側が純水で、B側の純水がA側に移動している。

問2 (c)

浸透圧も、電解質と非電解質を区別する。

(a)は、スクロース水溶液なので、濃度は 2.0 [mol/L] 。

(b)は、NaCl水溶液なので、 $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ となる。

よって、イオンの濃度は、 $2.0 \times 2 = 4.0 \text{ [mol/L]}$ 。

(c)は、BaCl₂水溶液なので、 $\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ となる。

よって、イオンの濃度は、 $1.5 \times 3 = 4.5 \text{ [mol/L]}$ 。



反応速度(化学II)

この章の目標



はんのう
反応が起こる条件を確認する。



かつせい か
活性化工エネルギーを理解する。



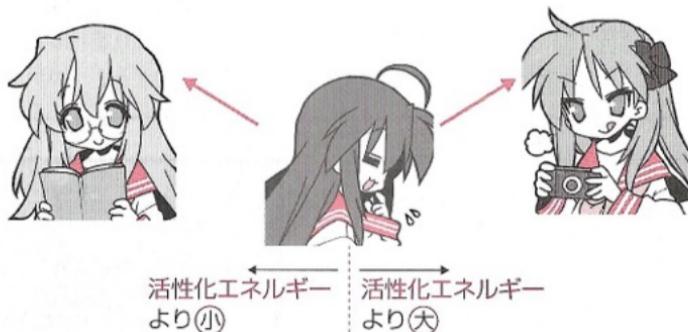
反応速度の計算ができるようになる。



反応速度式を求められるようになる。

Story ① 反応が起こるには

化学反応が起こるために必要な条件があるんだ。まずは、反応物どうしが衝突する(ぶつかる)こと。次に、ぶつかった反応物がある一定以上のエネルギーをもっていることなんだ。たとえば、空気中にはN₂とO₂が飛んでいるよね。でも、みんなの目の前でN₂とO₂が反応してNO₂やNOがすぐに生じているわけではないよね(それだったら、NO₂の色は赤褐色^{せっかっしょく}なので、目の前が赤褐色になってしまふよ)。



Story ② 活性化エネルギーと活性化状態

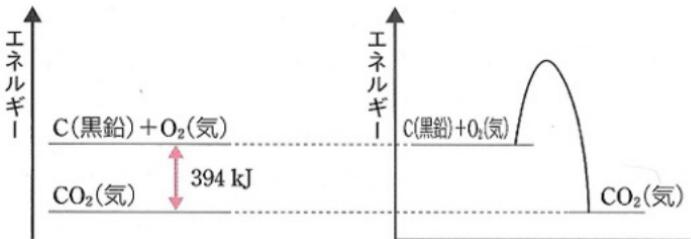
活性化エネルギーは、反応物が反応するための最小のエネルギーで、このエネルギー以上のエネルギーをもつ粒子が反応できるんだ。たとえば、山のふもとが反応物と生成物のもつエネルギーで、山の頂上が活性化状態だとすると、活性化エネルギーは、山登りをするときに必要な体力だと考えてみよう。すると、体力がある人(エネルギーを多くもつ粒子)は山を登って、反対のふもとまでいけるよね。でも途中で疲れたら下山してしまうよね。



身近な化学反応でも、たとえば $C + O_2 \rightarrow CO_2 + 394\text{ kJ}$ の熱化学方程式を見ると、黒鉛と酸素が反応してすぐに二酸化炭素になることがわかるね。でも、そんなに簡単に反応するなら、鉛筆は空气中ですぐに燃えてしまうよ(それはないよね)。

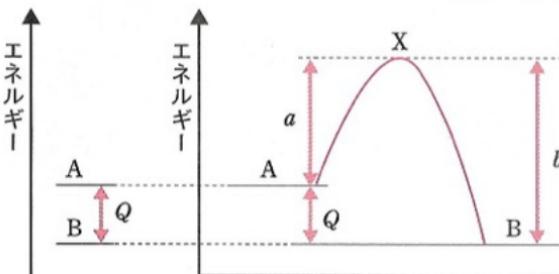
エネルギー図は、反応物と生成物のもつエネルギーの差を表しているんだ。エネルギー図をかくと、次ページの左図のようになるんだ。このエネルギー図の横軸に反応の経路をとると、次ページの右図のような、活性化エネルギーまで考えた図になるんだよ。

なお、ある化学反応式 $A \rightleftharpoons B$ があるとき、 $A \rightarrow B$ の反応を正反応、 $B \rightarrow A$ の反応を逆反応というんだ。



次の反応 $A(\text{反応物}) \rightarrow B(\text{生成物})$ を考えてみよう(このときの熱化学方程式は、 $A = B + Q \text{ kJ}$ とする)。

下の左図は、熱化学で勉強したエネルギー図なんだけど、このエネルギー図は縦軸方向にエネルギーをとっているよね。では、下の右図を見てみよう。この図では、縦軸はエネルギー図と同じエネルギーだけど、横軸があるよね。この横軸が、反応の進行方向を表すんだ。次の右図の、 a は正反応の活性化エネルギー、 b は逆反応の活性化エネルギー、 Q は反応熱を表すんだ。また、X は活性化状態なんだよ。

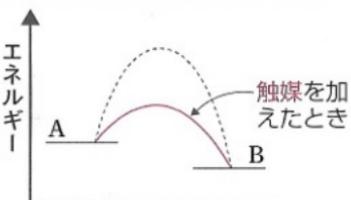


▶正反応の活性化エネルギー……正反応が起こるために必要な最小のエネルギー。

▶逆反応の活性化エネルギー……逆反応が起こるために必要な最小のエネルギー。

▶反応熱……反応物と生成物のもつエネルギーの差。 $b - a$ で求める。

また、触媒を加えることによつて、もととは異なつた、活性化エネルギーの小さい反応経路で反応が進むので、反応速度が速くなるんだ。



これは、今まで苦労して山を越えないと向こうのふもとまで行けなかつたのが、トンネルがでて簡単に向こうのふもとまで行けるようになつたことと同じだよ!!

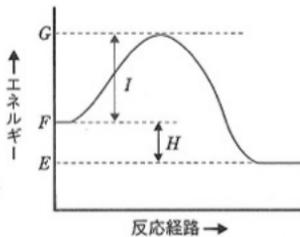
例題 1

次のような熱化学方程式で示される可逆反応がある。



ここで、 Q は反応熱である。この反応の進行にともなうエネルギー状態の変化を示すと次の図のようになる。正反応について考えると、この反応は **a** で、 Q は **b** である。

これについて、次の問 1～4 に答えなさい。



問 1 **a**, **b** にあてはまる語句を、次の(ア)～(カ)から 1 つずつ選びなさい。

- | | |
|----------------|----------|
| (ア) 吸熱反応 | (イ) 発熱反応 |
| (ウ) 热の出入りがない反応 | (エ) 正の値 |
| (オ) 負の値 | (カ) ゼロ |

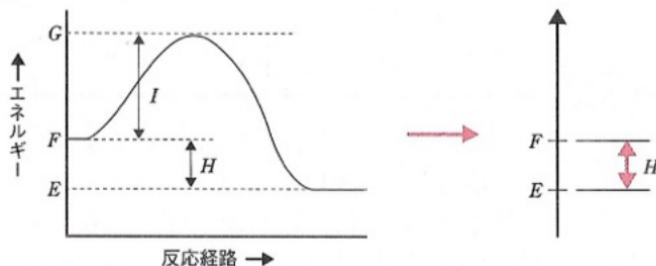
問 2 図中の **F** を、 $(A+B)$ がもつエネルギーとすると、図中の **E** と **G** は、それぞれ何を示しているか、答えなさい。

問 3 逆反応の活性化エネルギーを、図中の記号を使って記しなさい。

問 4 触媒を用いたときの活性化エネルギーはどのようになるか、図示しなさい。

◎ 解答 ◎

問1 a (ア) b (イ)



上の右図は、熱化学で勉強したエネルギー図と同じ物質のもつエネルギーの関係だけを表したものであり、 $A + B$ のもつエネルギーは F 、 $C + D$ のもつエネルギーは E となる。エネルギーの高い $A + B$ からエネルギーの低い F に反応が進んでいるので、反応は発熱反応で、反応熱 Q は正の値となる。

問2 E C と D がもつエネルギー

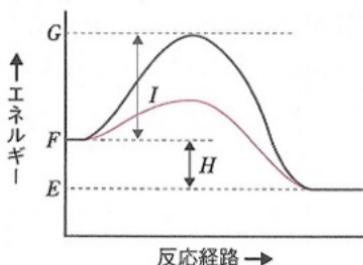
G 活性化状態で物質がもつエネルギー

G のエネルギーをもつ粒子は、活性化状態となっている。

問3 $I + H$ (または、 $G - E$)

逆反応が起こるために活性化状態までのエネルギーが必要になるので、 $I + H$ または $G - E$ となる。

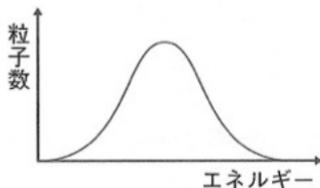
問4



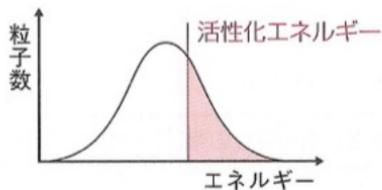
触媒を加えると、活性化エネルギーが小さくなる。

Story ③ 粒子のエネルギーと活性化エネルギー

粒子はエネルギーをもっていて、熱運動しているよね。粒子のもつエネルギーと、粒子数の分布を表したグラフをもう一度見てみよう。



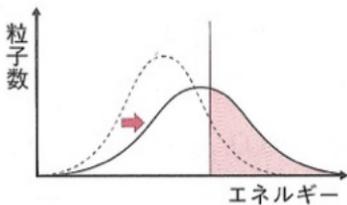
このグラフに活性化エネルギーを当てはめ、活性化エネルギー以上のおエネルギーをもつ粒子の分布に色をつけると次のようになるんだ。



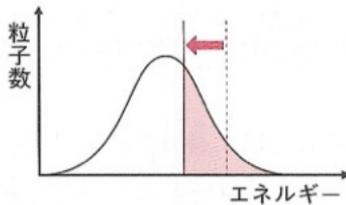
グラフから、色のついた部分のエネルギーをもつ粒子だけが反応することが見えてくるよ。

次に、温度を高くした場合のグラフと、触媒を加えた場合のグラフを見てみよう。

● 温度を高くした場合



● 触媒を加えた場合



温度を高くすると、粒子のもつエネルギーの分布が変化しているね。その結果、色のついた部分が増えるので、反応速度は大きくなるよ。

触媒を加えると、活性化エネルギーが低下するんだ。その結果、色のついた部分が増えるので、反応速度は大きくなるよ。

Story ④ 反応速度

反応速度は、単位時間あたりの反応物の濃度[mol/L]の変化量なんだ。反応物Aが生成物Bに変化するときの反応が、 $aA \rightarrow bB$ だったとする。このときのAの減少速度 v_1 、Bの増加速度 v_2 は、

$$v_1 = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}, \quad v_2 = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

で表され、 $\Delta[A]$ 、 $\Delta[B]$ はA、Bの濃度の変化量、 Δt は時間変化を表すんだ。簡単に反応速度を考えるときには、

$$v(\text{反応速度}) = \frac{|\text{あと}の濃度 - \text{はじめ}の濃度|}{\text{あと}の時間 - \text{はじめ}の時間}$$

となるんだ。これは、速さ = $\frac{\text{距離}}{\text{時間}}$ と同じように考えるとラクだよ。



減少速度と増加速度の違いは何かな？

答 減少速度は、物質が反応して減少していくときの速度で、増加速度は、物質が生成することで増加していくときの速度なんだ。上の例のとき、減少速度 v_1 の式の右辺に-(マイナス)がついているよね。これは、物質がどんどん減少していくので、はじめの濃度を C_1 [mol/L]、あとの濃度を C_2 [mol/L]とおくと、 $\Delta[A] = C_2 - C_1$ となるから、 $\Delta[A] < 0$ となってしまう。すると、 $v_1 < 0$ となるので、-(マイナス)符号をつけて、 v_1 の数値を $v_1 > 0$ にするんだよ。

たとえば、過酸化水素 H_2O_2 の分解反応($2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$)では、反応速度はそれぞれ次のようになるんだ。

$$H_2O_2 \text{の減少速度 } v_1 = -\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} \quad H_2O \text{ の増加速度 } v_2 = \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

$$O_2 \text{ の増加速度 } v_3 = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

ここで、 H_2O_2 のはじめの濃度($t = t_1$ [秒]のとき)が C_1 [mol/L] で、あとの濃度($t = t_2$ [秒])が C_2 [mol/L]、その間の H_2O_2 の変化量を x [mol/L] とすると、濃度変化は次のようになるんだ。

	$2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$		
はじめ(t_1)	C_1	0	0
変化量	$-x$	$+x$	$+\frac{1}{2}x$
あと(t_2)	C_2	x	$\frac{1}{2}x$

$C_1 - x = C_2$ だから。
 $-x = C_2 - C_1$ なんだ

このとき、時間の変化 $\Delta t = t_2 - t_1$ なんだ。それぞれの反応速度を、 x , t_1 , t_2 を用いて表すと、

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ の減少速度 } v_1 = -\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = -\frac{-x}{t_2 - t_1} = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$

$$\text{H}_2\text{O} \text{ の増加速度 } v_2 = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t} = \frac{x}{t_2 - t_1} = \frac{-(C_2 - C_1)}{t_2 - t_1}$$

$$\text{O}_2 \text{ の増加速度 } v_3 = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{\frac{1}{2}x}{t_2 - t_1} = -\frac{\frac{1}{2}(C_2 - C_1)}{t_2 - t_1}$$

この関係式から、反応速度の関係は、 $v_1 : v_2 : v_3 = 2 : 2 : 1$ となって、反応式の係数比と同じになることがわかるね。

Point 14-1 反応速度

- ① 単位時間あたりの、反応物の濃度の変化量。
- ② (化学反応式の係数比) = (反応速度の比) が成り立つ。

Story ⑤ 反応速度式

(1) 反応速度式は、反応速度と濃度との関係を表した式で、AとBからCが生成する反応について、



が成り立つときの反応速度式は、次のように表されるんだ。

$$v = k[A]^x[B]^y$$

ここで、 k を反応速度定数、 $x+y$ を反応次数というんだよ。



化学反応式の係数の a, b と反応次数の x, y って同じなのかなぁ？

答 化学反応式の a, b と反応次数の x, y は必ずしも同じではないんだよ。反応次数の x, y は実験より求まる数値であり、この数値は暗記する必要はないんだよ。



→正反応の反応速度式 $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$



→ { 正反応の反応速度式 $v_1 = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2]$
逆反応の反応速度式 $v_2 = k_2[\text{HI}]^2$ }

Point 14-2 反応速度式

- ① 反応速度と濃度との関係式。
- ② 反応速度式中の k は、反応速度定数。

(2) 反応速度は、濃度、圧力、温度、じょくばい触媒によって変化するんだ。反応速度式 $v = k[A]^x[B]^y$ について、濃度と速度定数 k の変化に分けて確認してみよう。

① 濃度が変化して、反応速度が変化する場合

- ・濃度の影響……反応物の濃度を高くすると、反応物どうしのぶつかる回数が増加するから、反応速度は大きくなる。



- ・圧力の影響……気体について圧力を大きくして容器の体積を小さくすると、反応物どうしのぶつかる回数が増加し反応物の濃度が高くなるから反応速度は大きくなる。



② 速度定数 k が変化して、反応速度が変化する場合

- ・温度の影響……温度を高くすると、熱運動が激しくなる。だから、反応物のもつエネルギーが大きくなる。すると、活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ粒子の割合が増加するから、反応速度は大きくなる。
- ・触媒の影響……触媒は、活性化エネルギーを低下させるはたらきをもつ物質だから、触媒を加えると活性化エネルギー以上の中のエネルギーをもつ粒子の割合が増加する。だから、反応速度は大きくなる。

Point 14-3 反応速度を大きくする要因

- ① 反応物を加えたり、(気体のとき) **圧力**を高くしたりして、反応物の濃度を**高くする**。
- ② 温度を高くしたり、触媒を加えて**活性化エネルギー**を**小さく**したりして、速度定数 k を**大きく**する。

例題 2

AとBが反応してCとDが生じる化学反応の速度を調べたところ、次の(a), (b)の結果を得た。この結果をもとにして、次の問1・2に答えなさい。

- (a) Aの濃度だけを2倍にすると、反応速度は2倍になった。
(b) Bの濃度だけを2倍にすると、反応速度は4倍になった。

問1 AとBの濃度をそれぞれ[A], [B]で表し、反応速度定数を k としたとき、この反応の速度式はどのように表されるか、次の①～⑤から選びなさい。

- ① $v = k[A][B]$ ② $v = k[A]^2[B]$
③ $v = k[2A][4B]$ ④ $v = k[A][B]^2$
⑤ $v = k[A]^2[B]^4$

