

■ 第1編 物質の状態 ■

【第1章 粒子の結合と結晶】

11 問 A. 解 (ア) 6 (イ) 6 (ウ) 8

解説 陽イオンの半径を r_+ , 陰イオンの半径を r_- とすると, イオン半径の比と安定なイオン結晶構造の配位数の関係は, 次の通り。

$$\frac{r_+}{r_-} \geq 0.732 \cdots \text{配位数 } 8 \text{ (CsCl 型構造)}$$

$$0.732 > \frac{r_+}{r_-} \geq 0.414 \cdots \text{配位数 } 6 \text{ (NaCl 型構造)}$$

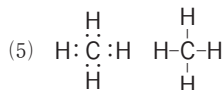
$$\frac{r_+}{r_-} < 0.414 \cdots \text{配位数 } 4 \text{ (ZnS 型構造)}$$

(ア) $\frac{r_+}{r_-} = \frac{0.090 \text{ nm}}{0.167 \text{ nm}} \doteq 0.539$ より, 6 配位。

(イ) $\frac{r_+}{r_-} = \frac{0.116 \text{ nm}}{0.182 \text{ nm}} \doteq 0.637$ より, 6 配位。

(ウ) $\frac{r_+}{r_-} = \frac{0.181 \text{ nm}}{0.206 \text{ nm}} \doteq 0.879$ より, 8 配位。

13 問 1. 解



解説 電子式は, 各原子の不対電子を組み合わせ, 電子対をつくるように書く。また, 各原子のまわりには 8 個 (H は 2 個) の電子が位置するように書く。

構造式は, 各原子の原子価を参考とし, これを過不足なく組み合わせるように書く。3 原子以上の分子の価標は, いずれの方向に書いてもよい。

電子式を構造式に直すには, 共有電子対 (:) 1 組を 1 本の価標 (—) で表し, 非共有電子対はすべて省略する。

16 問 2. 解 極性分子: (2), (3)

無極性分子: (1), (4), (5)

解説 (1) 同じ元素の原子からなる 2 原子分子は, 無極性分子である。

(2) 異なる元素の原子からなる 2 原子分子は, 極性分子である。

(3) S と O は同族元素である。H₂O が折れ線形の極性分子なので, H₂S も同様と考える。

(4) (3) と同様, CO₂ が直線形の無極性分子なので, CS₂ も同様と考える。

(5) CH₄ のように, CCl₄ も正四面体形と考えられ, C-Cl の結合に極性があっても, 分子全体としては

無極性分子となる。

25 類題 1. 解 27

解説 単位格子の体積は, $(4.05 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3$

単位格子の質量は, $(4.05 \times 10^{-8})^3 \times 2.7 \text{ g}$

面心立方格子の単位格子中に含まれる原子の数は,

$$\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4 \text{ (個)}$$

原子 1 個当たりの質量は, $\frac{(4.05 \times 10^{-8})^3 \times 2.7}{4} \text{ g}$

原子 1 個当たりの質量にアボガドロ定数をかけたものが, モル質量となる。

$$\frac{(4.05 \times 10^{-8})^3 \times 2.7}{4} \text{ g} \times 6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$$

$$= 26.73 \text{ g/mol} \doteq 27 \text{ g/mol}$$

よって, 原子量は 27。

◆ 演習問題 ◆

31 【1】 解 (1) ア, ウ

(2) (a) 共有結合 (b) 金属結合

(c) イオン結合 (d) 共有結合

(e) 共有結合 (配位結合を含む), イオン結合

解説 (1) 組成式で表す物質は, 金属の単体, 共有結合結晶, イオン結晶, および NH₄⁺ を含む物質である。

(2) 物質の種類と化学結合の関係は次のようになる。(分子間力は化学結合に含まれない。)

金属結晶: 金属結合

分子からなる物質: 共有結合

共有結合結晶: 共有結合

イオン結晶: 次の①, ②のいずれか。

① 単原子イオンで構成される結晶: イオン結合

② 多原子イオンを含む結晶: イオン結合と共有結合

多原子イオンは非金属元素の原子が共有結合してできている。さらに, (e) の陽イオン NH₄⁺ には配位結合も含まれる。

31 【2】 解

	イオン結晶	分子結晶	共有結合結晶	金属結晶
A 群	ウ	イ	ア	ア
B 群	オ	キ	エ	カ
C 群	コ	ク	ケ	サ
D 群	シ	ソ	セ	ス

解説

	イオン結晶	分子結晶	共有結合結晶	金属結晶
構成粒子	陽イオン, 陰イオン	分子	非金属元素 の原子	金属元素 の原子
融点	高い	低いもの が多い	非常に高い	高いもの が多い
物質の例	KCl	CO ₂	C	Cu
その他の 性質	硬くて もろい	昇華する 物質もある	非常に硬い (黒鉛は例外)	展性・延 性に富む

31【3】解 (1) 6個 (2) 12個

- (3) Na⁺: 4個, Cl⁻: 4個 (4) 2.2g/cm³
 (5) 1.1×10⁻⁸cm

解説 (1) NaClの単位格子の中心にあるNa⁺は単

位格子の各面の中心にあるCl⁻6個と接している。

(2) NaClの単位格子の中心にあるNa⁺に最も近いNa⁺は、単位格子の各辺にある12個である。

(3) Na⁺は立方体の各辺の中点と立方体の中心にあるから、

$$\text{Na}^+ : 1 + \frac{1}{4} \times 12 = 4(\text{個})$$

Cl⁻は立方体の各頂点と各面の中心にあるから、

$$\text{Cl}^- : \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4(\text{個})$$

(4) 結晶の密度[g/cm³] = $\frac{\text{単位格子中の粒子の質量}[\text{g}]}{\text{単位格子の体積}[\text{cm}^3]}$

Na⁺とCl⁻1個ずつをNaCl単位と考え、単位格子中にはNa⁺とCl⁻が4個ずつ含まれるので、単位格子中の粒子の質量は、NaCl単位4個分の質量と等しい。

$$\text{NaCl 単位 1 個の質量}[\text{g}] = \frac{\text{NaCl のモル質量}[\text{g/mol}]}{\text{アボガドロ定数}[\text{/mol}]}$$

であるから、

$$\text{密度}[\text{g/cm}^3] = \frac{\frac{(23+35.5)\text{g/mol}}{6.0 \times 10^{23}/\text{mol}} \times 4}{(5.6 \times 10^{-8}\text{cm})^3} = 2.21 \dots \text{g/cm}^3 \approx 2.2\text{g/cm}^3$$

(5) NaClの結晶では、Na⁺とCl⁻は立方体の各辺上で接している。したがって、単位格子の一辺の長さは、Na⁺とCl⁻の直径の和に等しい。Na⁺のイオン半径をr[cm]とすると、

$$5.6 \times 10^{-8}\text{cm} = 2r[\text{cm}] + 2 \times 1.7 \times 10^{-8}\text{cm}$$

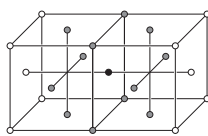
$$r = 1.1 \times 10^{-8}\text{cm}$$

31【4】解 (1) 12個 (2) 4個 (3) 8.5×10²²個

- (4) 1.1×10⁻²²g (5) 63 (6) 1.3×10⁻⁸cm

解説 (1) 面心立方格子を

2つ横に並べて考える。単位格子の境界面の中心に位置する原子●に着目すると、



12個の原子○に囲まれていることがわかる。

$$(2) \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4(\text{個})$$

(3) 単位格子の体積は、(3.6×10⁻⁸)³cm³で、その中にCu原子が4個含まれる。よって、1.0cm³中に含まれるCu原子の数をx(個)とすると、

$$(3.6 \times 10^{-8})^3 \text{cm}^3 : 4(\text{個}) = 1.0 \text{cm}^3 : x(\text{個})$$

$$x = \frac{1.0 \text{cm}^3 \times 4}{(3.6 \times 10^{-8})^3 \text{cm}^3}$$

$$= 8.51 \dots \times 10^{22}(\text{個}) \approx 8.5 \times 10^{22}(\text{個})$$

(4) 密度9.0g/cm³、体積(3.6×10⁻⁸)³cm³の結晶中にCu原子が4個含まれているので、Cu原子1個の質量は、

$$\frac{9.0\text{g/cm}^3 \times (3.6 \times 10^{-8})^3 \text{cm}^3}{4}$$

$$= 1.05 \dots \times 10^{-22} \text{g} \approx 1.1 \times 10^{-22} \text{g}$$

(5) Cuの原子量を求めるためには、モル質量を求めればよい。モル質量は(4)で求めた原子1個の質量にアボガドロ定数をかけたものなので、

$$\frac{9.0\text{g/cm}^3 \times (3.6 \times 10^{-8})^3 \text{cm}^3}{4} \times 6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$$

$$= 63.4 \dots \text{g/mol} \approx 63 \text{g/mol}$$

原子量は、モル質量からg/molを除いた数値となる。よって、原子量は63

(6) 面心立方格子では、立方体の面の対角線の方向で原子が接しているので、単位格子の一辺の長さl[cm]と原子半径r[cm]の関係は、 $\sqrt{2}l = 4r$ である。

$$r = \frac{\sqrt{2}}{4}l = \frac{\sqrt{2}}{4} \times 3.6 \times 10^{-8}\text{cm} = 1.26 \times 10^{-8}\text{cm}$$

$$\approx 1.3 \times 10^{-8}\text{cm}$$

【第2章 物質の状態変化】

37 **類題** 2. 解 91kJ

解説 水36gの物質量は、 $\frac{36\text{g}}{18\text{g/mol}} = 2.0\text{mol}$ である。

(i) 50℃の水36gを100℃の水にするのに必要な熱量は、

$$4.2\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K}) \times 36\text{g} \times (100 - 50)\text{K} = 7560\text{J} = 7.56\text{kJ}$$

(ii) 100℃の水2.0molを100℃の水蒸気にするのに必要な熱量は、

$$41\text{kJ/mol} \times 2.0\text{mol} = 82\text{kJ}$$

(iii) 100℃の水蒸気36gを120℃の水蒸気にするのに必要な熱量は、

$$2.1\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K}) \times 36\text{g} \times (120 - 100)\text{K} = 1512\text{J} = 1.512\text{kJ}$$

よって、総熱量は、

$$7.56\text{kJ}+82\text{kJ}+1.512\text{kJ}=91.072\text{kJ}\approx 91\text{kJ}$$

40 問 3. 解 (1) $7.0\times 10^4\text{Pa}$

(2) ジエチルエーテル

解説 (1) エタノールの蒸気圧曲線において、 70°C での蒸気圧を読み取ると、 $7.0\times 10^4\text{Pa}$ 。

(2) 例えば、 20°C での蒸気圧の値を比較すると、ジエチルエーテルの値が最も高い。したがって、最も蒸発しやすい物質は、ジエチルエーテルである。

41 問 4. 解 90°C

解説 (液体の蒸気圧)=(外圧)になると、沸騰が起こる。蒸気圧曲線から、水の蒸気圧が $7.0\times 10^4\text{Pa}$ になる温度を読み取ると、 90°C 。

◆ 演習問題 ◆

43 [1] 解 (1) AB間：固体，BC間：固体+液体，
CD間：液体，DE間：液体+気体

(2) 融解熱： $(b-a)$ [J/mol]，蒸発熱： $(d-c)$ [J/mol]

(3) BC間：加えられた熱エネルギーは、結晶中の分子の配列を崩すために使われるため。

DE間：加えられた熱エネルギーは、液体の分子間にはたらく分子間力をすべて断ち切るために使われるため。

(4) $\frac{a}{t_2-t_1}$ [J]

解説 (1) 加熱すると、分子の熱運動が激しくなり、温度が上昇する。しかし、融点 t_2 では、加えた熱エネルギーは分子の配列を崩すために使われるため、固体がすべて融解するまで、温度は一定に保たれる。また、沸点 t_3 でも、液体の分子間にはたらく分子間力をすべて断ち切るために熱エネルギーが使われるため、液体がすべて沸騰するまで、温度は一定に保たれる。

(2) BC間の状態変化は融解なので、その間に吸収される熱量は融解熱である。融解熱は、1molの結晶を融解させるのに必要な熱量で、 $(b-a)$ [J/mol]となる。DE間の状態変化は蒸発(沸騰)なので、その間に吸収される熱量は蒸発熱である。蒸発熱は1molの液体を蒸発させるのに必要な熱量で、 $(d-c)$ [J/mol]となる。

(4) 結晶の状態はAB間であるので、 t_1 から t_2 になる間に $(a-0)$ [J]の熱量が必要であったことになる。したがって、この物質1molの結晶の温度を1K上昇させるために必要な熱量は、

$$\frac{a-0}{t_2-t_1}$$

43 [2] 解 (1) 真空 (2) $7.97\times 10^3\text{Pa}$

(3) 9.96 m

解説 (1) 水銀の蒸気圧はきわめて低いので、空間Aは真空とみなしてよい。

(2) 気体のエタノールの蒸気圧により、水銀柱が $(760-700)\text{mm}=60\text{mm}$ 押し下げられているので、高さ60mmの水銀柱による圧力をPa単位に換算すると、エタノールの蒸気圧が求められる。

高さ760mmの水銀柱による圧力は、大気圧 $1.01\times 10^5\text{Pa}$ に等しいので、高さ60mmの水銀柱による圧力を x [Pa]とすると、

$$760\text{mm} : 1.01\times 10^5\text{Pa} = 60\text{mm} : x[\text{Pa}]$$

$$\frac{60\text{mm}}{760\text{mm}} \times 1.01\times 10^5\text{Pa} = 7.973\cdots \times 10^3\text{Pa}$$

$$\approx 7.97\times 10^3\text{Pa}$$

(3) ガラス管の底面積が同じで、空間Aが真空であるとすると、液柱の高さは液体の密度に反比例するから、水柱の高さは、

$$760\text{mm} \times \frac{13.5\text{g/cm}^3}{1.00\text{g/cm}^3} = 10260\text{mm}$$

になるはずである。

実際には、空間Aには水蒸気が存在し、水蒸気圧により水柱が押し下げられている。水蒸気圧 $3.00\times 10^3\text{Pa}$ を、水銀柱の高さを経て、水柱の高さに換算すると、

$$760\text{mm} \times \frac{3.00\times 10^3\text{Pa}}{1.01\times 10^5\text{Pa}} \times \frac{13.5\text{g/cm}^3}{1.00\text{g/cm}^3} = 304.7\cdots\text{mm}$$

よって、実際の水柱の高さは、

$$10260\text{mm} - 304.7\cdots\text{mm} = 9955.2\cdots\text{mm} \approx 9.96\text{m}$$

43 [3] 解 (1) 水： $2.0\times 10^4\text{Pa}$ ，

エタノール： $4.5\times 10^4\text{Pa}$

(2) 63°C (3) 水

解説 (2) (液体の蒸気圧)=(外圧)になると沸騰が起こるから、エタノールの蒸気圧が $5.0\times 10^4\text{Pa}$ になる温度が、その圧力における沸点である。

(3) 分子間にはたらく引力が大きい物質のほうが蒸発しにくいので、蒸気圧が低くなる。同じ温度で比較すると、水のほうがエタノールよりも蒸気圧が低いので、分子間にはたらく引力が大きい。

【第3章 気体】

44 問 5. 解 (1) $3.0\times 10^5\text{Pa}$ (2) 50 mL

解説 ボイルの法則 $p_1V_1=p_2V_2$ を用いる。

(1) 求める圧力を p [Pa]とすると、

$$1.0\times 10^5\text{Pa} \times 6.0\text{L} = p[\text{Pa}] \times 2.0\text{L}$$

$$p = 3.0\times 10^5\text{Pa}$$

(2) 求める体積を V [mL]とすると、

$$1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 25 \text{ mL} = 5.0 \times 10^4 \text{ Pa} \times V [\text{mL}]$$

$$V = 50 \text{ mL}$$

46 **問** 6. **解** (1) 150 mL (2) 267°C

解説 シャルルの法則 $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ を用いる(シャルルの法則を使うときは絶対温度を用いる)。

(1) 求める体積を $V [\text{mL}]$ とすると、

$$\frac{100 \text{ mL}}{(27+273) \text{ K}} = \frac{V [\text{mL}]}{(177+273) \text{ K}} \quad V = 150 \text{ mL}$$

(2) まず、絶対温度で求める。求める温度を $T [\text{K}]$ とすると、

$$\frac{100 \text{ mL}}{(27+273) \text{ K}} = \frac{180 \text{ mL}}{T [\text{K}]} \quad T = 540 \text{ K}$$

よって、セルシウス温度は、 $540 - 273 = 267 (^{\circ}\text{C})$

47 **類題** 3. **解** $4.0 \times 10^5 \text{ Pa}$

解説 ボイル・シャルルの法則 $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$ を用いる。求める圧力を $p [\text{Pa}]$ とすると、

$$\frac{2.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 5.0 \text{ L}}{(27+273) \text{ K}} = \frac{p [\text{Pa}] \times 3.0 \text{ L}}{(87+273) \text{ K}}$$

$$p = 4.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

49 **類題** 4. **解** $8.3 \times 10^4 \text{ Pa}$

解説 気体の状態方程式 $pV = nRT$ より、

$$p = \frac{nRT}{V} \\ = \frac{0.10 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (17+273) \text{ K}}{2.9 \text{ L}} \\ = 8.3 \times 10^4 \text{ Pa}$$

49 **類題** 5. **解** 58

解説 気体の状態方程式を変形した式

$$pV = \frac{m}{M} RT \text{ より、モル質量 } M [\text{g/mol}] \text{ を求める。}$$

$$M = \frac{mRT}{pV} \\ = \frac{2.4 \text{ g} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (77+273) \text{ K}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 1.2 \text{ L}} \\ = 58.1 \text{ g/mol} \approx 58 \text{ g/mol}$$

よって、分子量は 58

52 **類題** 6. **解** 酸素の分圧： $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、

混合気体の全圧： $2.4 \times 10^5 \text{ Pa}$

解説 酸素の分圧を $p_{\text{O}_2} [\text{Pa}]$ とすると、ボイルの法則 $p_1 V_1 = p_2 V_2$ より、

$$1.6 \times 10^5 \text{ Pa} \times 3.0 \text{ L} = p_{\text{O}_2} [\text{Pa}] \times 4.0 \text{ L}$$

$$p_{\text{O}_2} = 1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$$

同様に、窒素の分圧を $p_{\text{N}_2} [\text{Pa}]$ とすると、

$$2.4 \times 10^5 \text{ Pa} \times 2.0 \text{ L} = p_{\text{N}_2} [\text{Pa}] \times 4.0 \text{ L}$$

$$p_{\text{N}_2} = 1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$$

ドルトンの分圧の法則より、混合気体の全圧

$p [\text{Pa}]$ は、その成分気体の分圧の和に等しいので、

$$p = p_{\text{O}_2} + p_{\text{N}_2} = 1.2 \times 10^5 \text{ Pa} + 1.2 \times 10^5 \text{ Pa} \\ = 2.4 \times 10^5 \text{ Pa}$$

53 **問** 7. **解** 窒素の分圧： $8 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、

酸素の分圧： $2 \times 10^4 \text{ Pa}$

解説 混合気体中の成分気体の分圧の比は、成分気体の物質量の比と等しいから、

$$\text{窒素の分圧} : 1 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{4}{4+1} = 8 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$\text{酸素の分圧} : 1 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{1}{4+1} = 2 \times 10^4 \text{ Pa}$$

53 **問** 8. **解** 28.8

解説 混合気体の平均分子量は、成分気体の分子量にモル分率をかけて足し合わせて求められる。窒素 N_2 (分子量 28.0)、酸素 O_2 (分子量 32.0) より、

$$\text{空気の平均分子量} = 28.0 \times \frac{4}{5} + 32.0 \times \frac{1}{5} = 28.8$$

53 **問** 9. **解** $5.0 \times 10^5 \text{ Pa}$

解説 混合気体の平均分子量は、

$$2.0 \times \frac{1}{2} + 28 \times \frac{1}{2} = 15$$

混合気体の物質量は、

$$\frac{3.0 \text{ g}}{15 \text{ g/mol}} = 0.20 \text{ mol}$$

気体の状態方程式 $pV = nRT$ より、

$$p [\text{Pa}] \times 1.0 \text{ L} = 0.20 \text{ mol} \\ \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (27+273) \text{ K} \\ p = 4.98 \times 10^5 \text{ Pa} \approx 5.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

54 **類題** 7. **解** 1.0 g

解説 捕集した気体は、一酸化窒素と水蒸気の混合気体である。よって、一酸化窒素の分圧 $p_{\text{NO}} [\text{Pa}]$ は、分圧の法則より、大気圧 $p [\text{Pa}]$ から水の蒸気圧 $p_{\text{H}_2\text{O}} [\text{Pa}]$ を引いた値になる。

$$p_{\text{NO}} = p - p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.04 \times 10^5 \text{ Pa} - 4.0 \times 10^3 \text{ Pa} \\ = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$$

この圧力の気体が 27°C で 830 mL の体積を占めるので、一酸化窒素の質量 $m [\text{g}]$ は、 $pV = \frac{m}{M} RT$ から

求められる。一酸化窒素 NO のモル質量 $M = 30 \text{ g/mol}$ より、

$$m = \frac{pVM}{RT} \\ = \frac{1.00 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{830}{1000} \text{ L} \times 30 \text{ g/mol}}{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (27+273) \text{ K}} \\ = 1.0 \text{ g}$$

57 **問** 10. **解** (1) ウ

(2) 400 K 、 $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ の水素

解説 図 p.56 図 47 左側のグラフにおいて、 300 K

と 400K の水素を比べると、300K よりも 400K のほうが、また、圧力が大きいときよりも小さいときのほうが、縦軸の値が 1.0 に近く、理想気体に近い。すなわち、高温・低圧のほうが理想気体に近づくと考えられる。

61 **類題** Zoom. **解**

27°C : 7.5 × 10³ Pa, 12°C : 3.6 × 10³ Pa

液体のエタノールの質量 : 1.1 g

解説 27°C でエタノール(分子量 : 46)がすべて気体の状態であると仮定した場合の圧力を p [Pa] とすると、気体の状態方程式より、

$$pV = \frac{m}{M}RT \implies p = \frac{mRT}{MV}$$

$$p = \frac{2.3\text{g} \times 8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (27 + 273)\text{K}}{46\text{g/mol} \times 16.6\text{L}}$$

$$= 7.5 \times 10^3 \text{Pa}$$

この p は、27°C のエタノールの蒸気圧 8.8 × 10³ Pa よりも小さいので、液体のエタノールは存在せず、容器内の圧力は 7.5 × 10³ Pa である。

12°C でエタノールがすべて気体の状態であると仮定した場合の圧力を p' [Pa] とすると、

$$p' = \frac{2.3\text{g} \times 8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (12 + 273)\text{K}}{46\text{g/mol} \times 16.6\text{L}}$$

$$\doteq 7.1 \times 10^3 \text{Pa}$$

この p' は、12°C のエタノールの蒸気圧 3.6 × 10³ Pa よりも大きいので、液体のエタノールが存在し、容器内の圧力は 12°C のエタノールの蒸気圧 3.6 × 10³ Pa である。気体として存在するエタノールの

質量を x [g] とすると $pV = \frac{m}{M}RT$ より、

$$3.6 \times 10^3 \text{Pa} \times 16.6\text{L}$$

$$= \frac{x[\text{g}]}{46\text{g/mol}} \times 8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (12 + 273)\text{K}$$

$$x = 1.162 \dots \text{g} \doteq 1.16 \text{g}$$

液体として存在するエタノールの質量は、

$$2.3\text{g} - 1.16\text{g} = 1.14\text{g} \doteq 1.1\text{g}$$

◆ 演習問題 ◆

62 【1】 **解** (1) 173K (2) -173°C

(3) 0.100m³ (4) 1.00 × 10⁻⁴m³

(5) 1.00 × 10⁵Pa (6) 1.00 × 10⁴Pa

解説 セルシウス温度 t [°C] の数値に 273 を加えた温度を絶対温度 T といい、単位記号 K (ケルビン) をつけて表す。すなわち、 T [K] = t [°C] + 273 の関係にある。m (ミリ), h (ヘクト), k (キロ) は国際単位系

(SI) における接頭語の一つで、それぞれ基礎となる単位の 10⁻³, 10², 10³ 倍の量を示す。

また、1L = 1 × 10⁻³m³ である。

(1) -100 + 273 = 173(K)

(2) 100 - 273 = -173(°C)

(3) 100 × 10⁻³ = 0.100(m³)

(4) 100 × 10⁻³ × 10⁻³ = 1.00 × 10⁻⁴(m³)

(5) 100 × 10³ = 1.00 × 10⁵(Pa)

(6) 100 × 10² = 1.00 × 10⁴(Pa)

62 【2】 **解** (1) 1.0 × 10³L (2) 20L (3) 3.6L

解説 (1) ボイルの法則 $p_1V_1 = p_2V_2$ より、求める体積を V [L] とすると、

$$1.0 \times 10^5 \text{Pa} \times 10\text{L} = 1.0 \times 10^3 \text{Pa} \times V[\text{L}]$$

$$V = 1.0 \times 10^3 \text{L}$$

(2) シャルルの法則 $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ より、求める体積を

V [L] とすると、

$$\frac{10\text{L}}{273\text{K}} = \frac{V[\text{L}]}{(273 + 273)\text{K}}$$

$$V = 20\text{L}$$

(3) ボイル・シャルルの法則 $\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}$ より、求める体積を V [L] とすると、

$$\frac{1.0 \times 10^5 \text{Pa} \times 10\text{L}}{273\text{K}} = \frac{2.5 \times 10^5 \text{Pa} \times V[\text{L}]}{(-27.3 + 273)\text{K}}$$

$$V = 3.6\text{L}$$

62 【3】 **解** (1) ウ (2) エ (3) ウ (4) イ

(5) ウ

解説 (1) $pV = nRT$ を変形すると、

$$V = \frac{RT}{p} \times n$$

と表すことができる。 T , p が一定の

とき、 $\frac{RT}{p}$ が一定なので、 V と n は $y = ax$ の関係となり、グラフは原点を通る傾きが正の直線(ウ)となる。

(2) $pV = nRT$ を変形すると、 $V = nRT \times \frac{1}{p}$ と表す

ことができる。 n , T が一定のとき、 nRT が一定なので、 V と p は $y = \frac{a}{x}$ の関係となり、グラフは双曲線の一部(エ)となる。

