

一般化学I 試験問題

11M 皇紀 2671 年 7 月 23 日(土)

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. $0.20 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のメチルアミン塩酸塩(MeNH_3Cl)水溶液において、 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.14 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ である(25°C)。メチルアミン塩酸塩のこの濃度における加水分解度 h およびメチルアミンの解離平衡定数を計算せよ。
 $h = 1.07 \times 10^{-5}$
 $K_a = 4.37 \times 10^{-2}$

2. $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ AcOH 水溶液に HCl ガスを溶解させたとき、 AcOH の電離度はどのように変化するか。この時、 $[\text{HCl}] = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ になったものとし、 HCl 溶解に伴う体積変化は無視する。なお、 AcOH の解離平衡定数は、 $K_a = 1.75 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ とする。
 $\alpha = 1.32 \times 10^{-2} \rightarrow \alpha' = 1.75 \times 10^{-3}$

3. 硫酸の第 1 解離は完全解離であるが、第 2 解離の解離定数は、 $K_2 = 1.20 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ である。硫酸の第 2 解離を利用して、 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の緩衝液を作りたい。何を酸とし、何を塩として濃度比幾らで混合すればよいか。
 $\frac{[\text{Na}_2\text{SO}_4]}{[\text{NaHSO}_4]} = 2$

4. $1/2\text{Na}_2\text{SO}_4$ を単位粒子とする、 $0.002 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Na_2SO_4 溶液の比伝導度は、 $\kappa = 2.6 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ で、 Ag_2SO_4 で飽和した場合、 $46.9 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ まで増加する。 Na^+ , Ag^+ のモルイオン伝導率(Λ)はそれぞれ、 0.50×10^2 , $0.62 \times 10^2 \Omega^{-1}\text{m}^2\text{mol}^{-1}$ である。1) この溶液中で、 $1/2\text{Ag}_2\text{SO}_4$ の比伝導度 κ は幾らか。2) Ag_2SO_4 の溶解度を計算せよ。3) $[\text{SO}_4^{2-}]$ を求めよ。
 4.43×10^{-2}
 1.56×10^{-2}
 1.66×10^{-2}

- 4) Ag_2SO_4 の溶解度積を計算せよ。
 4.04×10^{-6}

5. 次の電池の起電力を 298K で測定したところ、 $\Delta E = 0.753\text{V}$ であった。1) 左極の、 $[\text{Ag}^+]$ を求めよ。2) AgI の溶解度積(K_{sp})を求めよ。ただし、下の、i), ii) を必ず用いること(関数電卓の使用無効)。
 $\text{AgI}|\text{AgI}, \text{I}^-(0.0100\text{M})||\text{Ag}^+(0.100\text{M})|\text{Ag}$

i) $T = 298\text{K}$ とするとき、 $(RT/F)\ln x = 0.0591 \log x$ とする。

ii) $\log 1.7 = 0.23$, $\log 1.8 = 0.26$, $\log 1.9 = 0.28$

6. 気体の窒素 14g を 1 気圧の下で加熱した処、 300K から 350K まで温度が上昇した。窒素が理想気体であるとして、次の過程 a), b) で系が行った仕事、吸収した熱、内部エネルギー変化、エンタルピー変化を求めよ。ただし、窒素の定圧モル比熱は、 $C_{p,m} = 29.12 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ とする。a) 定圧過程。b) 定容過程。
 $w = 207.85 \text{ J}$, $Q = 728 \text{ J}$, $U = 520.15 \text{ J}$, $H = 728 \text{ J}$
 $w = 0$, $Q = 520.15 \text{ J}$, $U = 520.15 \text{ J}$, $H = 728 \text{ J}$
 必要に応じ、次の数値を用いよ。

$R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ or $0.082 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2\cdot\text{dm}^{-6}$

11 M 一般化学 解答例

DATE

求むる加水分解度を h ,

メチルアミンの初濃度を $C (=0.20) [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$ とする。



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.14 \times 10^{-6} [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}] \text{ あり}$$

$$2.14 \times 10^{-6} = ch = 0.20h$$

$$\therefore h = 1.07 \times 10^{-5}$$

また、メチルアミン塩酸塩の加水分解平衡より

$$K_h = \frac{[\text{MeNH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{MeNH}_3^+]} \quad \text{--- ①}$$