問2 [A]と[B]をともに2倍にすると、反応速度ははじめの速度の何倍になるか、次の①～⑩から選びなさい。

- ① 1倍 ② 2倍 ③ 3倍 ④ 4倍
⑤ 5倍 ⑥ 6倍 ⑦ 7倍 ⑧ 8倍
⑨ 9倍 ⑩ 10倍

● 解答 ●

問1 ④

(a)より、Aの濃度を2倍にすると、反応速度は2倍になるので、反応速度はAの濃度に比例している。

(b)より、Bの濃度を2倍にすると、反応速度は4倍になるので、反応速度は、Bの濃度の2乗に比例する。

よって、反応速度式は、 $v = k[A][B]^2$ で表される。

問2 ⑧

Aの濃度とBの濃度をともに2倍にすると、反応速度は、 $2 \times 2^2 = 8$ [倍]となる。

例題 3

化学反応の速さは、単位時間内での反応物質の濃度の減少量、または生成物質の濃度の増加量で表される。一定温度で、反応物質Aが生成物質Bとなる反応(A → B)について、各反応時間におけるAの濃度は次のようにになった。

反応時間[min]	0	2	4	6
Aの濃度[mol/L]	0.965	0.855	0.755	0.665

これについて、次の問1～4に答えなさい。

問1 0～2[min], 2～4[min], 4～6[min]の各区間に
おける反応物質Aの平均の反応速度 \bar{v} を有効数字2桁で
求めなさい。

問2 各区間での反応物質Aの平均濃度 \bar{C} を有効数字2桁で
求めなさい。

問3 反応(A → B)の反応速度定数 k [1/min]を有効数字
2桁で求めなさい。ただし、反応速度定数 $k = \frac{\bar{v}}{\bar{C}}$ が成り
立つとする。

問4 反応物質AとBから生成物質Cとなる $A + 2B \rightarrow 2C$
の反応では、Bが減少する速さはAの減少する速さの
[ア]倍になる。また、Cが増大する速さはAが減少する
速さの[イ]倍である。[ア]と[イ]に当てはまる数字を
それぞれ整数で記しなさい。

解答

問1 0～2[min] : $5.5 \times 10^{-2} \text{ mol/(L}\cdot\text{min)}$

2～4[min] : $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/(L}\cdot\text{min)}$

4～6[min] : $4.5 \times 10^{-2} \text{ mol/(L}\cdot\text{min)}$

反応速度(減少速度) $\bar{v} = -\frac{\text{あとの濃度} - \text{はじめの濃度}}{\text{あとの時間} - \text{はじめの時間}}$ だから、

$$0 \sim 2 \text{ [min]} : \bar{v} = -\frac{0.855 - 0.965}{2 - 0} = 0.055 \text{ [mol/(L}\cdot\text{min)}]$$

$$2 \sim 4 [\text{min}] : \bar{v} = -\frac{0.755 - 0.855}{4-2} = 0.050 \text{ [mol/(L·min)]}$$

$$4 \sim 6 [\text{min}] : \bar{v} = -\frac{0.665 - 0.755}{6-4} = 0.045 \text{ [mol/(L·min)]}$$

問2 0~2 [min] : 0.91 mol/L

2~4 [min] : 0.81 mol/L

4~6 [min] : 0.71 mol/L

平均濃度 $\bar{C} = \frac{\text{はじめ濃度} + \text{あと濃度}}{2}$ だから,

$$0 \sim 2 [\text{min}] : \bar{C} = \frac{0.965 + 0.855}{2} = 0.91 \text{ [mol/L]}$$

$$2 \sim 4 [\text{min}] : \bar{C} = \frac{0.855 + 0.755}{2} = 0.805 \text{ [mol/L]}$$

$$4 \sim 6 [\text{min}] : \bar{C} = \frac{0.755 + 0.665}{2} = 0.71 \text{ [mol/L]}$$

問3 $6.2 \times 10^{-2} \text{ 1/min}$

$k = \frac{\bar{v}}{\bar{C}}$ が成り立つのので, 0~2 [min], 2~4 [min], 4~6 [min]

それぞれについて求めると,

$$0 \sim 2 [\text{min}] : k = \frac{0.055}{0.91} \approx 0.0604 \text{ [1/min]}$$

$$2 \sim 4 [\text{min}] : k = \frac{0.050}{0.805} \approx 0.0621 \text{ [1/min]}$$

$$4 \sim 6 [\text{min}] : k = \frac{0.045}{0.71} \approx 0.0633 \text{ [1/min]}$$

$$\text{平均をとって}, \frac{0.0604 + 0.0621 + 0.0633}{3} \approx 0.0619 \text{ [1/min]}$$

問4 ア 2 イ 2

$A + 2B \longrightarrow 2C$ だから, 反応速度の比は反応式の係数の比より, A の減少速度 : B の減少速度 : C の増加速度 = 1 : 2 : 2 となる。

例題 4

ある物質Xを反応容器に入れて加熱すると、次の式にしたがって物質YとZが生じた。



この反応を一定温度の条件で行ったところ、次の表のような結果を得た。この反応について、次の問1～5に答えなさい。

Xの初濃度 [X] [mol/L]	Xの反応速度 v [mol/(L·min)]
0.120	0.0150
0.192	0.0240
0.336	0.0420

問1 反応速度定数を k として、Xの反応速度式を示しなさい。

問2 反応速度定数 k を有効数字3桁で求め、単位も示しなさい。

問3 Xの初濃度が 0.640 mol/L のとき、Xの反応速度
[mol/(L·min)] はいくらか、有効数字2桁で答えなさい。

問4 次の文章中の **ア**～**オ**に、適切な数値を入れなさい。
イと**オ**については、有効数字2桁で答えなさい。

式①より、1 mol のXから **ア** mol のYと **イ** mol のZが生じる。Xの反応速度が **ウ** 倍大きくなれば、Yの生成速度は3倍大きくなる。また、問3における条件では、Yの生成速度とZの生成速度はそれぞれ **エ** mol/(L·min)、**オ** mol/(L·min)となる。

問5 Xの反応速度は、温度を上げると増大する。そのおもな理由を述べなさい。

・解答・

問1 $v = k[\text{X}]$

それについて、 $\frac{v}{[\text{X}]}$ を求めてみる。

$$\frac{0.0150}{0.120} = 0.125 \text{ [min}^{-1}\text{]}, \quad \frac{0.0240}{0.192} = 0.125 \text{ [min}^{-1}\text{]},$$

$$\frac{0.0420}{0.336} = 0.125 \text{ [min}^{-1}\text{]}$$

いずれの濃度でも、 $\frac{v}{[X]} = 0.125$ =一定となっているので、反応速度

式は、 $v = k[X]$ とおける。

問2 $1.25 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$

問1より、 $k = 0.125$ である。

問3 $8.0 \times 10^{-2} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$

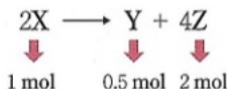
反応速度式 $v = k[X]$ に、 $[X] = 0.640$, $k = 0.125$ を代入すると、

$$v = 0.125 \times 0.640 = 8.0 \times 10^{-2} \text{ [mol/(L} \cdot \text{min)}]$$

問4 ア 0.5 イ 2 ウ 6 エ 4.0×10^{-2}

オ 1.6×10^{-1}

ア、イについて、



ウについて、反応速度の比は反応式の係数比なので、

Xの反応速度 : Yの生成速度 = 2 : 1

Yの生成速度を3倍にするためには、Xの反応速度を6倍にすればよい。

エとオについて、

$$\begin{aligned} \text{Yの生成速度} &= \frac{1}{2} \times (\text{Xの反応速度}) = \frac{1}{2} \times 8.0 \times 10^{-2} \\ &= 4.0 \times 10^{-2} \text{ [mol/(L} \cdot \text{min)}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Zの生成速度} &= 2 \times (\text{Xの反応速度}) = 2 \times 8.0 \times 10^{-2} \\ &= 0.16 \text{ [mol/(L} \cdot \text{min)}] \end{aligned}$$

問5 温度を上げると、活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ粒子の割合が増加するから。

この章の目標



平衡(化学平衡)のイメージを確認する。



質量作用の法則を理解する。

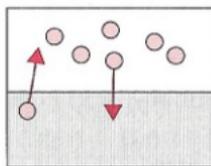


ルシヤトリエの原理を理解する。

Story ① 平衡とは

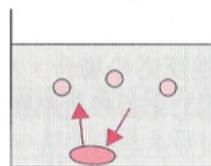
みんなのまわりには、あまり考えてはいないけど(むしろ考えながら生活しているとヘンだけど)、平衡ってたくさんあるんだよ。

たとえば、固体がとけるとかとけないとか、液体が蒸発したり、
気体が凝縮したりとか……さまざまな現象があるんだよ。



▲ 気液平衡

気体と液体の
平衡だよ



▲ 溶解平衡



Story ② 可逆反応と不可逆反応

ある化学反応式 $A \rightleftharpoons B$ を考えたとき、 $A \rightarrow B$ の反応を正反応、 $B \rightarrow A$ の反応を逆反応というんだ。

また、化学反応には、逆反応が起こる可逆反応と逆反応が起こらない(またはほとんど起こっていない)不可逆反応があるんだ。

すると、反応量を計算するときには、次のような違いが出てくるんだ。

(1) 不可逆反応の場合、たとえば、1 mol の炭素 C と 4 mol の酸素 O_2 が反応して二酸化炭素 CO_2 ができる場合を考えてみよう。

C	+	O_2	→	CO_2
反応前	1 mol	4 mol		0 mol
変化量	-1 mol	-1 mol	+1 mol	
反応後	0 mol	3 mol		1 mol

このように、反応物のどちらかがなくなるまで反応するから、簡単に計算できるんだよ。

(2) 可逆反応の場合、たとえば、1 mol の水素 H_2 と 1 mol のヨウ素 I_2 が反応してヨウ化水素 HI ができる場合を考えてみよう。

H_2	+	I_2	↔	$2HI$
反応前	1 mol	1 mol		0 mol
変化量	-x mol	-x mol	+2x mol	
平衡時	1 - x mol	1 - x mol		2x mol

このときは、 $0 < x < 1$ だけど、これだけでは x は求まらないよね。このような、反応物も生成物も 0 mol とならない反応が可逆反応で、可逆反応になっている状態を平衡状態というんだ。

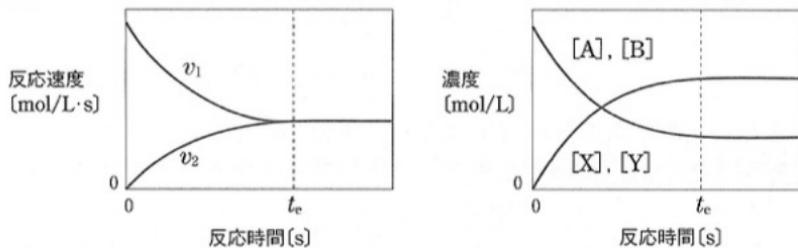
Story ③ 平衡状態

物質Aと物質Bが反応して、物質Xと物質Yが生成するときの化学反応式は、次のようになる(a , b , x , y は反応の係数比)。

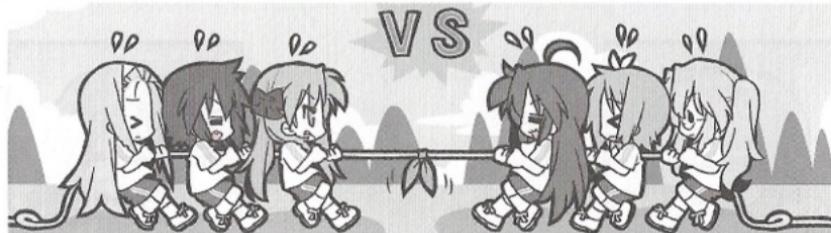


はじめのうちは、反応物の濃度[A], [B]は多いので、正反応の反応速度は大きいんだ。

でも、時間がたつにつれて、生成物のX, Yもでき始め、[X], [Y]が増加していくので、逆反応の反応速度はしだいに大きくなっていく。ある時間からは正反応の反応速度と逆反応の反応速度が等しくなり、A, B, X, Yの濃度が変化しない状態になるんだ。この状態が**平衡状態**なんだ。これをグラフで表すと次のようになるよ。



まとめると、平衡状態とは、正反応の反応速度と逆反応の反応速度が等しくなり、見かけ上は反応が進んでいないように見える状態なんだよ。たとえば、綱引きをしていても動いていない状態(つり合っている状態)がそうだね。



Story ④ 質量作用の法則

可逆反応では、反応物、生成物のいずれもが0とはならないから、何かの関係式がないと計算できないんだ。だから、次の関係式に数値を代入して式をつくると、反応量が計算できるんだよ。

▶質量作用の法則……A、Bを反応物、X、Yを生成物とし、 a 、 b 、 x 、 y をそれらの係数としたとき、この可逆反応は次のように表すことができる。



この反応が平衡状態にあるとき、(濃度)平衡定数を K_c とすると、

$$K_c = \frac{[X]^x [Y]^y}{[A]^a [B]^b}$$

が成り立つ([A]はAの濃度[mol/L]を表す)。

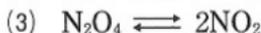
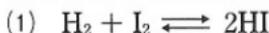
また、平衡定数を、濃度ではなく、圧力(分圧)を用いて表したもの
を圧平衡定数 K_p というんだ。

$$K_p = \frac{(P_X)^x \times (P_Y)^y}{(P_A)^a \times (P_B)^b} \quad (P_A, P_B, P_X, P_Y \text{ は平衡時の分圧})$$



例題 1

次の(1)～(3)の反応の濃度平衡定数 K_c を、質量作用の法則を用いて表しなさい。また、圧平衡定数 K_p を表しなさい。ただし、平衡時のXの濃度を[X]、分圧を P_X とする。



・解答・

$$(1) \quad K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \quad K_p = \frac{(P_{HI})^2}{P_{H_2} \times P_{I_2}}$$

$$(2) \quad K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \quad K_p = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2} \times (P_{H_2})^3}$$

$$(3) \quad K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \quad K_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}}$$

Point 15-1 質量作用の法則

- ① 平衡時の濃度を代入した式。
- ② 濃度のかわりに分圧を用いると、**圧平衡定数**になる。



例題2

水素とヨウ素の気体が生じて、次の化学平衡が成立する。

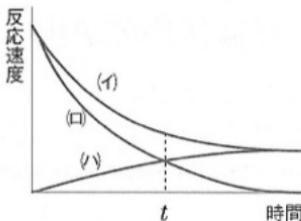


右向きの反応(正反応)の速度 v_1 は、ヨウ化水素の濃度 $[\text{HI}]$ の 2 乗に比例することが実験で明らかになっているので、比例定数を k_1 とすると、 $v_1 = \boxed{\text{A}}$ で表される。一方、左向きの反応(逆反応)の速度 v_2 は、水素とヨウ素のそれぞれのモル濃度 $[\text{H}_2]$ 、 $[\text{I}_2]$ に比例することが実験で明らかになっているので、比例定数を k_2 とすると、 $v_2 = \boxed{\text{B}}$ で表される。平衡では、正反応と逆反応の速度は等しい。この反応では、濃度で表した平衡定数 K_c とすると $K_c = \frac{k_1}{k_2} = \boxed{\text{C}}$ となる。

これについて、次の問1～3に答えなさい。

問1 文中の空欄に適した式を記しなさい。

問2 次の図は、反応速度の時間変化を表している。 v_1 、 v_2 、および見かけの反応速度を表している曲線として適切なものを、(イ)～(リ)からそれぞれ1つずつ選びなさい。



問3 ヨウ化水素 1.0 mol はある温度で x [mol] が分解して水素とヨウ素の気体が生じる。このときの平衡定数 K_c を、 x で表しなさい。

解答

問1 A $k_1[\text{HI}]^2$ B $k_2[\text{H}_2][\text{I}_2]$ C $\frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$

せいはんのう
正反応の反応速度 v_1 は、 HI の濃度の 2 乗に比例するので、

$$v_1 = k_1[\text{HI}]^2$$

また、逆反応の反応速度 v_2 は、 H_2 と I_2 の濃度に比例するので、

$$v_2 = k_2[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

平衡状態では、正反応と逆反応の反応速度は等しいので、 $v_1 = v_2$

$$\text{より}, k_1[\text{HI}]^2 = k_2[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

$$\text{また、質量作用の法則より、平衡定数は}, K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{k_1}{k_2}$$

問2 v_1 (イ) v_2 (ロ) 見かけの反応速度 (□)

正反応について、はじめのうちは、反応物の濃度 $[\text{HI}]$ が多いので、正反応の反応速度 v_1 は大きい。時間がたつにつれて、 $[\text{HI}]$ が減少するので、 v_1 はしだいに小さくなる。よって、(イ)。