(3) $pV = nRT$ を変形すると、 $V = \frac{nR}{p} \times T$ と表す

ことができる。 n , p が一定のとき、 $\frac{nR}{p}$ が一定なので、 V と T は $y = ax$ の関係となり、グラフは原点を通る傾きが正の直線(ウ)となる。

(4) y は圧力と体積の積なので $y = pV = nRT$ であ

る。 n と T が一定のとき、 $y=定数$ の関係となり、圧力 $p(=x)$ によらず一定の値をとるので、グラフは x 軸に平行な直線(イ)となる。

- (5) $pV=nRT$ を変形すると、 $p=\frac{nR}{V}\times T$ と表すことができる。 n 、 V が一定のとき、 $\frac{nR}{V}$ が一定なので、 p と T は $y=ax$ の関係となり、グラフは原点を通る傾きが正の直線(ウ)となる。

62【4】解 ウ

解説 (ア) グラフの上下関係より、上位の双曲線(高温)、下位の双曲線(低温)なので、 $T_2>T_1$ は正しい。

(イ) (p_2, V_1) 、 (p_1, V_2) は同じ双曲線上にあり、温度はどちらも T_1 。よって、ボイルの法則が成りたつので、 $p_2V_1=p_1V_2$ は正しい。

(ウ) グラフより、 (T_1, V_1) のときの圧力は p_2 、 (T_2, V_4) のときの圧力は p_1 で、圧力が異なる。シャルルの法則は圧力が同じでないと成立しないので、 $\frac{V_1}{T_1}=\frac{V_4}{T_2}$ は誤り。

(エ) ボイル・シャルルの法則 $\frac{pV}{T}=k$ は、気体の物質量が一定(例えば1mol)ならば、常に成りたつ。よって、 $\frac{p_1V_2}{T_1}=\frac{p_2V_3}{T_2}$ は正しい。

(オ) 温度 T_1 のとき、ボイルの法則が成りたつので、 $p_1V_2=p_2V_1$ … ①
温度 T_2 のとき、ボイルの法則が成りたつので、 $p_1V_4=p_2V_3$ … ②
①+②より、 $p_1(V_2+V_4)=p_2(V_1+V_3)$ は正しい。

63【5】解 (1) ウ (2) ア (3) イ

解説 各気体の分子量は、次の通り。

(ア) He=4.0 (イ) CO=28 (ウ) Cl₂=71

(エ) CO₂=44 (オ) CH₄=16

(1) 気体の状態方程式 $pV=\frac{m}{M}RT$ を変形すると、

$$pM=\frac{m}{V}RT \text{ となり、密度 } d=\frac{m}{V} \text{ を代入して、}$$

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

T 、 p が一定のとき、 $\frac{p}{RT}$ は一定(a)なので、

$$d=aM$$

よって、気体の密度 d は分子量 M に比例する。最も分子量の大きい気体(ウ)を選ぶ。

(2) $pM=\frac{m}{V}RT \implies V=\frac{mRT}{pM}$

T 、 p 、 m が一定のとき、 $\frac{mRT}{p}$ は一定(a)なので、

$$V=\frac{a}{M}$$

よって、気体の体積 V は分子量 M に反比例する。最も分子量の小さい気体(ア)を選ぶ。

- (3) (1)より、 $d=aM$ 。よって、気体の密度 d は分子量 M に比例する。一酸化窒素NOの分子量は30なので、最も分子量の近い気体(イ)を選ぶ。

63【6】解 (1) 30 (2) 気体Aの分圧： 6.0×10^4 Pa、気体Bの分圧： 9.0×10^4 Pa、Bの分子量：16

解説 (1) $pV=\frac{m}{M}RT$ より、気体Aのモル質量 M [g/mol]は、

$$M=\frac{mRT}{pV} \\ =\frac{25\text{g}\times 8.3\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})\times(27+273)\text{K}}{5.0\times 10^5\text{Pa}\times 4.15\text{L}} \\ =30\text{g/mol}$$

よって、分子量は30

- (2) $pV=nRT$ より、混合気体の物質質量 n [mol]は、
 $n=\frac{pV}{RT}=\frac{1.5\times 10^5\text{Pa}\times 16.6\text{L}}{8.3\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})\times(27+273)\text{K}}=1.0\text{mol}$

気体Aの物質質量は、(1)より、 $\frac{12\text{g}}{30\text{g/mol}}=0.40\text{mol}$

よって、気体Bの物質質量は、

$$1.0\text{mol}-0.40\text{mol}=0.60\text{mol}$$

成分気体の分圧=全圧×成分気体のモル分率より、気体Aの分圧 p_A [Pa]は、

$$p_A=1.5\times 10^5\text{Pa}\times\frac{0.40\text{mol}}{1.0\text{mol}}=6.0\times 10^4\text{Pa}$$

気体Bの分圧 p_B [Pa]は、

$$p_B=1.5\times 10^5\text{Pa}\times\frac{0.60\text{mol}}{1.0\text{mol}}=9.0\times 10^4\text{Pa}$$

また、気体Bのモル質量を M_B [g/mol]とすると、

$$0.60\text{mol}=\frac{9.6\text{g}}{M_B[\text{g/mol}]}$$

$$M_B=16\text{g/mol}$$

よって、分子量は16

63【7】解 (1) 2.5×10^5 Pa

(2) 酸素： 5.0×10^4 Pa、全圧： 7.5×10^4 Pa

(3) 2.9×10^4 Pa

解説 (1) [操作1]後の容器B内の酸素の圧力を p_1 [Pa]とすると、 $pV=nRT$ より、

$$p_1=\frac{0.10\text{mol}\times 8.3\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})\times(27+273)\text{K}}{1.0\text{L}} \\ =2.49\times 10^5\text{Pa}\approx 2.5\times 10^5\text{Pa}$$

(2) [操作2]後の酸素の分圧を p_{O_2} [Pa] とすると、

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \text{ より、}$$

$$2.49 \times 10^5 \text{ Pa} \times 1.0 \text{ L} = p_{O_2} \times (1.0 + 4.0) \text{ L}$$

$$p_{O_2} = 4.98 \times 10^4 \text{ Pa} \doteq 5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

[操作2]で容器A, B内には

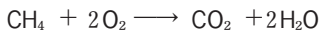
$0.050 \text{ mol} + 0.10 \text{ mol} = 0.15 \text{ mol}$ の混合気体が存在し、

気体の圧力は、同温・同体積では物質量に比例するので、全圧を p_2 [Pa] とすると、

$$p_2 = 4.98 \times 10^4 \text{ Pa} \times \frac{0.15 \text{ mol}}{0.10 \text{ mol}} = 7.47 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$\doteq 7.5 \times 10^4 \text{ Pa}$$

(3) [操作3]の前後で、各物質の物質量は次のように変化する。



反応前	0.050	0.10	0	0 (mol)
変化量	-0.050	-0.10	+0.050	+0.10 (mol)
反応後	0	0	0.050	0.10 (mol)

このとき生成した水がすべて気体として存在するものと仮定すると、その圧力 p_3 [Pa] は、

$pV = nRT$ より、

$$p_3 = \frac{0.10 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (27 + 273) \text{ K}}{(1.0 + 4.0) \text{ L}}$$

$$= 4.98 \times 10^4 \text{ Pa}$$

これは、 27°C の水の蒸気圧 $3.6 \times 10^3 \text{ Pa}$ より大きいので、液体の水が存在し、容器内は水蒸気で飽和しており、水蒸気分圧 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ [Pa] は蒸気圧と同じ $3.6 \times 10^3 \text{ Pa}$ となる。

容器A, Bには H_2O のほかに、 CO_2 0.050 mol が存在する。気体の圧力は、同温・同体積では物質量に比例するので、 CO_2 の分圧 p_{CO_2} [Pa] は、

$$p_{\text{CO}_2} = 4.98 \times 10^4 \text{ Pa} \times \frac{0.050 \text{ mol}}{0.10 \text{ mol}}$$

$$= 2.49 \times 10^4 \text{ Pa}$$

よって、容器内の全圧 p [Pa] は、

$$p = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2} = 3.6 \times 10^3 \text{ Pa} + 2.49 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$= 2.85 \times 10^4 \text{ Pa} \doteq 2.9 \times 10^4 \text{ Pa}$$

63 【8】 解 (1) $3.5 \times 10^3 \text{ Pa}$ (2) $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$

解説 (1) 濃硫酸に通した後に減少した分が混合気体中の水蒸気の体積である。成分気体の分圧の比は、同温・同圧における成分気体の体積の比と等しいので、水蒸気分圧 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ [Pa] は、

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{(516 - 498) \text{ mL}}{516 \text{ mL}} = 3.48 \cdots \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$\doteq 3.5 \times 10^3 \text{ Pa}$$

(2) 水素の物質量を n [mol] とすると、 $pV = nRT$ より、

$$n = \frac{pV}{RT}$$

$$\begin{aligned} & 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{498}{1000} \text{ L} \\ &= \frac{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (27 + 273) \text{ K}}{=} \\ &= 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \end{aligned}$$

【第4章 溶液】

69 問 11. 解 (1) 11 g (2) 25°C

解説 (1) 表5より、 10°C での硝酸カリウムの溶解度は $22.0 \text{ g}/100 \text{ g}$ 水である。よって、 50 g の水には、その半分の 11 g まで溶解する。

(2) 図57のグラフより、硝酸カリウムの溶解度が $40 \text{ g}/100 \text{ g}$ 水になる温度を求めればよい。

69 類題 8. 解 70 g

解説 式量は $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 250$, $\text{CuSO}_4 = 160$ なので、 20°C の水 200 g に溶ける硫酸銅(II)五水和物の質量を x [g] とおくと、そのうち、溶質の CuSO_4 の質量は $\frac{160}{250}x$ [g] と表せる。

飽和溶液の質量に対する溶質の質量の割合は一定なので、

$$\frac{\text{溶質の質量 [g]}}{\text{飽和溶液の質量 [g]}} = \frac{20 \text{ g}}{100 \text{ g} + 20 \text{ g}}$$

$$= \frac{\frac{160}{250}x \text{ [g]}}{200 \text{ g} + x \text{ [g]}}$$

$$x = 70.4 \cdots \text{ g} \doteq 70 \text{ g}$$

70 類題 9. 解 80 g

解説 40°C の飽和溶液 ($100 \text{ g} + 65 \text{ g}$)を 15°C に冷やすと、 $65 \text{ g} - 25 \text{ g} = 40 \text{ g}$ の結晶が析出する。飽和溶液の質量に対する結晶の析出量の割合は一定なので、析出する硝酸カリウムの質量を x [g] とすると、

$$\frac{\text{析出量 [g]}}{\text{飽和溶液の質量 [g]}} = \frac{40 \text{ g}}{100 \text{ g} + 65 \text{ g}} = \frac{x \text{ [g]}}{330 \text{ g}}$$

$$x = 80 \text{ g}$$

72 問 12. 解 $2.8 \times 10^{-2} \text{ mol}$, 0.63 L

解説 ヘンリーの法則より、

$$1.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{2.0 \times 10^5 \text{ Pa}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} \times \frac{10 \text{ L}}{1.0 \text{ L}} = 2.8 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

標準状態でのモル体積は 22.4 L/mol であるから、

$$2.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 22.4 \text{ L/mol} = 0.6272 \text{ L} \doteq 0.63 \text{ L}$$

73 類題 10. 解 1.6 mL

解説 酸素分圧は、

$$1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{1}{4+1} = 2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

溶解した酸素の物質量は、酸素分圧と溶媒の体積に比例するので、

$$1.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{2.0 \times 10^4 \text{ Pa}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} \times \frac{250 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}}$$

$$= 7.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

したがって、標準状態での体積は、

$$7.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 22.4 \text{ L/mol} = 1.568 \times 10^{-3} \text{ L} \\ \approx 1.6 \text{ mL}$$

74 問 13. 解 16g

解説 $80 \text{ g} \times \frac{20}{100} = 16 \text{ g}$

74 問 14. 解 0.20 mol/L

解説 モル濃度 $[\text{mol/L}] = \frac{\text{溶質の物質質量} [\text{mol}]}{\text{溶液の体積} [\text{L}]}$

より、

$$\frac{\frac{18 \text{ g}}{180 \text{ g/mol}}}{\frac{500}{1000} \text{ L}} = 0.20 \text{ mol/L}$$

74 問 15. 解 0.75 mol/kg

解説

$$\text{質量モル濃度} [\text{mol/kg}] = \frac{\text{溶質の物質質量} [\text{mol}]}{\text{溶媒の質量} [\text{kg}]} \\ = \frac{\frac{9.0 \text{ g}}{60 \text{ g/mol}}}{\frac{200}{1000} \text{ kg}} = 0.75 \text{ mol/kg}$$

75 類題 11. 解 (1) モル濃度：15 mol/L

質量モル濃度：23 mol/kg (2) 59%

解説 (1) 濃アンモニア水 1L (=1000 cm³) の中に含まれるアンモニア (分子量 17) の物質量は、

$$\frac{1000 \text{ cm}^3 \times 0.90 \text{ g/cm}^3 \times \frac{28}{100}}{17 \text{ g/mol}} = 14.8 \dots \text{ mol} \approx 15 \text{ mol}$$

溶液 1L 中に 15 mol のアンモニアが含まれるので、モル濃度は 15 mol/L。

濃アンモニア 1L に含まれる水の質量は、

$$1000 \text{ cm}^3 \times 0.90 \text{ g/cm}^3 \times \frac{72}{100} = 648 \text{ g}$$

よって、質量モル濃度 = $\frac{\text{溶質の物質質量} [\text{mol}]}{\text{溶媒の質量} [\text{kg}]}$

$$= \frac{14.8 \text{ mol}}{0.648 \text{ kg}} = 22.8 \text{ mol/kg} \approx 23 \text{ mol/kg}$$

(2) 濃硝酸 1L の中に含まれる硝酸 (分子量 63) の質量は、13 mol × 63 g/mol

濃硝酸 1L (=1000 cm³) の質量は、

$$1.4 \text{ g/cm}^3 \times 1000 \text{ cm}^3$$

よって、質量パーセント濃度は、

$$\frac{13 \text{ mol} \times 63 \text{ g/mol}}{1.4 \text{ g/cm}^3 \times 1000 \text{ cm}^3} \times 100 = 58.5 \approx 59 (\%)$$

76 問 16. 解 純粋な水

解説 ぬれた服が乾くのは、服から水が蒸発するためである。海水には、塩化ナトリウムなどが溶けているため、海水の蒸気圧は純粋な水より低い。したがって、蒸気圧が高い純粋な水でぬれた服のほうが、海水

でぬれた服よりも乾きやすい。

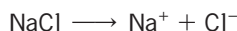
77 問 17. 解 ウ、ア、イ

解説 水溶液の沸点は、水溶液に含まれる溶質粒子 (分子・イオンなど) の質量モル濃度が大きいほど高くなる。各溶質粒子の質量モル濃度は、

(ア) 尿素は非電解質なので、溶質粒子の質量モル濃度は、0.15 mol/kg

(イ) スクロースは非電解質なので、溶質粒子の質量モル濃度は、0.12 mol/kg

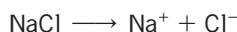
(ウ) 塩化ナトリウムは電解質で、水溶液中で次のように電離する。



NaCl 1 mol が 2 mol のイオンに電離するので、溶質粒子の質量モル濃度は、0.10 mol/kg × 2 = 0.20 mol/kg によって、沸点の高い順に並べるとウ、ア、イとなる。

77 問 18. 解 100.10°C

解説 塩化ナトリウムは、水溶液中で次のように電離する。



よって、溶質粒子の質量モル濃度は、

$$0.100 \text{ mol/kg} \times 2 = 0.200 \text{ mol/kg}$$

$\Delta t = K_b \times m$ より、

$$\Delta t = 0.515 \text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times 0.200 \text{ mol/kg} \\ = 0.103 \text{ K}$$

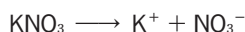
水の沸点は 100°C なので、この水溶液の沸点は、

$$100^\circ\text{C} + 0.103^\circ\text{C} = 100.103^\circ\text{C} \approx 100.10^\circ\text{C}$$

79 問 19. 解 ウ、ア、イ

解説 水溶液の凝固点は、水溶液に含まれる溶質粒子 (分子・イオンなど) の質量モル濃度が大きいほど低くなる。

(ア) 硝酸カリウムは、水溶液中で次のように電離する。

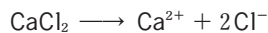


KNO₃ 1 mol が 2 mol のイオンに電離するので、溶質粒子の質量モル濃度は、

$$0.12 \text{ mol/kg} \times 2 = 0.24 \text{ mol/kg}$$

(イ) グルコースは非電解質なので、溶質粒子の質量モル濃度は、0.20 mol/kg

(ウ) 塩化カルシウムは、水溶液中で次のように電離する。



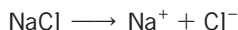
CaCl₂ 1 mol が 3 mol のイオンに電離するので、溶質粒子の質量モル濃度は、

$$0.10 \text{ mol/kg} \times 3 = 0.30 \text{ mol/kg}$$

よって、溶質粒子の質量モル濃度はウ > ア > イの順で、凝固点の低い順に並べるとウ、ア、イとなる。

79 問 20. 解 -0.37°C

解説 塩化ナトリウムは、水溶液中で次のように電離する。



よって、溶質粒子の質量モル濃度は、

$$0.100 \text{ mol/kg} \times 2 = 0.200 \text{ mol/kg}$$

$\Delta t = K_f \times m$ より、

$$\Delta t = 1.85 \text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times 0.200 \text{ mol/kg} = 0.370 \text{ K}$$

水の凝固点は 0°C であるから、この水溶液の凝固点は、 $0^{\circ}\text{C} - 0.370^{\circ}\text{C} = -0.370^{\circ}\text{C} \doteq -0.37^{\circ}\text{C}$

80 類題 12. 解 84

解説 モル質量 M [g/mol] の非電解質 w [g] が溶媒 W [g] に溶けているときの質量モル濃度 m [mol/kg] は、

$$m = \frac{w}{M} \times \frac{1000 \text{ g/kg}}{W}$$

これを $\Delta t = K_f \times m$ の関係式に代入すると、

$$\Delta t = K_f \times \frac{w}{M} \times \frac{1000 \text{ g/kg}}{W}$$

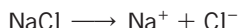
$$\therefore M = \frac{K_f w}{\Delta t} \times \frac{1000 \text{ g/kg}}{W}$$

この式に、 $K_f = 5.12 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ 、 $w = 2.1 \text{ g}$ 、 $W = 200 \text{ g}$ 、 $\Delta t = 0.64 \text{ K}$ を代入し、モル質量 M [g/mol] を求める。

$$M = \frac{5.12 \text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times 2.1 \text{ g} \times 1000 \text{ g/kg}}{0.64 \text{ K} \times 200 \text{ g}} \\ = 84 \text{ g/mol}$$

82 問 21. 解 $5.0 \times 10^5 \text{ Pa}$

解説 塩化ナトリウムは、水溶液中で次のように電離する。



溶質粒子のモル濃度は、 $0.10 \text{ mol/L} \times 2 = 0.20 \text{ mol/L}$
ファンツホッフの法則 $\Pi = cRT$ より、

$$\Pi = 0.20 \text{ mol/L} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \\ \times (27 + 273) \text{ K} \\ = 4.98 \times 10^5 \text{ Pa} \doteq 5.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

82 問 22. 解 180

解説 ファンツホッフの法則 $\Pi V = nRT$ に

$n = \frac{m}{M}$ を代入すると、モル質量 M [g/mol] は、

$$M = \frac{mRT}{\Pi V} \\ = \frac{6.0 \text{ g} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times (27 + 273) \text{ K}}{8.3 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{100}{1000} \text{ L}}$$

$$= 180 \text{ g/mol}$$

よって、分子量は 180

88 問 23. 解 エ

解説 電気泳動によって、陰極のまわりの溶液の色

が濃くなったことから、コロイド粒子は正に帯電していることがわかる。疎水コロイドの凝析には、コロイドが帯電している電荷と反対の電荷をもち、かつ電荷の大きいイオンが小さいイオンより有効である。水酸化鉄(III)のコロイドは正の電荷を帯びた疎水コロイドであるから、その凝析に対しては、一価の陰イオン (Cl^- , I^- , NO_3^-) よりも二価の陰イオン SO_4^{2-} の方が有効である。

◆ 演習問題 ◆

91 【1】 解 エタノールや酢酸は極性分子であるため、水和しやすく水によく溶ける。一方、ベンゼンは無極性分子であるため、水和しにくく水に溶けにくい。

解説 エタノールや酢酸は、いずれも極性分子である。分子内にヒドロキシ基やカルボキシ基のように極性が大きく水和しやすい親水基があり、疎水基であるエチル基やメチル基の影響が小さいため、水和して水によく溶ける。しかし、ベンゼンは無極性分子であるため、極性分子である水分子と引きあう力が弱く、水に溶けにくい。

91 【2】 解 (1) 49% (2) 56 g

解説 (1)

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

より、100 g の水に溶ける量で考えると、

$$\frac{96 \text{ g}}{96 \text{ g} + 100 \text{ g}} \times 100 = 48.9 \dots \doteq 49 (\%)$$

(2) 30°C の飽和溶液 392 g 中の硝酸ナトリウムの質量は、

$$392 \text{ g} \times \frac{96 \text{ g}}{96 \text{ g} + 100 \text{ g}} = 192 \text{ g}$$

溶媒の質量は、 $392 \text{ g} - 192 \text{ g} = 200 \text{ g}$

この 200 g の水にさらに溶解する硝酸ナトリウムの質量を x [g] とすると、

$$\frac{\text{溶質の質量 [g]}}{\text{溶媒の質量 [g]}} = \frac{124 \text{ g}}{100 \text{ g}} = \frac{192 \text{ g} + x \text{ [g]}}{200 \text{ g}}$$

$$x = 56 \text{ g}$$

91 【3】 解 (1) 59 g (2) 70 g

解説 (1) 80°C の硝酸カリウム飽和溶液 100 g 中の KNO_3 の質量は、

$$100 \text{ g} \times \frac{169 \text{ g}}{100 \text{ g} + 169 \text{ g}} \doteq 62.8 \text{ g}$$

10°C で析出する KNO_3 の質量を x [g] とすると、結晶析出後の上澄み液は、 10°C の KNO_3 の飽和溶液でなければならないから、

$$\frac{\text{溶質の質量 [g]}}{\text{飽和溶液の質量 [g]}} = \frac{22 \text{ g}}{100 \text{ g} + 22 \text{ g}}$$

$$= \frac{62.8\text{g} - x[\text{g}]}{100\text{g} - 20\text{g} - x[\text{g}]}$$

$$x = 59.0 \cdots \text{g} \doteq 59\text{g}$$

- (2) 60°Cの硫酸銅(II)の飽和溶液 280g中のCuSO₄の質量は、

$$280\text{g} \times \frac{40\text{g}}{100\text{g} + 40\text{g}} = 80\text{g}$$

式量はCuSO₄=160, CuSO₄·5H₂O=250なので、析出する硫酸銅(II)五水和物CuSO₄·5H₂Oの質量をx[g]とすると、その中の硫酸銅(II)CuSO₄の質量は、 $\frac{160}{250}x[\text{g}]$

結晶析出後の上澄み液は、20°CのCuSO₄の飽和溶液でなければならないから、

$$\frac{\text{溶質の質量}[\text{g}]}{\text{飽和溶液の質量}[\text{g}]} = \frac{20\text{g}}{100\text{g} + 20\text{g}}$$

$$= \frac{80\text{g} - \frac{160}{250}x[\text{g}]}{280\text{g} - x[\text{g}]}$$

$$x = 70.4 \cdots \text{g} \doteq 70\text{g}$$

91【4】解 1:2

解説 1.0×10⁵Paの空気中の酸素の分圧p_{O₂}[Pa]および、窒素の分圧p_{N₂}[Pa]は、

$$p_{\text{O}_2} = 1.0 \times 10^5 \text{Pa} \times \frac{1}{4+1} = 2.0 \times 10^4 \text{Pa}$$

$$p_{\text{N}_2} = 1.0 \times 10^5 \text{Pa} \times \frac{4}{4+1} = 8.0 \times 10^4 \text{Pa}$$

ヘンリーの法則より、水に溶けた気体の物質量は、水に接している気体の圧力(混合気体の場合は分圧)に比例するから、水1.0mLに溶けたO₂とN₂の物質量をそれぞれn_{O₂}[mol], n_{N₂}[mol]とすると、

$$\begin{aligned} n_{\text{O}_2} : n_{\text{N}_2} &= \frac{0.032\text{mL}}{22400\text{mL/mol}} \times \frac{2.0 \times 10^4 \text{Pa}}{1.0 \times 10^5 \text{Pa}} \\ &: \frac{0.016\text{mL}}{22400\text{mL/mol}} \times \frac{8.0 \times 10^4 \text{Pa}}{1.0 \times 10^5 \text{Pa}} \\ &= 0.064 : 0.128 = 1 : 2 \end{aligned}$$

91【5】解 (1) 100.10°C (2) 100.21°C

解説 水1000gにグルコース0.100molを溶かすと、沸点が0.0515K上昇したことから、水のモル沸点上昇K_b=0.515K·kg/mol

- (1) 尿素は非電解質なので、溶質粒子の質量モル濃度は0.200mol/kgである。

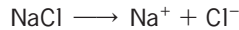
沸点上昇度は、 $\Delta t = K_b \times m$ より、

$$\Delta t = 0.515\text{K} \cdot \text{kg/mol} \times 0.200\text{mol/kg} = 0.103\text{K}$$

よって、沸点は、

$$100^\circ\text{C} + 0.103^\circ\text{C} = 100.103^\circ\text{C} \doteq 100.10^\circ\text{C}$$

- (2) 塩化ナトリウムは、水溶液中で次のように電離する。



よって、1molのNaClが2molのイオンに電離する。溶質粒子の質量モル濃度m[mol/kg]は、

$$m = \frac{\frac{2.34\text{g}}{58.5\text{g/mol}} \times 2}{\frac{200}{1000}\text{kg}} = 0.400\text{mol/kg}$$

沸点上昇度は、 $\Delta t = K_b \times m$ より、

$$\Delta t = 0.515\text{K} \cdot \text{kg/mol} \times 0.400\text{mol/kg} = 0.206\text{K}$$

よって、沸点は、

$$100^\circ\text{C} + 0.206^\circ\text{C} = 100.206^\circ\text{C} \doteq 100.21^\circ\text{C}$$

