

一般化学I試験問題

12M 皇紀 2672年 7月27日(金)

以下の問題1~6を解け。計算問題は、解法に関する自分の基本方針が採点者にはっきり分かるように途中の経過を明示すること。偶然に出た解答は採点の対象にはならない。

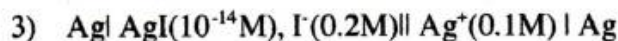
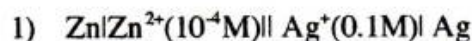
1. 1) 0.10 molの酢酸を含む水溶液1 dm³中の水素イオン濃度を求めよ。2) 0.10 molの酢酸ナトリウムを含む水溶液1 dm³中の水素イオン濃度を求めよ。3) 0.10 molの酢酸と0.090 molの酢酸ナトリウムを含む水溶液1 dm³中の水素イオン濃度を求めよ。ただし、酢酸の解離定数は、 $K_a = 1.75 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ とする。

2. 塩化銅(II)の溶液に白金電極を用い、2時間電流を通じて電気分解を行った。同じ電流を2時間銀電量計に通じたところ、4.0248 gの銀を析出した。電解後析出した金属銅を酸化銅(II)に変え、秤量したところ、1.484 gであった。1) 銅の原子量を求めよ。2) 電流の強さを求めよ。3) また、陽極付近から発生する塩素の体(25°C, 1気圧)をdm³単位で求めよ。

3. 0.010 mol・dm³のNaClと0.0010 mol・dm³のK₂CrO₄を含む溶液に、AgNO₃を徐々に加える時、1) AgClとAg₂CrO₄がそれぞれ沈殿し始めるのに必要な、[Ag⁺]は、それぞれ、幾らか。2) AgClとAg₂CrO₄のどちらが先に沈殿するか。3) また、最後の沈殿が生じたとき、存在する[Cl⁻]は幾らか。ただし、溶解度積は、AgCl, 1.56×10^{-10} , Ag₂CrO₄, 9.0×10^{-12} とし、混合による体積変化は無視する。

4. 1/2Na₂SO₄を単位粒子とする、0.002 mol・dm³ Na₂SO₄溶液の比伝導度は、 $\kappa = 2.6 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ で、CaSO₄で飽和した場合、 $7.0 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ まで増加する。Na⁺, 1/2Ca²⁺のモルイオン伝導率(Λ_m)は、それぞれ、 0.50×10^{-2} , $0.60 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ である。1) この溶液中で、CaSO₄の比伝導度 κ は幾らか。2) CaSO₄の溶解度を計算せよ。3) [SO₄²⁻]を求めよ。4) CaSO₄の溶解度積を計算せよ。

5. 次の電池内で起こる化学反応を示し、25°Cにおける起電力を計算せよ。



但し、標準電極電位、 $\Delta E^\circ/\text{V}$ は、亜鉛, -0.763; 銀, +0.799; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, +0.356; ヨウ素, +0.536 とする。

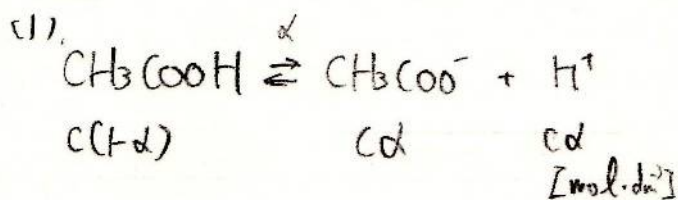
6. $(\partial U / \partial T)_p$ は実測不可能である。この関数を実測可能な関数で表せ。

必要に応じ、次の数値を用いよ。

$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ or $0.082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$; $F = 96485 \text{ C}$; 原子量: Ag, 107.87; Cl, 35.5; O, 16; $\ln 10 = 2.303$

1211 一般化学 解答

□



(電離度 α , したがって $C = 0.10 [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$
 α (したがって))