ここで、メチルアミンの解離平衡より



$$K_b = \frac{[\text{MeNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{MeNH}_2]} \quad \text{--- ②}$$

(求むる解離平衡定数を K_b とする)

②より

$$K_b = \frac{[\text{MeNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{MeNH}_2]}$$

$$= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{MeNH}_2]} \cdot \frac{[\text{MeNH}_3^+]}{[\text{MeNH}_3^+]}$$

$$= \frac{K_w}{K_h} \quad \therefore K_b = \frac{K_w}{K_h}$$

ここで、①より

$$K_h = \frac{[\text{MeNH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{MeNH}_3^+]}$$

$$= \frac{ch \cdot ch}{C(1-h)}$$

$$\approx ch^2 \quad (\because 1-h \approx 1)$$

$$= 2.14 \times 10^{-6} \times 1.07 \times 10^{-5}$$

以上より

$$K_b = \frac{K_w}{K_h}$$

$$= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.14 \times 10^{-6} \times 1.07 \times 10^{-5}}$$

$$= 0.4367 \dots \times 10^{-3}$$

$$\approx 0.437 \times 10^{-3} [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

$$K_b = 4.37 \times 10^{-4} [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

2.

CH_3COOH の電離度を α とする。

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

また、 CH_3COOH の初濃度を $C (= 0.10) [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$ とおく。

$$= \frac{0.1\alpha' (0.1\alpha' + 0.01)}{0.1(1-\alpha')}$$



$$= \frac{0.1\alpha' (\alpha' + 0.1)}{1-\alpha'}$$

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

$$\alpha' \ll 0.1 \text{ かつ } \alpha' + 0.1 \approx 0.1 \text{ かつ } 1-\alpha' \approx 1$$

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

$$\therefore K_a = (0.1)^2 \alpha'$$

$$\therefore \alpha' = 1.75 \times 10^{-3}$$

AcOH は弱酸 かつ $\alpha \ll 1$ かつ $1-\alpha \approx 1$

よって、電離度の変化は

$$\therefore K_a = C\alpha^2$$

$$1.32 \times 10^{-2} \rightarrow 1.75 \times 10^{-2}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} \text{ かつ}$$

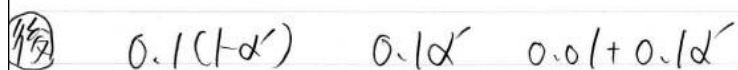
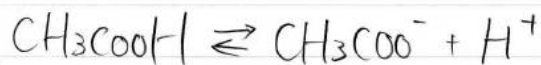
$$\alpha = \sqrt{\frac{1.75 \times 10^{-5}}{0.1}} \approx 1.32 \times 10^{-2}$$

$$\therefore \alpha = 1.32 \times 10^{-2}$$

※ AcOH の電離平衡 (たまたま HCl を加えても計算できるが煩雑なので、

AcOH の電離平衡が前に HCl を加えて計算した。

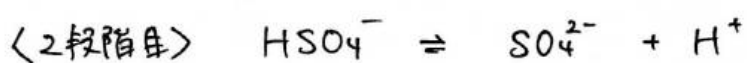
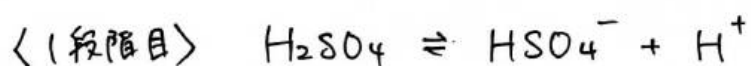
次に HCl $0.01 [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$ を加えた場合を考える。



(求めた電離度を α' とする)

3

H_2SO_4 の 2 段階の解離の様子を以下の通り.



解離定数 $K_2 = 1.20 \times 10^{-2} [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$, $[\text{H}^+] = 6.0 \times 10^{-3} [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$

であることから

$$K_2 = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} = \frac{1.2 \times 10^{-2}}{6.0 \times 10^{-3}} = 2$$

よって 酸を NaHSO_4 , 塩を Na_2SO_4 と (2 濃度を

$$\underline{[\text{NaHSO}_4] : [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 1 : 2}$$

の比で混合すればよい.