92【6】解 (1) 過冷却 (2) イ (3) B

- (4) 溶液を冷却していくと、溶媒がしだいに凝固し、溶液の濃度は高くなっていく。凝固点降下度は溶液の質量モル濃度に比例するため、溶媒の凝固が進むにつれて溶液の温度は低下する。

- (5) -0.46°C

解説 (1) 凝固点以下になっても、液体の状態を保ったまま凝固しない状態を、過冷却という。

- (2) 溶液の凝固点は、過冷却が起こらなかったと仮定して、CDを結ぶ直線を左方向に伸ばしたときの冷却曲線との交点Aの温度である。

- (3) 過冷却によってB点まで温度が下がると、溶液中に小さな氷の結晶核が生成し始め、これを中心に急激に氷の析出が始まる。これ以降、多量の凝固熱の発生により、C点までは一時的に温度が上昇する。

- (4) 溶液を冷却すると、凝固点降下により、純溶媒の融点よりも低い温度で凝固が開始するが、このとき凝固する物質は溶媒だけである。溶質は、飽和溶液にならない限り析出しない。したがって、凝固が進むと液体の状態で存在する溶媒の量は減少するが、溶質の量は変化しないため、溶液の濃度が濃くなっていく。凝固点降下度は溶液の質量モル濃度に比例するので、凝固が進むにつれて溶液の凝固点降下度が大きくなり、温度が下がっていく。

- (5) スクロース水溶液の質量モル濃度[mol/kg]は、

$$\frac{\frac{17.1\text{g}}{342\text{g/mol}}}{\frac{200}{1000}\text{kg}} = 0.250\text{mol/kg}$$

凝固点降下度 $\Delta t = K_f \times m$ より

$$\Delta t = 1.85\text{K} \cdot \text{kg/mol} \times 0.250\text{mol/kg} = 0.4625\text{K}$$

水の凝固点は0°Cであるから、このスクロース水溶液の凝固点は

$$0^\circ\text{C} - 0.4625^\circ\text{C} = -0.4625^\circ\text{C} \doteq -0.46^\circ\text{C}$$

92【7】解 7.4g

解説 溶液の浸透圧を等しくするためには、溶質粒

■ 第2編 物質の変化 ■

【第1章 化学反応とエネルギー】

子のモル濃度が等しくなるようにすればよい。

塩化カルシウムは、水溶液中で次のように電離する。



よって、1 mol の CaCl_2 は 3 mol のイオンに電離する。したがって、塩化カルシウム水溶液のモル濃度の3倍がグルコース水溶液のモル濃度となればよい。

CaCl_2 の式量は 111 なので、溶解させる塩化カルシウムの質量を x [g] とすると、

$$\frac{x \text{ [g]}}{111 \text{ g/mol}} \times \frac{1}{2.0 \text{ L}} \times 3 = 0.10 \text{ mol/L}$$

$$x = 7.4 \text{ g}$$

92 【8】 解 (1) (a) 凝析 (b) 電気泳動

(2) 負 (3) ウ

解説 酸化ヒ素(Ⅲ) As_2O_3 の水溶液に硫化水素 H_2S を通じると、次の反応によって、黄色の硫化ヒ素(Ⅲ) As_2S_3 のコロイド溶液が得られる。



(2) 電気泳動により陽極に移動したことから、硫化ヒ素のコロイド粒子は負に帯電していることがわかる。

(3) 疎水コロイドを凝析させるには、コロイド粒子の帯びている電荷とは反対符号の電荷をもち、かつ価数の大きいイオンが有効である。

凝析力は、 $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Al}^{3+}$ の順に大きくなる。

92 【9】 解 ウ

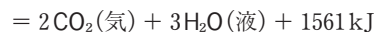
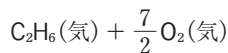
解説 (ア) コロイド粒子は、直径 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ m 程度の粒子で、ろ紙(目の大きさは $10^{-7} \sim 10^{-6}$ m 程度)を通過できる。

(イ) チンダル現象とは、コロイド粒子が光を散乱させるため、光の通路が輝いて見える現象のことである。

(エ) 卵白水溶液中のタンパク質は、親水コロイドである。親水コロイドに多量の電解質を加えると、コロイド粒子に水和している水分子が引き離され、さらに電荷が中和されるため、コロイド粒子どうしが反発力を失って集まり、沈殿する(塩析)。

(オ) コロイド溶液(ゾル)が、ゼリー状に流動性を失ったものをゲルという。

105 問 1. 解



解説 熱化学方程式のつくり方は次のようになる。

① 化学反応式を書く。



② 着目する物質の係数を「1」にする。この場合は

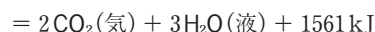
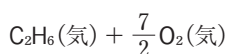
C_2H_6 の燃焼を表すので、 C_2H_6 の係数を「1」とする。



③ 化学反応式の右辺に反応熱を書き加える。反応熱につける符号は、発熱反応なら「+」、吸熱反応なら「-」とする。また、矢印「→」を「=」にする。



④ 各物質の状態((気), (液), (固)など)を化学式の後に書く。



105 問 2. 解

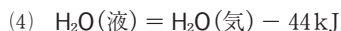
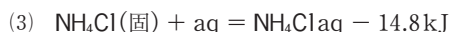
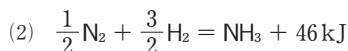


解説 まず、着目する物質(炭素)の係数が1となるように、反応式を書く。



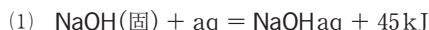
反応式の右辺に、反応熱 -131 kJ を加えて、両辺を = で結び、さらに物質の状態を付記する。

108 問 3. 解

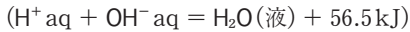


解説 一般に、燃焼熱、生成熱などの反応熱は、着目した物質 1 mol 当たりの熱量であることを示すために、単位 kJ/mol で表す。一方、熱化学方程式において反応熱を示すときは、着目した物質の係数が「1」で表されているので、物質 1 mol 当たりを表す「/mol」はつけずに、単位は kJ となる。

108 問 4. 解



$$+ 56.5 \text{ kJ}$$



解説 (1) NaOH(式量 40) 1 mol 当たりの熱量は、

$$4.5 kJ \times \frac{40 g/mol}{4.0 g} = 45 kJ/mol$$

$$(2) HCl \text{ の物質質量} : 0.100 \text{ mol/L} \times \frac{200}{1000} L = \frac{20.0}{1000} \text{ mol}$$

$$NaOH \text{ の物質質量} : 0.100 \text{ mol/L} \times \frac{200}{1000} L = \frac{20.0}{1000} \text{ mol}$$

与えられた HCl と NaOH の物質量は等しいので、互いに過不足なく中和する。中和で生じる H₂O 1 mol 当たりの熱量は、

$$1.13 kJ \times \frac{1}{\frac{20.0}{1000} \text{ mol}} = 56.5 kJ/mol$$

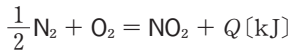
108 **問** A. **解** 840 J

解説 $Q = mc\Delta T$ より、発熱量 Q [J] は、

$$Q = 100 g \times 4.2 J/(g \cdot K) \times 2.0 K = 840 J$$

110 **類題** 1. **解** -33.2 kJ/mol

解説 二酸化窒素の生成熱を表す熱化学方程式は、



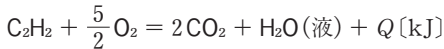
与えられた式を、順に①式、②式とすると、

$$\text{①式} \times \frac{1}{2} + \text{②式} \text{ より、}$$

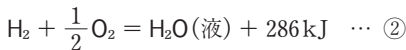
$$Q = -180.6 kJ \times \frac{1}{2} + 57.1 kJ = -33.2 kJ$$

110 **類題** 2. **解** 1301 kJ/mol

解説 アセチレンの燃焼熱を表す熱化学方程式は、



与えられた反応熱から熱化学方程式をつくると、



①式×2+②式-③式より、

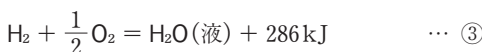
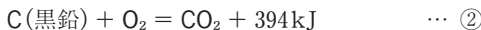
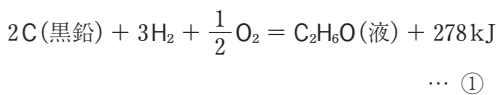
$$Q = 394 kJ \times 2 + 286 kJ - (-227 kJ) = 1301 kJ$$

111 **問** 5. **解** 1368 kJ/mol

解説 エタノールの燃焼熱を表す熱化学方程式は、



与えられた反応熱から熱化学方程式をつくると、



②式×2+③式×3-①式より、

$$Q = 394 kJ \times 2 + 286 kJ \times 3 - 278 kJ$$

$$= 1368 kJ$$

[別解] 反応熱=(生成物の生成熱の総和)-(反応物の生成熱の総和)であるから、

$$Q = 394 kJ \times 2 + 286 kJ \times 3 - 278 kJ = 1368 kJ$$

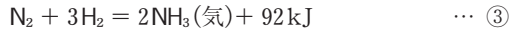
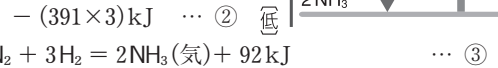
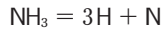
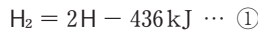
113 **類題** 3. **解** 946 kJ/mol

解説 ①~③式に示した

熱化学方程式から、④式の

$N \equiv N$ の結合エネルギー

Q [kJ] を求める。



①式×3-②式×2-③式より、

$$Q = (-436 kJ \times 3) - (-391 kJ \times 3 \times 2) - 92 kJ = 946 kJ$$

[別解] 反応熱=(生成物の結合エネルギーの総和)

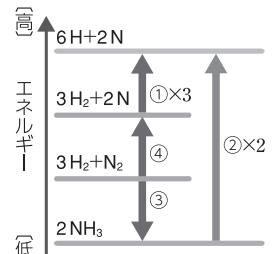
-(反応物の結合エネルギーの総和)

求める熱量を Q [kJ] とすると、

$$92 kJ = 391 kJ/mol \times 6 mol$$

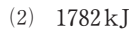
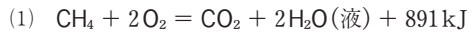
$$- (Q [kJ] + 436 kJ/mol \times 3 mol)$$

$$Q = 946 kJ$$



◆ 演習問題 ◆

120 **【1】解**



解説 (2) CH₄ の分子量=16 より、

$$891 kJ/mol \times \frac{32 g}{16 g/mol} = 1782 kJ$$

120 **【2】解** (1) 2.1 kJ (2) 42 kJ/mol

解説 (1) NaOH の溶解熱により水溶液の温度は上

昇するが、発生する熱の一部は外部へ逃げる。グラフより、0 分から溶解を開始し、2 分後に溶解が完了したことがわかる。測定中の最高温度は、2 分後の 29°C であるが、溶けている間にも熱の一部は逃げていくので、真の最高温度は、グラフの直線部分を時間 $t=0$ まで延長させた線と y 軸との交点の 30°C である。

熱量 Q = 質量 m × 比熱 c × 温度変化 ΔT より、

$$Q = (48 + 2.0) g \times 4.2 J/(g \cdot K) \times (30 - 20) K = 2.1 \times 10^3 J = 2.1 kJ$$

(2) NaOH の式量=40 より、NaOH 1 mol 当たりの

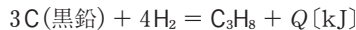
発熱量は、

$$2.1\text{kJ} \times \frac{40\text{g/mol}}{2.0\text{g}} = 42\text{kJ/mol}$$

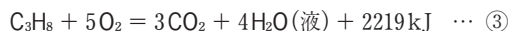
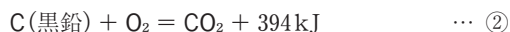
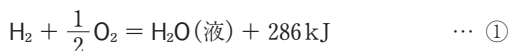
120【3】解 (1) 286kJ/mol (2) 107kJ/mol

解説 (1) 水の生成熱と水素の燃焼熱は同じ値である。

(2) プロパンの生成熱を表す熱化学方程式は、



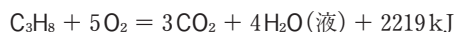
与えられた反応熱から熱化学方程式をつくり、順に①式、②式、③式とする。



①式×4+②式×3-③式より、

$$Q = 286\text{kJ} \times 4 + 394\text{kJ} \times 3 - 2219\text{kJ} = 107\text{kJ}$$

120【4】解



(2) 1:3 (3) 822kJ

解説 (1) 着目物質 C_2H_6 の係数が1となるように化学反応式を表し、上記の反応熱を右辺に書き加える。物質の状態も化学式の後に書いておく。ただし、 C_2H_6 (気)、 O_2 (気)、 CO_2 (気)については、 25°C 、 $1.013 \times 10^5\text{Pa}$ において、物質の状態は明らかなので、状態は省略してもよい。

(2) 混合気体中のエタンを $x[\text{mol}]$ 、プロパンを $y[\text{mol}]$ とすると、

$$x[\text{mol}] + y[\text{mol}] = \frac{8.96\text{L}}{22.4\text{L/mol}}$$

$$\frac{7}{2}x[\text{mol}] + 5y[\text{mol}] = 1.85\text{mol}$$

$$\text{これより、} x = 0.100\text{mol}, y = 0.300\text{mol}$$

$$\text{よって、} x : y = 1 : 3$$

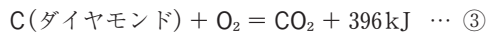
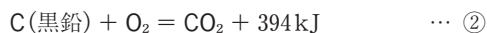
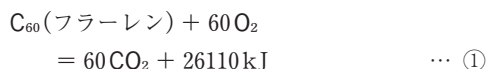
(3) $1561\text{kJ/mol} \times 0.100\text{mol} + 2219\text{kJ/mol} \times 0.300\text{mol} = 821.8\text{kJ} \approx 822\text{kJ}$

121【5】解 (1) -2470kJ (2) -2kJ (3) C_{60}

解説 (1) C_{60} (フラーレン) 1molがC(黒鉛)から生成するときの熱化学方程式は、



与式を①式とし、与えられた反応熱から熱化学方程式をつくり、順に②式、③式とすると、



②式×60-①式より、

$$Q = 394\text{kJ} \times 60 - 26110\text{kJ} = -2470\text{kJ}$$

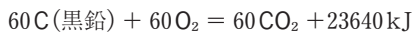
(2) ダイヤモンド1molが黒鉛から生成するときの熱化学方程式は、



②式-③式より、

$$Q = 394\text{kJ} - 396\text{kJ} = -2\text{kJ}$$

(3) それぞれの単体が燃焼し、 CO_2 60molが生成するときの熱化学方程式は、



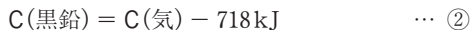
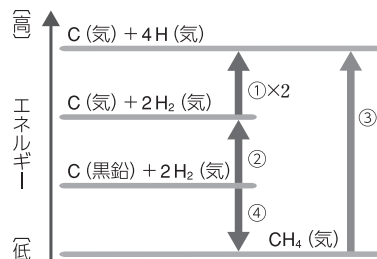
よって、 C_{60} に含まれるエネルギーが最も大きい。

121【6】解 (1) 1652kJ (2) 62kJ/mol

(3) 464kJ/mol

解説 (1) CH_4 には、C-H結合が4箇所あるので、 $413\text{kJ/mol} \times 4\text{mol} = 1652\text{kJ}$

(2) H-H結合の結合エネルギー、炭素(黒鉛)の昇華熱、(1)から熱化学方程式をつくり、順に①式、②式、③式とする。



①~③式から、次の④式の反応熱 $Q[\text{kJ}]$ を求める。



①式×2+②式-③式より、

$$Q = -436\text{kJ} \times 2 + (-718\text{kJ}) - (-1652\text{kJ}) = 62\text{kJ}$$

[別解] 反応熱=(生成物の結合エネルギーの総和)

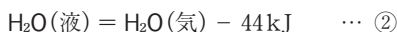
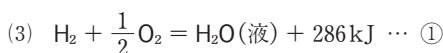
$$-(\text{反応物の結合エネルギーの総和}) \text{より、}$$

求める熱量を $Q[\text{kJ}]$ とすると、

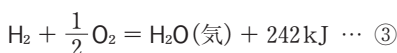
$$Q = (4\text{mol} \times 413\text{kJ/mol})$$

$$-(1\text{mol} \times 718\text{kJ/mol} + 2\text{mol} \times 436\text{kJ/mol})$$

$$= 62\text{kJ}$$

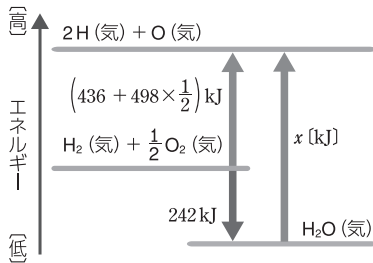


①式+②式より、



結合エネルギーを使って反応熱を求めるときは、

反応物、生成物ともに気体のときに限られる。したがって、③式についてのエネルギー図を書くと、次のようになる。



$$x = \left(436 \text{ kJ} + 498 \text{ kJ} \times \frac{1}{2} \right) + 242 \text{ kJ} \\ = 927 \text{ kJ}$$

$\text{H}_2\text{O}(\text{気})$ 1 分子中には、O-H 結合が 2 箇所あるので O-H の結合エネルギーは、

$$\frac{927 \text{ kJ}}{2} = 463.5 \text{ kJ} \approx 464 \text{ kJ}$$

- 121 【7】 解 (1) (a) イ (b) ウ (c) オ
(d) キ (e) ク (f) コ (g) シ (h) ス
(i) タ
(2) ウ

解説 化学反応に伴って光を放出する現象を化学発光といい、次のような代表例がある。

ルミノール ($\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$) を塩基性溶液中で過酸化水素で酸化すると、青色の光を発する(ルミノール反応)。この反応は、血液中の鉄分によって促進されるため、血痕の検出に用いられる。また、黄リンは空気中で徐々に酸化され、黄緑色の光を発する(リン光)。

一方、光の吸収に伴って引き起こされたり、促進されたりする反応を光化学反応という。

例えば、水素と塩素の混合気体(塩素爆鳴気)に強い光を当てると、爆発的に反応して塩化水素を生成する。また、臭化銀に光が当たると、分解が起こり銀が遊離する(臭化銀の感光)。

さらに、植物が光エネルギーを吸収して、二酸化炭素と水から糖類などを合成する反応(光合成)もある。

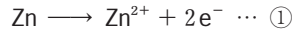
大気中の窒素酸化物 NO_x と炭化水素 CH に太陽光が当たると、光化学オキシダントとよばれる酸化性物質が生成し、この濃度が高くなると光化学スモッグとなり、目や咽に刺激をもたらす。

【第2章 電池と電気分解】

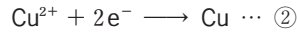
- 124 問 6. 解 (1) $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$
(2) $\text{Cu}^{2+}(\text{CuSO}_4) + 2 \longrightarrow 0$
(3) CuSO_4 水溶液。 CuSO_4 が還元されて、
 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ の反応が起こり、電流が流れ

る。つまり、 CuSO_4 が減少していくので、 CuSO_4 水溶液の濃度を高くするとよい。

解説 (2) ダニエル電池では、イオン化傾向の大きい亜鉛が負極となり、次の反応が起こる。



一方、イオン化傾向の小さい銅が正極となり、次の反応が起こる。



したがって、正極で活物質としてはたらい物質は、銅(II)イオン Cu^{2+} (硫酸銅(II) CuSO_4) である。

- (3) ダニエル電池の電流を長く流し続けるためには、
①式の右辺の Zn^{2+} の濃度は薄くしておく方がよく、
②式の左辺の Cu^{2+} の濃度は濃くしておく方がよい。

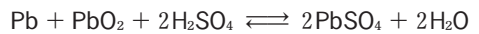
126 問 7. 解 (1) 酸化剤：酸化鉛(IV) PbO_2 、

還元剤：鉛 Pb

- (2) (a) 増加 (b) 増加 (c) 減少

- (3) 負極：96 g 増加，正極：64 g 増加

解説 (1) 鉛蓄電池の反応は次のようになる。



放電では上式が右に進む。

負極では、 $\text{Pb} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4$ のように酸化され、 Pb 酸化数(0) (+2)

は還元剤としてはたらく。

正極では、 $\text{PbO}_2 \rightleftharpoons \text{PbSO}_4$ のように還元され、
酸化数(+4) (+2)

PbO_2 は酸化剤としてはたらく。

- (2), (3) 鉛蓄電池の放電で 2.0 mol の e^- が流れると、各極では次のような質量の変化が起こる。

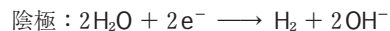
負極： $\text{Pb} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4$ 96 g (SO_4 の 1.0 mol 分) 増加

正極： $\text{PbO}_2 \rightleftharpoons \text{PbSO}_4$ 64 g (SO_2 の 1.0 mol 分) 増加

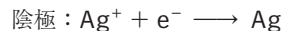
電解液 $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{SO}_4 \quad 2 \times 98 \text{ g 減少} \\ \text{H}_2\text{O} \quad 2 \times 18 \text{ g 増加} \end{array} \right\} 160 \text{ g 減少}$

これより、負極や正極の質量は増加し、電解液(希硫酸)の質量は減少する。

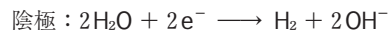
132 問 8. 解 (1) 陽極： $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$



- (2) 陽極： $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$



- (3) 陽極： $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$



解説 水溶液の電解生成物は次のように考えればよい。反応式のつくり方は、酸化還元反応の酸化剤・還元剤の反応式と同じである。

・陽極(① → ② → ③の順)

- ① Ag, Cu などの電極

→電極の金属がイオンとなる

② 電解質中にハロゲン化物イオンがある

→ハロゲンの単体が生成

③ その他のイオンがある→酸素が発生

・陰極(電極に関係なく①または②)

① Zn よりイオン化傾向が小さいイオンがある

→その単体が生成(一部水素が発生することもあり)

② Al よりイオン化傾向が大きいイオンがある

→水素が発生

(1) 陽極では、 Cl^- が酸化されて Cl_2 が発生する。陰極では、 Ca^{2+} は還元されないで、代わりに H_2O が還元されて H_2 が発生する。

(2) 陽極では、 NO_3^- は酸化されないで、代わりに H_2O が酸化されて O_2 が発生する。陰極では、 Ag^+ が還元されて Ag が析出する。

(3) 陽極では、 SO_4^{2-} は酸化されないで、代わりに H_2O が酸化されて O_2 が発生する。陰極では、 Na^+ は還元されないで、代わりに H_2O が還元されて H_2 が発生する。

135 問 9. 解 (1) 0.50 mol (2) 1.6×10^{-19} C

(3) 0.012 mol

解説 (1) $\frac{48250}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} = 0.50 \text{ mol}$

(2) $\frac{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}}{6.0 \times 10^{23} \text{ /mol}} \doteq 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$

(3) 電気量 $Q[\text{C}] = \text{電流 } i[\text{A}] \times \text{時間 } t[\text{s}]$ より、
 $Q = 0.60 \text{ A} \times (32 \times 60 + 10) \text{ s} = 1158 \text{ C}$

ファラデー定数を用いて、電子の物質量に直すと、

$$\frac{1158 \text{ C}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} = 0.012 \text{ mol}$$

135 類題 4. 解 (1) 0.0400 mol (2) 0.448 L

(3) 7.72×10^3 秒間

解説 (1) 陰極で起こる反応は

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ なので、 e^- 2 mol で Cu (原子量 63.5) が 1 mol 生成する。

$$\text{e}^- : \frac{1.27 \text{ g}}{63.5 \text{ g/mol}} \times 2 = 0.0400 \text{ mol}$$

(2) 陽極では、 $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ の反応が起こり、 e^- 2 mol で Cl_2 が 1 mol 生成する。

$$\text{Cl}_2 : 0.0400 \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 22.4 \text{ L/mol} = 0.448 \text{ L}$$

(3) ファラデー定数を用いて、電子の物質量を電気量に直すと、

$$0.0400 \text{ mol} \times 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol} = 3860 \text{ C}$$

電気分解した時間を $t[\text{s}]$ とすると、

$$\text{電気量 } [\text{C}] = \text{電流 } [\text{A}] \times \text{時間 } [\text{s}] \text{ より、}$$

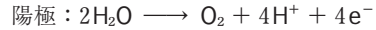
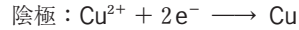
$$3860 \text{ C} = 0.500 \text{ A} \times t[\text{s}]$$

$$t = 7.72 \times 10^3 \text{ s}$$

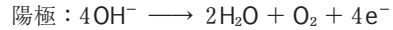
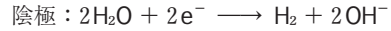
136 類題 5. 解 (1) 小さくなる (2) 0.0500 mol

(3) 1.59 g

解説 電解槽Aでは次の反応が起こる。



電解槽Bでは次の反応が起こる。



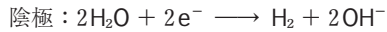
(1) 電気分解すると、電解槽Aの陽極付近で H^+ が生成するので、pHは小さくなる。

(2) 電解槽Bでは、 e^- 4 mol が流れると、 H_2 2 mol、 O_2 1 mol の合計 3 mol の気体が発生する。よって、回路に流れた電子の物質量は、

$$\frac{\frac{840}{1000} \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} \times \frac{4}{3} = 0.0500 \text{ mol}$$

(3) $63.5 \text{ g/mol} \times 0.0500 \text{ mol} \times \frac{1}{2} = 1.5875 \text{ g} \doteq 1.59 \text{ g}$

137 問 10. 解 (1) 陽極 : $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$



(2) Na^+ (3) 386 秒間, 448 mL

解説 (2) 陽極では Cl^- が反応するが、 Na^+ は反応しないので Na^+ が余り、正電荷が過剰になる。一方、陰極では H_2O が反応して OH^- が生成するので負電荷が過剰になる。この電荷のアンバランスを解消するためにイオンの移動が起こる。ただし、陽イオン交換膜は Na^+ だけを通し、 Cl^- や OH^- は通さないことに留意する。

(3) 陰極で起こる反応は次のようになる。



NaOH が 0.0200 mol 生成したとき、流れた e^- の物質量は 0.0200 mol なので、電流を流した時間を $t[\text{s}]$ とすると、

$$5.00 \text{ A} \times t[\text{s}] = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol} \times 0.0200 \text{ mol}$$