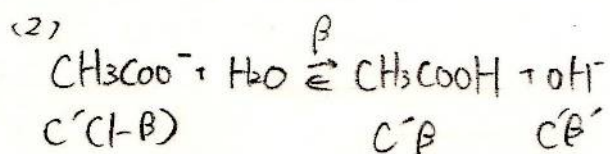
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$= \frac{C^2 \alpha^2}{C(1-\alpha)} \approx C \alpha^2 \quad (\because 1-\alpha \approx 1)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} \quad \text{したがって}$$

$$[\text{H}^+] = C\alpha = \sqrt{CK_a} = \sqrt{0.10 \times 1.75 \times 10^{-5}}$$

$$= 1.322 \times 10^{-3} \approx 1.32 \times 10^{-3} [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$



(電離度 β , $C' = 0.10 [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$
 β (したがって))

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$= \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}}$$

$$= \frac{K_w}{K_a} \quad \text{したがって } \textcircled{1}$$

$$\text{したがって } K_b = \frac{C'^2 \beta^2}{C'(1-\beta)} \quad (1-\beta \approx 1)$$

$$\approx C' \beta^2 \rightarrow \beta = \sqrt{\frac{K_b}{C'}}$$

$$\text{したがって } [\text{OH}^-] = C'\beta$$

$$= \sqrt{C'K_b}$$

$$= \sqrt{\frac{C'K_w}{K_a}}$$

$$\text{したがって } [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

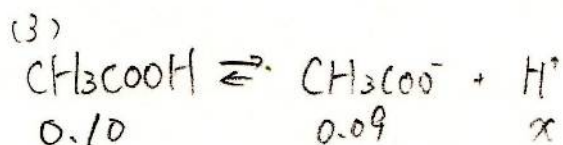
$$= \frac{K_w}{\sqrt{\frac{C'K_w}{K_a}}}$$

$$= \sqrt{\frac{K_a K_w}{C'}}$$

$$= \sqrt{\frac{1.75 \times 10^{-5} \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-1}}}$$

$$= 1.322 \times 10^{-9}$$

$$\approx 1.32 \times 10^{-9} [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{したがって}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} K_a$$

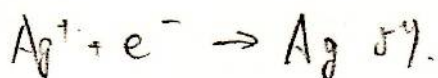
$$= \frac{0.10}{0.09} \times 1.75 \times 10^{-5} =$$

$$[\text{流れた電子の物質量}] = \frac{I \cdot t}{F}$$

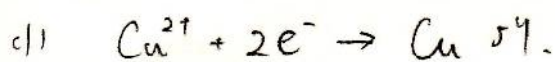
$$= 1.944 \dots \times 10^{-5}$$

$$\approx 1.94 \times 10^{-5} [\text{mol} \cdot \text{dm}^3]$$

② 流れた電子の物質量は、



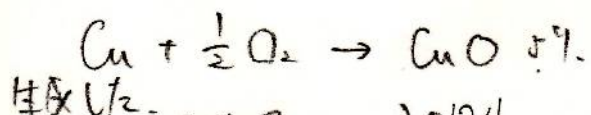
$$e^- : \frac{4.0248}{107.87} [\text{mol}]$$



電解の解に 5\% は成した Cu の

$$\text{物質量は } \frac{4.0248}{107.87} \times \frac{1}{2} = \frac{2.0124}{107.87} [\text{mol}]$$

5\%.



生じた.

$$\text{CuO の物質量は } \frac{2.0124}{107.87} [\text{mol}]$$

ここで、求める銅の原子量を M と

する。酸化銅(II)の分子量は、

$$M + 16 \text{ 5\%}$$

$$\frac{2.0124}{107.87} = \frac{1.484}{M + 16}$$

$$\therefore M = 63.54 \dots$$

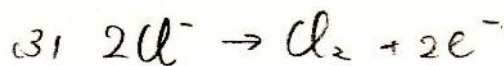
$$\approx 63.5$$

(2) 求める電流の強さを $I(\text{A})$ とする。

$$\frac{I \times 2 \times 60 \times 60}{96485} = \frac{2.0124}{107.87}$$

$$\therefore I = 0.2500 \dots$$

$$\approx 0.250 [\text{A}]$$



$$\text{Cl}_2 \text{ の物質量は } \frac{2.0124}{107.87} [\text{mol}]$$

求める体積を $V [\text{dm}^3]$ とする。

気体の状態方程式 5\%.