逆反応について、はじめ H_2 , I_2 は 0 なので、反応速度 v_2 は 0。時間がたつにつれて、濃度は増加するので、 v_2 は大きくなる。

よって、(ロ)。

見かけの反応速度は、 $v_1 - v_2$ なので、はじめは大きい。しかし、平衡状態では、 $v_1 = v_2$ より、見かけの反応速度は 0 となる。

よって、(□)。

問3 $K_c = \frac{0.25x^2}{(1.0 - x)^2}$

1.0 mol の HI から x [mol] 変化して平衡状態に達したとき、体積を V [L] とすると、

	2HI	\rightleftharpoons	H_2	+	I_2
反応前	1.0 mol		0 mol		0 mol
変化量	$-x$ mol		$+0.5x$ mol		$+0.5x$ mol
平衡時	$1.0 - x$ mol		$0.5x$ mol		$0.5x$ mol

平衡時の濃度はそれぞれ、

$$[\text{HI}] = \frac{1.0 - x}{V} \text{ [mol/L]}, [\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{0.5x}{V} \text{ [mol/L]}$$

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{\left(\frac{0.5x}{V}\right)^2}{\left(\frac{1.0 - x}{V}\right)^2} = \frac{0.25x^2}{(1.0 - x)^2}$$

例題 3

ヨウ化水素を密閉容器に入れて一定温度にすると、分解して水素とヨウ素が生成する。これについて、次の空欄にあてはまる語または数値を記しなさい。ただし、数値は有効数字2桁まで求めなさい。また、気体はすべて理想気体とし、気体定数は、 $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。

H_2 分子と I_2 分子は反応して HI 分子を生成するとともに、生成した HI 分子も H_2 分子と I_2 分子に分解する。このような反応は [1] とよばれ、十分な時間が経過すれば平衡状態に達する。1.00 L の容器に水素 0.150 mol, ヨウ素 0.200 mol, ヨウ化水素 0.120 mol を入れて、427 °C に加熱した。平衡状態に達したときのヨウ化水素の物質量は 0.360 mol であったので、残っているヨウ素の物質量は [2] mol である。この温度における濃度で表した平衡定数 K_c の値は [3] であり、容器内の圧力は [4] Pa となる。この反応の圧平衡定数 K_p と濃度平衡定数 K_c の間には [5] の関係式が成り立つ。

解答

- 1 可逆反応 2 8.0×10^{-2} 3 54
4 2.7×10^6 5 $K_p = K_c$

2について、 H_2 と I_2 から HI が生成する反応は次の平衡となる。また、反応前 0.120 mol から平衡時は 0.360 mol となっているので、 HI は増加している。

変化量を x [mol] とおくと、

	H_2	+	I_2	\rightleftharpoons	2HI
反応前	0.150		0.200		0.120
変化量	$-x$		$-x$		$2x$
平衡時	$0.150 - x$		$0.200 - x$		$0.120 + 2x$

ここで、平衡時の HI は、

$$0.120 + 2x = 0.360 \quad \therefore x = 0.120 \text{ [mol]}$$

よって、平衡時の I₂ の物質量は、

$$0.200 - 0.120 = 0.080 \text{ [mol]}$$

3について、平衡時の H₂ の物質量は、

$$0.150 - 0.120 = 0.030 \text{ [mol]}$$

体積は 1.00 L のうどなので、平衡時の濃度はそれぞれ次のようにになる。

$$[\text{H}_2] = \frac{0.030}{1.00} \text{ [mol/L]}, [\text{I}_2] = \frac{0.080}{1.00} \text{ [mol/L]}, [\text{HI}] = \frac{0.360}{1.00} \text{ [mol/L]}$$

また、平衡定数 K_c は、

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{0.360}{1.00}\right)^2}{\frac{0.030}{1.00} \times \frac{0.080}{1.00}} = 54$$

4について、平衡時の全物質量は、

$$0.030 + 0.080 + 0.360 = 0.470 \text{ [mol]}$$

じょうたいほううていしき状態方程式に代入する。求める圧力を P [Pa] とすると、

$$P \times 1.00 = 0.470 \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 427)$$

$$\therefore P = 2.73 \times 10^6 \text{ [Pa]}$$

5について、圧平衡定数は、 $K_p = \frac{(P_{\text{HI}})^2}{P_{\text{H}_2}P_{\text{I}_2}}$

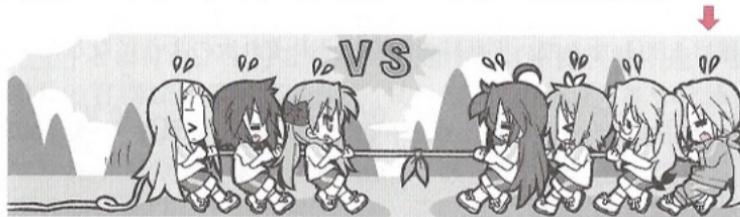
また、状態方程式を変形すると、 $P = \frac{nRT}{V} = [\text{モル濃度}] \times RT$
これを K_p に代入すると、

$$K_p = \frac{(P_{\text{HI}})^2}{P_{\text{H}_2}P_{\text{I}_2}} = \frac{([\text{HI}]RT)^2}{[\text{H}_2]RT \times [\text{I}_2]RT} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = K_c$$

Story 5 平衡移動の原理(ルシャトリエの原理)

平衡状態は、反応物と生成物のつり合いの関係だったよね。この平衡は、条件を変えることによって、つり合いが変化してしまうんだ。

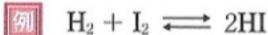
たとえば、綱引きでつり合っているとき、次の図のように、右側に助っ人が1人入ってくると、綱引きのバランスが崩れてしまうから、少し右側につり合いがずれて、新しいつり合いになるよね。



これを平衡の移動といい、この原理を平衡移動の原理(ルシャトリエの原理)というんだ。このルシャトリエの原理をまとめてみよう。

(1) 濃度の影響について考えよう。

濃度を高くすると、濃度の低くなるほうへ平衡が移動するんだ。



外部から H_2 を加えると、 H_2 の濃度の減少する方向、すなわち生成物 HI の増加する方向へ平衡が移動する。

\textcircled{H}_2 が入る



\textcircled{H}_2 を減らそうとする(ルシャトリエの原理)



平衡は右へ移動

(2) 圧力の影響について考えよう。

圧力を高くすると、圧力が低くなる方向(粒子数の減少する方向)へ平衡が移動するんだ。



反応物、生成物の係数より、反応物は $N_2 \times 1$ と $H_2 \times 3$ だから 4 粒子、生成物は $NH_3 \times 2$ だから 2 粒子と考える。

圧力を高くすると、粒子数の減少する方向(4 粒子から 2 粒子)、すなわち NH_3 が増加する方向へ平衡が移動する。

圧力が高くなる(きゅうくつになる)



圧力を小さくしたい(ルシャトリエの原理)



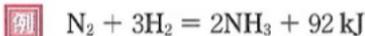
粒子数を減らす方向



平衡は右へ移動

(3) 温度の影響について考えよう。

温度を高くすると、温度の低くなる方向(吸熱方向)^{きゅうねつ}へ平衡が移動するんだ。



正反応は発熱反応(熱が発生する反応)、逆反応は吸熱反応(熱を吸収する反応)。

温度を高くすると、温度が低くなる方向(NH_3 が減少する方向；逆反応)へ平衡が移動する。



(4) 触媒の影響について考えよう。

触媒は、活性化エネルギーを小さくするので、正反応、逆反応ともに反応速度は大きくなり、平衡は移動しないんだ。

例題4

容積可変の密閉容器に、窒素(気体)と水素(気体)を入れて温度、圧力を一定に保つと、次の反応が起こり、アンモニア(気体)が生成され、しばらくして平衡状態に達する。



また、この反応を熱化学方程式で表すと次のようになる。



次の(1)～(4)に示した各条件の変化によって平衡はどちらに移動するか。最も適当なものを、ア～ウから選びなさい。ただし、(1)～(4)に記した条件以外は、変化しないものとする。

- (1) 热を加える
- (2) 圧力を下げる
- (3) 生成したアンモニア(気体)を除く
- (4) 水素(気体)を加える

ア 右に移動する イ 左に移動する ウ 移動しない

解答

(1) イ

熱を加えて温度を高くすると、温度を下げる方向(吸熱方向)へ平衡が移動する。②より、正反応は発熱反応なので、平衡は左に移動する。

(2) イ

圧力を下げると、圧力を高くする方向(粒子数が増加する方向)へ平衡が移動する。①より、平衡は、左へ移動する。

(3) ア

生成したアンモニア NH_3 を除くと、 NH_3 が減少するので、 NH_3 が増加する方向へ平衡が移動する。よって、平衡は右へ移動する。

(4) ア

反応物である水素 H_2 を加えると、水素が減少する方向へ平衡が移動する。よって、平衡は右へ移動する。

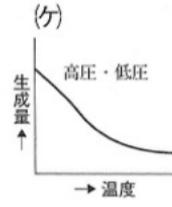
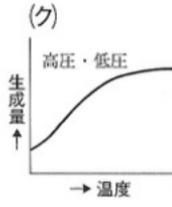
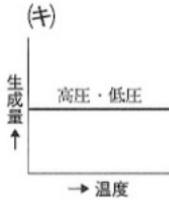
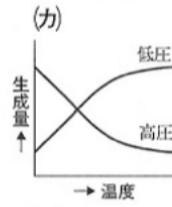
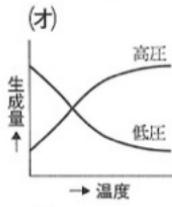
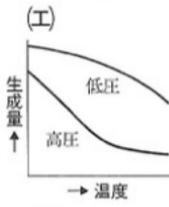
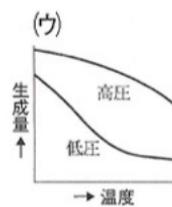
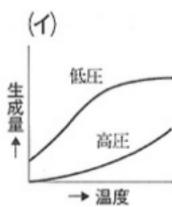
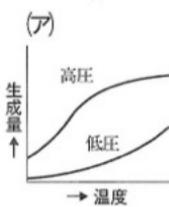
例題5

四酸化二窒素 N_2O_4 が分解して二酸化窒素 NO_2 になる可逆反応の熱化学方程式は、次のように表される。



問1 この反応の平衡定数 K を N_2O_4 と NO_2 の濃度 $[\text{N}_2\text{O}_4]$ と $[\text{NO}_2]$ とで表す式を記しなさい。

問2 N_2O_4 の一定物質量を入れた容器の温度と圧力を変化させた。平衡状態での NO_2 の生成量(物質量)に及ぼす温度と圧力の影響を概略的に図示すると、次の(ア)～(ケ)のどれになるか、答えなさい。



問3 体積 V の容器に n [mol] の N_2O_4 を入れた。 N_2O_4 が分解しない状態での圧力が $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ であったとして、ある温度 T で平衡状態になったときの圧力が $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ であるとすれば、何%の N_2O_4 が分解したか、有効数字2桁で答えなさい。

解答

問1 $K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$

問2 (1)



上の反応式より、温度を高くすると、ルシャトリエの原理より、温度を低くする方向、すなわち吸熱方向へ平衡が移動する。よって、 NO_2 が増加する方向へ平衡が移動する。

また、圧力を高くすると、ルシャトリエの原理より、圧力が減少する方向、すなわち気体の分子数が減少する方向へ平衡が移動する。よって、 NO_2 は減少する。

したがって、 NO_2 の生成量が多くなるのは、温度が高く、圧力が低いときである。よって、適したグラフは(イ)。

問3 20 %

分解した N_2O_4 の割合を α とおく。変化量は次の関係式で表される。

	N_2O_4	\rightleftharpoons	2NO_2
反応前	$n \text{ mol}$		0 mol
変化量	$-n\alpha \text{ mol}$		$+2n\alpha \text{ mol}$
平衡時	$n(1-\alpha) \text{ mol}$		$2n\alpha \text{ mol}$

平衡時の物質量は、

$$n(1-\alpha) + 2n\alpha = n(1+\alpha) [\text{mol}]$$

反応の前後は、体積は $V [\text{L}]$ 、温度 T で変化していないので、物質量比 = 圧力比が成り立つ。

$$\frac{1.2 \times 10^5 \text{ Pa}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} = \frac{n(1+\alpha)}{n} = 1 + \alpha \quad \therefore \quad \alpha = 0.20$$

よって、 $0.20 \times 100 = 20 [\%]$



電離平衡・固体の溶解度(化学II)

この章の目標

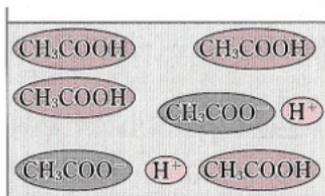
- ① 酸の強弱による電離の違いを理解する。
- ② 弱酸、弱塩基の電離平衡を理解する。
- ③ 緩衝液を理解する。
- ④ 塩の加水分解の反応を理解する。
- ⑤ 溶解度積・固体の溶解度を理解する。

Story 1 電離平衡とは

きょう
強酸と弱酸の違いは、電離度の違いだったよね。

$$\text{電離度}(\alpha) = \frac{\text{電離した酸または塩基の濃度 [mol/L]}}{\text{電離前の酸または塩基の濃度 [mol/L]}}$$

強酸の場合は、電離度 α がほぼ 1 なので、とかした酸がすべて電離している。だから、強酸のときは、水素イオン濃度 $[H^+]$ が簡単に求められるんだね。しかし、弱酸の場合は、電離度 α が小さいので、水溶液中ではほとんど電離せず、弱酸の分子と電離したイオンとが平衡状態になっているんだよ。



この章の目標は、どんな水溶液であっても、pH が求められるようになることだよ。がんばろう !!



塩基の強弱はどう考えればいいの？

答

電離度と同じように考えてもいいんだけど、少し違うのは、塩基の水酸化物(NaOHは Na^+ と OH^-)はイオン結晶なんだ。イオン結晶は水にとけると水和イオンとなるから、完全に電離するんだよ。また、弱塩基のアンモニア NH_3 などの分子には、弱酸と同じように一部が電離しているものもあるけど、弱塩基の水酸化物($\text{Mg}(\text{OH})_2$ など)は、水に加えてもほとんどとけず、電離によって生じる OH^- が少ししかないので、弱塩基なんだ。

Point 16-1 弱酸と弱塩基

- ① 水溶液中でほとんど電離していない。
- ② 分子は、とけても一部だけ電離している。
- ③ 電離の割合には、電離度を使う。

Story ② 弱酸の電離平衡

(1) 濃度 C [mol/L]の1価の弱酸HAがある。この水溶液中の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を求めよう。

このとき電離した弱酸の濃度を x [mol/L]とおくと、関係は次のようにになるんだ。

	HA	\rightleftharpoons	H^+	+	A^-
電離前	C		0		0
変化量	$-x$		$+x$		$+x$
平衡時	$C - x$		x		x

ここで、電離度を α とすると、 $\alpha = \frac{x}{C}$ となるので、 $x = C\alpha$ を代入すると、平衡時の濃度は、それぞれ次のようになる。

$$[\text{HA}] = C(1 - \alpha) [\text{mol/L}] \quad [\text{H}^+] = [\text{A}^-] = C\alpha [\text{mol/L}]$$

これを、電離定数 $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ に代入して、

$$K_a = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1 - \alpha)}$$

$$= \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

ここで、 $\alpha \ll 1$ (または $1 - \alpha \approx 1$) のとき、近似して、

$$K_a = C\alpha^2 \quad \therefore \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

よって、 $[\text{H}^+] = C\alpha = \sqrt{CK_a}$

例 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ のとき、

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

CH_3COOH の濃度を C [mol/L] とおくと、

$$[\text{H}^+] = \sqrt{CK_a}$$

Point 16-2 弱酸の電離平衡

弱酸 HA の濃度 C [mol/L]、電離度 α 、電離定数 K_a とおく。

① 平衡時の濃度は、

$$[\text{HA}] = C(1 - \alpha)$$

$$[\text{A}^-] = [\text{H}^+] = C\alpha$$

② 電離度が 1 より十分小さいとき ($1 - \alpha \approx 1$)、

$$[\text{H}^+] = C\alpha = \sqrt{CK_a}$$

例題 1

次の(1)・(2)の酢酸水溶液中の水素イオン濃度 $[H^+]$ を有効数字2桁で、pHを小数第1位まで求めなさい。ただし、電離度 α は、 $1 - \alpha \approx 1$ とする。また、酢酸の電離定数 $K_a = 2.0 \times 10^{-5}$ [mol/L], $\sqrt{2} = 1.41$, $\log_{10} 2 = 0.30$ とする。