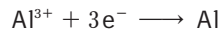
$$t = 386 \text{ s}$$

e^- 2 mol が流れると、陰極から H_2 1 mol、陽極から Cl_2 1 mol、合計 2 mol の気体が発生する。

$$\text{よって、} 0.0200 \text{ mol} \times 22.4 \times 10^3 \text{ mL/mol} = 448 \text{ mL}$$

139 問 11. 解 1.93×10^5 秒間

解説 アルミニウムの溶融塩電解の陰極での反応は次のようになる。



よって、 e^- 3 mol が流れると Al 1 mol が得られる。 $t[\text{s}]$ 間、電気分解する必要があるとすると、 e^- の物質量について次式が成りたつ。

$$\frac{54.0 \text{ g}}{27.0 \text{ g/mol}} \times 3 = \frac{3.00 \text{ A} \times t[\text{s}]}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}}$$

$$t = 1.93 \times 10^5 \text{ s}$$

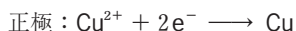
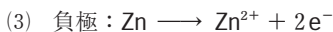
◆ 演習問題 ◆

140【1】解 オ

解説 電極に用いた金属のイオン化傾向の差が大きいほど、電池の起電力は大きくなる。最もイオン化傾向の差が大きいのは、ZnとCu。

イオン化傾向④ Zn, Fe, Ni, Sn, Cu ④

140【2】解 (1) 亜鉛板 (2) イ



解説 (1) イオン化傾向の大きいほうの金属が負極になり、イオン化傾向の小さいほうの金属が正極となる。

(2) 電流は、正極から負極に向かって流れる(電子の流れる向きとは逆である)。

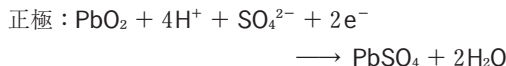
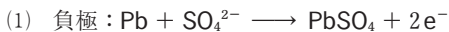
(4) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ より、 e^- 2 mol が流れると、正極では Cu 1 mol が生成する。

$$1 \text{ mol} \times \frac{1}{2} = 0.5 \text{ mol}$$

(5) 正極では Cu が析出するので、正極側の電解液は $[\text{Cu}^{2+}] < [\text{SO}_4^{2-}]$ となる。また、負極では Zn^{2+} が生成するので、負極側の電解液は $[\text{Zn}^{2+}] > [\text{SO}_4^{2-}]$ となる。両電解液中の電荷のバランスをとるために、 SO_4^{2-} が素焼き板を通り正極側から負極側へ移動する。

(参考) 素焼き板は両側の溶液が混合するのを防ぎつつ、各イオンの移動を可能にしている。

140【3】解



(3) (a) 負極: 4.8 g 増加, 正極: 3.2 g 増加

(b) 8.0 g 減少

(4) (ア) 充電 (イ) 負 (ウ) 正 (エ) 大き

解説 (1) 負極では、鉛 Pb が酸化されて Pb^{2+} となり、直ちに溶液中の SO_4^{2-} と結合して硫酸鉛(II) PbSO_4 となり極板に析出する。正極では、酸化鉛(IV) PbO_2 が還元されて Pb^{2+} となり、直ちに溶液中の SO_4^{2-} と結合して、硫酸鉛(II) PbSO_4 となり極板に析出する。

(2) (1)の2つのイオン反応式を足し合わせて、 2e^- を消去すると、1つの化学反応式が得られる。

(3) 放電で流れた e^- の物質量は、

$$\frac{5.0 \text{ A} \times (32 \times 60 + 10) \text{ s}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} = 0.10 \text{ mol}$$

(a) (1)より、 e^- 2 mol が流れると、負極は SO_4 (式量 96) 1 mol 分の質量が増加する。

$$0.10 \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 96 \text{ g/mol} = 4.8 \text{ g}$$

また、(1)より、 e^- 2 mol が流れると、正極は SO_2 (式量 64) 1 mol 分の質量が増加する。

$$0.10 \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 64 \text{ g/mol} = 3.2 \text{ g}$$

(b) (2)より、 e^- 2 mol が流れると、電解液中の H_2SO_4 (分子量 98) 2 mol が H_2O (分子量 18) 2 mol に変化し、質量は減少する。

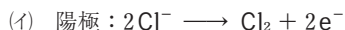
$$98 \text{ g/mol} \times 2 \text{ mol} - 18 \text{ g/mol} \times 2 \text{ mol} = 160 \text{ g}$$

$$0.10 \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 160 \text{ g/mol} = 8.0 \text{ g}$$

(4) 放電時には、鉛蓄電池の負極から外部へ電子を取り出していたので、充電時には、鉛蓄電池の負極に外部から電子を送り込む必要がある。したがって、鉛蓄電池の負極には外部電源の負極を、鉛蓄電池の正極には外部電源の正極を接続すればよい。

141【4】解 オ

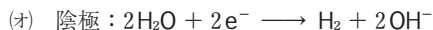
解説 (ア) 陰極: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
酸素ではなく水素が発生する。



陽極と陰極から発生する気体の物質量は等しいので、体積も等しくなる。

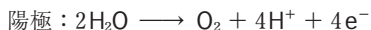
(ウ) 水溶液の電気分解では、単体のナトリウムは析出しない。

(エ) e^- 2 mol が流れるとき、発生する Cl_2 は 1 mol である。よって、 e^- 0.01 mol が流れるとき、発生する Cl_2 は 0.005 mol (=112 mL) である。



OH^- が生成するので、陰極付近は塩基性になる。

141【5】解 (1) 陰極: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$



(2) 579 C (3) 67.2 mL

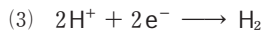
解説 (2) 陽極: $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

より、電子 4 mol が流れると、 O_2 1 mol が発生する。流れた電子の物質量は、

$$\frac{33.6 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} \times 4 = 6.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

よって、流れた電気量は、

$$6.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol} = 579 \text{ C}$$



より、電子 2 mol が流れると、 H_2 1 mol が発生する。
発生する H_2 の体積は、

$$6.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 22.4 \times 10^3 \text{ mL/mol} \\ = 67.2 \text{ mL}$$

141 【6】 解 (1) (I) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$



(2) $8.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ (3) 1.5 L (4) 16 mL

解説 (2) 回路全体に流れた e^- の物質量は、

$$\frac{0.60 \text{ A} \times 1.93 \times 10^4 \text{ s}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} = 0.12 \text{ mol}$$

電極 III で Cu (原子量 63.5) が 1.27 g 析出している
ので、電解槽 B に流れた e^- の物質量は、

$$\frac{1.27 \text{ g}}{63.5 \text{ g/mol}} \times 2 = 0.0400 \text{ mol}$$

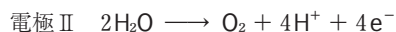
よって、電解槽 A に流れた e^- の物質量は、

$$0.12 \text{ mol} - 0.0400 \text{ mol} = 0.080 \text{ mol}$$

(3) 電極 I $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

発生する H_2 の物質量は、

$$0.080 \text{ mol} \times \frac{1}{2} = 0.040 \text{ mol}$$



発生する O_2 の物質量は、

$$0.080 \text{ mol} \times \frac{1}{4} = 0.020 \text{ mol}$$

よって、電解槽 A で発生する気体の物質量の総和は、

$$0.040 \text{ mol} + 0.020 \text{ mol} = 0.060 \text{ mol}$$

気体の状態方程式 $pV = nRT$ より

$$V = \frac{nRT}{p} \\ = \frac{0.060 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times (27 + 273) \text{ K}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

$$= 1.494 \text{ L} \approx 1.5 \text{ L}$$

(4) 電極 IV $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

生成した H^+ の物質量は e^- の物質量と同じなので、
0.0400 mol である。

取り出した溶液を中和するのに必要な水酸化ナトリウム水溶液の体積を V [mL] とすると、

$$1 \times 0.0400 \text{ mol} \times \frac{20 \text{ mL}}{500 \text{ mL}} = 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{V}{1000} \text{ [L]}$$

$$V = 16 \text{ mL}$$

【第 3 章 化学反応の速さとしくみ】

144 問 12. 解 (1) $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ (2) ア

解説 (1)

$$\bar{v} = -\frac{(0.06 - 0.12) \text{ mol/L}}{(90 - 60) \text{ s}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

$$(2) \text{ (ア)} \quad \bar{v} = -\frac{(0.24 - 0.48) \text{ mol/L}}{(30 - 0) \text{ s}} = 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

$$\text{(イ)} \quad \bar{v} = -\frac{(0.12 - 0.24) \text{ mol/L}}{(60 - 30) \text{ s}} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

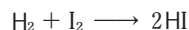
$$\text{(ウ)} \quad \bar{v} = -\frac{(0.03 - 0.06) \text{ mol/L}}{(120 - 90) \text{ s}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

144 問 13. 解

HI 増加の反応速度： $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$

H_2 減少の反応速度： $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$

解説 反応式は次の通り。



この反応では、 H_2 と I_2 が 1 mol ずつ減少すると、HI が 2 mol 生成する。したがって、HI の濃度が増加する速さは、 H_2 や I_2 が減少する速さの 2 倍になる。つまり、反応速度の比は、反応式中のそれぞれの物質の係数に比例する。HI 増加の反応速度は、

$$\frac{7.2 \text{ mol}}{60 \text{ s}} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

一方、 H_2 減少の反応速度は、HI 増加の反応速度の $\frac{1}{2}$ となるので、

$$1.2 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s}) \times \frac{1}{2} = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

147 問 14. 解 $v = k[\text{A}][\text{B}]$

解説 [A] を 0.5 倍にすると、 v は 0.5 倍になるから v は [A] の 1 乗に比例する。[A] を 0.5 倍、[B] を 1.5 倍にすると、 v は 0.75 倍になる。[A] を 1.0 倍、[B] を 1.5 倍にすると、 v は 1.5 倍になる。よって、 v は [B] の 1 乗に比例する。

$$v = k[\text{A}][\text{B}] \quad (k: \text{速度定数})$$

148 問 15. 解 32 倍

解説 10K 上がるごとに 2 倍になるので、 20°C から 70°C まで上げると、10K ずつ 5 回上がることになるから、 2^5 倍速くなる。

$$2^5 = 32 \text{ (倍)}$$

151 問 16. 解 (1) イ (2) エ (3) オ

解説 (1) 温度を高くすると、反応速度は大きくなる。

(2) 亜鉛の塊とくらべて、亜鉛の粉末は表面積が大きく希硫酸と触れ合う面積が大きいので、単位時間当たりの粒子どうしの衝突回数が増え、反応速度が大きくなる。

(3) 反応物の濃度を大きくすると、単位時間当たりの粒子どうしの衝突回数が増え、反応速度が大きくなる。希硫酸の濃度が同じならば、体積を 2 倍にしても反応速度は変わらない。

152 問 17. 解 9倍

解説 反応する物質は気体なので、気体の状態方程式 $pV=nRT$ より、 $\frac{n}{V}=\frac{p}{RT}$

T, V が一定のとき、モル濃度 $\frac{n}{V}$ は物質量 n および圧力 p に比例する。

よって、 I_2 と H_2 の物質量または圧力(分圧)がそれぞれ3倍になると、モル濃度もそれぞれ3倍になる。したがって、 I_2 と H_2 の単位時間当たりの衝突回数は、 $3 \times 3 = 9$ (倍)

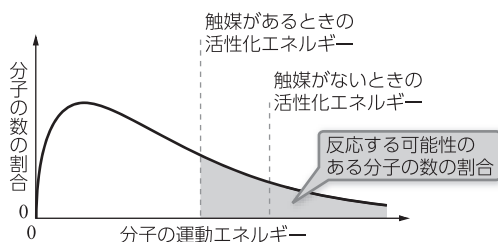
156 問 18. 解 (1) 小さくなる (2) 小さくなる

(3) 変わらない (4) 大きくなる(速くなる)

解説 (1), (2) 触媒を用いると、活性化エネルギーは、触媒がないときより小さくなる。よって、正反応・逆反応それぞれの活性化エネルギーも小さくなる。

(3) 触媒を用いても、反応物と生成物のエネルギーは変わらないので、その差である反応熱も変わらない。

(4) 触媒を用いると、その反応の活性化エネルギーが小さくなる。そのため同温でも活性化エネルギーより大きなエネルギーをもつ分子の数が増加し、反応速度は大きくなる。

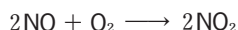


◆ 演習問題 ◆

159 【1】 解

- (1) O_2 の減少速度： $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ 、
 NO_2 の増加速度： $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$
 (2) $v = k[NO]^2[O_2]$

解説 (1) 反応速度の比は、反応式中のそれぞれの物質の化学式の係数に比例する。



NO の減少速度が $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ なので、係数の比の関係より、 O_2 の減少速度は、

$$4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s}) \times \frac{1}{2} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

同様に、 NO_2 の増加速度は NO の減少速度と同じなので、 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$

- (2) NO の濃度を2倍にすると、 NO_2 の増加速度が4

倍になったことから、 NO_2 の増加速度は NO のモル濃度 $[NO]$ の2乗に比例する。また、 O_2 の濃度を3倍にすると、 NO_2 の増加速度も3倍になったことから、 NO_2 の増加速度は O_2 のモル濃度 $[O_2]$ に比例するので、反応速度式は $v = k[NO]^2[O_2]$ (k : 速度定数) となる。

159 【2】 解 (1) (a) $0.45 \text{ mol}/\text{L}$ (b) $0.30 \text{ mol}/\text{L}$

(c) $0.20 \text{ mol}/\text{L}$

(2) (a) $4.5 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$

(b) $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$

(c) $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$

(3) $0.10/\text{min}$

解説 (1)

$$(a) [H_2O_2] = \frac{0.54 \text{ mol}/\text{L} + 0.36 \text{ mol}/\text{L}}{2} = 0.45 \text{ mol}/\text{L}$$

$$(b) [H_2O_2] = \frac{0.36 \text{ mol}/\text{L} + 0.24 \text{ mol}/\text{L}}{2} = 0.30 \text{ mol}/\text{L}$$

$$(c) [H_2O_2] = \frac{0.24 \text{ mol}/\text{L} + 0.16 \text{ mol}/\text{L}}{2} = 0.20 \text{ mol}/\text{L}$$

$$(2) (a) \bar{v} = -\frac{0.36 \text{ mol}/\text{L} - 0.54 \text{ mol}/\text{L}}{4 \text{ min} - 0 \text{ min}} = 4.5 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$$

$$(b) \bar{v} = -\frac{0.24 \text{ mol}/\text{L} - 0.36 \text{ mol}/\text{L}}{8 \text{ min} - 4 \text{ min}} = 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$$

$$(c) \bar{v} = -\frac{0.16 \text{ mol}/\text{L} - 0.24 \text{ mol}/\text{L}}{12 \text{ min} - 8 \text{ min}} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$$

(3) 題意より、反応速度式は $v = k[H_2O_2]$ と表せるので、

$$k = \frac{v}{[H_2O_2]} = \frac{3.0 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})}{0.30 \text{ mol}/\text{L}} = 0.10/\text{min}$$

159 【3】 解 (1) ① b ② $a+b$ ③ c

④ $a+b+c$

(2) 発熱反応

解説 反応経路図において、山の頂上が活性化状態である。反応物を活性化状態にするのに必要なエネルギーを、活性化エネルギーという。触媒を用いると、触媒を用いない場合よりも活性化エネルギーが小さくなるから、触媒を用いない場合のグラフが大きな山形となり、触媒を用いた場合のグラフが小さな山形となる。

また、反応熱の大きさは、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で決まり、触媒の有無には関係しない。

【第4章 化学平衡】

163 問 19. 解 (1) $K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$ (mol/L)

(2) $K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2}$ (3) $K_c = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]}$

$$(4) K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} \text{ [mol/L]}$$

解説 平衡定数の式は、反応物の濃度の積を分母に、生成物の濃度の積を分子に書く約束がある。また、反応式の係数はその物質のモル濃度の累乗と一致するように書く。

(4) 固体と気体が関係する平衡が平衡状態にあるとき、 $[\text{C(固)}]$ のような固体成分の濃度は一定とみなせるので、平衡定数は気体成分のモル濃度だけで表される。

164 **類題** 6a. **解** (1) 0.020 (2) 0.20 mol

解説 (1) $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$

反応前	4.5	0	0 (mol)
変化量	-1.0	+0.50	+0.50 (mol)
平衡時	3.5	0.50	0.50 (mol)

容器の容積を V [L] とすると、平衡定数 K_c は、

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{\frac{0.50}{V} \times \frac{0.50}{V}}{\left(\frac{3.5}{V}\right)^2} = \frac{0.50^2}{3.5^2}$$

$$= 0.0204 \dots \approx 0.020$$

(2) 平衡状態における I_2 の物質量を x [mol] とすると、

$$2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$$

反応前	1.8	0	0 (mol)
平衡時	$1.8-2x$	x	x (mol)

容器の容積を V [L] とすると、平衡定数 K_c は、

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\left(\frac{1.8-2x}{V}\right)^2} = \frac{0.50^2}{3.5^2}$$

完全平方式なので、両辺の平方根をとる。

$x > 0$ より、

$$\frac{x}{1.8-2x} = \frac{0.50}{3.5}$$

$$x = 0.20 \text{ mol}$$

164 **類題** 6b. **解** (1) $\text{N}_2\text{O}_4 : 0.20 \text{ mol}$, $\text{NO}_2 : 0.60 \text{ mol}$

(2) $7.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

解説 (1) N_2O_4 0.50 mol の 60% は 0.30 mol なので、次のような関係が成りたつ。

$$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$$

反応前	0.50	0 (mol)
変化量	-0.30	+0.60 (mol)
平衡時	0.20	0.60 (mol)

(2) 容器の容積は 24 L なので、

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{\left(\frac{0.60 \text{ mol}}{24 \text{ L}}\right)^2}{\frac{0.20 \text{ mol}}{24 \text{ L}}} = 7.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

165 **問** 20. **解** (1) 4.0 (2) 0.87 mol

解説

(1) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

反応前	3.0	3.0		
平衡時	1.0	1.0		
			\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
			0	0 (mol)
			2.0	2.0 (mol)

容器の容積を V [L] とすると、平衡定数 K_c は、

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{\frac{2.0}{V} \times \frac{2.0}{V}}{\frac{1.0}{V} \times \frac{1.0}{V}} = 4.0$$

(2) 平衡状態における $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ の物質量を x [mol] とすると、

$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

反応前	1.0	2.0		
平衡時	$1.0-x$	$2.0-x$		
			\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
			0	0 (mol)
			x	x (mol)

容器の容積を V [L] とすると、平衡定数 K_c は、

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\frac{1.0-x}{V} \times \frac{2.0-x}{V}} = \frac{x^2}{(1.0-x)(2.0-x)} = 4.0$$

$$3x^2 - 12x + 8 = 0$$

$$x = \frac{6 \pm \sqrt{36-24}}{3} = 2 \pm \frac{2\sqrt{3}}{3}$$

$0 < x < 1$ より、

$$x = 0.866 \dots \text{ mol} \approx 0.87 \text{ mol}$$

166 **問** 21. **解** (1) $\text{N}_2\text{O}_4 : 2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$,

$$\text{NO}_2 : 7.5 \times 10^4 \text{ Pa}$$

(2) $2.3 \times 10^5 \text{ Pa}$

解説 (1) 反応前の N_2O_4 の物質量が不明なので、仮に x [mol] あったとすると、

$$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$$

反応前	x	0 (mol)
変化量	-0.60x	+1.2x (mol)
平衡時	0.40x	1.2x (mol)

よって、平衡状態において、合計 $1.6x$ [mol] の気体が存在する。 N_2O_4 の分圧 $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ [Pa] は、全圧 $\times \text{N}_2\text{O}_4$ のモル分率より、

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{0.40x \text{ [mol]}}{1.6x \text{ [mol]}} = 2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$$

同様に、 NO_2 の分圧 p_{NO_2} [Pa] は、

$$p_{\text{NO}_2} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{1.2x \text{ [mol]}}{1.6x \text{ [mol]}} = 7.5 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$(2) K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(7.5 \times 10^4 \text{ Pa})^2}{2.5 \times 10^4 \text{ Pa}} = 2.25 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$\doteq 2.3 \times 10^5 \text{ Pa}$$

168 問 22. 解 (1) 右向き (2) 右向き

(3) 左向き

解説 ある化学反応が平衡状態にあるときの条件(濃度・圧力・温度など)を変化させると、その影響を打ち消す(緩和する)方向へ平衡が移動する(ルシャトリエの原理)。

(1) 水素 H_2 の濃度が減少する方向、すなわち、右方向へ平衡が移動する。

(2) 二酸化炭素 CO_2 の濃度が増加する方向、すなわち、右方向へ平衡が移動する。

(3) アンモニウムイオン NH_4^+ の濃度が減少する方向、すなわち、左方向へ平衡が移動する。

170 問 23. 解 (1) 右向き (2) 移動しない

(3) 左向き (4) 移動しない (5) 左向き

解説 (1) 加圧すると、気体分子の総数が減少する方向、すなわち右方向へ平衡が移動する。

(2) 両辺の気体分子の総数が同じなので、圧力を変えても平衡は移動しない。

(3) 加圧すると、気体分子の総数が減少する方向、すなわち左方向へ平衡が移動する。なお、固体成分の分圧は一定なので、これを除外し、気体成分の分圧の変化だけに着目すればよい。

(4) 体積一定で Ar を加えても、 N_2 、 H_2 、 NH_3 の圧力(分圧)は変わらないので、平衡は移動しない。

(5) 全圧一定で Ar を加えると、 N_2 、 H_2 、 NH_3 の圧力(分圧)が減少する。したがって、気体分子の総数が増加する方向、すなわち左方向へ平衡が移動する。

171 問 24. 解 (1) 左向き (2) 右向き

(3) 左向き

解説 温度を上げると、吸熱反応の方向に平衡が移動する(逆に、温度を下げると、発熱反応の方向へ平衡が移動する)。

(1) 右向きが発熱反応で、左向きが吸熱反応である。よって、左方向へ平衡が移動する。

(2) 右向きが吸熱反応で、左向きが発熱反応である。よって、右方向へ平衡が移動する。

(3) 右向きが発熱反応で、左向きが吸熱反応である。よって、左方向へ平衡が移動する。

175 問 25. 解 (1) 左向き (2) 移動しない

(3) 右向き (4) 右向き

解説 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

(1) NaOH を加えると、電離して Na^+ と OH^- が生じる。したがって、 OH^- を減少させる方向、すなわち

左方向へ平衡が移動する。

(2) NaCl を加えると、電離して Na^+ と Cl^- が生じる。どちらのイオンもアンモニアの電離平衡には関係せず、平衡は移動しない。

(3) HCl を加えると、電離して H^+ と Cl^- が生じる。この H^+ と OH^- が中和して OH^- が減少する。したがって、 OH^- を増加させる方向、すなわち、右方向へ平衡が移動する。

(4) アンモニアの電離定数 $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$ をも

とに考える。水を加えて 2 倍に薄めると、 $[\text{NH}_3]$ 、 $[\text{NH}_4^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ とともに 1/2 になる。これらを上式に代入すると、その計算値 K' は本来の K_b の 1/2 になる。したがって、新しい平衡状態となるために、平衡は本来の K_b に戻す方向、つまり右方向へ移動する。

175 問 26. 解 (1) $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

(2) $1.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$

解説 (1) 純粋な水は $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ であるから、水のイオン積 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ より、 $[\text{H}^+]^2 = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ である。よって、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

(2) $[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$

176 類題 7. 解 (1) 1.4 (2) 3.3 (3) 12.7

(4) 0.020

解説 (1) 電離度 $\alpha = 1.0$ なので、

$$[\text{H}^+] = 0.040 \text{ mol/L} = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(4.0 \times 10^{-2}) = -\log_{10}(2.0^2 \times 10^{-2})$$

$$= -(2\log_{10} 2.0 + \log_{10} 10^{-2}) = -(0.6 - 2) = 1.4$$

(2) $[\text{H}^+] = \alpha \times c \times \alpha = 1 \times 0.010 \text{ mol/L} \times 0.050$

$$= 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(5.0 \times 10^{-4})$$

$$= -(\log_{10} 5.0 + \log_{10} 10^{-4}) = -(0.7 - 4) = 3.3$$

(3) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ は二価の強塩基(電離度 $\alpha = 1.0$)であるので、

$$[\text{OH}^-] = 2 \times 0.025 \text{ mol/L} \times 1.0 = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}$$

$$= 2.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(2.0 \times 10^{-13})$$

$$= -(\log_{10} 2.0 + \log_{10} 10^{-13}) = -(0.3 - 13) = 12.7$$

(4) $\text{pH} = 11$ より、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{1.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}}$$

$$= 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{電離度 } \alpha = \frac{\text{電離している塩基の物質質量(モル濃度)}}{\text{溶けている塩基の物質質量(モル濃度)}}$$

$$\text{よって, 電離度 } \alpha = \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}{0.050 \text{ mol/L}} = 0.020$$

178 類題 8a. 解 $9.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

解説 酢酸のモル濃度を c [mol/L], その電離度を α , 電離定数を K_a とする。

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= c\alpha = c \times \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{cK_a} \\ &= \sqrt{0.030 \text{ mol/L} \times 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} \\ &= \sqrt{81 \times 10^{-8}} \text{ mol/L} = 9.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

178 類題 8b. 解 $[\text{OH}^-] = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,

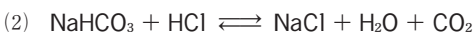
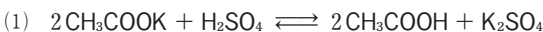
$$[\text{H}^+] = 3.3 \times 10^{-12} \text{ mol/L}, \text{ pH} = 11.5$$

$$\begin{aligned} \text{解説 } [\text{OH}^-] &= \sqrt{cK_b} = \sqrt{0.40 \text{ mol/L} \times 2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} \\ &= \sqrt{2.3 \times 4 \times 10^{-6}} \text{ mol/L} = 2 \times \sqrt{2.3} \times 10^{-3} \text{ mol/L} \\ &= 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} = 3.3 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} \left(\frac{1}{3} \times 10^{-11} \right) \\ &= -\log_{10} (3^{-1} \times 10^{-11}) = \log_{10} 3 + 11 = 11.5 \end{aligned}$$

180 問 27. 解



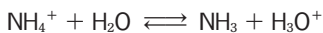
解説 弱酸の塩に強酸を加えると, 強酸の塩が生成し弱酸が遊離する。

182 問 28. 解 (1) 中性 (2) 酸性, NH_4^+

(3) 中性 (4) 塩基性, CO_3^{2-} (5) 酸性

解説 (1) KNO_3 は水中で K^+ と NO_3^- に電離する。強塩基の陽イオン K^+ と強酸の陰イオン NO_3^- はいずれも水と反応せず, その水溶液は中性を示す。