$$1 \cdot V = \frac{2.0124}{107.87} \times 0.082 \times 298$$

$$\therefore V = 6.4558$$

$$\approx 0.456 [\text{dm}^3]$$

[3]

1) AgCl と Ag_2CrO_4 の沈殿沈殿
沈殿(始)するの必要 $[\text{Ag}^+]$ を
求める。

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad \text{AgCl} &\rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \\ [\text{Cl}^-] &= 1.0 \times 10^{-2} \text{ [mol} \cdot \text{dm}^{-3}] \\ [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] &= 1.56 \times 10^{-10} \text{ 定} \\ \therefore [\text{Ag}^+] &= \frac{1.56 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-2}} \text{ [mol} \cdot \text{dm}^{-3}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(ii)} \quad \text{Ag}_2\text{CrO}_4 &\rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \\ [\text{CrO}_4^{2-}] &= 1.0 \times 10^{-3} \text{ [mol} \cdot \text{dm}^{-3}] \\ [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] &= 9.0 \times 10^{-12} \\ [\text{Ag}^+]^2 &= 9.0 \times 10^{-9} \\ \therefore [\text{Ag}^+] &= 9.486 \times 10^{-5} \\ &= 9.49 \times 10^{-5} \text{ [mol} \cdot \text{dm}^{-3}] \end{aligned}$$

(2) (1) の結果より、 AgCl

(3) 最後の沈殿が生じたとき、

つまり、 Ag_2CrO_4 が沈殿したとき、

$$[\text{Ag}^+] = 9.486 \times 10^{-5} \text{ [mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

より、

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.56 \times 10^{-10} \text{ 定}$$

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-] &= 0.1644 \times 10^{-5} \\ &= 1.64 \times 10^{-6} \text{ [mol} \cdot \text{dm}^{-3}] \end{aligned}$$

[4]

(1) 1 mol の塩の溶解度積より、

$$\begin{aligned} K(\text{CaSO}_4) &= K(\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4) \\ &\quad - K(\text{Na}_2\text{SO}_4) \\ &= (7.0 - 2.6) \times 10^{-2} \\ &= 4.4 \times 10^{-2} \text{ [mol} \cdot \text{dm}^{-3}] \end{aligned}$$

(2) $\frac{1}{2}\text{CaSO}_4$ の単位粒子と見做す。

$$\begin{aligned} \Lambda^\circ\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4\right) &= \Lambda^\circ(\text{Na}^+) + \Lambda^\circ\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right) \\ &\quad \text{--- ①} \\ \Lambda^\circ\left(\frac{1}{2}\text{CaSO}_4\right) &= \Lambda^\circ\left(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}\right) + \Lambda^\circ\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CaSO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ は石けん成分希薄溶液} \\ \text{なので、} \\ \Lambda\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4\right) &\approx \Lambda^\circ\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4\right) \text{ --- ②} \end{aligned}$$

$$\Lambda\left(\frac{1}{2}\text{Ca}_2\text{SO}_4\right) \approx \Lambda^\circ\left(\frac{1}{2}\text{CaSO}_4\right) \text{ --- ③}$$

つまり、 $\Lambda^\circ\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right)$ を求める。

$\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$ は 7.

$$\Lambda\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4\right) = \frac{K\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4\right)}{1000 C} \text{ 定}$$

$$\Lambda(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{2.6 \times 10^{-2}}{1000 \times 0.1002}$$

$$= 1.3 \times 10^{-2} [\Omega^{-1}\text{m}^2\cdot\text{mol}] \quad \text{求める } \text{CaSO}_4 \text{ の溶解度値}$$