- (1) 0.10 mol/L の酢酸水溶液
- (2) 0.20 mol/L の酢酸水溶液

解答

(1) $[H^+] = 1.4 \times 10^{-3}$ mol/L pH = 2.9

$[H^+] = \sqrt{CK_a}$ に代入すると、

$$[H^+] = \sqrt{0.10 \times 2.0 \times 10^{-5}} = \sqrt{2} \times 10^{-3} = 1.41 \times 10^{-3}$$
 [mol/L]

$$pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}(2^{\frac{1}{2}} \times 10^{-3})$$

$$= 3 - \frac{1}{2} \log_{10} 2 = 3 - \frac{1}{2} \times 0.30 = 2.85$$

(2) $[H^+] = 2.0 \times 10^{-3}$ mol/L pH = 2.7

$[H^+] = \sqrt{CK_a}$ に代入すると、

$$[H^+] = \sqrt{0.20 \times 2.0 \times 10^{-5}} = 2.0 \times 10^{-3}$$
 [mol/L]

$$pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}(2 \times 10^{-3})$$

$$= 3 - \log_{10} 2 = 3 - 0.30 = 2.70$$



(2) のうど 浓度 C [mol/L] の 2 価の弱酸 H_2A がある。この弱酸 H_2A は、次のように 2 段階に電離するんだ。



このとき、第 1 段の電離定数を K_1 、第 2 段の電離定数を K_2 とおくと、 $K_1 > K_2$ なので、 $[H^+]$ を求めるときには、第 1 段の電離のみを考えるといいんだよ。

ここで、第 1 段の H_2A の電離した濃度を x [mol/L] とおくと、

	H_2A	\rightleftharpoons	HA^-	$+$	H^+
電離前	C		0		0
変化量	$-x$		$+x$		$+x$
平衡時	$C - x$		x		x

ここで、 $C > x$ より、 $C - x \approx C$ となるから、平衡時の濃度は次のようになる。

$$[H_2A] = C, \quad [HA^-] = [H^+] = x$$

$$K_1 \text{ に代入すると, } K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} = \frac{x \times x}{C} \quad \therefore \quad x^2 = CK_1$$

$$\text{よって, } [H^+] = x = \sqrt{CK_1}$$

Point 16-3 2 価の弱酸の電離平衡

2 価の弱酸 H_2A の濃度 C [mol/L]、電離度 α 、第 1 段の電離定数 K_1 、第 2 段の電離定数 K_2 とおく。

① 平衡時の濃度は、

$$[H_2A] = C(1 - \alpha)$$

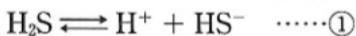
$$[HA^-] = [H^+] = C\alpha$$

② 電離度が 1 より十分小さく ($1 - \alpha \approx 1$)、 $K_1 \gg K_2$ のとき、

$$[H^+] = C\alpha = \sqrt{CK_1}$$

例題 2

硫化水素は次式のように2段階に電離する。



反応①、②の電離定数 K_1 、 K_2 はそれぞれ $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 、 $1.0 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$ であり、次式のようになる。

$$K_1 = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \quad \dots \dots \textcircled{3}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1.0 \times 10^{-15} \text{ mol/L} \quad \dots \dots \textcircled{4}$$

ここで、 $[\text{H}_2\text{S}]$ 、 $[\text{HS}^-]$ 、 $[\text{S}^{2-}]$ 、 $[\text{H}^+]$ は、水溶液中の各成分のモル濃度 [mol/L] を表す。これについて、次の問1・2に答えなさい。数値は有効数字2桁で求めなさい。

問1 硫化水素は、常温・常圧で水に飽和させると、水溶液中の濃度は 0.10 mol/L となる。硫化水素の飽和溶液の pH を計算しなさい。ただし、硫化水素の電離度は1に比べて極めて小さいと仮定してよい。また、 K_2 は K_1 に比べ無視できるほど小さいので、①のみの反応を考えればよい。

問2 塩酸により pH を 2.0 に保った水溶液に、常温・常圧で硫化水素を飽和させたときの $[\text{HS}^-]$ と $[\text{S}^{2-}]$ をそれぞれ求めなさい。ただし、 $[\text{H}_2\text{S}]$ は 0.10 mol/L とする。

解答

問1 4.0

$K_2 < K_1$ より、①のみを考えると、

$$[\text{H}^+] = \sqrt{CK_1} = \sqrt{0.10 \times 1.0 \times 10^{-7}} = 1.0 \times 10^{-4} [\text{mol/L}]$$

よって、 $\text{pH} = 4.0$

問2 $[HS^-] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, $[S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-19} \text{ mol/L}$

pH=2.0の水溶液は、 $[H^+] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$

③に代入すると、

$$K_1 = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]} = \frac{[HS^-] \times 1.0 \times 10^{-2}}{0.10} = 1.0 \times 10^{-7}$$

$$\therefore [HS^-] = \frac{0.10 \times 1.0 \times 10^{-7}}{1.0 \times 10^{-2}} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ [mol/L]}$$

また、④に代入すると、

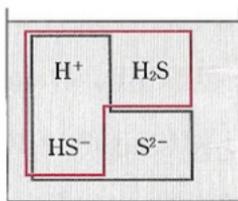
$$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-2} \times [S^{2-}]}{1.0 \times 10^{-6}} = 1.0 \times 10^{-15}$$

$$\therefore [S^{2-}] = \frac{1.0 \times 10^{-6} \times 1.0 \times 10^{-15}}{1.0 \times 10^{-2}} = 1.0 \times 10^{-19} \text{ [mol/L]}$$



第1段と第2段の電離の両方を考えるときの $[H^+]$, $[HS^-]$, $[S^{2-}]$ の値は、なぜ第1段と第2段で数値が同じなの？

答 たしかに、反応式でみると、数値は同じだけど、 H_2S から電離した H^+ と、 HS^- から電離した H^+ の濃度は違うんだ。でも電離定数は、その溶液中に存在する化学種(存在する物質)の濃度の関係を表したものなんだ。まず、次の図を見てみよう。



この濃度を第一段で使うんだ

この濃度を第二段で使うんだ

ここで、電離によって生じた H^+ は、 H_2S の電離と HS^- の電離両方から生じたものを合計しているんだ。また、 HS^- は、 H_2S の電離で生じた HS^- の一部が第2段の電離をした後に残った濃度なんだ。だから、 $[H^+]$ や $[HS^-]$ は第1段、第2段ともに共通なんだよ。

Story ③ 弱塩基の電離平衡

濃度 C [mol/L] のある 弱塩基 B がある。この水溶液中の水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ を求めよう。このとき、弱塩基が電離したモル濃度を x [mol/L] とおくと、関係は次のようになるんだ。

	B	$+$	H_2O	\rightleftharpoons	BH^+	$+$	OH^-
電離前	C				0		0
変化量	$-x$				$+x$		$+x$
平衡時	$C - x$				x		x

ここで、電離度を α とすると、 $\alpha = \frac{x}{C}$ となるので、 $x = C\alpha$ を代入すると、平衡時の濃度はそれぞれ次のようになる。

$$[\text{B}] = C(1 - \alpha), [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] = C\alpha$$

これを、電離定数 $K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$ に代入すると、

$$K_b = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1 - \alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

ここで、 $\alpha \ll 1$ (または $1 - \alpha \approx 1$) のとき、近似して、

$$K_b = C\alpha^2 \quad \therefore \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}}$$

よって、 $[\text{OH}^-] = C\alpha = \sqrt{CK_b}$

例 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ のとき、

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

よって、 $[\text{OH}^-] = C\alpha = \sqrt{CK_b}$

Point 16-4 弱塩基の電離平衡

弱塩基 B の濃度 C [mol/L], 電離度 α , 電離定数 K_b とおく。

- ① 平衡時の濃度は,

$$[B] = C(1 - \alpha) \quad [OH^-] = [BH^+] = C\alpha$$

- ② 電離度が 1 より十分小さいとき ($1 - \alpha \approx 1$)

$$[OH^-] = C\alpha = \sqrt{CK_b}$$

例題 3

次の(1)・(2)のアンモニア水中の水酸化物イオン濃度 $[OH^-]$ を有効数字 2 術で, pH を小数第 1 位まで求めなさい。ただし, 電離度 α は, $1 - \alpha \approx 1$ とする。また, アンモニア水の電離定数 $K_b = 2.0 \times 10^{-5}$ [mol/L], $\sqrt{2} = 1.41$, $\log_{10} = 0.30$ とする。

- (1) 0.10 mol/L のアンモニア水
(2) 0.20 mol/L のアンモニア水

解答

(1) $[OH^-] = 1.4 \times 10^{-3}$ mol/L pH = 11.2

$[OH^-] = \sqrt{CK_b}$ に代入すると,

$$[OH^-] = \sqrt{0.10 \times 2.0 \times 10^{-5}} = \sqrt{2} \times 10^{-3} = 1.41 \times 10^{-3}$$
 [mol/L]

$$pOH = -\log_{10}[OH^-] = -\log_{10}(2^{\frac{1}{2}} \times 10^{-3}) = 3 - \frac{1}{2}\log_{10}2 = 2.85$$

よって, pH = 14 - pOH = 14 - 2.85 = 11.15

(2) $[OH^-] = 2.0 \times 10^{-3}$ mol/L pH = 11.3

$[OH^-] = \sqrt{CK_b}$ に代入すると,

$$[OH^-] = \sqrt{0.20 \times 2.0 \times 10^{-5}} = 2.0 \times 10^{-3}$$
 [mol/L]

$$pOH = -\log_{10}[OH^-] = -\log_{10}(2 \times 10^{-3}) = 3 - \log_{10}2 = 2.70$$

よって, pH = 14 - pOH = 14 - 2.70 = 11.30

Story ④ 緩衝液

(1) 緩衝とは

「緩衝」とは、字の表すとおり、「衝撃による変化を緩やかにする」だね。では、「緩衝液」とは何だろう？ 酸・塩基に関係していることを考えると、「酸や塩基(衝撃)によるpHの変化を緩やかにする溶液」であることがわかるね。緩衝液には、

- ① 弱酸とその塩の混合溶液(酢酸と酢酸ナトリウムの混合溶液)
- ② 弱塩基とその塩の混合溶液(アンモニアと塩化アンモニウムの混合溶液)

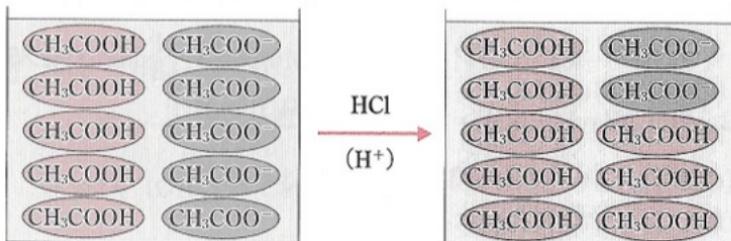
などがあるよ。これらと弱酸や弱塩基の溶液との違いを考えてみよう。

(2) 緩衝作用

水、緩衝液のそれぞれに、塩酸または水酸化ナトリウム水溶液を加えると、pHはどのように変化するか考えてみよう。

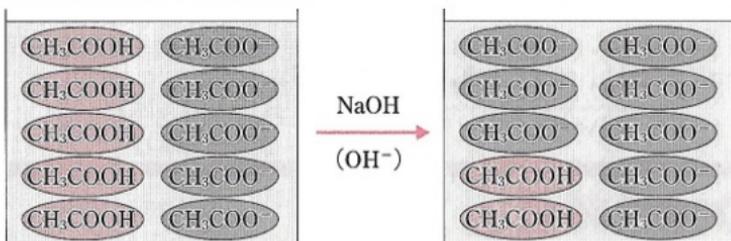
- 水に少量のHClを加えると、加えたHClは H^+ と Cl^- に電離し、 H^+ がたくさん存在するから、pHの変化は大きくなる。

しかし、酢酸と酢酸ナトリウムからなる緩衝液にHClを加えると、HClの電離によって生じた H^+ が酢酸イオンと反応するので、 $[H^+]$ の変化はわずかになり、pHの変化はかなり小さくなる。



- 水に少量のNaOHを加えると加えたNaOHは Na^+ と OH^- に電離し、 OH^- がたくさん存在するから、pHの変化は大きくなる。

しかし、緩衝液に NaOH を加えると NaOH の電離によって生じた OH^- が酢酸と反応するので、pHの変化はかなり小さくなる。



(3) 緩衝液のpH計算

酢酸と酢酸ナトリウムからできた緩衝液のpHを求めよう。

酢酸ナトリウム CH_3COONa は水にとけやすい塩なので、水溶液中で CH_3COO^- と Na^+ に完全に電離する。酢酸ナトリウム CH_3COONa の濃度を C_s [mol/L] とおくと、

	CH_3COONa	\longrightarrow	CH_3COO^-	$+ \text{Na}^+$
電離前	C_s		0	0
変化量	$-C_s$		$+C_s$	$+C_s$
電離後	0		C_s	C_s

また、酢酸 CH_3COOH は一部が電離しているので、水溶液中では平衡状態となっている。酢酸 CH_3COOH の濃度を C [mol/L]、電離度を α とおくと、

	CH_3COOH	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	$+ \text{H}^+$
電離前	C		0	0
変化量	$-C\alpha$		$+C\alpha$	$+C\alpha$
平衡時	$C(1 - \alpha)$		$C\alpha$	$C\alpha$

これらが混合しているので、平衡状態になったときのそれぞれの濃度は、次のようになる。

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C(1 - \alpha) \approx C \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C\alpha + C_s \approx C_s \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{H}^+] = C\alpha \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{Na}^+] = C_s \text{ [mol/L]}$$

これを、酢酸の電離定数に代入すると(ただし、 $[H^+]$ は代入せずに),

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{C_s[H^+]}{C}$$

よって、 $[H^+] = \frac{C}{C_s} \times K_a$ となるんだよ。

Point 16-5 緩衝液

① 緩衝液は、少量の酸または塩基を加えても、pHの変化が小さい溶液。

② 酸 HA の濃度 C [mol/L], ナトリウム塩 NaA の濃度 C_s [mol/L], 電離定数 K_a とおくと、平衡時の濃度は、 $[HA] = C$, $[A^-] = C_s$ より,

$$K_a = \frac{C_s[H^+]}{C}$$

が成り立つ。なお、塩基でも同じようになる。

例題 4

次の(1)～(3)の水溶液の水素イオン濃度を有効数字2桁まで、pHを小数第1位まで求めなさい。ただし、電離定数 $K_a = 2.0 \times 10^{-5}$ [mol/L], $\log_{10}2 = 0.30$, $\log_{10}3 = 0.48$ とする。

- (1) 0.50 mol の酢酸と 0.50 mol の酢酸ナトリウムが含まれる混合水溶液
- (2) 1.0 mol の酢酸 CH₃COOH に 0.50 mol の水酸化ナトリウム NaOH を加えた水溶液
- (3) 1.0 mol の酢酸 CH₃COOH に 0.40 mol の水酸化ナトリウム NaOH を加えた水溶液

・解答・

$$(1) \quad [\text{H}^+] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 4.7$$

酢酸と酢酸ナトリウムの物質量が等しいので、平衡時の濃度は、
 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ となる。

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = [\text{H}^+] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(2.0 \times 10^{-5})$$

$$= 5 - \log_{10} 2 = 4.70$$

$$(2) \quad [\text{H}^+] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 4.7$$

酢酸 1.0 mol に水酸化ナトリウム 0.50 mol を加えると、次の中和反応が起こる。

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$				
中和前	1.0	0.50	0	0
変化量	-0.50	-0.50	+0.50	+0.50
中和後	0.50	0	0.50	0.50

中和反応後の水溶液には、酢酸と酢酸ナトリウムがともに 0.50 mol ずつ存在している。 平衡の前に中和反応が優先 !!