(2) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は水中で NH_4^+ と SO_4^{2-} に電離する。強酸の陰イオン SO_4^{2-} は水と反応しないが, 弱塩基の陽イオン NH_4^+ は水と次のように反応(加水分解)して, その水溶液は酸性を示す。

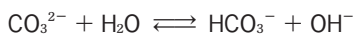


(3) NaCl は水中で Na^+ と Cl^- に電離する。

強塩基の陽イオン Na^+ と強酸の陰イオン Cl^- はいずれも水と反応せず, その水溶液は中性を示す。

(4) Na_2CO_3 は水中で Na^+ と CO_3^{2-} に電離する。

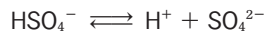
強塩基の陽イオン Na^+ は水と反応しないが, 弱酸の陰イオン CO_3^{2-} は水と次のように反応(加水分解)して, その水溶液は塩基性を示す。



(5) KHSO_4 は水中で, K^+ と HSO_4^- に電離する。

強塩基の陽イオン K^+ は水と反応しないが, 強酸の

陰イオン HSO_4^- はさらに次のように電離して H^+ を生じるので, 水溶液は酸性を示す。



183 問 A. 解 8.5

$$\begin{aligned} \text{解説 } [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{K_a \times K_w}{c}} \\ &= \sqrt{\frac{2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{0.030 \text{ mol/L}}} \\ &= \sqrt{9.0 \times 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{L}^2} = 3.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L} \\ \text{pH} &= -\log_{10} (3.0 \times 10^{-9}) = 9 - \log_{10} 3.0 = 8.5 \end{aligned}$$

183 問 B. 解 $K_h = \frac{K_w}{K_b}$, 5.7

解説 塩化アンモニウムの加水分解定数 K_h は, 表 p.183 「発展」と同様に考えると, 次のように表せる。

$$\begin{aligned} K_h &= \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} \\ &= \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} \times [\text{H}^+][\text{OH}^-] = \frac{K_w}{K_b} \end{aligned}$$

$$K_h \doteq ch^2, \quad h > 0 \text{ より, } h = \sqrt{\frac{K_h}{c}}$$

$$[\text{H}^+] = ch = \sqrt{\frac{cK_w}{K_b}} = \sqrt{\frac{0.0092 \text{ mol/L} \times 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{2.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}}$$

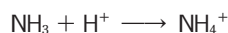
$$= \sqrt{4.0 \times 10^{-12}} \text{ mol/L} = 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10} (2 \times 10^{-6})$$

$$= -(\log_{10} 2 + \log_{10} 10^{-6})$$

$$= 6 - 0.3 = 5.7$$

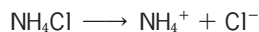
185 問 29. 解 アンモニア水に塩化アンモニウムを溶かした混合水溶液に少量の酸 (H^+) を加えると, 水溶液中に多量に存在する NH_3 と H^+ が次のように反応するため, 水溶液中の $[\text{H}^+]$ はほとんど増加せず, pH もほとんど変化しない。



一方, この混合水溶液に少量の塩基 (OH^-) を加えると, 水溶液中に多量に存在する NH_4^+ と OH^- が次のように反応するため, 水溶液中の $[\text{OH}^-]$ はほとんど増加せず, pH もほとんど変化しない。



解説 NH_3 水に NH_4Cl を溶かした混合水溶液中でも, アンモニアの電離平衡が成りたち, NH_3 のごく一部しか電離しない。一方, NH_4Cl はほぼ完全に電離する。



したがって, この混合水溶液には, NH_3 と NH_4^+ がともに多量に存在することになる。

185 問 A. 解 4.6

解説 酢酸と水酸化ナトリウムの中和反応で, それぞれの物質の物質量は次のようになる。



$$\text{中和前} \quad 0.20 \times \frac{100}{1000} \quad 0.20 \times \frac{50}{1000}$$

$$\text{中和後} \quad 1.0 \times 10^{-2} \quad 0$$



$$0 \quad (\text{mol})$$

$$1.0 \times 10^{-2} \quad (\text{mol})$$

これに水を加えて混合水溶液の体積を 1.0 L にしたので、それぞれの物質のモル濃度は、

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

酢酸水溶液中では、次の電離平衡が成りたつ。



混合水溶液中には、 CH_3COONa の電離で生じた多量の CH_3COO^- が存在するので、①式の電離平衡は左の方向に移動する。よって、混合水溶液が平衡状態のときは、 CH_3COOH はほぼ電離していないとみなして、次のように近似できる。

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \doteq [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

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

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

$$= 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times \frac{1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}{1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}$$

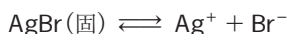
$$= 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(2.7 \times 10^{-5})$$

$$= 5 - \log_{10} 2.7 = 5 - 0.4 = 4.6$$

188 問 30. 解 $5.2 \times 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

解説 AgBr の飽和溶液では、次の溶解平衡が成りたつ。



$$\text{このとき, } [\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = 7.2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

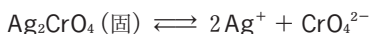
これを AgBr の溶解度積 K_{sp} の式に代入すると、

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = (7.2 \times 10^{-7} \text{ mol/L})^2$$

$$= 5.184 \times 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \doteq 5.2 \times 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

188 問 31. 解 $4s^3 [\text{mol}^3/\text{L}^3]$

解説 クロム酸銀の飽和溶液では、次の溶解平衡が成りたつ。



$$\text{平衡時} \quad \text{一定} \quad 2s \quad s(\text{mol/L})$$

これを Ag_2CrO_4 の溶解度積 K_{sp} の式へ代入すると、

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 \times s = 4s^3 [\text{mol}^3/\text{L}^3]$$

191 問 32. 解 沈殿を生じる。

解説 与えられたイオンの濃度の積を求めてみると、

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 1.0 \times 10^{-20} \text{ mol/L} \\ = 1.0 \times 10^{-23} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

これは PbS の溶解度積 $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-28} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

より大きいので、 PbS の沈殿を生じる。

◆ 演習問題 ◆

194 【1】 解 ウ、オ

解説 (ア) 化学反応式の係数は、反応時の各物質の物質量の比を表したものであって、平衡状態における各物質の物質量の比を表したものではない。×

(イ) 平衡状態では、反応物の濃度の積と生成物の濃度の積の比は一定になるが、反応物の分子の数と生成物の分子の数が等しいという関係はない。×

(ウ) 平衡状態とは、可逆反応において正反応の速さと逆反応の速さが等しくなり、反応が止まったように見える状態である。○

(エ) 平衡状態では、正反応の速さ = 逆反応の速さとはなっているが、いずれも 0 ではない。×

(オ) 温度を変えると平衡が移動して平衡状態が変化するため、平衡定数も変化する。○

194 【2】 解 (1) 左向き (2) 右向き (3) 左向き

(4) 移動しない (5) 移動しない

(6) 移動しない (7) 右向き

解説 (1) この化学反応は、右向きが発熱反応、左向きが吸熱反応である。よって、加熱すると、吸熱反応の方向、すなわち左の方向へ平衡が移動する。

(2) 塩酸から生じた H^+ が OH^- と中和反応し、 OH^- が減少するので、 OH^- が増加する方向、すなわち右の方向へ平衡が移動する。

(3) 圧力の影響を考えると、固体成分の C(固) を除外し、気体成分の CO_2 、 CO だけに着目する。圧力を高くすると、気体分子の総数が減少する方向、すなわち左の方向へ平衡が移動する。

(4) 固体と気体とが関係する化学平衡では、固体は反応に必要な最少量が存在していればよく、固体の量の多少によって平衡に影響を受けることはない。

(5) 触媒を加えても、平衡は移動しない。

(6) 体積一定で Ar を加えても、 N_2O_4 、 NO_2 の圧力(分圧)は変わらないので、平衡は移動しない。

(7) 全圧一定で Ar を加えると、気体の体積が増加するため、 N_2O_4 、 NO_2 の圧力(分圧)が減少する。したがって、気体分子の総数が増加する方向、すなわち右の方向へ平衡が移動する。

194 【3】 解 (1) イ (2) 発熱反応 (3) 小さくなる

解説 (1) グラフより、加圧すると、C の体積百分率が増加する。すなわち右の方向へ平衡が移動するので、右向きへの反応で気体分子の総数が減少する。よって、 $a + b > c$

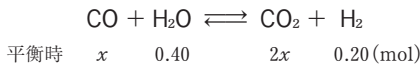
(2) 温度を上げると、Cの体積百分率が減少する。すなわち左の方向へ平衡が移動するので、右向きへの反応は発熱反応である。

(3) この反応の平衡定数は、 $K_c = \frac{[C]^c}{[A]^a[B]^b}$ で表される。温度を上げると、Cの体積百分率が減少するので、平衡は左に移動し、[A]、[B]は増加して[C]が減少するので、平衡定数は小さくなる。

195【4】 解 (1) $K_c = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$ (2) 1.0

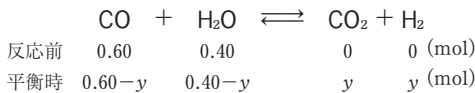
(3) 0.24 mol

解説 (2) 平衡状態におけるCOの物質量を x [mol] とすると、



$$K_c = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = \frac{\frac{2x}{1.0} \times \frac{0.20}{1.0}}{\frac{x}{1.0} \times \frac{0.40}{1.0}} = 1.0$$

(3) 平衡状態におけるCO₂の物質量を y [mol] とすると、



$$K_c = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = \frac{\frac{y}{1.0} \times \frac{y}{1.0}}{\frac{0.60-y}{1.0} \times \frac{0.40-y}{1.0}} = \frac{y^2}{(0.60-y)(0.40-y)} = 1.0$$

$$y = 0.24 \text{ mol}$$

195【5】 解 (1) 3.2 (2) 12.5 (3) 7.0
(4) 12.7

解説 (1) $[H^+] = \text{価数 } a \times \text{モル濃度 } c$ [mol/L] \times 電離度 α

$$= 1 \times 0.015 \text{ mol/L} \times 0.040 = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(6.0 \times 10^{-4})$$

$$= -(\log_{10} 2.0 + \log_{10} 3.0 + \log_{10} 10^{-4})$$

$$= -(0.3 + 0.5 - 4) = 3.2$$

(2) $[OH^-] = \text{価数 } b \times \text{モル濃度 } c$ [mol/L] \times 電離度 α

$$[OH^-] = 1 \times 0.030 \text{ mol/L} \times 1.0 = 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = \frac{1}{3} \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}\left(\frac{1}{3} \times 10^{-12}\right)$$

$$= -(-\log_{10} 3.0 + \log_{10} 10^{-12}) = -(-0.5 - 12) = 12.5$$

(3) HClの物質量は、 $0.10 \text{ mol/L} \times \frac{100}{1000} \text{ L} = 0.010 \text{ mol}$

KOHの物質量は、 $1.0 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L} = 0.010 \text{ mol}$

よって、HClとKOHは過不足なく中和するので、混合水溶液の $\text{pH} = 7.0$

(4) HClの物質量は、

$$0.025 \text{ mol/L} \times \frac{20}{1000} \text{ L} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

NaOHの物質量は、

$$0.10 \text{ mol/L} \times \frac{30}{1000} \text{ L} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

よって、 $H^+ 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ と $OH^- 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ は中和するので、混合水溶液中に OH^- が $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 残り、水溶液の体積は50 mLとなる。よって OH^- のモル濃度 $[OH^-]$ は、

$$[OH^-] = \frac{2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{\frac{50}{1000} \text{ L}} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

したがって、

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = 2.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(2.0 \times 10^{-13})$$

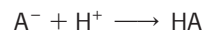
$$= -(\log_{10} 2.0 + \log_{10} 10^{-13}) = -(0.3 - 13) = 12.7$$

195【6】 解 (1) $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ (2) 2.0×10^{-2}

(3) $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (4) 2.7

(5) 弱酸HAの物質量の半分をNaOHで中和することにより、弱酸HAと弱酸の塩NaAが1:1の物質量の比で混合した水溶液となり、次のように緩衝作用を示す。

この水溶液に少量の酸を加えると、次の反応が起こるので、水溶液中の H^+ の濃度はほとんど増加せず、pHもほぼ一定に保たれる。



一方、少量の塩基を加えると、次の反応が起こるので、水溶液中の OH^- の濃度はほとんど増加せず、pHもほぼ一定に保たれる。



解説

(2) $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{0.10 \text{ mol/L}}} = 2.0 \times 10^{-2}$

(3) $[H^+] = \alpha \times c \times \alpha = 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times 2.0 \times 10^{-2} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

(4) $\text{pH} = -\log_{10}(2.0 \times 10^{-3})$
 $= -(\log_{10} 2.0 + \log_{10} 10^{-3}) = -(0.3 - 3) = 2.7$

■ 第3編 無機物質 ■

【第1章 非金属元素】

207 問 1. 解 (1) Al, Na, Ca, Mg, Ba

(2) F, P (3) Fe, Ag, Cr

解説 図 p.207 図2の周期表を参照するとよい。

・典型元素：1, 2, 12~18 族の元素。

このうち、非金属元素は水素Hと周期表の右上部分の元素で、それ以外は金属元素である。

・遷移元素：3~11 族の元素。すべて金属元素である。

210 問 2. 解 (ア) $2\text{KBr} + \text{I}_2$ (ウ) $2\text{KCl} + \text{Br}_2$

解説 ハロゲン元素の単体の酸化力は、原子番号の小さいものほど強く、 $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ の順である。

(ア) 酸化力は $\text{Br}_2 > \text{I}_2$ なので、 Br_2 は I^- から電子を奪って I_2 を遊離させ、自身は Br^- になる。



(イ) 酸化力は $\text{Cl}_2 > \text{I}_2$ なので、 I_2 は Cl^- から電子を奪うことはできず、反応は起こらない。

(ウ) 酸化力は $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2$ なので、 Cl_2 は Br^- から電子を奪って Br_2 を遊離させ、自身は Cl^- になる。



216 問 3. 解 酸性酸化物： CO_2 , NO_2

塩基性酸化物： K_2O , CaO , 両性酸化物： ZnO

解説 非金属元素(C, N)の酸化物が酸性酸化物、金属元素(K, Ca)の酸化物が塩基性酸化物、AlやZnの酸化物が両性酸化物としての性質を示す。ただし、非金属元素の酸化物であっても、NOやCOのように酸化数の低いものは、酸性酸化物としての性質は示さず、中性酸化物とよばれる。

218 問 4. 解 10kg

解説 硫黄は、 $\text{S} \longrightarrow \text{SO}_2 \longrightarrow \text{SO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ のようにすべて硫酸分子に変化する。よって、硫黄S(原子量32)1molから、硫酸 H_2SO_4 (分子量98)1molが生成する。得られる98%硫酸の質量をx[kg]とすると、

$$\frac{3.2 \times 10^3 \text{ g}}{32 \text{ g/mol}} = \frac{x \times 10^3 \text{ g} \times 0.98}{98 \text{ g/mol}}$$

$$x = 10 \text{ kg}$$

223 問 5. 解 窒素：8mol, 水素：24mol,

アンモニア：4mol

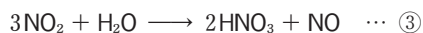
解説 この反応の化学反応式と、反応前後の各物質の物質質量の変化は次のようになる。

	N_2	$+ 3\text{H}_2$	\longrightarrow	2NH_3	
反応前	10	30		0	(mol)
変化量	-2.0	-2.0×3		2.0×2	(mol)
反応後	8	24		4	(mol)

224 問 6. 解 (1) $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

(2) 6.3kg

解説 (1) オストワルト法の3つの反応式は次の通り。

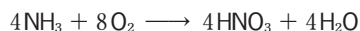


上式から、反応中間体のNO, NO_2 を消去する。

②式×3+③式×2より、 NO_2 を消去する。



①式+④式より、NOを消去する。



両辺を4で割ると、解答の反応式が得られる。

(2) 解答の反応式より、 NH_3 (分子量17)1molから HNO_3 (分子量63)1molが生成する。1.7kgの NH_3 から得られる HNO_3 をx[kg]とおくと、

$$\frac{1.7 \times 10^3 \text{ g}}{17 \text{ g/mol}} = \frac{x \times 10^3 \text{ g}}{63 \text{ g/mol}}$$

$$x = 6.3 \text{ kg}$$

◆ 演習問題 ◆

234 【1】 解 ウ, オ

解説 (ア) 正しい。ハロゲンの単体は、すべて二原子分子である。

(イ) 正しい。臭素の単体の沸点は 59°C 。常温・常圧で赤褐色の液体である。

(ウ) 誤り。ハロゲンの単体の酸化力は、原子番号が小さいほど強い。よって、酸化力の強さは $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ の順である。

(エ) 正しい。単体の塩素 Cl_2 は黄緑色の有毒な気体で、刺激臭がある。

(オ) 誤り。フッ化水素は電離度が小さく、水溶液は弱い酸性を示す。(H-Fの結合エネルギーが大きいため、フッ化水素は水溶液中で H^+ が電離しにくく、弱酸性を示す。)

234 【2】 解 (1) $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$

(2) C：水、塩化水素が除かれる。

D：濃硫酸、水が除かれる。

(3) ウ (4) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$

解説 (1) MnO_2 は、酸性条件下で酸化剤としてはたらし、HClが酸化されて Cl_2 が発生する。本来、酸化剤としての強さは $\text{Cl}_2 > \text{MnO}_2$ であるが、加熱することによって、 Cl_2 が反応系から追い出されることによって、反応が右向きに進行する。

(2) 発生した塩素には、濃硫酸を加熱することにより

生じた塩化水素と水蒸気が含まれている。よって、まず、洗气瓶Cで水に溶けやすい塩化水素を除き、次に洗气瓶Dで濃硫酸に水蒸気を吸収させて除く。

- (3) 塩素は水にいくらか溶けるので、水上置換では効率よく捕集できない。また、乾燥した塩素が得られない。よって、塩素が空気より密度が大きい気体であることを利用して、下方置換で捕集する。このとき、塩素を導くガラス管は集気びんの奥まで入れる。



- (4) 塩素は、水に溶けるとその一部が水と反応して、塩化水素 HCl と次亜塩素酸 HClO になる。

234 【3】 解 (1) オ (2) エ (3) ア

- (4) イ (5) ウ

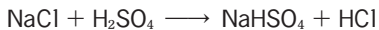
解説 (1) 濃硫酸はほとんど水を含まないため、強い酸性を示さないが、希硫酸は強い酸性を示し、イオン化傾向が水素より大きい金属と反応して H₂ を発生する。



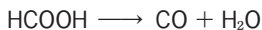
- (2) 加熱した濃硫酸(熱濃硫酸)には強い酸化作用があるため、イオン化傾向が水素より小さい銅とも反応して、二酸化硫黄 SO₂ を発生する。



- (3) 濃硫酸は沸点の高い不揮発性の酸である。揮発性の酸の塩 NaCl と不揮発性の酸 H₂SO₄ を混合して加熱すると、揮発性の塩化水素 HCl が遊離する。

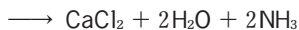


- (4) 濃硫酸には、有機化合物から H と O を 2 : 1 の割合で奪うはたらき(脱水作用)がある。ギ酸 HCOOH を加えて加熱すると、分子内の H と OH が水分子として脱離し、一酸化炭素 CO が生じる。



- (5) 濃硫酸には吸湿性があるので、多くの気体の乾燥剤に用いられる。

235 【4】 解 (1) 2NH₄Cl + Ca(OH)₂

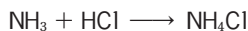


- (2) イ
(3) イ 理由：アンモニアは水に非常に溶けやすく、空気より軽い気体だから。
(4) 塩化アンモニウムの白煙が生じる。

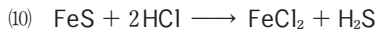
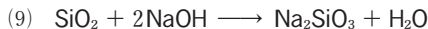
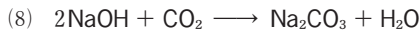
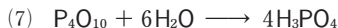
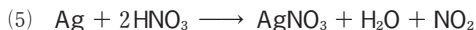
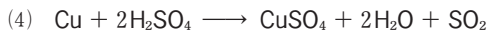
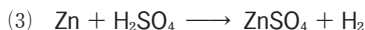
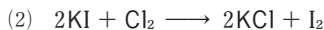
解説 (1) 弱塩基の塩 NH₄Cl に強塩基の Ca(OH)₂ や NaOH を反応させると、弱塩基 NH₃ が遊離する。

- (2) この反応では、水酸化カルシウム Ca(OH)₂ は強塩基として用いられているので、水酸化ナトリウム NaOH やソーダ石灰 (CaO+NaOH) を用いることができる。

- (4) 濃塩酸から揮発する塩化水素が、アンモニアと次のように反応する。



235 【5】 解 (1) CuO + H₂ → Cu + H₂O



解説 (1) H₂ は、高温では還元剤としてはたらき、CuO から O を奪うことができる。

- (2) I₂ より Cl₂ のほうが酸化力が強いので、I⁻ の電子は Cl₂ に奪われ、I₂ が遊離する。

- (3) Zn は水素よりもイオン化傾向が大きいので、強酸と反応して電子を失って Zn²⁺ になり、H⁺ は電子を受け取って単体の H₂ が発生する。

- (4) 熱濃硫酸は強い酸化力をもつので、水素よりもイオン化傾向の小さい Cu とも反応し、二酸化硫黄 SO₂ を発生する。

- (5),(6) 硝酸は強い酸化力をもつので、水素よりもイオン化傾向の小さい Cu や Ag とも反応する。このとき、濃硝酸では二酸化窒素 NO₂、希硝酸では一酸化窒素 NO が発生する。

- (7)~(9) 酸性酸化物は、水と反応するとオキソ酸になる。また、酸性酸化物が塩基と反応すると、塩と水を生じる。

- (10)~(12) 弱酸の塩に強酸を反応させると、強酸の塩が生じ、弱酸が遊離する。

【第2章 金属元素(I) - 典型元素 -】

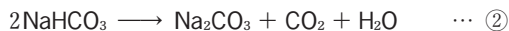
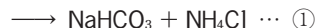
239 問 7. 解 発生する気体を石灰水に通じ、白く濁ることを確認する。

解説 CO₂ を石灰水に通じると、水に不溶の CaCO₃ が生成し、溶液が白濁する。



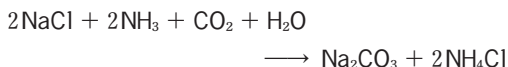
240 問 8. 解 0.50 mol

解説 NaCl + NH₃ + CO₂ + H₂O



①式×2+②式より、反応中間体の NaHCO₃ を消去

すると、



よって、塩化ナトリウム 1 mol から得られる炭酸ナトリウムは 0.50 mol である。

245 問 9. 解 エ

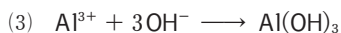
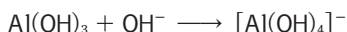
解説 (ア) 単体が常温で水と容易に反応するのは、カルシウムである。

(イ) 炭酸塩は、マグネシウム、カルシウムのどちらも水に溶けにくい。

(ウ) 水酸化物が水に少し溶けるのは、カルシウムである。

(エ) 硫酸塩が水によく溶けるのはマグネシウムである。

249 問 10. 解 (1) $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{BaSO}_4$



解説 ミョウバン $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を水に溶かすと、各成分イオンに電離し、その水溶液中には、 Al^{3+} 、 K^+ 、 SO_4^{2-} が存在するので、それぞれのイオンがどのように反応するか考える。

(1) 硫酸バリウム BaSO_4 の白色沈殿が生成する。

(2) はじめに水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ の白色沈殿が生成するが、水酸化ナトリウム水溶液を過剰に加えるとテトラヒドロキシドアルミン酸イオン $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ を生成して溶解し、無色の水溶液になる。

(3) アンモニア水を加えると、

$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ の電離で生じた OH^- と Al^{3+} が反応して $\text{Al}(\text{OH})_3$ の白色沈殿が生成する。この沈殿は過剰のアンモニア水を加えても溶解しない。

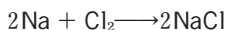
◆ 演習問題 ◆

255 【1】 解 (1) NaCl (2) Na_2O (3) NaOH



解説 アルカリ金属元素の原子はイオン化エネルギーが小さく、価電子 1 個を放出して一価の陽イオンになりやすい。

(1) 塩素中に加熱した Na を入れると、激しく反応して NaCl が生成する。



また、 NaCl を熔融塩電解すると、陰極に Na が得られる。

(2) Na と O_2 が反応すると、 Na_2O が得られる。また、 Na_2O は塩基性酸化物なので、 HCl と中和反応して

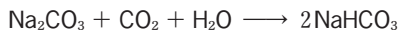
NaCl になる。

(3) Na は常温の水と激しく反応して H_2 を発生し、 NaOH になる。 NaOH は、工業的には NaCl 水溶液の電気分解(イオン交換膜法)によって得られる。

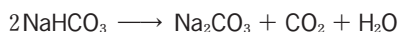
(4) NaOH は、 CO_2 を吸収して Na_2CO_3 になる。



(5) Na_2CO_3 は CO_2 と H_2O を吸収して NaHCO_3 となる。



NaHCO_3 を加熱すると、 CO_2 と H_2O を放出して Na_2CO_3 になる。



255 【2】 解 (1) CaCl_2 (2) CaO (3) $\text{Ca}(\text{OH})_2$

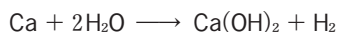


解説 アルカリ土類金属元素の原子は、価電子 2 個を放出して二価の陽イオンになりやすい。性質はアルカリ金属元素に似ているが、反応はやや穏やかである。

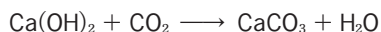
(1) 加熱した Ca と塩素 Cl_2 と反応すると、 CaCl_2 が生成する。 CaCl_2 を熔融塩電解すると、陰極に Ca が得られる。

(2) Ca と O_2 が反応すると、 CaO が得られる。また、 CaO は塩基性酸化物なので、 HCl と中和反応して CaCl_2 になる。

(3) Ca は常温の水と反応して H_2 を発生し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生成する。

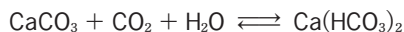


(4) 石灰水($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液)に CO_2 を通じると、 CaCO_3 の白色沈殿が生成する。