4. (1/2)

(1) イオン独立の法則より

$$\begin{aligned} k(\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ag}_2\text{SO}_4) &= k(\text{Na}_2\text{SO}_4) + k(\text{Ag}_2\text{SO}_4) \\ \therefore k(\text{Ag}_2\text{SO}_4) &= k(\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ag}_2\text{SO}_4) - k(\text{Na}_2\text{SO}_4) \\ &= 46.9 \times 10^{-2} - 2.6 \times 10^{-2} \\ &= \underline{44.3 \times 10^{-2} [\Omega^{-1}\text{m}^{-1}]} \end{aligned}$$

(2) イオン独立の法則より

$$\Lambda_0\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4\right) = \Lambda_+(\text{Na}^+) + \Lambda_-\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right) \quad \dots \textcircled{1}$$

$$\Lambda_0\left(\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{SO}_4\right) = \Lambda_+(\text{Ag}^+) + \Lambda_-\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right) \quad \dots \textcircled{2}$$

Na_2SO_4 溶液, Ag_2SO_4 溶液は希薄なので

$$\Lambda\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4\right) \doteq \Lambda_0\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4\right) \quad \dots \textcircled{3}$$

$$\Lambda\left(\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{SO}_4\right) \doteq \Lambda_0\left(\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{SO}_4\right) \quad \dots \textcircled{4}$$

①と③, ②と④より

$$\Lambda\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4\right) = \Lambda_+(\text{Na}^+) + \Lambda_-\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right) \quad \dots \textcircled{1}'$$

$$\Lambda\left(\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{SO}_4\right) = \Lambda_+(\text{Ag}^+) + \Lambda_-\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right) \quad \dots \textcircled{2}'$$

ここから

$$\Lambda\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4\right) = \frac{2.6 \times 10^{-2}}{1000 \times 0.002} = 1.3 \times 10^{-2}$$

$$\Lambda_+(\text{Na}^+) = 0.50 \times 10^{-2} \text{ と } \textcircled{1}' \text{ より}$$

$$\begin{aligned} \Lambda_-\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right) &= \Lambda\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4\right) - \Lambda_+(\text{Na}^+) \\ &= (1.3 \times 10^{-2}) - (0.50 \times 10^{-2}) \\ &= 0.8 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

$$\text{ここから } \textcircled{2}' \text{ より } \Lambda_+(\text{Ag}^+) = 0.62 \times 10^{-2} \text{ より}$$

$$\begin{aligned} \Lambda\left(\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{SO}_4\right) &= (0.62 \times 10^{-2}) + (0.8 \times 10^{-2}) \\ &= 1.42 \times 10^{-2} [\Omega^{-1}\text{m}^2\text{mol}^{-1}] \end{aligned}$$

4. (2/2)

$\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{SO}_4$ を単位粒子とし、 Ag_2SO_4 溶液の濃度を $c [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$ とする

$$\Delta \left(\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{SO}_4 \right) = \frac{k(\text{Ag}_2\text{SO}_4)}{1000 \times c}$$

$$\cong 1.42 \times 10^{-2} = \frac{44.3 \times 10^{-2}}{1000 \times c}$$

$$\therefore c \cong 3.12 \times 10^{-2}$$

Ag_2SO_4 を単位粒子とし、 Ag_2SO_4 溶液の濃度を $c' [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$ とする

$$c' = \frac{1}{2} c = \underline{1.56 \times 10^{-2} [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]}$$

(3) SO_4^{2-} は Na_2SO_4 由来のものと Ag_2SO_4 由来のものがある。

Na_2SO_4 溶液の濃度は $0.002 [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$ である。

これは $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$ を単位粒子とし、その濃度であるので

単位粒子を Na_2SO_4 に直すと $0.001 [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$ となる。

よって

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] (\text{from } \text{Na}_2\text{SO}_4) + [\text{SO}_4^{2-}] (\text{from } \text{Ag}_2\text{SO}_4)$$

$$= 0.001 + 1.56 \times 10^{-2} \quad (\because (2))$$

$$= \underline{1.66 \times 10^{-2} [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]}$$

(4)

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]$$

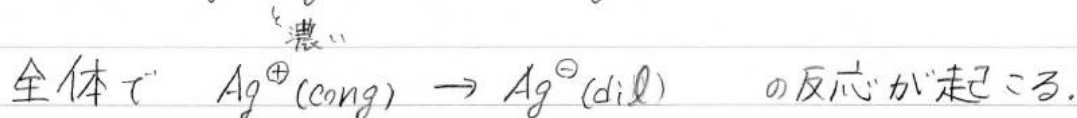
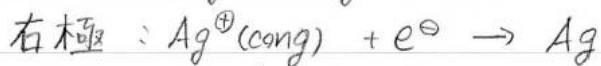
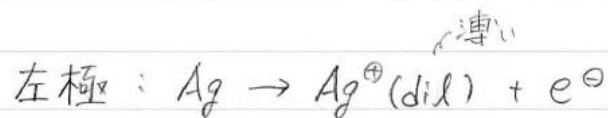
$$= (1.56 \times 10^{-2})^2 \times (1.66 \times 10^{-2}) \quad (\because (2)(3))$$

$$= 4.039 \times 10^{-6}$$

$$\cong 4.04 \times 10^{-6} [(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2]$$