酢酸と酢酸ナトリウムの物質量が等しいので、平衡時の濃度は、
 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ となる。

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = [\text{H}^+] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(2.0 \times 10^{-5})$$

$$= 5 - \log_{10} 2 = 4.70$$

$$(3) \quad [\text{H}^+] = 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 4.5$$

酢酸 1.0 mol に水酸化ナトリウム 0.40 mol を加えると、次の中和反応が起こる。



中和前	1.0	0.40	0	0
変化量	-0.40	-0.40	+0.40	+0.40
中和後	0.60	0	0.40	0.40

中和反応後の水溶液には、酢酸 0.60 mol と酢酸ナトリウム 0.40 mol が存在している。

平衡時の濃度の比は、

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] : [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.60 : 0.40 = 3 : 2 \text{ となる。}$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{2 \times [\text{H}^+]}{3} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = 3.0 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(3.0 \times 10^{-5})$$

$$= 5 - \log_{10} 3 = 4.52$$

緩衝液は pH の変化を
小さくするんだね



Story 5 塩の加水分解

(1) 塩が水にとけると、その水溶液は何性を示すんだろう？ 化学Iでは、その塩がどの酸とどの塩基を中和してつくられるかで、水溶液が何性を示すかを考えたよね。だけど本当は、どの加水分解の反応が起こるかによって、水溶液が何性を示すかを考えるんだよ。

(2) 加水分解は、弱酸のイオンや弱塩基のイオンが水と反応して、もとの弱酸や弱塩基に戻ろうとする反応なんだ。では、酢酸ナトリウムと塩化アンモニウムの水溶液での加水分解を考えてみよう。

- ① 酢酸ナトリウム CH_3COONa は、水溶液中で CH_3COO^- と Na^+ に完全に電離している。



いま、 CH_3COO^- は酢酸(弱酸)のイオンなので、 CH_3COO^- の一部が加水分解する。



また、 Na^+ は水酸化ナトリウム(強塩基)からのイオンと考えると、加水分解しない。

よって、水溶液中に OH^- が生じ、水溶液は塩基性を示す。

- ② 塩化アンモニウム NH_4Cl は、水溶液中で NH_4^+ と Cl^- に完全に電離している。



いま、 NH_4^+ はアンモニア(弱塩基)のイオンなので、 NH_4^+ の一部が加水分解する。



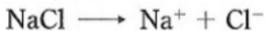
また、 Cl^- は塩酸(強酸)からのイオンと考えると、加水分解しない。

よって、水溶液中に $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}^+)$ が生じ、水溶液は酸性を示す。



なぜ NaCl の水溶液は 中性なのかしら？

答 NaCl は水溶液中で Na^+ と Cl^- に完全に電離している。



Na^+ も Cl^- も加水分解しないから、水溶液は中性になるんだ。

例題 5

次の(1)～(4)の塩の水溶液は、酸性、中性、塩基性のうち何性を示すか、答えなさい。

- (1) KCl (2) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (3) NaHCO_3 (4) NaHSO_4

解答

(1) 中性

K^+ は水酸化カリウム(強塩基)からのイオン、 Cl^- は塩酸(強酸)からのイオンなので、加水分解しない。よって、中性を示す。

(2) 酸性

NH_4^+ はアンモニア(弱塩基)からのイオンなので、 NH_4^+ の一部が加水分解する。



また、 SO_4^{2-} は硫酸(強酸)からのイオンと考えると、加水分解しない。よって、水溶液中に $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}^+)$ が生じるので、水溶液は酸性を示す。

(3) 塩基性

HCO_3^- は炭酸(弱酸)からのイオンなので、 HCO_3^- の一部が加水分解する。



また、 Na^+ は水酸化ナトリウム(強塩基)からのイオンと考えられるので、加水分解しない。よって、水溶液中に OH^- が生じるので、水溶液は塩基性を示す。

(4) 酸性

NaHSO₄ は水溶液中で 硫酸水素イオン HSO₄⁻ と Na⁺ に電離する。

HSO₄⁻ はさらに次のように電離する。



Na⁺ は加水分解しない。よって、水溶液中には H⁺ が生じてるので酸性を示す。

(3) 塩がとけた水溶液の pH を求めていこう。まず、塩の加水分解反応から確認してみよう。

- ① 醋酸ナトリウム(塩基性)は、酢酸イオンの一部が加水分解することによって OH⁻ を生じるから、塩基性を示すんだったよね。ここで、酢酸ナトリウム(酢酸イオン)の濃度を C [mol/L]、生じた OH⁻ (反応した CH₃COO⁻) の濃度を x [mol/L] とおく。

CH ₃ COO ⁻ + H ₂ O ⇌ CH ₃ COOH + OH ⁻			
反応前	C	0	0
変化量	-x	+x	+x
平衡時	C - x	x	x

よって、平衡時の水溶液中に存在するイオンの濃度は、それぞれ次のようになるんだ。

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C - x \approx C \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] = x \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_w$$

これらの関係を酢酸の電離定数 K_a に代入すると、

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C \times [\text{H}^+]}{[\text{OH}^-]} = \frac{C \times [\text{H}^+]}{\frac{K_w}{[\text{H}^+]}} \\ &= \frac{C \times [\text{H}^+]^2}{K_w} \end{aligned}$$

$$\text{よって, } [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_w}{C}}$$

- ② 塩化アンモニウム(酸性)^{えんか}^{さんせい}は、アンモニウムイオンの一部が加水分解^{ぶんかい}することによって H^+ を生じるから、酸性を示すんだったよね。ここで、塩化アンモニウム(アンモニウムイオン)の濃度を C [mol/L]、生じた H^+ (反応した NH_4^+)の濃度を x [mol/L] とおく。

	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$		
反応前	C	0	0
変化量	$-x$	$+x$	$+x$
平衡時	$C - x$	x	x

よって、^{へいこう}平衡時の水溶液中に存在するイオンの濃度はそれぞれ次のようになるんだ。

$$[\text{NH}_4^+] = C - x \approx C \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}^+] = x \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_w$$

これらの関係をアンモニアの電離定数 K_b に代入すると、

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{C \times \frac{K_w}{[\text{H}^+]}}{[\text{H}^+]} = \frac{C K_w}{[\text{H}^+]^2}$$

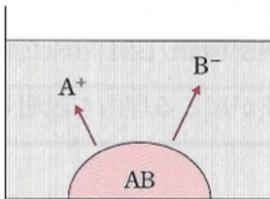
$$\text{よって, } [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{C K_w}{K_b}}$$

Point 16-6 塩の加水分解と pH

- ① 弱酸、弱塩基からのイオンが、 H_2O から H^+ または OH^- を受けとり、もとの弱酸、弱塩基に戻ろうとする反応。
- ② 加水分解反応はごくわずかなので、pH 変化は小さい。

Story 6 溶解度積

沈殿するものとして、塩化銀 AgCl 、硫酸バリウム BaSO_4 などがあるね。これらがすべて沈殿するかどうかを考えるのが溶解平衡だ。
溶解平衡は、飽和溶液中で成り立つ平衡で、たとえば、ある化合物 AB が電離して A^+ と B^- になるとき、次式のような平衡になるんだ。



このとき、水溶液中に存在する A^+ と B^- の濃度をそれぞれ $[\text{A}^+]$ 、 $[\text{B}^-]$ とすると、次の関係式が成り立つ。

$$[\text{A}^+] [\text{B}^-] = K_{\text{sp}}$$

ここで、 K_{sp} を溶解度積といい、溶液内に存在するイオンの濃度の積の最大値を表すんだよ。

例 ピーカーの中に水が入っていて、これに塩化銀 AgCl を加えていくと、 AgCl は難溶性の塩なので、ピーカーの底に AgCl の沈殿が生じる。このとき、 AgCl の一部は次のように電離しているんだ。



Ag^+ と Cl^- の濃度を x [mol/L] とおくと、

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = x \text{ [mol/L]}$$

よって、 $K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = x^2 (\text{mol/L})^2$ となるんだ。

Point 16-7 溶解度積

- ① 溶液中に存在できるイオンの濃度の積の最大値。
- ② K_{sp} で表す。

例題 6

固体の塩化銀 AgCl を水に加えると、ごくわずかにとけて、飽和水溶液になる。とけた塩化銀はほぼ完全に電離し、固体の塩化銀との間に次の溶解平衡が成り立つ。



塩化銀の沈殿と溶解平衡にある水溶液に Cl^- を加えると、平衡は左に移動して、あらたな AgCl(固) が生成し沈殿の量が増える。塩化銀の溶解度積は、 $K_{\text{sp}} = 1.69 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ とする。

これについて、次の問 1・2に答えなさい。

問 1 塩化銀の溶解度 [mol/L] を求めなさい。

問 2 下線部の現象が起こる理由を説明しなさい。

解答

問 1 $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

固体の AgCl の溶解度を x [mol/L] とおくと、とけた AgCl は水溶液中では完全に電離しているので、



$$x \text{ [mol/L]} \quad x \text{ [mol/L]}$$

よって、水溶液中の Ag^+ , Cl^- の濃度は、

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = x \text{ [mol/L]}$$

K_{sp} に代入すると、

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = x^2 = 1.69 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$$

$$\therefore x = 1.3 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

問 2 Cl^- が増加すると、ルシャトリエの原理より、 Cl^- を減少させる方向、すなわち AgCl の沈殿が増加する方向に平衡が移動するから。

溶解平衡にある溶液に Cl^- を加えると、



Cl^- が増加すると、 Cl^- を減少させる方向に平衡が移動する。

例題 7

塩化銀 AgCl (式量143.5)は水に難溶性であるが、純水に対して $25\text{ }^\circ\text{C}$ で $1.3 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ とする。

一般に、 AgCl のような難溶性の塩は、水中で完全に電離し、かつ陽イオン濃度と陰イオン濃度の積を溶解度積 K_{sp} とした場合、次の関係が知られている。

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

いま、0.256 g の塩化銀をはかり取り、これを $25\text{ }^\circ\text{C}$ で濃度 $1.0 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ の塩酸溶液 1 L に加えてよくかくはんした。銀イオン Ag^+ の濃度は何 mol/L か、有効数字 2 桁で求めなさい。

解答

$$1.7 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$$

加えた AgCl は、 $\frac{0.256}{143.5} \approx 1.78 \times 10^{-3}\text{ [mol]}$

この値は、 $1.3 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ より大きいので、 AgCl の沈殿が生じる。

ここで、 AgCl の溶解度が $1.3 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ なので、

$$\text{溶解度積 } K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1.3 \times 10^{-5})^2$$

$$= 1.69 \times 10^{-10}\text{ (mol/L)}^2$$

また、^{えんさん} 塩酸 HCl の濃度が $1.0 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ なので、

$$\text{水溶液中の } [\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.69 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-3}} = 1.69 \times 10^{-7}\text{ [mol/L]}$$

うっひー、なんだ
か難しいのう！

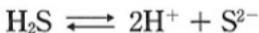


例題8

硫化亜鉛 ZnS は、水に難溶性の化合物である。しかし、わずかにとけてイオンに電離し、次のような溶解平衡が成り立つ。



このとき溶解度積は、温度一定の場合常に一定となる。25 ℃でその溶解度積は、 1.0×10^{-23} (mol/L)² である。また硫化水素は、水にとけると水の中で次のような電離平衡になる。



$$K = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1.2 \times 10^{-22} \text{ (mol/L)}^2$$

硫化水素の飽和溶液では、 $[\text{H}_2\text{S}] = 1.0 \times 10^{-1}$ mol/L と一定であるから、溶液の pH を調節して溶液中に存在する硫化物イオン濃度を変えることができ、溶液の pH を適当に調節して硫化水素を通じることにより、硫化亜鉛を沈殿させて溶液中の亜鉛イオン濃度を調節することができる。これについて、次の問1・2に、有効数字2桁で答えなさい。

問1 pH 1.0 の溶液中の硫化物イオン S^{2-} の濃度を求めなさい。

問2 亜鉛イオン濃度が 1.0×10^{-2} mol/L である水溶液を、溶液の pH を 1.0 に調節して、硫化水素を通じた。溶液中に存在する亜鉛イオンの濃度を求めなさい。

・解答・

問1 1.2×10^{-21} mol/L

pH=1.0 より、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-1}$ mol/L。また、溶液中の硫化水素の濃度は、 $[\text{H}_2\text{S}] = 1.0 \times 10^{-1}$ mol/L より、

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{(1.0 \times 10^{-1})^2[\text{S}^{2-}]}{(1.0 \times 10^{-1})} = 1.2 \times 10^{-22} \text{ (mol/L)}^2$$

よって、 $[\text{S}^{2-}] = 1.2 \times 10^{-21}$ [mol/L]

問2 $8.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

溶解度積 $K_{\text{sp}} = [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-23} (\text{mol/L})^2$ より、
[S²⁻] = $1.2 \times 10^{-21} \text{ mol/L}$ を代入すると、

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{1.0 \times 10^{-23}}{1.2 \times 10^{-21}} = 8.33 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]}$$

はじめの Zn²⁺ の濃度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ より小さいから、ZnS の沈殿が生じているよ

よって、求める Zn²⁺ の濃度は、

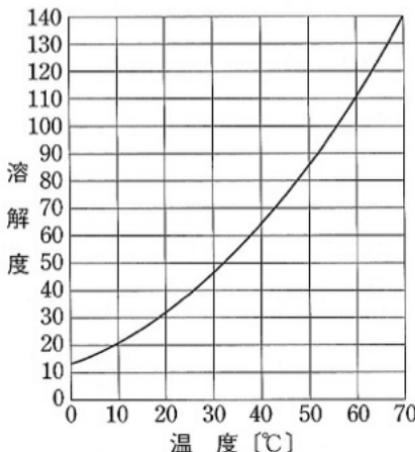
$$[\text{Zn}^{2+}] = 8.33 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]}$$

Story 7 固体の溶解度

前の章で溶解度積を勉強したね。この章では、温度による固体の溶解度の違いとその計算を勉強しよう。

(1) 固体が水に溶けるとき、温度によってその溶け方が異なってくるんだ。たとえば、下のグラフは硝酸カリウム KNO₃ の水 100 g に対する溶解度を表した曲線なんだ。

このグラフの曲線は溶解度曲線といつて、その温度でどのくらい固体がとけるかを表しているから、この曲線で KNO₃ はとかす水の温度が高くなるほど、またとかす水の質量が大きくなるほどたくさんとけるということがわかるんだよ。





グラフの傾きは、どの物質でもこんな急激なの？

答 やっぱり、物質によってグラフの傾きはいろいろあるんだよ。たとえば、塩化ナトリウム NaCl は温度が変化しても溶解度はあまり変わらないんだ。だから、温度を下げても NaCl は析出しにくいんだよ。

(2) 再結晶法

温度による溶解度の差を利用し、純物質を析出させて分離する方法で、この再結晶法によってうまく取り出せるのは、溶解度の差が大きい物質なんだよ。

たとえば、 KNO_3 は水 100 g に対して、溶解度は次の表のようになるよ。

温 度 [°C]	20 °C	40 °C
溶解度 [g]	32 g	64 g

いま、40 °C の水 100 g に KNO_3 をとかして飽和溶液とする。この飽和溶液を 20 °C まで冷却すると、析出する KNO_3 は、 $64 - 32 = 32$ [g] となるんだ。では、水が 100 g ではなく 50 g だったら、析出する KNO_3 の質量[g]はどうなるかというと、水の質量が $\frac{1}{2}$ なので、とかく KNO_3 も $\frac{1}{2}$ となるよ。だから、析出する KNO_3 も $\frac{1}{2}$ になるから、 $32 \times \frac{1}{2} = 16$ [g] になるよ。

Point 16-8 固体の溶解度

- とかく水の質量が大きいほどたくさんとける。
- 溶解度の差が大きいほど、再結晶法で分離しやすい。

例題 9

次の(1)～(3)に答えなさい。ただし、塩化カリウムの水に対する溶解度は、20℃で32、80℃で52とする。

- (1) 塩化カリウムの80℃飽和水溶液240g中に溶けている溶質は何gか、整数で求めなさい。
- (2) (1)の溶液で、水を60g蒸発させると析出する溶質は何gか、整数で求めなさい。
- (3) 塩化カリウムの80℃飽和水溶液240gを20℃まで冷却すると析出する溶質は何gか、整数で求めなさい。

解答

(1) 82g

80℃の溶解度は52より、水100gにKClは52gとけることがわかる。よって、求める飽和水溶液240g中のKClの質量をx[g]とすると、

$$\frac{\text{KClの質量}}{\text{飽和水溶液の質量}} = \frac{52}{100+52} = \frac{x}{240} \quad \therefore x = 82.1 \text{ [g]}$$

(2) 31g

240g中に含まれる水の質量は、 $240 - 82.1 = 157.9 \text{ [g]}$
析出するKClの質量をy[g]とすると、

$$\frac{\text{KClの質量}}{\text{水の質量}} = \frac{52}{100} = \frac{82.1 - y}{157.9 - 60} \quad \therefore y = 31.1 \text{ [g]}$$

(3) 32g

240gの飽和溶液に含まれる水の質量は157.9なので、20℃に冷却したときに水157.9gにとけるKClの質量をz[g]とすると、

$$\frac{\text{KClの質量}}{\text{水の質量}} = \frac{32}{100} = \frac{z}{157.9} \quad \therefore z = 50.5 \text{ [g]}$$

よって、析出量は、 $82.1 - 50.5 = 31.6 \text{ [g]}$

(3) 結晶水を含む固体の溶解度

61ページの溶液の濃度計算で、シュウ酸二水和物 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ や
硫酸銅(II)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の考え方を勉強したよね。

では、これらを使って、固体の溶解度の計算方法を、例題10 で見てみよう。

例題 10

100 g の水に対する硫酸銅(II)の溶解度は 30 °C で 25.0, 60 °C で 40.0 である。いま 60 °C の硫酸銅(II)飽和水溶液 300 g を 30 °C まで冷却したとき、硫酸銅(II)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ は何 g 析出するか、整数で求めなさい。ただし、 $\text{H}_2\text{O}=18.0$, $\text{CuSO}_4=160$ とする。

・解答・

58 g

60 °C の飽和水溶液 300 g 中の CuSO_4 の質量を x [g] とすると、

$$\frac{\text{CuSO}_4 \text{の質量}}{\text{水溶液の質量}} = \frac{x}{300} = \frac{40}{100+40} \quad \therefore x = 85.7 \text{ [g]}$$