(5) CaCO_3 の沈殿に CO_2 を十分に通じると、

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ を生じて溶ける。これを加熱すると、再び CaCO_3 の沈殿が生成する。



255 【3】 解 (1) (ア) ボーキサイト (イ) 熔融塩

(ウ) 両性 (エ) 不動態



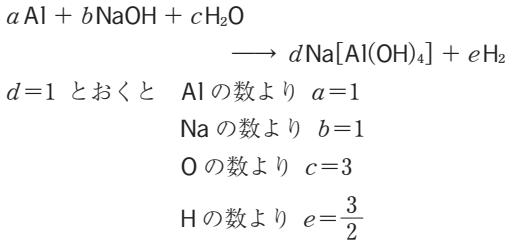
解説 (1) Al は、工業的には主要な鉱石であるボーキサイト(主成分 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)を精製し、得られた酸化アルミニウム Al_2O_3 を水晶石とともに約 1000°C で融解して、炭素電極により電気分解して生産されている。

アルミニウム製品の表面を人工的に酸化させて、酸化アルミニウムの被膜をつくったものをアルマイトという。家庭用品や建材などに利用されている。

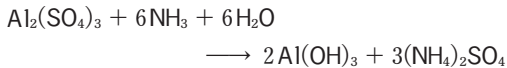
アルミニウムは両性金属であり、酸、強塩基の水

溶液に H_2 を発生して溶ける。このとき、塩酸では $AlCl_3$ 、硫酸では $Al_2(SO_4)_3$ 、 $NaOH$ 水溶液では $Na[Al(OH)_4]$ という塩が生成する。

Al と $NaOH$ 水溶液との反応式は次のように書く。
左辺に Al と $NaOH$ 、右辺に $Na[Al(OH)_4]$ と H_2 を書く。両辺を眺めると、左辺に H 、 O 原子が足りないの、水 H_2O を加えるのを忘れないこと。

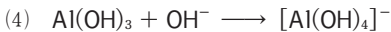
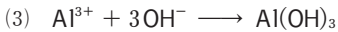


全体を2倍して、 $a=2$ 、 $b=2$ 、 $c=6$ 、 $d=2$ 、 $e=3$
 $Al_2(SO_4)_3$ 水溶液に NH_3 水を加えると、 $Al(OH)_3$ の白色沈殿が生じる。

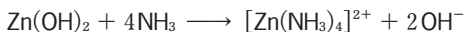
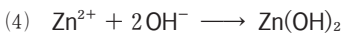
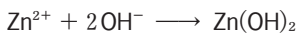
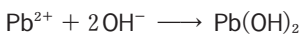
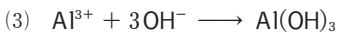
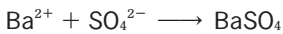
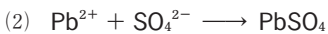
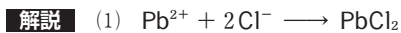


さらに過剰に NH_3 水を加えても、沈殿は溶解しない。

(3),(4) Al^{3+} を含む水溶液に $NaOH$ 水溶液を加えると、まず水酸化アルミニウム $Al(OH)_3$ の白色沈殿が生じ、さらに過剰に加えると無色の錯イオンであるテトラヒドロキシドアルミン酸イオン $[Al(OH)_4]^-$ となって溶解する。



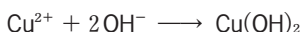
255 【4】 解 (1) Pb^{2+} (2) Ba^{2+} 、 Pb^{2+}



【第3章 金属元素(Ⅱ)－遷移元素－】

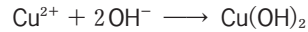
263 問 11. 解 ア、イ、ウ

【解説】 (ア),(イ) いずれも水酸化銅(Ⅱ) $Cu(OH)_2$ の青白色沈殿が生じる。

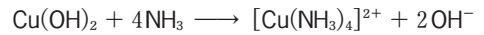


(ウ) $Cu(OH)_2$ は両性水酸化物ではないので、過剰の $NaOH$ 水溶液に溶解しない。

(エ) 加えた NH_3 水が少量のときは、 $Cu(OH)_2$ の青白色沈殿が生じる。



アンモニア水を過剰に加えると、この沈殿は溶けてテトラアンミン銅(Ⅱ)イオン $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ となり、深青色の水溶液になる。



271 問 12. 解 (1) この混合溶液に希塩酸を加えると、 $AgCl$ の白色沈殿が生じる。これをろ過して Cu^{2+} と分離する。

(2) この混合溶液に過剰のアンモニア水を加えると、 $Al(OH)_3$ の白色沈殿が生じる。これをろ過して Zn^{2+} と分離する。

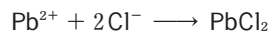
(3) この混合溶液に過剰のアンモニア水を加えると、 $Fe(OH)_3$ と $Al(OH)_3$ が沈殿する。これをろ過して Zn^{2+} と分離する。次に、分離した沈殿に過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加えると、 $Al(OH)_3$ が無色の $[Al(OH)_4]^-$ となって溶解する。これをろ過して $Fe(OH)_3$ の赤褐色沈殿と分離する。

【解説】 (2),(3) Zn^{2+} を含む水溶液に少量のアンモニア水を加えると、 $Zn(OH)_2$ の白色沈殿が生じる。さらに過剰の NH_3 水を加えると、 $Zn(OH)_2$ が無色のテトラアンミン亜鉛(Ⅱ)イオン $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ となって溶解し、ろ液に含まれることになる。

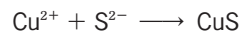
274 類題 1. 解 (1) $PbCl_2$ (2) CuS (3) $Fe(OH)_3$



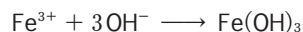
【解説】 (1) 操作①では、 Cl^- で沈殿する Pb^{2+} が分離される。



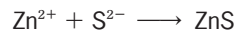
(2) 操作②では、 S^{2-} (酸性)で沈殿する Cu^{2+} が分離される。



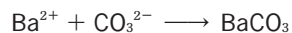
(3) 操作③では、 OH^- で沈殿する Fe^{3+} が分離される。



(4) 操作④では、 S^{2-} (塩基性)で沈殿する Zn^{2+} が分離される。



(5) 操作⑤では、 CO_3^{2-} で沈殿する Ba^{2+} が分離される。



(6) ろ液(6)に残ったイオンは、どの陰イオンとも沈殿しない Na^+ である。

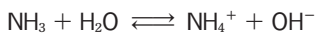
◆ 演習問題 ◆

- 278 【1】 解 (1) Ag_2O , 褐色 (2) AgCl , 白色
 (3) MnO_2 , 黒色 (4) CuSO_4 , 白色
 (5) CuS , 黒色 (6) KMnO_4 , 黒紫色
 (7) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 青色 (8) AgI , 黄色
 (9) K_2CrO_4 , 黄色 (10) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 緑白色
 (11) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 赤褐色 (12) Ag_2CrO_4 , 赤褐色
 (13) AgBr , 淡黄色 (14) Ag_2S , 黒色
 (15) FeS , 黒色 (16) PbCrO_4 , 黄色
 (17) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 青白色 (18) BaCrO_4 , 黄色

- 278 【2】 解 (1) $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$, 緑白色
 (2) $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \longrightarrow \text{FeS}$, 黒色
 (3) $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$, 赤褐色

解説 (2) Fe^{2+} を含む酸性の水溶液に H_2S を通じても FeS は沈殿しない。一方、 Fe^{2+} を含む塩基性水溶液に H_2S を通じると、硫化鉄(II) FeS が沈殿する。

- (3) アンモニアは水溶液中で次のように電離して、 OH^- を生成する。



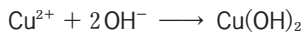
この OH^- と Fe^{3+} とが反応すると、水酸化鉄(III) が沈殿する。

- 278 【3】 解 (1) [少量加えたとき] $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の青白色沈殿が生成する。

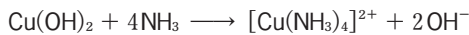
[過剰に加えたとき] 一度生じた $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の青白色沈殿が溶けて、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ を含む深青色の水溶液になる。

- (2) $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$
 (3) 酸化銅(I) Cu_2O 赤色,
 酸化銅(II) CuO 黒色

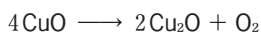
解説 (1) 少量を加えたとき



過剰に加えたとき



- (2) 熱濃硫酸は強い酸化力をもつので、水素よりもイオン化傾向の小さい Cu とも反応する。
 (3) 単体の Cu を空気中で加熱すると、黒色の酸化銅(II) CuO になる。これをさらに 1000°C 以上で加熱すると、赤色の酸化銅(I) Cu_2O になる。



- 278 【4】 解 (1) 希塩酸 (2) 硫化水素(酸性)

- (3) アンモニア水 (4) 水酸化ナトリウム水溶液

解説 (1) Ag^+ , Cu^{2+} , Al^{3+} (Ag^+)

混合水溶液に希塩酸を加えると、塩化銀 AgCl の白色沈殿が生じる。これをろ過すると、 Ag^+ のみを

沈殿として分離できる。

- (2) Na^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} (Cu^{2+})

混合水溶液に酸性条件で硫化水素を通じると、硫化銅(II) CuS の黒色沈殿が生じるので、これをろ過すると、 Cu^{2+} のみを沈殿として分離できる。

- (3) Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} (Pb^{2+})

混合水溶液に NH_3 水を十分に加えると、水酸化鉛(II) $\text{Pb}(\text{OH})_2$ の白色沈殿が生じるので、これをろ過すると、 Pb^{2+} のみを沈殿として分離できる。

- (4) Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} (Fe^{3+})

混合水溶液に NaOH 水溶液を十分に加えると、水酸化鉄(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の赤褐色沈殿が生じるので、これをろ過すると、 Fe^{3+} のみを沈殿として分離できる。

■ 第 4 編 有機化合物 ■

【第 1 章 有機化合物の分類と分析】

293 類題 1. 解 C₃H₈O

解説 化合物中の炭素・水素・酸素の質量をそれぞれ求めると、

$$\text{Cの質量} : 66.0 \text{ mg} \times \frac{12}{44} = 18 \text{ mg}$$

$$\text{Hの質量} : 36.0 \text{ mg} \times \frac{2.0}{18} = 4.0 \text{ mg}$$

$$\text{Oの質量} : 30.0 \text{ mg} - (18 \text{ mg} + 4.0 \text{ mg}) = 8 \text{ mg}$$

化合物の組成式を C_xH_yO_z とすると、

$$x : y : z = \frac{18}{12} : \frac{4.0}{1.0} : \frac{8}{16} = 3 : 8 : 1$$

よって、組成式は C₃H₈O (式量 60) となる。

分子量は 60 なので、分子式も C₃H₈O となる。

◆ 演習問題 ◆

295 【1】 解 (1), (4), (5), (6)

解説 (1) 有機化合物は、無機化合物と比べて構成元素の種類が少ないが、化合物の種類は非常に多い。それは炭素原子が 4 個の価電子をもち、鎖状や環状、二重結合や三重結合などのさまざまな構造の分子をつくることのできるからである。

(2) 水よりも有機溶媒に溶けやすいものが多い。

(3), (4) 共有結合からなり、非電解質であるものが多い。

(5) 反応速度が小さいものが多い。

(6) 可燃性の化合物が多く、完全燃焼すると C は CO₂、H は H₂O となる。

一方、無機化合物は、構成元素の種類は多いが、化合物の種類は有機化合物に比べて少ない。また、無機化合物はイオンからなる物質が多く、電解質であり、有機溶媒よりも水に溶けやすい。また、無機化合物には不燃性のものが多い。

295 【2】 解 (1) Cl (2) C (3) H (4) N

(5) S

解説 (1) 試料中の Cl は CuO と反応して CuCl₂ となり、青緑色の炎色反応を示す。

(2) 試料中の C は CO₂ となり、石灰水に通じると、水に不溶の CaCO₃ が生じて白濁する。



(3) 試料中の H は H₂O となり、白色の硫酸銅(II)の無水物 CuSO₄ が青色の硫酸銅(II)五水和物

CuSO₄·5H₂O に変化する。

(4) 試料中の N は NH₃ となり、濃塩酸を近づけると、

白煙(NH₄Clの微粉末)を生じる。

(5) 試料中の S は Na₂S になり、(CH₃COO)₂Pb と反応して、黒色の PbS を生じる。

295 【3】 解 (1) A : 塩化カルシウム, H₂O

B : ソーダ石灰, CO₂

(2) C₄H₁₀O (3) C₄H₁₀O

(4) 逆にすると、ソーダ石灰に水と二酸化炭素の両方が吸収されるため、試料中の炭素と水素の質量を求めることができなくなる。

解説 (1) 有機化合物中の成分元素の種類と含有量を求める操作を、元素分析という。燃焼管に詰めた CuO は高温で酸化作用を示し、不完全燃焼で生じた CO などを酸化して CO₂ に変えるはたらきをする。装置 A に詰めた塩化カルシウム CaCl₂ には水 H₂O を吸収させ、装置 B に詰めたソーダ石灰 (CaO+NaOH の混合物) には、二酸化炭素を吸収させる。

(2) この有機化合物の質量を 100 g とすると、化合物中の炭素、水素、酸素の質量は、それぞれ 64.9 g, 13.5 g, 21.6 g となる。

有機化合物の組成式を C_xH_yO_z とすると、

$$x : y : z = \frac{64.9}{12} : \frac{13.5}{1.0} : \frac{21.6}{16} = 5.41 : 13.5 : 1.35 \\ \div 4 : 10 : 1$$

よって、組成式は C₄H₁₀O となる。

(3) 分子式を (C₄H₁₀O)_n とすると、C₄H₁₀O の式量は 74 であるから、

$$74 \times n = 74 \quad n = 1$$

よって、分子式は C₄H₁₀O となる。

(4) ソーダ石灰は、二酸化炭素と水の両方を吸収するので、別々に吸収させるために、まず塩化カルシウムに水を吸収させ、次にソーダ石灰に二酸化炭素を吸収させる。

【第 2 章 脂肪族炭化水素】

注意 以下、有機化合物の構造式は、価標の一部を省略して、CH₃- や -CH₂-, -COOH のように表したものもある。

298 問 1. 解 CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃ ペンタン

CH₃-CH-CH₂-CH₃ 2-メチルブタン



CH₃-C-CH₃ 2,2-ジメチルプロパン



解説 鎖式飽和炭化水素(アルカン)の異性体は、次の①~③の手順で考えるとよい。

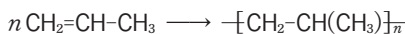
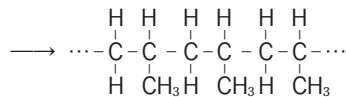
① 枝分れのない直鎖の炭素骨格(主鎖)を考える。

② 次に、枝分れの構造(側鎖)を考える。

C 1 個(実際にはメチル基 CH₃-)を端から切り離し、残った炭素骨格の末端以外の場所につける。(末端につけると、①と同じものになるので注意する。また、左右と上下の対称性により、同じものになる場合があるので注意する。)

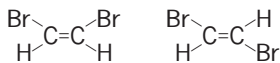
③ さらに、②の末端の C 1 個を切り離し、残った炭素骨格の末端以外の場所につける。(末端につけると、②と同じものになるので注意する。)

C が 7 個以上含まれる分子の場合は、さらに③をくり返す。

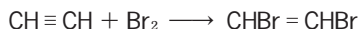


解説 多数のプロペン分子が付加反応をくり返して長く鎖状に結合するような反応を、付加重合という。

307 **問** 5. **解**



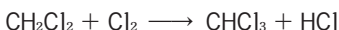
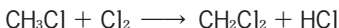
解説 アセチレン 1 分子に臭素 1 分子が付加する反応は、



生成物の 1,2-ジブロモエチレンは、C=C 結合している C 原子に、それぞれ -H, -Br という異なる原子が結合しており、1 対のシス-トランス異性体が存在する。

◆ 演習問題 ◆

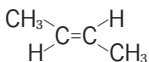
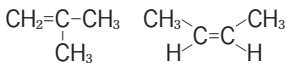
300 **問** 2. **解** CH₄ + Cl₂ → CH₃Cl + HCl



解説 分子中の原子や原子団(基)が他の原子や原子団に置き換わる反応を、置換反応という。

メタンと塩素の混合気体に光を当てると、メタンの H 原子が徐々に Cl 原子に置換される反応が起こる。

303 **問** 3. **解** CH₂=CH-CH₂-CH₃



解説 アルケンには、炭素原子間に二重結合を 1 個もつ鎖式不飽和炭化水素である。

アルケンの異性体も、次の手順で考えるとよい。

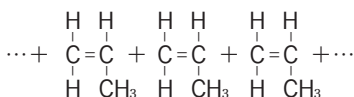
① まず、直鎖の炭素骨格を考え、さらに二重結合の位置の違いを区別する。

② ①の末端の C 1 個を切り離し、残った炭素骨格の末端以外の場所に付けて側鎖を区別する。

③ アルケンの C=C 結合は、一方の原子を固定したとき、他方の原子は自由に回転できないので、一般に $\begin{array}{ccc} \text{X}^1 & \diagdown & \diagup & \text{X}^3 \\ & & \text{C}=\text{C} & \\ \text{X}^2 & \diagup & \diagdown & \text{X}^4 \end{array}$ のとき、X¹≠X² かつ X³≠X⁴ ならば、1 組のシス-トランス異性体が存在することになる。

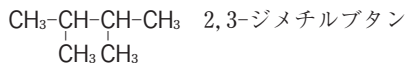
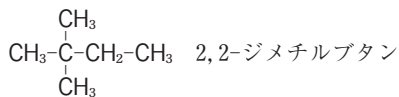
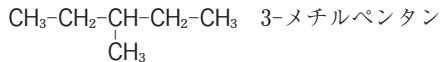
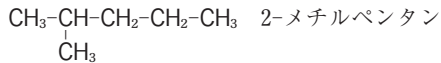
したがって、C=C 結合が末端部にあるアルケンにはシス-トランス異性体が存在しないが、C=C 結合が末端以外の部分にあるアルケンにはシス-トランス異性体が存在する可能性があるので注意する。

305 **問** 4. **解**

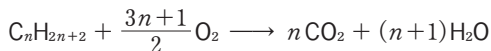


309 **【1】解** (1) 2C₆H₁₄ + 19O₂ → 12CO₂ + 14H₂O

(2) CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃ ヘキサン

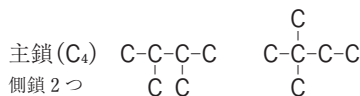
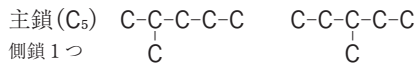
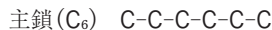


解説 (1) アルカン C_nH_{2n+2} が完全燃焼すると、二酸化炭素と水が生成する。その化学反応式は、次のようになる。

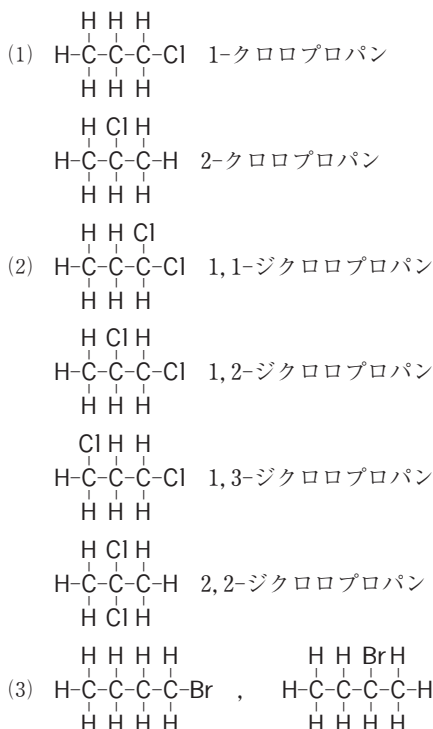


(2) 分子式 C₆H₁₄ は、一般式 C_nH_{2n+2} に該当するので、鎖式飽和炭化水素のアルカンである。

炭素骨格が C₆(側鎖なし) → C₅(側鎖 1 つ) → C₄(側鎖 2 つ) の順に考える。側鎖は端でない位置に C 原子をつけること。(端に C 原子をつけても、側鎖とはならないので注意する。)



309 【2】 解



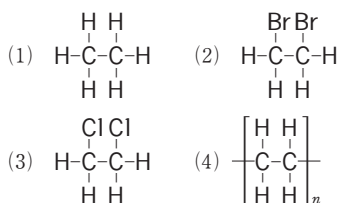
解説 炭化水素の置換体のハロゲン異性体を考えるときには、まず、炭化水素の異性体をすべて書き出し、次に、H原子を1つずつハロゲン原子に置き換える。ただし、同一炭素原子に付いているH原子をハロゲン原子に置き換えたものは、同じ化合物である。

プロパンには異性体がないので、ジクロロプロパン $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ の場合は、2つのCl原子のうち1つを固定しておき、残りの1つを順に動かして異性体を考えていく。

炭化水素の水素原子をハロゲン原子で置換した化合物(ハロゲン誘導体)は次のように命名する。

ハロゲン原子は、クロロ(Cl)、プロモ(Br)、ヨード(I)などの接頭語として炭化水素名の前につける。置換基が複数あるときは、ギリシャ語の数詞(ジ(2)、トリ(3)、テトラ(4))などを先頭に示す。さらに、炭化水素の炭素原子数が2以上のときは、ハロゲン原子の置換位置を位置番号として先頭に示す必要がある。なお、位置番号と名称の間はハイフン(-)でつないでおく。

309 【3】 解

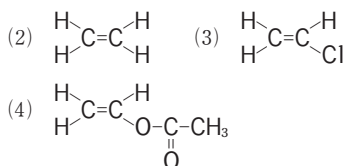


解説 (1) Pt や Ni を触媒として、エチレンに水素を付加させると、エタンが生成する。

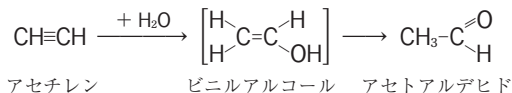
(2),(3) エチレンに臭素 Br_2 、塩素 Cl_2 を付加させると、それぞれ 1,2-ジプロモエタン、1,2-ジクロロエタンが生成する。

(4) エチレンは適当な条件(高温・高圧、触媒存在)の下では、同種の分子どうしが次々に付加反応を起こして鎖状に結合したポリエチレンを生成する。

309 【4】 解 (1) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$



解説 (1) アセチレンに触媒(HgSO_4)を用いて水を付加すると、不安定なビニルアルコールを経て、安定な異性体であるアセトアルデヒドが生成する。

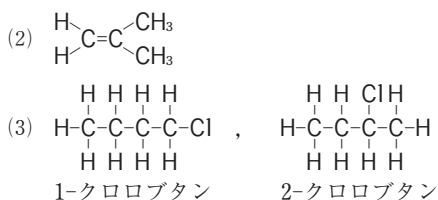


(2) Ni や Pt を触媒として、アセチレンに水素1分子を付加するとエチレンが生じ、さらに水素1分子を付加するとエタンが生成する。

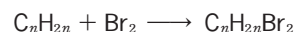
(3) 触媒(HgCl_2 など)を用いて、アセチレンに塩化水素を付加すると、塩化ビニルが生成する。

(4) 触媒($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ など)を用いて、アセチレンに酢酸を付加すると、酢酸ビニルが生成する。

309 【5】 解 (1) C_4H_8



解説 (1) 鎖式炭化水素 A 1mol に水素が 1mol 付加することから、A は二重結合を 1 個もつアルケンである。アルケンの一般式は、 C_nH_{2n} (分子量 $14n$) で表され、臭素と次のように付加反応する。

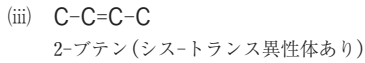
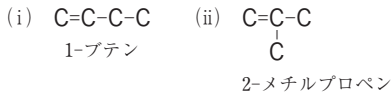


すなわち、アルケン 1mol に臭素 1mol が付加反応するので、次の関係式が成りたつ。

$$14n [\text{g/mol}] : 160 \text{g/mol} = 0.70 \text{g} : 2.0 \text{g}$$

$n=4$ よって、分子式は C_4H_8

(2) 分子式 C_4H_8 の鎖式炭化水素 A には、次の(i), (ii), (iii)の構造が考えられる。

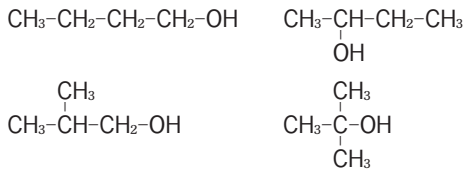


枝分れがあるのは(ii)の2-メチルプロペンである。

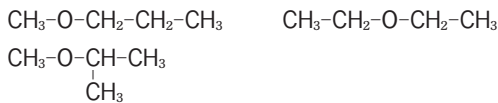
- (3) 枝分れがないのは(i)の1-ブテンか(iii)の2-ブテン
 なので、塩化水素が付加すると、2種類の異性体が
 得られる。

【第3章 アルコールと関連化合物】

314 問 6. 解 [単体のナトリウムと反応するもの]

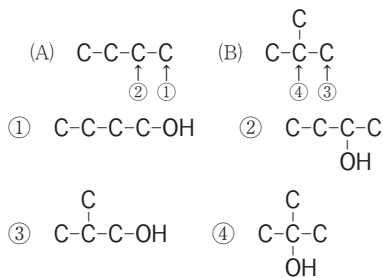


[単体のナトリウムと反応しないもの]

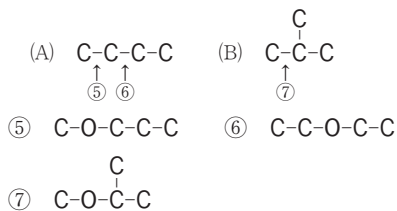


解説 分子式 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ は、一般式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ に該当
 するので、(I)飽和一価アルコール または (II)エーテル
 である。

- (I) まず、 C_4 の炭素骨格には、(A)直鎖と(B)枝分れの2
 種類があり、それぞれ $-\text{OH}$ の結合位置(→)を考
 える。



- (II) 炭素骨格(A)、(B)にエーテル結合($-\text{O}-$)の結合位置
 (→)を考える。

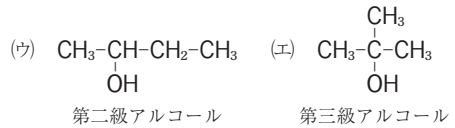
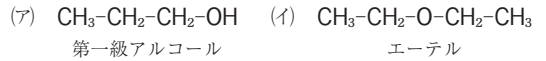