すなわち ①, ③ を用いて。

$$\Lambda(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}) = (1.3 - 0.5) \times 10^{-2}$$

$$= 0.8 \times 10^{-2} [\Omega^{-1}\text{m}^2\cdot\text{mol}]$$

この値と ②, ④ を用いて。

$$\Lambda(\frac{1}{2}\text{CaSO}_4) = (0.8 + 0.6) \times 10^{-2}$$

$$= 1.4 \times 10^{-2} [\Omega^{-1}\text{m}^2\cdot\text{mol}]$$

ゆえに、 $\frac{1}{2}\text{CaSO}_4$ の溶解度 $C [\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}]$

$$\Lambda(\frac{1}{2}\text{CaSO}_4) = \frac{k(\text{CaSO}_4)}{1000 C} \quad \text{すなわち}$$

$$C = \frac{4.4 \times 10^{-2}}{1000 \times 1.4 \times 10^{-2}}$$

$$\approx 3.14 \times 10^{-3} [\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}]$$

ただしこの値は、 $\frac{1}{2}\text{CaSO}_4$ を単位粒子

として算出した。求める値は、

$$\frac{1}{2} \times 3.14 \times 10^{-3} = 1.57 \times 10^{-3} [\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}]$$

すなわち ② の結果を用いて。

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 1.57 \times 10^{-3} + \left(\frac{1}{2} \times 2.0 \times 10^{-3}\right)$$

$$\quad \quad \quad \uparrow \text{CaSO}_4 \quad \quad \uparrow \text{Na}_2\text{SO}_4$$

$$= 2.57 \times 10^{-3} [\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}]$$

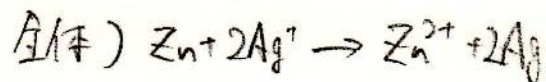
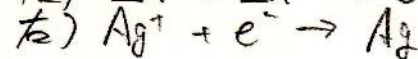
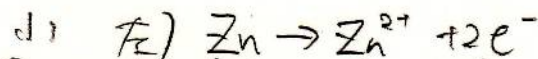
(4) ②, ③ の結果を用いて。

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1.57 \times 10^{-3} \times 2.57 \times 10^{-3}$$

$$= 4.0349 \times 10^{-6}$$

$$\approx 4.035 \times 10^{-6} [\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}]^2$$

[5] 求める起電力を $\Delta E [\text{V}]$ とする。



$$E^\circ = 0.799 - (-0.763) = 1.562$$

ネルンストの式より。

$$\Delta E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln Q$$

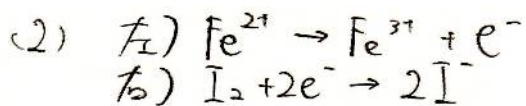
$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{Ag}]^2}{[\text{Zn}][\text{Ag}^+]^2}$$

$$= \frac{10^{-4} \times 1^2}{1 \times (0.1)^2} = 10^{-2} \quad \text{すなわち}$$

$$\Delta E = 1.562 - \frac{0.059}{2} \log_{10} 10^{-2}$$

$$= 1.562 + 0.059$$

$$= 1.621 [\text{V}]$$



$= 0.767 \text{ [V]}$



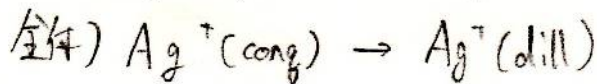
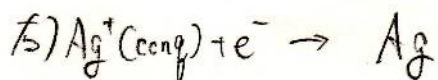
$E^0 = 0.536 - 0.356 = 0.18 \text{ [V]}$

$\Delta E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln Q$

$Q = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_2]} = \frac{(1.0 \times 10^{-2})^2 \cdot 1^2}{1^2 \cdot 1}$

$= 1.0 \times 10^{-4} \text{ 无}$

$\Delta E = 0.18 - \frac{0.059}{2} \log_{10} 10^{-4}$
 $= 0.298 \text{ [V]}$



$E^0 = 0 \text{ [V]}$

$\Delta E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln Q$

$Q = \frac{[\text{Ag}^+(\text{dill})]}{[\text{Ag}^+(\text{cong})]}$

$= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-1}} = 1.0 \times 10^{-13} \text{ 无}$

$\Delta E = - \frac{0.059}{1} \times \log_{10} 1.0 \times 10^{-13}$

$[6] \quad 1.0 \quad 0.517 \quad [5] \text{ r.}$
 $\sqrt{5} \text{ [V]}$

8.314, 298 K.
 $\frac{RT}{F} \ln Q$
 $F \leftarrow 96485$
 $= 0.059 \log_{10} Q$