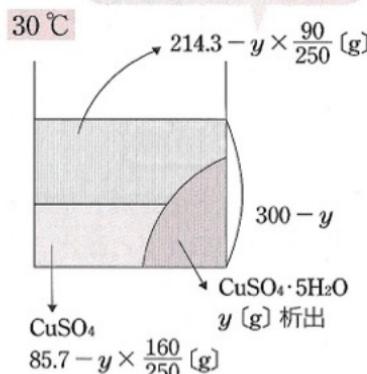
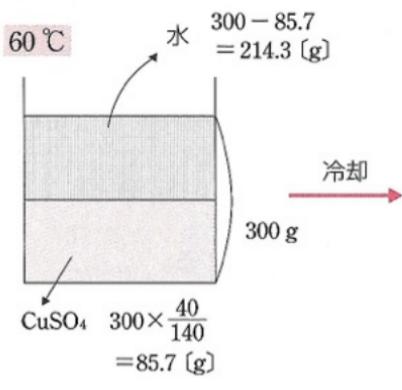
30 °C に冷却したときに析出した $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の質量 を y [g] とすると、

$$\frac{\text{CuSO}_4 \text{の質量}}{\text{水溶液の質量}} = \frac{25}{100+25} = \frac{85.7 - \frac{160}{250}y}{300-y} \quad \therefore y = 58.4 \text{ [g]}$$

この関係を図に表すと次のようになるよ。



水もいっしょに溶液から
なくなっちゃうんだよ



Point 16-9 水和物の固体の溶解度

- ① 析出する水和物の質量を x [g] などとおく !!
- ② 溶液中の溶媒(水)の質量は減少する。



コロイド(化学Ⅱ)

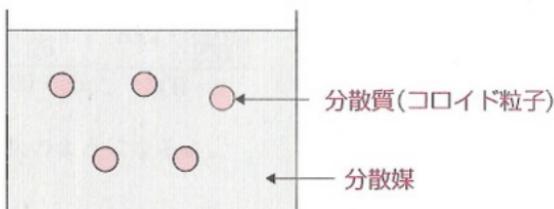
この章の目標

- ① コロイドの定義を確認する。
- ② 親水コロイドと疎水コロイドの違いを区別する。
- ③ コロイドの性質を理解する。

Story ① コロイドとは

コロイド粒子の大きさは、 $10^{-7} \sim 10^{-5}$ cm程度で、水溶液中の水分子やイオンよりは非常に大きい粒子ではあるが、沈殿など目に見えるような固体よりは小さい粒子なんだ。

ここで、コロイド粒子を**分散質**といい、コロイド粒子が存在する**空間**を**分散媒**というんだ。この分散質や分散媒は、固体、液体、気体など、さまざまな状態の物質が当てはまるんだよ。



▲ コロイド溶液





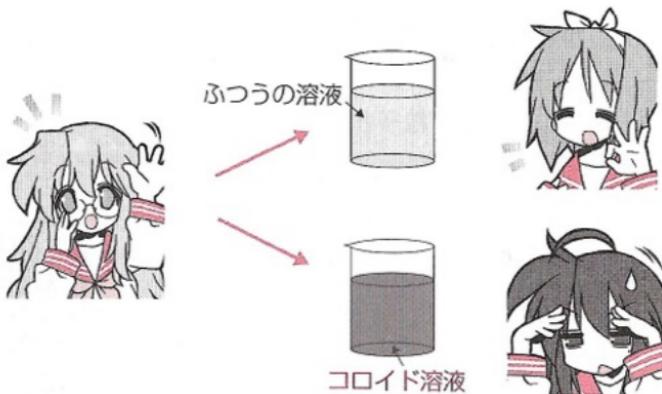
「分散媒、分散質」と「ようめい ようしつ」は何が違うのか？

答 溶媒や溶質は溶液についてのことばだったね。つまり、溶質が溶媒にとけている液体が溶液だ。でも、コロイド溶液の場合は、とけているわけではないんだよ。だから、コロイドを考えていくときには、空間(気体、液体、固体)があつてその空間に大きな粒子(コロイド粒子)が分散していると考えるんだ。だから、全体を分散系として、その空間を分散媒、コロイド粒子を分散質とよぶんだよ。



コロイド溶液と、ふつうの溶液の区別がつかないんだけど……

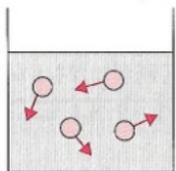
答 粒子の大きさで区別するんだ。まず、ふつうの溶液に含まれる溶質は分子またはイオンで、非常に小さいんだ。だから、半透膜(セロハン膜)を通過してしまうんだ。でも、コロイド溶液のコロイド粒子はかなり大きいから、ろ紙は通過できるけど、半透膜は通過できないんだ。また、見た目にも違いがあるんだよ。ふつうの溶液をビーカーに入れて、ビーカーごしに見ると、ビーカーを通して反対側が見えるよね。でもコロイド溶液は、沈殿はしていないけど、反対側がはつきりとは見えないんだ。



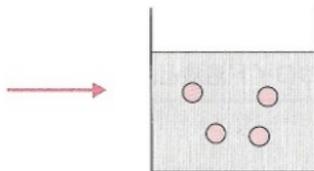
コロイドには、さまざまなものがあるんだ。次の表で見てみよう。

名 称	説 明	例
ゾ ル	コロイド粒子が液体中に分散しているもの	牛乳
ゲ ル	ゾルが流動性を失ったもの	ゼラチン
エーロゾル	コロイド粒子が気体中に分散しているもの	霧、煙
キセロゲル	ゲルから分散媒を取り除き乾燥させたもの	シリカゲル

まず、ゾルとゲルを区別してみよう。ゾルは、一般にコロイド溶液とよばれているんだ。このコロイド溶液を固めるとゲルになるんだよ。



▲ ゾル



▲ ゲル

さらに、エーロゾルは、身边にあるものとしては煙なんだ。空気中にモクモクあがる煙は、炭素の粒たんそくがコロイド粒子となって気体中に出たものなんだよ。

Point 17-1 コロイドの名称

- ① ゾルが動かなくなるとゲル。ゲルから分散媒を取り除くとキセロゲル。
- ② 気体中にコロイド粒子があるとエーロゾル。



Story ② コロイド溶液の分類

コロイド溶液を分類するとき、コロイド粒子の形成のされ方によつて、次のように分類されるんだ。

▶分子コロイド……1個の分子で、コロイド粒子をつくっているため、分子量が大きくなる。

例 タンパク質やデンプン



▲ 分子コロイド

▶会合コロイド……小さな粒子がたくさん集まってコロイド粒子をつくっている。

例 セッケン



▲ 会合コロイド

▶分散コロイド……水にとけにくい物質が沈殿しているのではなくて、小さなたまりとなってコロイド粒子をつくっている。

例 水酸化鉄(Ⅲ)コロイド、炭素、硫黄

Point 17-2 コロイドの分類

- ① 分子コロイドは1分子でコロイド粒子となる。
- ② 会合コロイドは分子が集まってコロイド粒子となる。
- ③ 分散コロイドは小さなたまりがコロイド粒子となる。

Story ③ 親水コロイド、疎水コロイド、保護コロイド

親水コロイドは、親水性(水と仲がいい性質)で、疎水コロイドは、疎水性(水と仲がわるい性質)なんだ。

▶親水コロイド……コロイド粒子が水と水和することによって、安定に存在している。

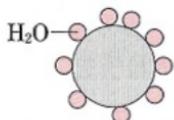
例 牛乳、ゼラチンなど有機物のコロイド

▶疎水コロイド……コロイド粒子どうしの粒子間引力とコロイド粒子の電荷による反発によって、安定化している。

例 粘土、水酸化鉄(Ⅲ)コロイドなど無機物のコロイド

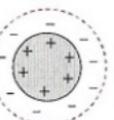
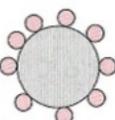
▶保護コロイド……疎水コロイドを安定化させるために加える親水コロイド。

例 墨汁に加える二カワ



水分子が水和して安定

▲ 親水コロイド



電気的反発により安定

▲ 疎水コロイド

Point 17-3 親水コロイド、疎水コロイド、保護コロイド

- ① 親水コロイド：水和することにより安定する、有機物のコロイド
- ② 疎水コロイド：粒子どうしの電気的反発により安定する、無機物のコロイド
- ③ 保護コロイド：疎水コロイドに加える親水コロイド

例題1

コロイド粒子を分散させている物質を **1**，分散しているコロイド粒子を **2** という。**1** が気体の場合には、エーロゾルという。**1** が液体の場合には、固体、液体、気体が分散質となっているコロイドがそれぞれ存在する。例えば、絵の具や練り歯磨き、牛乳、マヨネーズがある。墨汁の **1** は水で、**2** として炭素の微粉末と「にかわ」を含んでいる。このとき炭素の微粉末は **3** コロイド、「にかわ」は **4** コロイドとしてはたらいている。**1** が固体の例としては、スポンジ、寒天、色ガラスなどがあげられる。

これについて、次の問1・2に答えなさい。

問1 **1**～**4** にあてはまる適切な語を答えなさい。

問2 下線部のコロイドの状態に関する説明で正しい文を、次の(ア)～(ウ)から1つ選び、記号で答えなさい。

- (ア) 水分子に囲まれた炭素の微粉末と、水分子に囲まれた「にかわ」がそれぞれ独立して水中に分散している。
- (イ) 水分子に囲まれた「にかわ」が、炭素の微粉末のまわりをとり囲んだ状態で水中に分散している。
- (ウ) 水分子に囲まれた炭素の微粉末が、「にかわ」のまわりをとり囲んだ状態で水中に分散している。

解答

問1 1 分散媒 2 分散質 3 疎水
4 親水(または保護)

問2 (イ)

疏水コロイドである炭素の微粉末を、保護コロイドであるニカラガ^{たんそ}が^びふんまつ^{きょうせき}とり囲んで、炭素の微粉末の凝析を防いでいる。

Story ④ コロイド溶液の性質

(1) コロイド粒子の大きさによる現象として、次のようなものがあるんだ。

- ① コロイド粒子は、^{より大きい}溶媒粒子より大きいので、コロイド溶液に光束を当てるとき、^{こう}コロイド溶液内に光の進路が見えるんだ。これをチンダル現象というんだ。

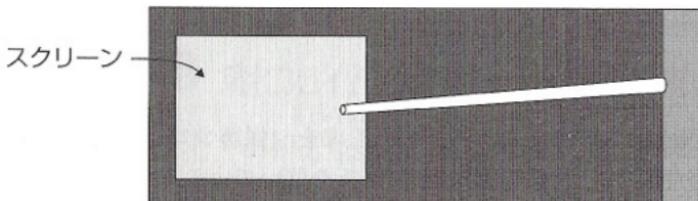


これは、光がコロイド粒子に衝突することによって、光が散乱してしまうからなんだ。



なかなかイメージできないんだけど……

- 答 映画館で上映中に見上げたとき、光のすじが見えたことはないかな？ これは、映画館内のほこりがコロイド粒子となって、チンダル現象が起こっているんだよ。また、港の灯台のライトが遠くまで光るものもこの現象なんだ。



② コロイド溶液を限外顕微鏡で観察すると、コロイド粒子が動いているように見える。これをブラウン運動というんだ。



▲ 限外顕微鏡で見たもの



コロイド粒子は動き回るの？

答 コロイド粒子は、溶媒粒子より大きいよね。だから動きやすいのは、コロイド粒子より溶媒粒子なんだ。コロイド粒子が動くというより、コロイド粒子に溶媒粒子がぶつかって、コロイド粒子が動かされているんだよ。



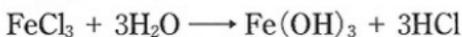
限外顕微鏡とか光学顕微鏡って、どういう顕微鏡なの？

答 光学顕微鏡は、今までに見たことがある一般的な顕微鏡のことなんだよ。限外顕微鏡は、強い光を当てることによって、コロイド粒子のブラウン運動を観察するものなんだ。

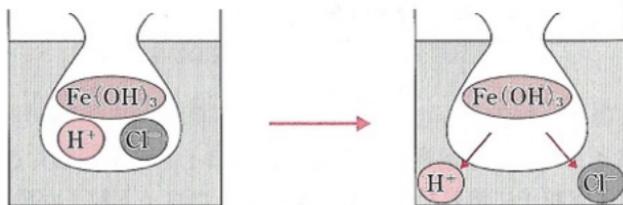


- ③ 半透膜に不純物を含むコロイド溶液を入れて純水につけると、イオンや水分子は小さい粒子なので半透膜を通過できるけど、コロイド粒子は大きい粒子なので半透膜を通過できないんだ。これを利用して、コロイド溶液を精製する方法を透析というんだよ。

たとえば、塩化鉄(III) FeCl_3 水溶液を沸騰水に加えると、水酸化鉄(III) Fe(OH)_3 のコロイド溶液が生成する。この反応は次式で表される。



この溶液を半透膜に入れて純水につけると、次の図のように、半透膜内部にある H^+ や Cl^- が半透膜を通過して、外に出るんだ。



Point 17-4 コロイド粒子の大きさによる性質

- ① チンダル現象：光を散乱させて光のすじが見える現象
- ② ブラウン運動：限外顕微鏡で観察すると、コロイド粒子が動いているように見える現象
- ③ 透析：半透膜を用いてコロイド粒子とイオン、分子を分離する方法

授業を聞いてもよくわからなかったところがわかつちゃった！



例題 2

次の(1)～(4)の文は、コロイドについて述べたものである。文中の空欄に、適当な語句を入れなさい。

- (1) コロイド溶液を限外顕微鏡で観察すると、コロイド粒子が不規則に運動しているように見える。この現象を 運動という。
- (2) コロイド溶液をセロハンに包んで流水中に入れておくと、コロイド粒子以外の小さい分子またはイオンがセロハン膜を通過し、コロイド溶液は精製される。この操作を という。
- (3) コロイド溶液に側面から強い光を当てると、その通路が明るく見える。この現象を 現象という。
- (4) コロイド溶液には、加熱したり、冷却したりすると、流動性を失って固まるものがある。固まった状態のコロイドを という。

解答

- (1) ブラウン \Rightarrow 「限外顕微鏡」がキーワード。
- (2) 透析 \Rightarrow 「セロハン膜」がキーワード。
- (3) チンダル \Rightarrow 「光を当てて通路が明るく見える」がキーワード。
- (4) ゲル \Rightarrow 「流動性を失った」がキーワード。

牛乳はゾル。
プリンはゲルです！



例題3

コロイド溶液中では、コロイド粒子がたえず不規則な運動をしている。この現象のおもな原因として考えられるものを(ア)～(カ)から1つ選びなさい。

- (ア) コロイド粒子どうしが、たえず衝突しているため。
- (イ) まわりの分散媒分子が、コロイド粒子に衝突するため。
- (ウ) コロイド粒子が、光の粒子と衝突するため。
- (エ) コロイド粒子の中で、正と負に帶電しているものがあるため。
- (オ) コロイド粒子は、密度が水より小さく、浮き上がろうとするため。
- (カ) コロイド粒子は、密度が水より大きく、沈降しようとするため。

解答

(イ)

コロイド粒子の不規則な運動は「ブラウン運動」で、これはコロイド粒子に分散媒分子がぶつかることによって、コロイド粒子が動かされる運動。

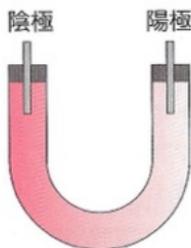
コロイド粒子は動いているように見えるだけだよね



(2) コロイド粒子のもつ電荷による現象として、次のようなものがあるんだ。

- ① コロイド溶液に直流電圧をかけると、正に帶電しているコロイド粒子は陰極に、負に帶電しているコロイド粒子は陽極に引き寄せられるんだ。この現象を電気泳動といいうんだ。

たとえば、水酸化鉄(Ⅲ) Fe(OH)_3 コロイドを含むコロイド溶液に直流電圧をかけると、次の図のように、陰極側の溶液の赤褐色が濃くなっていくんだ。これは、 Fe(OH)_3 コロイドが赤褐色であり、このコロイド粒子は正に帶電したコロイドなので、電気泳動によって陰極に引きつけられるからなんだよ。



- ② 疎水コロイドに少量の電解質を加えると沈殿する。この現象を凝析というんだ。

これは、疏水コロイドは、粒子間引力と電荷の反発で、動き回っているんだったよね。だから、コロイド粒子のもつ電荷の反対符号の電荷をもつイオンを加えることによって、コロイド粒子間の電荷の反発を弱めることができるんだ。そのため、コロイド粒子どうしが引きつけあって集合し、沈殿してしまうんだよ。

- ③ 親水コロイドに多量の電解質を加えると沈殿するんだよ。この現象を塩析というんだ。

これは、親水コロイドは、コロイド粒子に水分子が水和することによって、安定に存在しているんだ。だから、多量の電解質を加えることで、コロイド粒子に水和している水分子を取り去ってしまうんだ。そのため、沈殿するんだよ。

Point 17-5 コロイド粒子の電荷による性質

- ① 電気泳動：直流電圧をかけると、コロイド粒子が陰極または陽極側に移動する現象
- ② 凝析：疎水コロイドに少量の電解質を加えると、コロイド粒子が沈殿する現象
- ③ 塩析：親水コロイドに多量の電解質を加えると、コロイド粒子が沈殿する現象

例題 4

水酸化鉄(Ⅲ)のコロイド粒子は正の電気を帯びている。次の各物質の0.1 mol/L水溶液を用い、最も少量でコロイド溶液から沈殿を生じさせることができるものを1つ選び化学式で答えなさい。

塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム

硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硝酸銀

解答



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ コロイドは疎水コロイドなので、少量の電解質を加えるとコロイド粒子は沈殿する。この現象を凝析という。

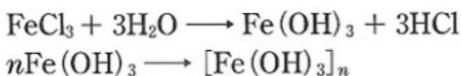
凝析させるには、コロイド粒子の帶電している電荷の反対符号の、価数の大きいイオンが最も効果的である。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ コロイドは正に帶電しているから、最も効果的なイオンは、価数の大きい陰イオンとなる。

化合物	含まれる陰イオン	価数
KCl	Cl^-	1価
MgCl_2	Cl^-	1価
AlCl_3	Cl^-	1価
Na_2SO_4	SO_4^{2-}	2価
NaNO_3	NO_3^-	1価
AgNO_3	NO_3^-	1価

よって、陰イオンの価数が最も大きいものは SO_4^{2-} となる。

例題 5

沸騰している水に塩化鉄(Ⅲ)水溶液を少量ずつ加えると、赤褐色の水酸化鉄(Ⅲ)のコロイドができる。この反応は次式で示される。



この溶液をセロハンの袋に入れて流水中にひたしておくと、^(a)溶液中のイオンを除去し、コロイド溶液を精製することができる。この操作を **ア** といい、この操作に使用するセロハンのような膜を **イ** という。精製した水酸化鉄(Ⅲ)コロイドの溶液を U 字管に入れて直流電源につないだ電極を入れると、このコロイド粒子は **ウ** 極のほうへ移動する。このような現象を **エ** という。また、水酸化鉄(Ⅲ)コロイド溶液に横から光束を当てると、^(b)光の通路が明るく光って見える。この現象を **オ** という。**オ**を顕微鏡で観察すると、^(c)コロイド粒子が不規則に動いているのがわかる。これを **カ** という。

水酸化鉄(Ⅲ)のようなコロイド溶液に少量の電解質水溶液を加えると沈殿が生じる。この現象を **キ** という。これに対して、タンパク質を水に溶かしてつくったコロイド溶液では、多量の電解質の添加によってはじめて沈殿を生じる。この現象を **ク** という。

これについて、次の問 1～4 に答えなさい。

問 1 **ア**～**ク** にもっとも適する語句を記しなさい。

問 2 下線部(a)において、除去されるイオンの化学式を記しなさい。

問 3 下線部(b)のように見えるのはなぜか、簡潔に記しなさい。

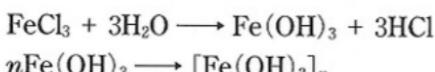
問 4 下線部(c)のように動くのはなぜか、簡潔に記しなさい。

●解答●

- 問1 ア 透析 イ 半透膜 ウ 險 エ 電気泳動
 オ チンダル現象 カ ブラウン運動
 キ 凝析 ク 塩析

問2 H^+ , Cl^-

沸騰している水に、塩化鉄(Ⅲ)水溶液を少量ずつ加えると、赤褐色の水酸化鉄(Ⅲ)のコロイドができる。この反応は次式で示される。



このとき得られた溶液に、 Fe(OH)_3 コロイド、 HCl が生成している。だから、この溶液をセロハン膜に入れ、流水中に入れておくと、 H^+ , Cl^- はセロハン膜を通過できるので、コロイド溶液から除去できる。

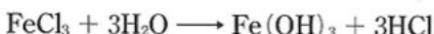
問3 コロイド粒子にぶつかった光が散乱するから。

問4 コロイド粒子に分散媒分子が衝突するから。



塩化鉄(Ⅲ)水溶液に水を加えてもコロイドはできないの？

答 いい質問だね。例題5の反応式を見てみよう。



この反応は、塩基の Fe(OH)_3 と酸の HCl の中和反応の逆反応なんだ。

熱化学で確認したように、中和反応の反応熱は発熱反応なので、コロイドを生成するときの反応は吸熱反応になるんだよ。

だから、塩化鉄(Ⅲ)水溶液には水を加えるのではなく、沸騰水を加えないといけないんだよ。

例題 6

次の(1)～(8)の文は、コロイドについて述べたものである。これらの文は、コロイドのどんな特性に基づくか、次の①～⑬から最も適するものをそれぞれ1つずつ選びなさい。

- (1) 寒天の熱水溶液を冷やすと、やわらかく固まる。
- (2) セロハン袋の中にコロイド溶液を入れて、純水にひたすと、小さな分子やイオンを除くことができる。
- (3) 雲は、水滴がコロイド粒子の大きさになったものである。
- (4) 工場のばい煙を集めるために、煙道の一部に直流の電圧をかける。
- (5) 牛乳やマヨネーズは、水に脂肪が分散した流動性のあるコロイド溶液である。
- (6) 墨汁は炭素のコロイドに、にかわを加えて炭素粒子を沈殿しにくくしたものである。
- (7) インクで着色した水は、活性炭の層を通すと脱色される。
- (8) デンプン水溶液に強い光を当てると、光の通路が輝いて見える。

- | | | |
|----------|--------|----------|
| ① チンダル現象 | ② 透析 | ③ 凝析 |
| ④ 塩析 | ⑤ 電気泳動 | ⑥ 保護コロイド |
| ⑦ ゲル化 | ⑧ 吸着 | ⑨ エーロゾル |
| ⑩ ブラウン運動 | ⑪ 膨潤 | ⑫ 拡散 |
| ⑬ グル | | |

・解答・

- (1) ⑦ (2) ② (3) ⑨ (4) ⑤ (5) ⑬ (6) ⑥
(7) ⑧ (8) ①



分離操作・基礎法則

この章の目標



分離操作を区別できるようにする。



化学の基礎法則を理解する。

Story ① 分離とは

こんごうぶつ
混合物を分離するには、いろいろな分離操作があるんだよ。分離操作には、ろ過、蒸留、分留、再結晶、抽出、クロマトグラフィーなどがあるんだよ。しっかり区別していこう!!



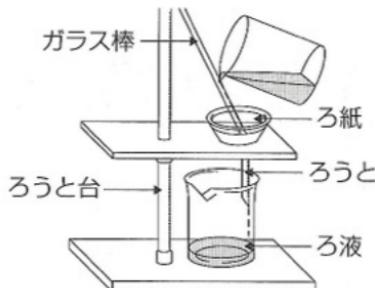
石油からガソリン
を取り出すには？

食塩水から食塩を
取り出すには？



Story ② 分離操作の種類

(1) 固体の混合物に水などの溶媒を加えて、その溶媒にとけるものととけないものを、ろ紙を用いたろ過によって分離していく操作なんだ。次の図が、ろ過の装置なんだよ。



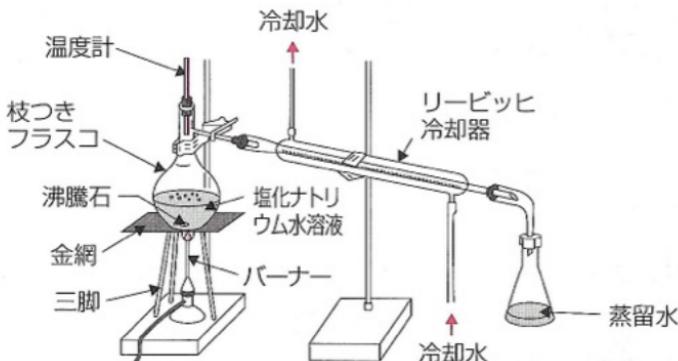
ろ過をすると、とけなかつたものがろ紙上に固体として残り、とけたものはろ紙を通過するから、分離できるんだよ。



とけているものは、ろ過で分離できないの？

答 そうだね。ろ紙は、目に見えない小さな網の目があるようなものなんだ。だから、網の目より小さい粒子は通過できるけど、網の目より大きい沈殿や固体などは、通過できないんだ。

(2) 蒸発しやすい物質を加熱して気体にして分離し、さらに冷却して凝縮させていく操作を、蒸留というんだ。次の図が、蒸留の装置なんだ。



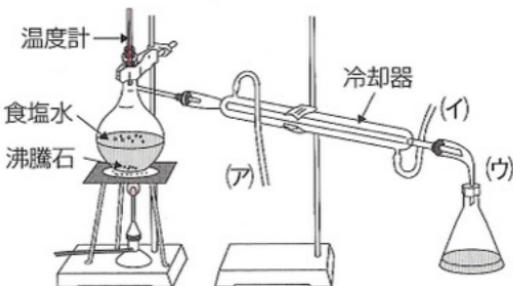


温度計の位置は、前ページの図の位置でいいの？

答 蒸留では、液温が重要なのではなくて、蒸発した気体の温度が重要なんだ。だから、枝つきフラスコの枝の部分を通る気体の温度を測定する必要があるんだよ。

例題1

下の図のような蒸留装置を用いて、食塩水から蒸留水を得ることができる。次の記述のうち、誤っているものを2つ選びなさい。



- ① 沸騰石は溶液の突沸を防ぐために入れる。
- ② 冷却水は、(イ)から(ア)に向かって流す。
- ③ (ウ)の部分は、ゴム栓で密封する。
- ④ 冷却器は、リーピッヒ冷却器という。
- ⑤ 温度計は、食塩水の温度を示す。

解答

③, ⑤

- ① 正しい
- ② 正しい→冷却水は、低い方から高い方へ向かって流す。
- ③ 誤り→ゴム栓で密封すると、フラスコを加熱しているので、蒸気に
よって圧力が高くなり、装置が破損するおそれがある。
- ④ 正しい→蒸留装置に用いる冷却器は、リーピッヒ冷却器を用いる。
- ⑤ 誤り→温度計は、蒸発した水蒸気の温度を示している。

(3) 液体の混合物で、物質の沸点の差を利用して、それぞれの物質を分離してとり出していく操作を分留というんだ。たとえば、石油は、炭素数がさまざまな炭化水素の混合物で、沸点の差を利用して、ガソリン、軽油、重油、ナフサなどに分離して精製していくんだよ。



蒸留と分留の区別がはっきりしないんだけど……

答 蒸留も分留も、加熱して蒸発させて、さらに冷却して液体にして分離するから、方法としては同じなんだ。でも、蒸留は1つの物質をとり出すことを目的としているんだ。たとえば、食塩水から水をとり出す場合は、蒸留なんだ。

でも、分留は分別蒸留といって、沸点の差でいろいろ分けて蒸留していく方法なんだよ。

(4) 溶解度の差を利用して、溶液を冷却して得られた結晶をとり出す操作を再結晶法というんだ。



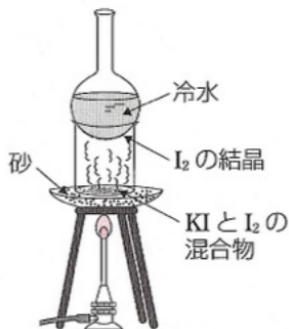
温度による溶解度の差が大きいと、再結晶できるのよね？

答 正解!! 溶解度の差を利用するわけだから、温度による溶解度の差が小さい物質では、温度を変化させるだけでは、結晶があまり生成しないんだよ。

おっし！ 私の考え方で合ってるわね！



(5) 固体の混合物の成分のうち、**昇華性**をもつ固体を分離していく方法を、**昇華法**というんだ。次の図のように、ヨウ素と砂の混合物からヨウ素をとり出したいときなどに用いるんだよ。



例題 2

次の図のような装置で物質を精製する方法について、次の問1・2に答えなさい。



問1 この方法の名称として適当なものを、次のア～オのうちから1つ選びなさい。

- ア 蒸留法 イ 升華法 ウ 乾留法
エ 再結晶法 オ 抽出法

問2 この方法で精製可能な物質を、次のア～オから1つ選びなさい。ただし、()内は混在物質を示している。

- ア ドライアイス(氷) イ 臭素(エタノール)
ウ 塩化銀(硝酸銀) エ ヨウ素(塩化ナトリウム)
オ ベンゼン(トルエン)

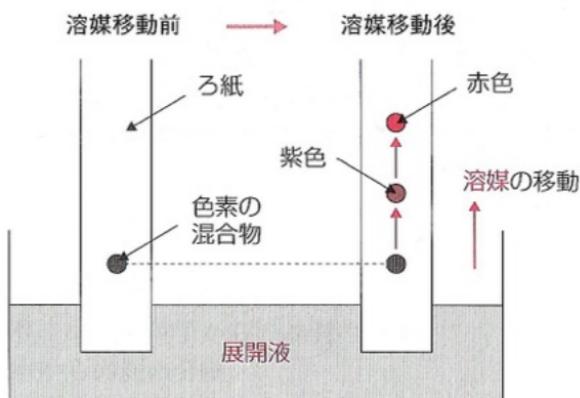
●解答●

問1 イ

問2 エ

昇華法では、昇華性をもつ固体をまず考えないといけない。ア～オの中では、アのドライアイス、エのヨウ素が昇華性をもつ。しかし、ドライアイスは、常温・常圧では気体から固体にならないので、この方法は使えない。

(6) 物質それぞれの吸着のしやすさなどをを利用して分離する操作を、クロマトグラフィーというんだ。次の図に模式図を示すよ。



上の図はペーパークロマトグラフィーというもので、下に入っている液体を展開液というんだ。細長いろ紙に、分離したい試料をつけると、ろ紙が展開液を吸い上げていくうちに、ろ紙に吸着しやすい物質はあまり移動せず、吸着しにくい物質は大きく移動することで、分離していくんだよ。



Point 18-1 混合物の分離操作

- ① **ろ過**^か：とけているものと、とけていないものを分離する方法
- ② とけているものから沸点の差で分離する方法は2つある。
蒸留^{じょうりゅう}：目的の物質のみとり出す
分留^{ぶんりゅう}：沸点の差から、複数の物質をとり出す
- ③ 固体の混合物から分離する方法は2つある。
昇華法^{しょうか}：昇華性を利用する
再結晶法^{さいけっしょく}：**ようかいど**：溶解度の差を利用する
- ④ **クロマトグラフィー**：吸着性の差を利用する

混合物の分離操作はしっかり区別しましょ



例題 3

次の(1)～(4)の分離法に最も適切な説明文を、以下の(ア)～(オ)から1つ選び、またその分離法に最もふさわしい分離対象を、以下の(a)～(e)から1つ選びなさい。ただし、同じ記号を2回以上用いてはならない。

- (1) 分留・蒸留 (2) ろ過
(3) クロマトグラフィー (4) 再結晶

(ア) 混合物を、吸着剤への吸着しやすさの差や、吸着剤の中で移動速度の差で分離する。

(イ) 混合物を、液体とその液体にとけない固体に分離する。

(ウ) 混合物を、沸点の差を利用して分離する。

(エ) 混合物を、凝固点の差を利用して分離する。

(オ) 混合物を、溶解度の差を利用して分離する。

(a) 硝酸カリウムと塩化ナトリウムの混合物からの硝酸カリウムの分離

(b) 原油からのガソリンの分離

(c) 大豆やゴマの種子からの油脂の分離

(d) 泥水からの泥の分離

(e) 葉緑素中に含まれる色素の分離

解答

- (1) (ウ), (b) (2) (ア), (d) (3) (ア), (e) (4) (オ), (a)

なんだ～、そうだつたのか～!!

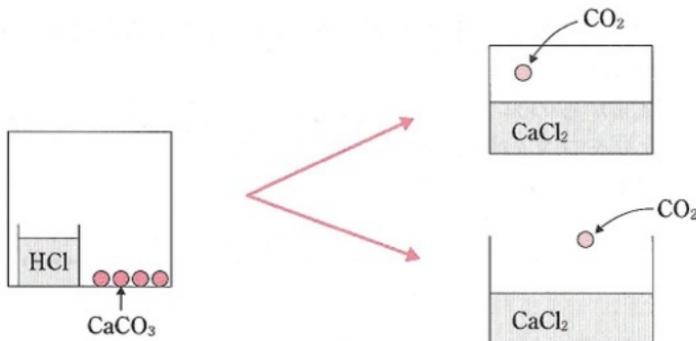


Story ③ 化学の基礎法則

化学の基礎法則は、昔の偉大な科学者が、いろいろな現象を理解するためと考えられたもので、いまの化学の基本となるものなんだよ。だから、ひととおり化学を勉強してから基礎法則を確認すると、じつはアタリマエに見えてくるんだよ!!