①~④のアルコールは、金属 Na と反応して H_2 を
 発生し、ナトリウムアルコキシドを生成する。

⑤~⑦のエーテルは、金属 Na と反応しない。

317 問 7. 解 (1) ア (2) ウ

解説 官能基 $-\text{OH}$ が結合した C 原子に、炭化水素
 基が1(0), 2, 3個結合したアルコールを、それぞれ
 第一級アルコール、第二級アルコール、第三級アルコ
 ールという。

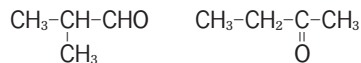


- (1) 酸化されてアルデヒドになるのは、第一級アルコ
 ールである1-プロパノール。

- (2) 酸化されてケトンになるのは、第二級アルコール
 である2-ブタノール。

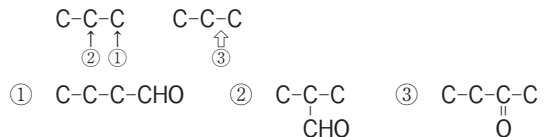
(イ)のエーテルや(エ)の第三級アルコールは、酸化さ
 れにくい。

317 問 8. 解 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$



解説 炭素数が3以上からなるアルデヒドとケトン
 は、たがいに構造異性体の関係にある。

C_3 の炭素骨格は直鎖のみであり、ホルミル基 $-\text{CHO}$
 の結合位置(→)を考える。また、カルボニル基
 $\text{>C}=\text{O}$ の結合位置(⇒)も考える。



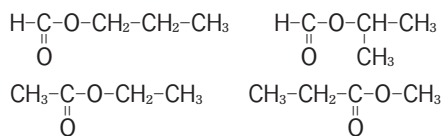
320 問 9. 解 (1) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$
 $\longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$

(2) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}$

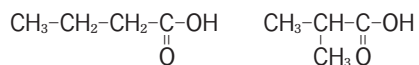
解説 (1) 酢酸と水酸化ナトリウムとの反応は中和
 反応であり、酢酸ナトリウムと水が生成する。

(2) 酢酸2分子から水1分子がとれて縮合すると、無
 水酢酸ができる。逆に、無水酢酸と水が反応すると、
 徐々に酢酸に戻っていく(加水分解)。

323 問 10. 解 [エステル]



[カルボン酸]



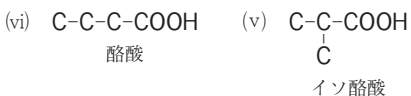
解説 炭素数が2以上からなるエステルとカルボン
 酸は、たがいに構造異性体の関係にある。

分子式 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ のエステルの構造は、その加水分解

生成物であるカルボン酸とアルコールに分けて考える。
炭素数4となるカルボン酸とアルコールの炭素数の組合せは、(i)(1, 3), (ii)(2, 2), (iii)(3, 1)である。

(i) ギ酸(C₁) + 1-プロパノール(C₃)
→ ギ酸プロピル
ギ酸(C₁) + 2-プロパノール(C₃)
→ ギ酸イソプロピル

(ii) 酢酸(C₂) + エタノール(C₂) → 酢酸エチル
(iii) プロピオン酸(C₃) + メタノール(C₁)
→ プロピオン酸メチル
分子式 C₄H₈O₂ のカルボン酸の異性体には、炭素骨格が(iv)直鎖と(v)枝分れの2種類がある。



(参考) エステルは、カルボン酸名の後にアルコールのアルキル基名をつけて命名される。

◆ 演習問題 ◆

333 【1】 解 (1) メタノール (2) アセトアルデヒド
(3) アセトン (4) 酢酸 (5) 酢酸エチル

【解説】 (1) アルコール：炭素数の等しい炭化水素名の語尾 -e を -ol(-オール)に変えた名称になる。
(2) アルデヒド：炭化水素名の語尾 -e を -al(アール)に変える。ただし、高校で学習するおもなアルデヒドは、慣用名を用いることが多い。
(3) ケトン：2個の炭化水素基に「ケトン」をつける。ただし、CH₃COCH₃は慣用名のアセトンを用いる。
(4) カルボン酸：炭化水素名に「酸」をつける。ただし、カルボン酸は慣用名でよばれるものが多い。
(5) エステル：カルボン酸の名称の後に、アルコールに由来する炭化水素基の名称をつける。

333 【2】 解 CH₃-CH₂-OH

【解説】 有機化合物中の炭素・水素・酸素の質量をそれぞれ求めると、

$$\text{Cの質量} : 35.2 \text{ mg} \times \frac{12}{44} = 9.6 \text{ mg}$$

$$\text{Hの質量} : 21.6 \text{ mg} \times \frac{2.0}{18} = 2.40 \text{ mg}$$

Oの質量 : 18.4 mg - (9.6 mg + 2.40 mg) = 6.4 mg
有機化合物の組成式を C_xH_yO_z とすると、

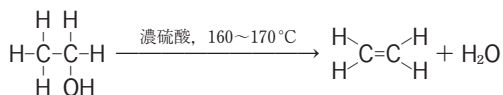
$$x : y : z = \frac{9.6}{12} : \frac{2.40}{1.0} : \frac{6.4}{16} = 2 : 6 : 1$$

よって組成式は C₂H₆O (式量 46) となる。
分子量は 46 なので、分子式も C₂H₆O となる。

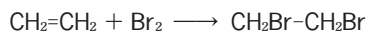
この分子式は、一般式「C_nH_{2n+2}O」に該当するので、アルコールかエーテルである。また、単体のナトリウムと反応して水素を発生することから、この化合物はアルコール(エタノール)である。

333 【3】 解 (1) CH₂=CH₂ (2) CH₂Br-CH₂Br
(3) CH₃-CH₂-O-CH₂-CH₃ (4) CH₃-CH₂-ONa
(5) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ (6) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \\ || \\ \text{O} \end{array}$
(7) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ || \\ \text{O} \end{array}$ (8) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ || \quad || \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$

【解説】 (1) 160~170°Cでは、エタノールは分子内脱水(脱離)してエチレンが生成する。

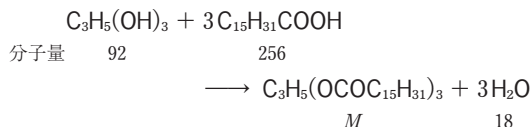


(2) 臭素は常温でエチレンに容易に付加して、無色の1,2-ジブロモエタンが生成する。



326 類題 A. 解 (1) 208 (2) 9

【解説】 (1) この油脂は、グリセリン(分子量 92)分子中の3つの-OHに、パルミチン酸(分子量 256)3分子がエステル結合したものである。



よって、この油脂の分子量は、
M = 92 + 256 × 3 - 18 × 3 = 806

油脂 1 mol をけん化するには、KOHが3 mol必要であり、油脂 1 g をけん化するのに必要なKOH(式量 56)の質量 [mg] の数値をけん化価 s とすると、

$$s = \frac{1}{806} \times 3 \times 56 \times 10^3 = 208.4 \dots \approx 208$$

よって、この油脂のけん化価は 208。

(2) この油脂 1 分子中の C=C 結合の数を n とし、油脂 100 g に付加する I₂(分子量 254)の質量 [g] の数値をヨウ素価 i とすると、

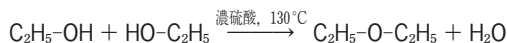
$$i = \frac{100}{872} \times n \times 254 = 262$$

$$n \approx 9$$

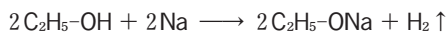
328 問 11. 解 2R-COO⁻ + Mg²⁺ → (R-COO)₂Mg

【解説】 セッケンは、脂肪酸 R-COOH のナトリウム塩の総称で、化学式では R-COONa と表される。セッケンを Mg²⁺ を含む水で使用すると、水に溶けにくい塩 (R-COO)₂Mg が生じて沈殿してしまう。よって、Mg²⁺ を多く含む硬水の中で使用すると、泡立ちが悪くなり、その洗浄作用が低下する。

(3) 約 130°C では、エタノールは分子間脱水(縮合)してジエチルエーテルが生成する。



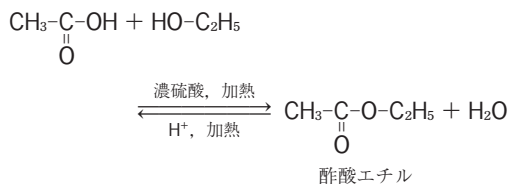
(4) エタノールは単体のナトリウム Na と反応して水を発生し、ナトリウムエトキシドを生成する。



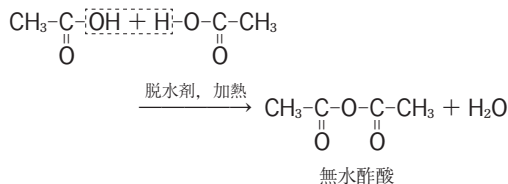
(5),(6) エタノールを $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ などの酸化剤で酸化すると、アセトアルデヒドを経て酢酸になる。



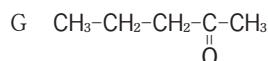
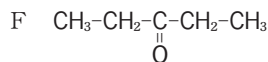
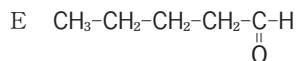
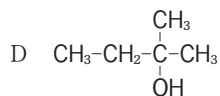
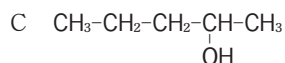
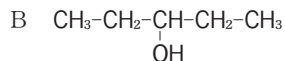
(7) カルボン酸とアルコールが脱水縮合すると、エステルが生成する。



(8) 酢酸に適当な脱水剤を加えて加熱すると、脱水縮合して酸無水物になる。

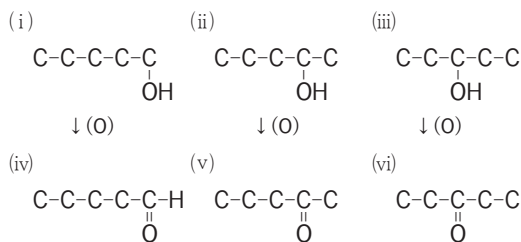


333 【4】 解 A $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$



解説 分子式 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ の化合物は、一般式「 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ 」に該当するので、飽和一価アルコールかエーテルである。A, B, C, D は金属ナトリウムと反応するので、アルコールである。

また, A, B, C は直鎖の炭素骨格をもつので, 次の (i)~(iii) が考えられ, その酸化生成物は (iv)~(vi) となる。

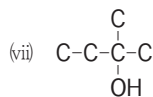


A, B, C は $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (酸化剤) で酸化され, A の酸化生成物 E は, フェーリング液を還元して Cu_2O を生成するので, アルデヒド (iv) である。よって, A は第一級アルコールの (i) である。

B, C の酸化生成物 F, G はフェーリング液を還元しないので, ケトンである。このうち, G はヨードホルム反応を示すので, 分子中に $\text{CH}_3\text{CO-}$ の構造をもつ (v) である。よって, C は第二級アルコールの (ii) である。

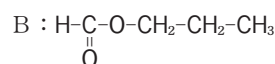
F はヨードホルム反応を示さないので, $\text{CH}_3\text{CO-}$ の構造をもたない (vi) である。よって, B は第二級アルコールの (iii) である。

D は, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ で酸化されないから, 第三級アルコールであり, その構造は次の (vii) に決まる。



各化合物の名称は, A : 1-ペンタノール B : 3-ペンタノール C : 2-ペンタノール D : 2-メチル-2-ブタノール E : ペンタナール (バレルアルデヒド) F : ジエチルケトン G : メチルプロピルケトン である。

333 【5】 解 A : $\text{CH}_3\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{-CH}_3$



解説 まず, エステルの分子式からエステル結合 $-\text{COO}-$ を差し引いた C_3H_8 を, 2 つの基に分けて考える。このとき, C_3H_7- には 2 種類のアルキル基 (直鎖と枝分れ) があること, また, $-\text{COOH}$ をもつ化合物はカルボン酸であることに注意する。つまり, カルボン酸由来の側は H になってもよいが, アルコール由来の側が H になると, カルボン酸になってしまう。したがって, 考えられるカルボン酸とアルコールの組み合わせは次の 4 通りである。

- ① H と C_3H_7 : $\text{H-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ギ酸プロピル
- ② H と C_3H_7 : $\text{H-COO-CH(CH}_3\text{)}_2$ ギ酸イソプロピル
- ③ CH_3 と C_2H_5 : $\text{CH}_3\text{-COO-C}_2\text{H}_5$ 酢酸エチル
- ④ C_2H_5 と CH_3 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{-COO-CH}_3$ プロピオン酸メチル

この4種類が、A～Dのどのエステルに当てはまるかを考える。

A：加水分解すると、炭素数が等しいアルコールとカルボン酸が得られたので、③のエステルである。

B, C：加水分解して得られたカルボン酸が同一であることから、①か②のいずれかである。Cから得られたアルコールがヨードホルム反応を示したことから、得られたアルコールは2-プロパノールであり、Cの構造は②と決まる。よって、Bは①である。

D：残りの④である。

【第4章 芳香族化合物】

- 335 問 12. 解 (1) 75% (2) 86% (3) 92%
(4) 92%

解説 (1) $\frac{C}{CH_4} : \frac{12}{16} \times 100 = 75(\%)$

(2) $\frac{2C}{C_2H_4} : \frac{24}{28} \times 100 = 85.7 \dots \approx 86(\%)$

(3) $\frac{2C}{C_2H_2} : \frac{24}{26} \times 100 = 92.3 \dots \approx 92(\%)$

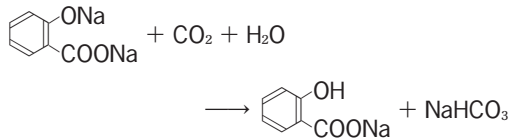
(4) $\frac{6C}{C_6H_6} : \frac{72}{78} \times 100 = 92.3 \dots \approx 92(\%)$



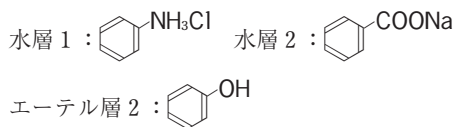
解説 ベンゼンのH原子がBr原子で置換される反応を、臭素化(ハロゲン化)という。ベンゼンの臭素化では鉄粉が触媒として使用されるが、実際には、鉄と臭素により生じた臭化鉄(III) $FeBr_3$ が触媒としてはたらく。



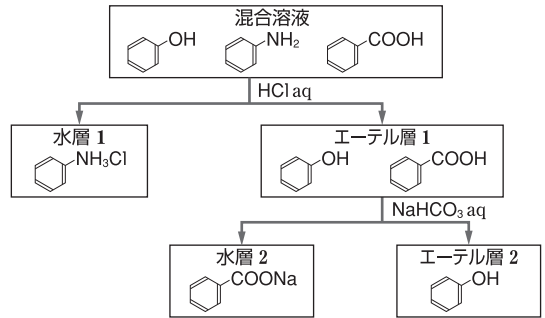
解説 酸の強さはカルボン酸>炭酸>フェノール類の順である。炭酸はフェノール類より強い酸ではあるが、カルボン酸よりは弱い酸であるため、 $-ONa$ とは反応して $-OH$ に変化するが、 $-COONa$ とは反応しないので、サリチル酸ナトリウムが生じる。



- 352 類題 2. 解



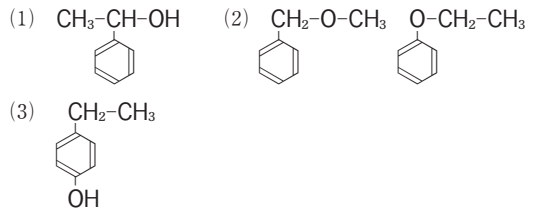
解説



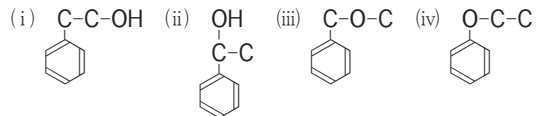
- ① 混合溶液に希塩酸を加えて振り混ぜると、塩基性物質であるアニリンがアニリン塩酸塩となって、水層1に移動する。このとき、エーテル層1にはフェノールと安息香酸が残る。
② エーテル層1に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて振り混ぜると、炭酸より強い酸性物質である安息香酸が安息香酸ナトリウムになって水層2に移動し、エーテル層2には炭酸より弱い酸性物質であるフェノールが残る。

◆ 演習問題 ◆

- 361 【1】 解



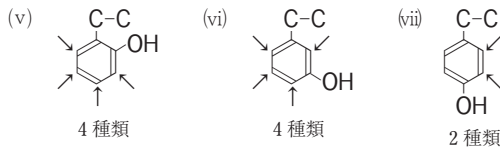
解説 (1), (2) 分子式 $C_8H_{10}O$ で表される芳香族化合物について、ベンゼンの一置換体とすると、置換基の化学式は、 $C_8H_{10}O - C_6H_5 = C_2H_5O$ となる。よって、アルコールとエーテルの(i)~(iv)が考えられる。



このうち、酸化するとケトンを生じるのは、第二級アルコールの(ii)のみである。

また、エーテル類に該当するのは、(iii), (iv)である。

- (3) ベンゼンの二置換体とすると、置換基の化学式は、 $C_8H_{10}O - C_6H_4 = C_2H_6O$ となる。これを2つの置換基に分けると、① ($-C_2H_5$, $-OH$), ② ($-CH_3$, $-CH_2OH$), ③ ($-CH_3$, $-OCH_3$) となる。このうち、フェノール類は①で、次の(v)~(vii)の異性体がある。

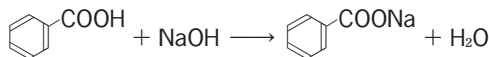
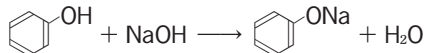


ベンゼン環のH原子をCl原子で置換した化合物 (Cl原子の置換位置を→で示す)には、(v)、(vi)では4種類あるが、(vii)では2種類である。

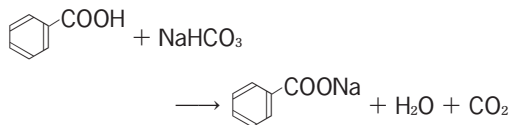
よって、題意に適するのは、(vii)である。

361【2】解 (1) ア、ウ (2) イ、カ (3) ア、エ (4) オ

解説 (ア) NaOH水溶液と反応するのは、酸性物質の(1)、(3)である。



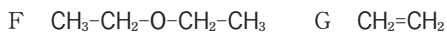
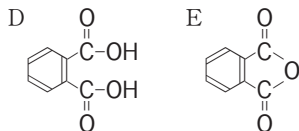
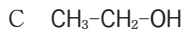
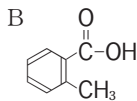
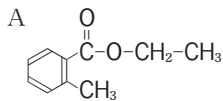
- (イ) 水溶液が中性なのは、アルコールの(2)である。
 (ウ) FeCl₃水溶液で呈色するのは、フェノール類の(1)である。
 (エ) NaHCO₃水溶液と反応して、気体を発生して溶解するのは、炭酸(CO₂+H₂O)より強い酸の(3)である。



フェノール類は炭酸よりも弱い酸なので、NaHCO₃とは反応しない。

- (オ) さらし粉水溶液で呈色するのは、アニリンの(4)である。
 (カ) 酸化するとアルデヒドを生成するのは、アルコールの(2)である。(フェノールを酸化しても、アルデヒドは生成しない。)

361【3】解



解説 分子式C₁₀H₁₂O₂の芳香族化合物Aは、加水分解されることからエステルである。

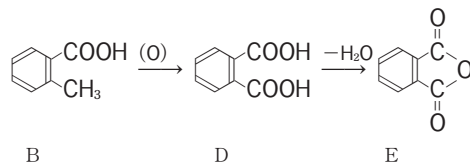
Aの加水分解生成物であるBは、NaHCO₃水溶液を分解してCO₂を発生したので、-COOHをもつ芳香族カルボン酸であり、もう一つの加水分解生成物である

Cは、脂肪族のアルコールである。

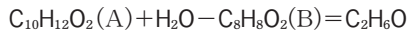
Bの酸化生成物であるDの異性体は、合成樹脂や合成繊維の原料となることから、テレフタル酸である。また、Dは加熱すると分子内脱水して酸無水物に変化することから、フタル酸と決まる。

また、Bは酸化されてフタル酸(D)になることから、ベンゼン環のオルト位に-COOHと側鎖(R-)をもつ。

(i) Bの側鎖R-がメチル基-CH₃のとき、B→D→Eの一連の変化は次のようになる。



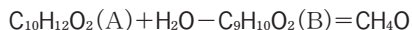
Cの分子式は、



よって、Cはエタノール。

エタノールを濃硫酸と約130°Cに熱すると、分子間脱水(縮合)が起こり、ジエチルエーテル(F)を生じ、約170°Cで熱すると、分子内脱水(脱離)が起こり、エチレン(G)が生成する。

(ii) Bの側鎖R-がエチル基C₂H₅-のとき、Cの分子式は、



よって、Cはメタノール。

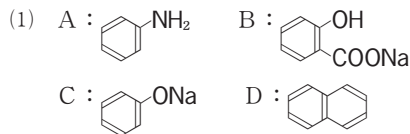
メタノールを濃硫酸と加熱すると、分子間脱水によりジメチルエーテルを生じるが、分子内脱水は起こらない。したがって、Cはメタノールではない。以上より、Bの側鎖はメチル基-CH₃であり、Bの

構造は

は

る。

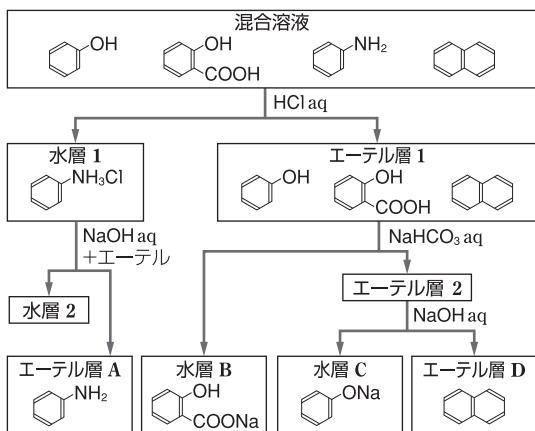
361【4】解



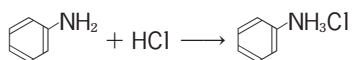
(2) 水溶液に二酸化炭素を通じてからエーテルで抽出する。

(3) アニリンとナフタレン

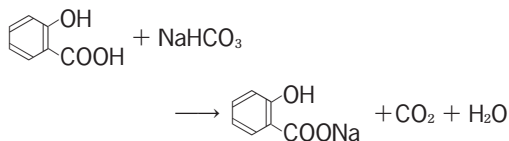
解説 (1)



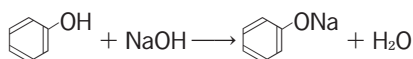
混合エーテル溶液に希塩酸を加えると、塩基性物質のアニリンがアニリン塩酸塩となって水層 1 に移動する。



エーテル層 1 に炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 水溶液を加えると、炭酸よりも強い酸性物質であるサリチル酸がサリチル酸ナトリウムとなって水層 B に移動する。

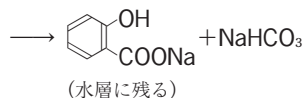
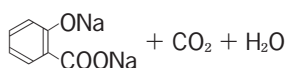
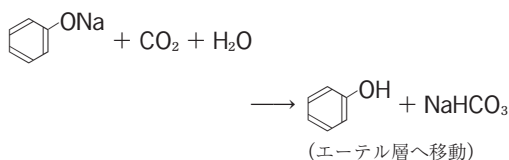


エーテル層 2 に NaOH 水溶液を加えると、酸性物質であるフェノールがナトリウムフェノキシドとなって水層 C へ移動する。



エーテル層 D には、酸の水溶液や塩基の水溶液と反応しない中性物質のナフタレンが残っている。

(2) エーテル層 1 に NaOH 水溶液を加えると、水層 B には酸性物質であるサリチル酸とフェノールが、ともにナトリウム塩となって溶ける。水層 B に二酸化炭素を十分に通じると、二酸化炭素よりも弱い酸であるフェノールが遊離するので、エーテルを加えるとエーテル層に移動し、水層にはサリチル酸ナトリウムが残る。



(希塩酸を加えると、弱酸であるフェノールとサリチル酸の両方が遊離してエーテル層に移動するので、両者を分離することはできないので不適。)

(3) 混合溶液に最初に水酸化ナトリウム水溶液を加えると、酸性物質であるフェノールとサリチル酸がともに塩となって水層に移動し、エーテル層 1 には塩基性物質であるアニリンと中性物質であるナフタレンが分離される。

■ 第5編 高分子化合物 ■

【第1章 高分子化合物の性質】

◆ 演習問題 ◆

- 375 【1】 解 (a) ア, エ, キ
 (b) イ, カ, ケ (c) ウ, オ, ク
- 【解説】 (a) 自然界に存在する有機高分子化合物のこと。セルロース、デンプン、タンパク質、核酸、天然ゴムなどが当てはまる。
 (b) 炭素以外の原子が結合した高分子化合物である。二酸化ケイ素、ケイ酸塩などが当てはまる。

(c) おもに石油からつくられる合成繊維や合成樹脂などである。ポリエチレンテレフタレート(ポリエステル)、ナイロン、ポリエチレンなどが当てはまる。

375 【2】 解 (ア) 付加重合 (イ) Mn

(ウ) 縮合重合 (エ) $Mn-18(n-1)$

【解説】 高分子化合物(重合体)を構成する単量体のくり返し単位の数を重合度 n という。

(イ) 付加重合の場合は、分子の結合の仕方が変化するだけで、重合により失われるものがないので、分子量は、単量体の分子量 \times 重合度 $=Mn$ となる。

(エ) 縮合重合の場合は、重合によって $(n-1)$ [個] の水分子が失われるので、重合体の分子量は、 Mn から失われた水の分子量の総和の $(n-1)\times 18$ を差し引いた値になる。

375 【3】 解 (1) 軟化点 (2) 分解する

(3) 平均値で表される。

(4) 分子コロイドからなるコロイド溶液となる。

(5) (a) 結晶構造 (b) 非結晶構造

【解説】 (1) 高分子化合物は、結晶構造と非結晶構造が入り混じって存在するため、明確な融点を示さず、加熱すると非結晶構造の部分から徐々に軟化する。この温度を軟化点という。