5

濃淡電池なので、



1) 求める左極の $[\text{Ag}^{\oplus}(\text{dil})] = x \text{ (M)}$ とすると、

起電力 $\Delta E = -0.0591 \log Q$ (条件1より) とおける。

ここで
体の平衡定数のように $Q = \frac{[\text{Ag}^{\oplus}(\text{dil})]}{[\text{Ag}^{\oplus}(\text{cong})]} = \frac{x}{0.10}$

よって、

$$0.753 = -0.0591 \times \log Q$$

$$\therefore \log_{10} Q = -\frac{0.753}{0.0591} \approx -12.74$$

$$Q = 10^{-12.74}$$

$$= 10^{-13} \times 10^{0.26} = 1.8 \times 10^{-13}$$

$$Q = \frac{x}{0.10} = 1.8 \times 10^{-13}$$

$$\therefore x = 1.8 \times 10^{-14}$$

以上より $[\text{Ag}^{\oplus}(\text{dil})] = 1.8 \times 10^{-14} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3})$

2) $\text{AgI} \rightleftharpoons \text{Ag}^{\oplus} + \text{I}^{\ominus}$ として AgI は固体なので $[\text{AgI}] = 1$ として、

$$K_{sp} = [\text{Ag}^{\oplus}][\text{I}^{\ominus}]$$

$$= (1.8 \times 10^{-14}) \times (0.010) = 1.8 \times 10^{-16} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$\Delta E = -\frac{RT}{nF} \ln Q$$

Nernstの式より

$$E_{\text{dil}} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[\text{dil}]}$$

$$E_{\text{cong}} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[\text{cong}]} \quad \therefore \Delta E = E_{\text{cor}}$$

(この問題で $\log X = \log_{10} X$)

(条件2)の $\log 1.8 = 0.26$ より

$$10^{0.26} = 1.8$$

mol $\cdot$ L⁻¹ の意

6.

$$N_2: \frac{14}{28} = 0.5 \text{ (mol)}$$

b) 定容変化 $\Rightarrow V = \text{一定}$ a) 定圧変化 $\Rightarrow P = \text{一定}$

$$\bar{W} = P \Delta V$$

$$\bar{W} = P \Delta V = n R \Delta T$$

$$= 0 \text{ [J]}$$

$$= 0.5 \times 8.314 \times (380 - 300)$$

$$Q = n C_{V,m} \Delta T$$

$$= \underline{207.85 \text{ [J]}}$$

$$\therefore C_{V,m} = C_{p,m} - R \text{ 5%}$$

$$Q = n \cdot C_{p,m} \cdot \Delta T$$

$$C_{V,m} = 29.12 - 8.314 = 20.806$$

$$= 0.5 \times 29.12 \times 50 = \underline{728 \text{ [J]}}$$

$$\therefore Q = 0.5 \times 20.806 \times (380 - 300)$$

$$\Delta U = Q - \bar{W} = \underline{520.15 \text{ [J]}}$$

$$= 520.15 \text{ [J]}$$

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V + \Delta P V$$

$$\Delta U = Q - \bar{W} = Q = \underline{520.15 \text{ [J]}}$$

$$= 520.15 + 207.85 + 0$$

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V + \Delta P V$$

$$= \underline{728 \text{ [J]}}$$

$$= 520.15 + 0 + n R \Delta T$$

$$= 520.15 + 207.85 = \underline{728 \text{ [J]}}$$

公式集~

$$\text{エンタルピー: } H = U + PV$$

$$\bar{W} = P \Delta V$$

$$\text{エンタルピー変化: } \Delta H = \Delta U + P \Delta V + \Delta P V \cdot C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

$$Q = \Delta U + \bar{W} \cdot Q = n C_{p,m} T$$

(吸収した熱量) (内部エネルギー変化) (仕事)