Story ④ 質量保存の法則

しつりょう ほぞん
質量保存の法則は、「反応物質の総和と生成物質の総和は等しい」というもので、問題を解くときにも、この法則を使うことがあるんだよ。次の図で少し確認してみよう。



上の実験では、塩酸 HCl に炭酸カルシウム CaCO₃ を加えて完全に CaCO₃ を反応させると、次のような反応が起こるんだ。



しっかりと密閉した容器では、反応前後では質量に変化はない(これが質量保存の法則なんだ)けど、反応後の容器のふたを開けると、はじめの質量より軽くなってしまうんだ。これは、反応で生じた CO₂ が容器の外に逃げてしまって、その分だけ質量が軽くなるんだよ。

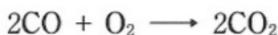
Point 18-2 質量保存の法則

反応前後で質量の総和は変化しない。

Story 5 気体反応の法則(ゲーリュサック)

きたいはんのう
気体反応の法則は、「**気体どうしが反応したり、反応によって気体が生成したりするとき、それらの気体の体積の間には簡単な整数比が成り立つ**」というものなんだ。

たとえば、一酸化炭素 CO と酸素 O_2 から二酸化炭素 CO_2 ができる反応を考えてみよう。



2 L : 1 L : 2 L

これは、同温・同压の条件では、体積比 = 物質量比(モル比)が成り立つからなんだよ。

Point 18-3 気体反応の法則

気体の反応のとき、化学反応式の係数比 = モル比 = 体積比が成り立つ。



Story ⑥ 定比例の法則、倍数比例の法則

定比例の法則(ブルースト)は、「同じ1つの化合物では、その成分元素の質量の割合は常に一定である」という法則なんだ。

倍数比例の法則(ドルトン)は、「A、Bの2元素からなる化合物が2種類以上あるとき、一定量のAと化合しているBの質量は、これらの化合物の間では簡単な整数比になる」という法則なんだ。

この2つの法則の違いを次の表1・表2で区別してみよう。

表1

化 合 物	Cの質量	Oの質量
CO ₂ (22 g)	6 g	16 g
CO ₂ (44 g)	12 g	32 g
質 量 比	3 : 8	

表2

化 合 物	Cの質量	Oの質量	質 量 比
CO(28 g)	12 g	16 g	1
CO ₂ (44 g)	12 g	32 g	2

表1はCO₂について、質量を変えてもCO₂に含まれるCの質量とOの質量の比は常に3:8で変わらない。これは、「定比例の法則」なんだ。しかし、表2はCOとCO₂について、含まれるCの質量を等しくしたとき含まれるOの質量比は1:2となる。これは、「倍数比例の法則」なんだ。



2つの法則をどうやって区別したらいいの？

答 まず、定比例の法則は、1種類の化合物について考えたものなんだ。次に倍数比例の法則は、同じ構成元素からできた複数の化合物について考えたものなんだよ。

Point 18-4 定比例の法則と倍数比例の法則

- ① **定比例の法則**は、1つの化合物についての成分元素の質量比は一定である法則。
- ② **倍数比例の法則**は、同じ元素からなる2種類以上の化合物について、1つの元素の質量を等しくしたとき、他の元素の質量比には簡単な整数比が成り立つ法則。

Story 7 原子説と分子説

原子説(ドルトン)は、「物質は分割不可能な原子からできていて、同種の元素に対応する原子は同質である。また、原子は生成も消滅もしない」というものなんだ。

アボガドロの分子説(アボガドロの法則)は、「気体はいくつかの原子が結合した分子という粒子からできていて、同じ温度、同じ圧力では同じ体積の中に同数の分子が含まれ、分子が反応するときには原子に分かれることができる」というものなんだよ。

ただ、原子説には矛盾が生じてしまうんだ。たとえば、水素と酸素が反応して水が生じるときを考えると、酸素原子を分割しないといけなくなってしまうんだよ。



例題 4

次の(1)～(5)は、化学的な基礎法則にあてはまる現象を示したものである。(1)～(5)に該当する法則名を、それぞれ①～⑩から1つ選びなさい。

- (1) 水素 1.5 L と 塩素 1.5 L が 反応して、 塩化水素 3.0 L を 生じた。ただし、 それぞれの 体積は 同温・同圧で 測ったものとする。
 - (2) 銅と酸素を反応させて生成される酸化銅(II)中の銅と酸素の質量比は 4 : 1 である。
 - (3) 塩化カルシウム水溶液に炭酸ナトリウム水溶液を加えると、炭酸カルシウムの白色沈殿を生じる。このときの、反応前の両水溶液の質量の和は、反応後の沈殿を含めた混合水溶液の質量に等しい。
 - (4) 水と過酸化水素はいずれも水素と酸素とからなるが、これらの化合物における水素の同一量と化合する酸素の質量の比は 1 : 2 の 整数比となる。
 - (5) 一酸化炭素 14.0 g と 二酸化炭素 22.0 g の 標準状態における体積は 等しい。
- | | |
|------------|--------------|
| ① 分圧の法則 | ② 総熱量 不変の 法則 |
| ③ 定比例の 法則 | ④ 気体反応の 法則 |
| ⑤ ヘンリーの 法則 | ⑥ 倍数比例の 法則 |
| ⑦ 電気分解の 法則 | ⑧ 質量保存の 法則 |
| ⑨ シャルルの 法則 | ⑩ アボガドロの 法則 |



・解答・

(1) ④

水素と塩素から塩化水素ができる反応は、次のようになる。



ここで、 $\text{H}_2 : \text{Cl}_2 : \text{HCl} = 1.5 \text{ L} : 1.5 \text{ L} : 3.0 \text{ L} = 1 : 1 : 2$ となり、体積比は簡単な整数比となる。これを、気体反応の法則という。

(2) ③

酸化銅(II) CuO は、 $\text{Cu} : \text{O}$ のモル比(原子数比)が $1 : 1$ なので、質量比は、 $64 : 16 = 4 : 1$ となる。これを、定比例の法則という。

(3) ⑧

塩化カルシウム CaCl_2 に炭酸ナトリウム Na_2CO_3 を加えると次の反応が起こる。



反応前の質量の和と反応後の質量の和が等しくなる法則を、質量保存の法則という。

(4) ⑥

H_2O と H_2O_2 の、それぞれ 1 mol あたりの質量で考える。

物質(1 mol)	H 原子の質量	O 原子の質量	質量比
$\text{H}_2\text{O}(18 \text{ g})$	2 g	16 g	1
$\text{H}_2\text{O}_2(34 \text{ g})$	2 g	32 g	2

同じ質量の H 原子と化合する O 原子の H_2O と H_2O_2 の質量比は、 $1 : 2$ となる。これを、倍数比例の法則という。

(5) ⑩

CO の分子量は 28 なので、 14.0 g の物質量は、 $\frac{14.0}{28} = 0.50 \text{ [mol]}$

CO_2 の分子量は 44 なので、 22.0 g の物質量は、 $\frac{22.0}{44} = 0.50 \text{ [mol]}$

同じ物質量では、標準状態における体積は常に一定となる。これを、アボガドロの法則といい、標準状態の気体 1 mol の体積は 22.4 L となる。

さくいん

●あ●

圧平衡定数	282
圧力	208
アボガドロ定数	51
アボガドロの法則	347
アレニウスの定義	94

●い●

イオン	24
イオン化エネルギー	20
イオン化傾向	145
イオン結合	27,30,34
イオン結晶	186
陰イオン	186
陰極	167,168

●え●

エーロゾル	322
エネルギー図	67
塩	106,108
塩基	93,94
塩基性	100
塩基性塩	108
塩基性酸化物	103,113
塩基の価数	96
延性	186,188
塩析	331

●お●

王水	146
----	-----

●か●

会合コロイド	323
化学結合	27
化学反応式	54
可逆反応	280
拡散	259
化合物	10
加水分解	307
活性エネルギー	265
活性化状態	265,266
価電子	31
還元	129,130
還元剤	133
緩衝液	302

●き●

気液平衡	232
キセロゲル	322
気体の状態方程式	210
気体の溶解度	223
気体反応の法則	345
希薄溶液	250
逆滴定	122
逆反応	265,280
逆反応の活性エネルギー	266
吸熱反応	67,68

強塩基	96
凝固点降下	255
凝固点降下度	251
強酸	96
凝析	331
共有結合	27,30,31,227
共有結合の結晶	189
共有電子対	31
極性分子	40
極性分子の引力	39
金属結合	27,30,35,227
金属元素	14
金属の結晶	188

●く●

クーロン力	34
クロマトグラフィー	336,341

●け●

結合エネルギー	89
結晶	185
ゲル	322
限外顕微鏡	327
減極剤	151
原子核	16
原子説	347
原子番号	13,16
減少速度	270
原子量	50
元素	11
元素の周期律	20

●こ●

光学顕微鏡	327
コニカルピーカー	115
コロイド粒子	320

混合気体	216
混合物	10

●さ●

再結晶	336
再結晶法	339
最密構造	194
酸	93,94
酸化	129,130
酸化還元滴定	139
酸化還元反応	133,136
酸化剤	133
酸化数	130
三重点	229
酸性	100
酸性塩	108
酸性酸化物	103,113
酸の価数	96

●し●

実在気体	244
質量作用の法則	282
質量数	16
質量パーセント濃度	58
質量保存の法則	344
質量モル濃度	58,251
弱塩基	97
弱酸	97
弱酸遊離反応	124
シャルルの法則	210,212
周期	13
周期表	13
充電	155
自由電子	35,186,188
純物質	10
昇華	186,190

昇華圧曲線	229
昇華性	340
昇華熱	75
昇華法	340
蒸気圧	232
蒸気圧曲線	229,234
蒸気圧降下	252
状態図	229
蒸発熱	75
蒸留	336,337
触媒	266
親水コロイド	324
浸透圧	259

●す●

水素イオン指數	100
水素-酸素型燃料電池	157
水素結合	39,44
水和イオン	58

●せ●

正塩	108
正極	150
正極活物質	157
生成熱	71
静電気力	34,186,227
正反応	265,280
正反応の活性化エネルギー	266
絶対温度	205
全圧	216
遷移元素	13,14

●そ●

増加速度	270
相対質量	49
総熱量保存の法則	78

族	13
疎水コロイド	324
ゾル	322

●た●

体心立方格子	194,197
体積	207
単位格子	194
単塩	108
単体	10

●ち●

抽出	336
中性	100
中性子	16
中和	105,106
中和熱	71,72
チンダル現象	326

●て●

定比例の法則	346
滴定曲線	117
展開液	341
電解質	59
電気陰性度	20,22,44
電気泳動	331
電気素量	161
電気量	161
典型元素	13,14
電子	16
電子殻	17
電子式	28
電子親和力	20,21
展性	186,188
電池	149
電離定数	295,300

電離度 96,97

●と●

同位体 50

透析 328

同素体 64

銅の電解精錬 179

トリチエリの真空 208

ドルトンの分圧の法則 216

●な●

鉛蓄電池 155

●に●

二次電池 155

二段滴定 123

●ね●

熱運動 205,227

熱化学方程式 64

燃焼熱 71

燃料電池 157

●は●

配位結合 37

倍数比例の法則 346

発熱反応 67

半透膜 259

反応次数 272

反応速度 270

反応速度式 272

反応速度定数 272

反応熱 71,79,266

●ひ●

非共有電子対 31

非金属元素 14

非晶質 185

非電解質 59

比熱 86

ピュレット 115

標準状態 223

水晶石 176

●ふ●

ファラデー定数 161

ファンデルワールス力 39,44,190

フェノールフタレン 117,119

不可逆反応 280

負極 150

負極活物質 157

複塩 108

不对電子 31

物質量 52

沸点 44,229,339

沸点上昇 253

沸点上昇度 251

物理変化 228

不動態 146

ブラウン運動 327

ブレンステッドの定義 94

分圧 216

分極 151

分散コロイド 323

分散質 320

分散媒 320

分子間力 27,39,190,227

分子結晶 190

分子コロイド 323

分子説 347

分別蒸留 339

分留 336,339

●へ●

平均分子量	217
平衡移動の原理	288
平衡状態	280
平衡定数	282
平衡の移動	288
ペーパークロマトグラフィー	341
ヘスの法則	78
ヘンリーの法則	225

●ほ●

ボイル・シャルルの法則	210,212
ボイルの法則	210,212
飽和蒸気圧	232
ホールピペット	115
保護コロイド	324
ボルタ電池	151

●み●

水のイオン積	100
--------	-----

●む●

無極性分子	40
-------	----

●め●

メスフラスコ	115
メチルオレンジ	117,119
メチルレッド	119
面心立方格子	194

●も●

モル凝固点降下	251
モル質量	52
モル体積	52
モル濃度	58

モル沸点上昇	251
モル分率	216

●ゆ●

融解塩電解	176
融解曲線	229
融解熱	75
融点	229

●よ●

陽イオン	186
陽イオン交換膜法	182
溶液	58
溶解	58
溶解度曲線	315
溶解度積	311
溶解熱	71,72
溶解平衡	311
陽極	167,169
陽極泥	179
陽子	16
溶質	58
ヨウ素滴定	141
溶媒	58,259

●り●

理想気体	244
両性元素	105
両性酸化物	103,113

●る●

ルシャトリエの原理	288
-----------	-----

●ろ●

ろ過	336
ろ紙	336

六方最密構造	194	NaCl型イオン結晶格子	200
●アルファベット●		pH	100
CsCl型イオン結晶格子	201		



〈メモ欄〉

〈メモ欄〉

〈メモ欄〉

〈メモ欄〉

〈メモ欄〉

[テキスト執筆]

松原 隆志（まつばら たかし）

広島県出身。広島大学工学部では発酵工学を専攻する。大学院在学中より予備校講師として活躍。

現在、河合塾化学科の超人気講師であり、担当する講座では多くの受験生が熱心に授業を受けている。

また、「河合塾マナビス」で「化学Ⅰ・Ⅱ」と「総合化学演習」を担当しているほか、「全統模試」の作問やテキストの作成に数多く参加している。

化学が苦手な受験生がゼロになることをめざし、「難しい問題をかみくだいてわかりやすく」をモットーとした講義を心がけている。受験生がつまずきやすい急所を余すところなくフォローした講義と、すっきりとまとまった板書は受講生から好評である。

著書に『センター試験 ネライ撃ちの化学Ⅰ』（中経出版）がある。

[本文イラスト担当]

美水 かがみ（よしみず かがみ）

埼玉県幸手市出身。春日部共栄高等学校卒業後、専門学校に進み、ゲーム会社へ勤務。退社後フリーとなり、「コンプティーグ」誌上で『らき☆すた』の連載を開始。同作品は、2007年にテレビアニメ化されるなど大人気を博し、「月刊コンプティーグ」「月刊コンプエース」に連載中（2010年現在）。

本書の内容に関するお問い合わせ先

中経出版編集部 電話 03(3262)2124

メール henshu@chukei.co.jp

『らき☆すた』と学ぶ 化学 [理論編] が面白いほどわかる本

(検印省略)

2010年10月10日 第1刷発行

2010年11月3日 第3刷発行

著者 松原 隆志（まつばら たかし）

美水 かがみ（よしみず かがみ）

発行者 杉本 悟

〒102-0083

発行所 株式会社中経出版 東京都千代田区麹町3の2 相互麹町第一ビル

電話 03(3262)0371 (営業代表)

03(3262)2124 (編集代表)

FAX 03(3262)6855 振替 00110-7-86836

ホームページ <http://www.chukei.co.jp/>

乱丁本・落丁本はお取替え致します。

DTP／フォレスト 印刷／加藤文明社 製本／三森製本所

©2010 Takashi Matsubara & Kagami Yoshimizu, Printed in Japan.

ISBN978-4-8061-3848-8 C7043



いっぱい
がんばったね！
お疲れさま～！

★ テキスト執筆

松原 隆志 (まつばら たかし)

広島県出身。広島大学工学部にて発酵工学を専攻。大学院在学中より予備校の教壇に立つ。現在、河合塾化学科講師。

受験生がつまずきやすい箇所を余すところなくフォローした講義と、すっきりとまとまった板書は受講生から好評を博しており、教室はつねに満員御礼の大盛況。「難しい問題を、かみくだいてわかりやすく教える」ことがモットー。「化学」を苦手とする受験生がゼロになることをめざし、日々邁進中。

衛星授業である「河合サテライト講座」「河合塾マナビス」にも出講。その講義は、全国の河合塾校舎、および、提携高等学校・予備校などで受講可能。また、「全統模試」の作問やテキストの作成も精力的にこなす気鋭の指導者。

著書に『センター試験 ネライ撃ちの化学I』(中経出版)がある。

★ イラスト

美水 かがみ (よしみず かがみ)

埼玉県幸手市出身。春日部共栄高等学校卒業後、専門学校に進み、ゲーム会社へ勤務。退社後フリーとなり、「コンプティック」(角川書店)誌上で『らき☆すた』の連載を開始。2007年にテレビアニメ化されるなど大人気を博す。2010年現在、「コンプティック」を中心に連載中。

<http://www.comptiq.com/> (コンプティック.com)

★ カバーイラスト・カバー袖イラスト

/ © 美水 かがみ / 角川書店

★ カバーデザイン / 熊アート

ISBN978-4-8061-3848-8

C7043 ¥1400E



9784806138488

定価：[本体1400円] +税



1927043014001

「らき☆すた」
学参
続刊予定

- 「らき☆すた」と学ぶ 化学【有機編】
が面白いほどわかる本 (2012年刊行予定)
- 「らき☆すた」と学ぶ 化学【無機編】
が面白いほどわかる本 (2012年刊行予定)

★2010年現在の情報です。

★タイトル、発売時期などは変更となる可能性があります。