(3) 高分子化合物の分子量は、ふつう、各分子の分子量の総和を全分子数で割った値(数平均分子量)で表される。

(4) デンプン分子は1個の大きさがコロイド粒子の大きさ($10^{-9}\sim 10^{-7}$ m)をもつため、溶媒に分散されると、コロイド溶液となる。

【第2章 天然高分子化合物】

387 問 A. 解 20個

【解説】 (a)~(c)の物質量の比は、

(a):(b):(c)=0.018:0.0010:0.0010=18:1:1 となる。

よって、20 mol のグルコースのうち、(a) 1-4 結合のみ

の構造が 18 mol, (b) 枝分れ構造が 1 mol, (c) 非還元性の末端構造が 1 mol あったということになり、グルコース単位が 20 個ごとに 1 個の枝分れが存在していたことになる。

387 問 1. 解 (ア) a (イ) a (ウ) b

【解説】 (a) アミロースは濃青色、グリコーゲンは赤褐色のヨウ素デンプン反応を示す。

(b) ヘミアセタール構造をもつ単糖、二糖の水溶液には還元性があり、銀鏡反応を示す。デンプンやグリコーゲンなどの多糖は銀鏡反応を示さないが、デンプンにアミラーゼを作用させると、加水分解されてマルトースを生じ、銀鏡反応を示す。

393 問 2. 解 多くの有機化合物は分子からなる物質であり、その結晶を構成している力(分子間力)は、化学結合に比べるとはるかに弱いので、一般に融点は低い。しかし、アミノ酸の結晶では、カルボキシ基 $-COOH$ からアミノ基 $-NH_2$ へと水素イオン H^+ が移動し、 $RCH(NH_3^+)COO^-$ のような、双性イオンの状態になっていて、双性イオンどうしがたがいに静電気力で引き合い、イオン結晶に近い構造になっている。このため、他の有機化合物と比べて分子間にはたらく力は強く、融点が高くなる。また、加熱すると融点に達する前に、分子内の共有結合が切れて分解するものが多い。

394 問 3. 解 (1) $R-CH(NH_2)-COOH + R'-OH \longrightarrow R-CH(NH_2)-COO-R' + H_2O$

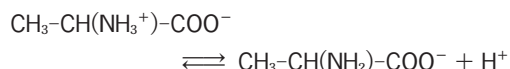
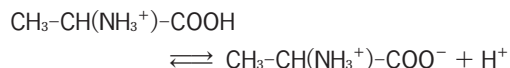
(2) $R-CH(NH_2)-COOH + (CH_3CO)_2O \longrightarrow R-CH(NHCOCH_3)-COOH + CH_3-COOH$

【解説】 (1) アミノ酸のカルボキシ基をアルコールと反応させるとエステルが生じ、酸としての性質がなくなる。

(2) アミノ酸のアミノ基を無水酢酸と反応させるとアミドが生じ、塩基としての性質がなくなる。

397 類題 A. 解 (1) pH=9 (2) 10^4 倍

【解説】 (1) アラニンの水溶液中では、次の2つの電離平衡が成りたっている。



陽イオン $CH_3-CH(NH_3^+)-COOH$ を A^+ 、双性イオン $CH_3-CH(NH_3^+)-COO^-$ を A^\pm 、陰イオン

$CH_3-CH(NH_2)-COO^-$ を A^- で表すと、各段階での平衡定数 K_1 、 K_2 は次のように示される。

$$K_1 = \frac{[A^\pm][H^+]}{[A^+]}, \quad K_2 = \frac{[A^-][H^+]}{[A^\pm]}$$

$$K_1 \times K_2 = \frac{[A^\pm][H^+] \times [A^-][H^+]}{[A^+] \times [A^\pm]} = \frac{[A^-][H^+]^2}{[A^+]}$$

$$\frac{[A^+]}{[A^-]} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ であるから,}$$

$$[H^+]^2 = K_1 \times K_2 \times \frac{[A^+]}{[A^-]}$$

$$= 1.0 \times 10^{-2.3} \text{ mol/L} \times 1.0 \times 10^{-9.7} \text{ mol/L} \times 1.0 \times 10^{-6}$$

$$= 1.0 \times 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$[H^+] > 0 \text{ より, } [H^+] = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$\text{よって, pH} = 9$$

(2) pH=8 なので, $[H^+] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ のときの

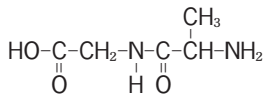
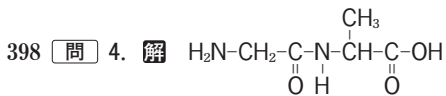
$$\frac{[A^-]}{[A^+]}$$
 を求めればよい。

$$[H^+]^2 = K_1 \times K_2 \times \frac{[A^+]}{[A^-]} \text{ より,}$$

$$\frac{[A^-]}{[A^+]} = \frac{K_1 \times K_2}{[H^+]^2}$$

$$= \frac{1.0 \times 10^{-2.3} \text{ mol/L} \times 1.0 \times 10^{-9.7} \text{ mol/L}}{(1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L})^2}$$

$$= 1.0 \times 10^4$$



解説 グリシン(Gly)とアラニン(Ala)からなるジペプチドは,

- (i) Glyの-COOHとAlaの-NH₂がペプチド結合する。
 (ii) Glyの-NH₂とAlaの-COOHがペプチド結合する。
 2通りがあり, 2種類の構造異性体が存在する。

400 問 5. 解 35%

解説 タンパク質に含まれる成分元素の窒素NはすべてアンモニアNH₃になるので, この食品中のNの質量は,

$$\text{Nの質量 [g]} = \text{NH}_3 \text{の質量 [g]} \times \frac{14}{17} = 0.068 \text{ g} \times \frac{14}{17}$$

$$= 0.056 \text{ g}$$

タンパク質中の窒素含有率は16%であるから, この食品1.0g中のタンパク質の質量は,

$$0.056 \text{ g} \times \frac{100}{16} = 0.35 \text{ g}$$

よって, この食品のタンパク質含有率は,

$$\frac{0.35 \text{ g}}{1.0 \text{ g}} \times 100 = 35 (\%)$$

◆ 演習問題 ◆

- 410 【1】 解 (1) ア, イ, ウ (2) エ, オ, カ, キ
 (3) ク, ケ (4) オ, カ, ク, ケ (5) エ
 (6) ア, イ, ウ, オ, カ, キ (7) イ (8) ク

解説 (1) C₆H₁₂O₆は単糖の分子式である。

(2) C₁₂H₂₂O₁₁は単糖2分子が結合した二糖の分子式である。

(3) 多糖が高分子化合物に該当する。

(4) 加水分解されるのは, 二糖と多糖である。選択肢にある多糖は, すべて同種の単糖からなる多糖である。一方, 二糖のうち, マルトースとセロビオースを加水分解するとグルコースのみを生じる。

(5) スクロースを加水分解すると, グルコースとフルクトースを生じる。

(6) フェーリング液を還元する糖類は, すべての単糖(フルクトース, グルコース, ガラクトース)および, スクロースを除く二糖(マルトース, セロビオース, ラクトース)が該当する。スクロースは, グルコースとフルクトースがそれぞれ還元性を示す部分どうしで脱水縮合した構造なので, 還元性を示さない。

(7) フルクトース分子の鎖状構造はカルボニル基をもつが, -CO-CH₂OHの構造部分でHの移動が起こって-CH(OH)-CHOとなり, ホルミル基ができるため, 還元性を示す。

(8) ヨウ素デンプン反応は, 多糖のうち, デンプン(アミロース, アミロペクチン)やグリコーゲンでは起こるが, セルロースでは起こらない。

410 【2】 解 (1) (ア) マルターゼ (イ) セロビアーゼ
 (ウ) ラクターゼ

(2) (ア) スクロース (イ) セルロース

解説 (1) いずれも糖の名称の語尾「ose」を「ase」に変えると, 加水分解酵素の名称になる。

(2) (ア) インベルターゼは, スクロースを加水分解して, グルコースとフルクトースを生成させる。

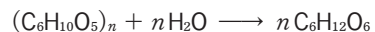
(イ) セルラーゼは, セルロースを加水分解して, セロビオースを生成させる。

410 【3】 解 (1) アミラーゼ, マルターゼ

(2) 540g

解説 (1) デンプンにアミラーゼを作用させると, 二糖のマルトースとなり, さらにマルターゼによって加水分解され, 単糖のグルコースになる。

(2) デンプンの加水分解は, 次のようになる。



よって, デンプン(分子量162n)1molからグルコース(分子量180)n[mol]を生成する。デンプン486gの加水分解で得られるグルコースの質量をx[g]とすると,

$$\frac{486 \text{ g}}{162n \text{ [g/mol]}} \times n = \frac{x \text{ [g]}}{180 \text{ g/mol}}$$

$$x = 540 \text{ g}$$

410【4】解 34.5%

解説 スクロースには還元性がない。よって、この反応で生じた酸化銅(I) Cu_2O (式量 143) は、グルコースの還元作用によるものである。グルコースの物質量は、生成した酸化銅(I)の物質量と等しいので、

$$\frac{1.43 \text{ g}}{143 \text{ g/mol}} = 0.0100 \text{ mol}$$

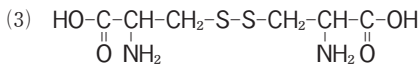
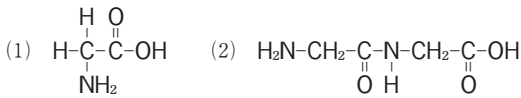
グルコース 0.0100 mol の質量は、

$$180 \text{ g/mol} \times 0.0100 \text{ mol} = 1.80 \text{ g}$$

よって、混合物中のグルコースの質量百分率は、

$$\frac{1.80 \text{ g}}{5.22 \text{ g}} \times 100 = 34.48 \dots (\%) \doteq 34.5 (\%)$$

411【5】解



(4) 3種類

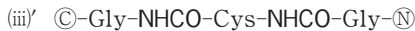
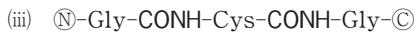
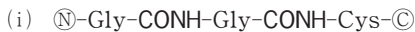
解説 (1) α -アミノ酸のうち、グリシン

$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ は、不斉炭素原子をもたないので、鏡像異性体は存在しない。

(2) グリシン 2 分子が脱水縮合してできたジペプチドは、1種類しかない。

(3) システインを穏やかに酸化すると、 $-\text{SH}$ 同士がつながって、 $-\text{S}-\text{S}-$ 結合(ジスルフィド結合)をもつシスチンを生成する。

(4) グリシンを Gly, システインを Cys と略記すると、グリシン 2 分子とシステイン 1 分子からなるトリペプチドには、次の 3 種類の構造異性体が存在する。

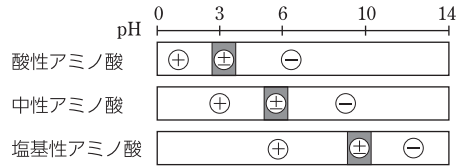


(ペプチド結合に使われなかった $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ をそれぞれ N 末端(N)と表す, C 末端(C)と表す)という。(i), (ii)は重なり合わないので異なる物質であるが, (iii), (iii)'は重なり合うので同じ物質である。

411【6】解 (A) グルタミン酸 (B) チロシン

(C) リシン

解説 各アミノ酸は、等電点より酸性側では陽イオン \oplus 、等電点では双性イオン \oplus 、等電点より塩基性側では陰イオン \ominus として存在する。



アミノ酸Aは、pH6の水溶液中で陰イオンとして存在するから、酸性アミノ酸のグルタミン酸である。

アミノ酸Cは、pH6の水溶液中で陽イオンとして存在するから、塩基性アミノ酸のリシンである。

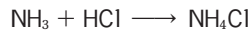
ジペプチドB-Cはキサントプロテイン反応を示したので、アミノ酸Bは、芳香族アミノ酸のチロシンである。

411【7】解 (1) 濃塩酸をつけたガラス棒を近づけると、白煙を生じる。

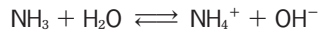
水で湿らせた赤色リトマス紙を近づけると、青色に変化する。

(2) 1.4 g

解説 (1) アンモニアは塩化水素と反応して、塩化アンモニウムの微小な結晶となり、光が乱反射して白煙に見える。



また、アンモニアは水に溶けて塩基性を示す。



(2) このタンパク質中に含まれる窒素Nの質量は、

$$7.0 \text{ g} \times \frac{16}{100} = 1.12 \text{ g}$$

タンパク質中の窒素Nは、すべてアンモニア NH_3 になったので、Nの物質量と NH_3 の物質量は等しい。生成した NH_3 の質量を x [g] とすると、

$$\frac{1.12 \text{ g}}{14 \text{ g/mol}} = \frac{x \text{ [g]}}{17 \text{ g/mol}}$$

$$x = 1.36 \text{ g} \doteq 1.4 \text{ g}$$

411【8】解 (1) オ (2) カ (3) キ (4) ウ

(5) エ (6) イ (7) ア (8) イ

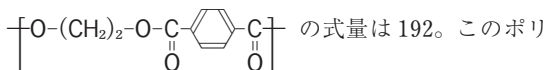
((1)~(3)の解答は順不同)

解説 核酸は、塩基、糖(ペントース)、リン酸からなるヌクレオチドが鎖状に縮合重合したポリヌクレオチドである。核酸には、糖がリボースからなるRNAと、デオキシリボースからなるDNAがある。DNAはアデニンとチミン、グアニンとシトシンが水素結合で結合して二重らせん構造を形成している。DNAがもつ塩基配列は、生物の遺伝情報となり、次世代に引き継がれる。また、RNAは通常1本鎖で存在しており、生体内でのタンパク質の合成にかかわっている。

【第3章 合成高分子化合物】

416 **類題** 1a. **解** 399 個

解説 ポリエチレンテレフタラートの構成単位



の式量は 192。このポリエチレンテレフタレート 1 分子中の構成単位の数(重合度)を n とすると、

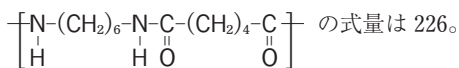
$$n = \frac{3.84 \times 10^4}{192} = 200$$

上記の構成単位中にはエステル結合が 2 個含まれるが、高分子鎖の末端にはエステル結合はないので、この PET 1 分子中のエステル結合の数は、

$$2n - 1 = 2 \times 200 - 1 = 399 \text{ (個)}$$

416 **類題** 1b. **解** 5.3×10^{21} 個

解説 ナイロン 66 の構成単位



このナイロン 66 1 分子中の構成単位の数(重合度)を n とすると、

$$n = \frac{3.6 \times 10^4}{226} = 159.2 \dots \div 159$$

上記の構成単位中にはアミド結合が 2 個含まれるが、高分子鎖の末端にはアミド結合はないので、このナイロン 66 1 分子中のアミド結合の数は、

$$2n - 1 = 2 \times 159 - 1 = 317 \text{ (個)}$$

このナイロン 66 1.0 g 中のナイロン分子の数は、

$$\frac{1.0 \text{ g}}{3.6 \times 10^4 \text{ g/mol}} \times 6.0 \times 10^{23} \text{ (個)}$$

ナイロン 66 1 分子中に 317 個のアミド結合が含まれるから、アミド結合の総数は、

$$\frac{1.0 \text{ g}}{3.6 \times 10^4 \text{ g/mol}} \times 6.0 \times 10^{23} \times 317 = 5.28 \dots \times 10^{21}$$

$$\div 5.3 \times 10^{21} \text{ (個)}$$

417 **問** 6. **解** 縮合重合による重合体をつくるには、原料(単量体)の分子内に縮合反応する官能基を 2 個もつことが必要である。付加重合による重合体をつくるには、原料(単量体)の炭素原子間に付加反応するための不飽和結合(C=C 結合, C≡C 結合)をもつことが必要である。

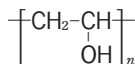
解説 縮合重合体をつくるには、ポリエチレンテレフタラートの原料のテレフタル酸とエチレングリコールのように、分子内に縮合反応を行う同種の官能基を 2 個もつ AA 型, BB 型のモノマーを用いる場合が多いが、ポリ乳酸の原料の乳酸のように、分子内に縮合反応を行う異種の官能基を 2 個もつ AB 型のモノマーを用いる場合もある。

付加重合体をつくるには、ビニル化合物(CH₂=CHX)

やビニリデン化合物(CH₂=CXY)および、ジエン化合物(CH₂=CH-CX=CH₂)のように、分子内に C=C 結合をもつモノマーを用いる場合が多いが、ポリアセチレンの原料のアセチレンのように、分子内に C≡C 結合をもつモノマーを用いる場合もある。

418 **問** 7. **解** 39%

解説 ポリビニルアルコールは次式で表される。

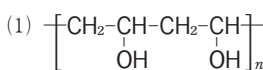


ポリビニルアルコール分子中のヒドロキシ基の割合は、この構成単位中のヒドロキシ基の式量の割合と同じである。よって、

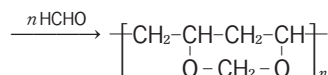
$$\frac{17}{44} \times 100 = 38.6 \dots \div 39 \text{ (％)}$$

419 **類題** 2. **解** (1) 96 g (2) 25 g

解説



構成単位 2 つ分の式量: $44 \times 2 = 88$



構成単位の式量: 100

構成単位 -CH₂-CH(OH)- 2 つ分の式量 88 のうち、アセタール化された部分の式量は 100、アセタール化されていない部分の式量は 88 のままであるから、必要なポリビニルアルコールの質量を x [g] とすると、

$$\frac{x \text{ [g]}}{88 \text{ g/mol}} \times \frac{30}{100} \times 100 \text{ g/mol} + \frac{x \text{ [g]}}{88 \text{ g/mol}} \times \frac{70}{100} \times 88 \text{ g/mol} = 100 \text{ g}$$

$$x \div 96 \text{ g}$$

(2) ホルムアルデヒド(分子量 30)は、ポリビニルアルコール(44×2)g につき 1 mol, つまり 30 g が反応するので、必要な 39% ホルムアルデヒド水溶液の質量を x [g] とすると、

$$(44 \times 2) \text{ g} : 30 \text{ g} = 96 \text{ g} \times \frac{30}{100} : x \text{ [g]} \times \frac{39}{100}$$

$$x \div 25 \text{ g}$$

426 **問** 8. **解** 10 mL

解説 0.10 mol/L 硝酸カリウム KNO₃ 水溶液を陽イオン交換樹脂に通すと、K⁺:H⁺=1:1 の割合で交換されて、硝酸 HNO₃ 水溶液となって流出する。この H⁺ を中和するのに必要な 0.10 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液の体積を V' [mL] とすると、

$$1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L} = 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{V'}{1000} \text{ [L]}$$

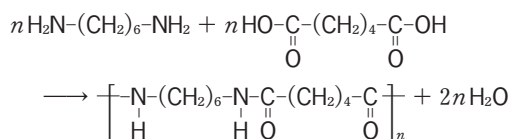
$$V' = 10 \text{ mL}$$

◆ 演習問題 ◆

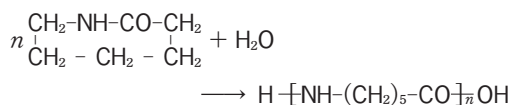
- 434 【1】 解 (1) オ, キ, b (2) カ, d
 (3) エ, ク, b (4) ウ, a (5) イ, a

解説

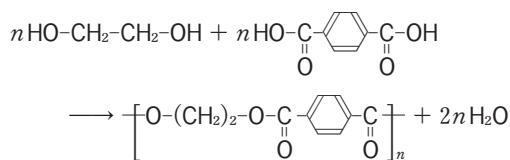
- (1) ナイロン 66 は、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの縮合重合で得られる。



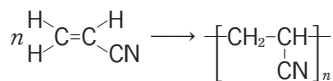
- (2) ナイロン 6 は、環状アミドの(ε)カプロラクタムの開環重合で得られる。



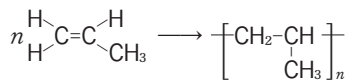
- (3) ポリエチレンテレフタレートは、エチレングリコールとテレフタル酸の縮合重合で得られる。



- (4) ポリアクリロニトリルは、アクリロニトリルの付加重合で得られる。



- (5) ポリプロピレンは、プロペンの付加重合で得られる。



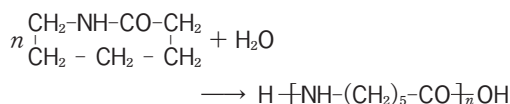
- 434 【2】 解 (1) 400 mol (2) 86 g

- (3) 3 L

解説

(1) 開環重合の場合、原料(単量体)と生成物(重合体)との質量の変化はほとんどない(重合度が大きい $\left(\frac{1.13 \times 10^5}{113} = 1.00 \times 10^3\right)$)ので、両端の H と OH の存在は無視できる)。

ナイロン 6 の合成反応は次のようになる。



反応式より、カプロラクタム n [mol] からナイロン 6 1 mol が生成するから、必要なカプロラクタム

の物質量は、

$$\frac{45.2 \times 10^3 \text{ g}}{113n \text{ [g/mol]}} \times n = 400 \text{ mol}$$

- (2) 付加重合では、原料(単量体)と生成物(重合体)との質量の変化はない。酢酸ビニル 1.0 mol の質量は 86 g であるから、ポリ酢酸ビニルは 86 g 得られる。
 (3) 付加重合では、原料(単量体)と生成物(重合体)との質量の変化はないから、ポリ酢酸ビニル 129 g 中の構成単位の物質量は、

$$\frac{129 \text{ g}}{86 \text{ g/mol}} = 1.5 \text{ mol}$$

これをけん化するのに必要な 0.50 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液の体積を V' [L] とすると、

$$0.50 \text{ mol/L} \times V' \text{ [L]} = 1.5 \text{ mol}$$

$$V' = 3.0 \text{ L}$$

- 434 【3】 解 (1) ア (2) エ (3) イ (4) オ
 (5) カ (6) ウ

解説

(ア) エチレンを付加重合してできた、最も単純な構造の合成樹脂である。軽く、防湿性、電気絶縁性、耐水性、耐薬品性に優れ、安価で大量生産されているため、ポリ袋をはじめ、多様な用途に利用される。

- (イ) 軟化点が低く、成形品には不向きであり、塗料、接着剤、ビニロンの原料などに利用される。
 (ウ) 難燃性、耐薬品性、染色性に優れる。可塑剤の量で軟質にも硬質にもできる。シート、水道のパイプ、電線の被覆、建材などに利用される。
 (エ) 透明性、電気絶縁性、着色性、耐水性がよく、成形やりサイクルがしやすい。透明な成形品、発泡させたものは断熱材、緩衝材に利用される。
 (オ) アクリル樹脂ともよばれる。光沢があり、透明性にとくに優れる。耐候性、耐衝撃性、耐水性、耐薬品性がある。各種レンズ、航空機の窓ガラス、水族館の水槽、塗料など利用分野が広い。
 (カ) 耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性に優れる。摩擦係数、粘着性が低い。フライパンの内面コーティング、各種シール材、軸受け、防汚塗料、防水剤などに利用される。

- 434 【4】 解 40 mL

解説

塩化バリウム BaCl_2 水溶液を陰イオン交換樹脂に通すと、 $\text{Cl}^- : \text{OH}^- = 1 : 1$ (物質量比)で置き換わって流出する。0.10 mol/L BaCl_2 水溶液 10 mL 中に含まれる Cl^- の物質量は

$$2 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

よって、陰イオン交換樹脂で置き換わって流出する

OH⁻ の物質量も $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ である。

この OH⁻ を中和するのに必要な 0.050 mol/L 塩酸の体積を $V [\text{mL}]$ とすると、

$$2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} = 1 \times 0.050 \text{ mol/L} \times \frac{V}{1000} [\text{L}]$$

$$V = 40 \text{ mL}$$

【本文の資料】

445 問 1. 解 (1) 10^2 (2) 10^6 (3) 10^{-2}
(4) 10^{-7}

解説 (1) $100 = 10 \times 10 = 10^2$

(2) $1000000 = 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 = 10^6$

(3) $0.01 = \frac{1}{100} = \frac{1}{10 \times 10} = \frac{1}{10^2} = 10^{-2}$

(4) 0.0000001

$$= \frac{1}{10000000} = \frac{1}{10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10} = \frac{1}{10^7} = 10^{-7}$$

445 問 2. 解 (1) 2.24×10^5 (2) 9.65×10^4
(3) 6.7×10^{-2} (4) 2.4×10^{-4}

解説 (1), (2) 有効数字 3 桁で表す。

445 問 3. 解 (1) 10^{14} (2) 10^{-5} (3) 10^{15}
(4) 5.6×10^9 (5) 2.5×10^{-6}

解説 (1) $10^5 \times 10^9 = 10^{5+9} = 10^{14}$

(2) $10^3 \div 10^8 = \frac{10^3}{10^8} = 10^{3-8} = 10^{-5}$

(3) $(10^5)^3 = 10^{5 \times 3} = 10^{15}$

(4) $(7.0 \times 10^3) \times (8.0 \times 10^5) = 7.0 \times 8.0 \times 10^{3+5}$
 $= 56 \times 10^8 = 5.6 \times 10^9$

(5) $\frac{2.0 \times 10^5}{8.0 \times 10^{10}} = \frac{2.0}{8.0} \times 10^{5-10} = 0.25 \times 10^{-5} = 2.5 \times 10^{-6}$

446 問 4. 解 (1) 46.4°C (2) $46 \text{ g}/100 \text{ g}$ 水

解説 最小目盛りの $\frac{1}{10}$ まで、目分量で読み取る。

447 問 5. 解 (1) 2 桁 (2) 3 桁

解説 (1) 最初の“0.000”は位取りを示す 0 であり、有効数字ではない。

(1), (2) 末位にある“0”は、0 以外の数字ではないことを示す有効数字である。

447 問 6. 解 (1) 1.78×10^6 (2) 5.67×10^{-5}

解説 いずれも有効数字 3 桁で表す。

447 問 7. 解 (1) 2.3 (2) 3.1 (3) 2.1

解説 かけ算とわり算の結果は、四捨五入して有効数字の桁数の最も小さい測定値の桁数に合わせる。

(1) $1.2 \times 1.9 = 2.28 \div 2.3$

(2) $1.34 \times 2.3 = 3.082 \div 3.1$

(3) $2.35 \div 1.1 = 2.13\cdots \div 2.1$

447 問 8. 解 (1) 7.0 (2) 1.2

解説 足し算と引き算の結果は、四捨五入して位取りの最も高い測定値に末位を合わせる。

(1) $5.46 + 1.5 = 6.96 \div 7.0$

(2) $3.42 - 2.2 = 1.22 \div 1.2$