

■ 第1編 物質の状態 ■

【第1章 粒子の結合と結晶】

20 類題 1. 解 $5.8 \times 10^{23}/\text{mol}$

解説 面心立方格子の単位格子中には、

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

の原子が含まれる。アボガドロ定数を N_A [/mol] とすると、この金属原子4個分の質量は、

$$\frac{27 \text{ g/mol}}{N_A \text{ [/mol]}} \times 4 = \frac{27 \times 4}{N_A} \text{ g}$$

質量 = 密度 × 体積 の関係式に、この単位格子の値を代入すると、

$$\frac{27 \times 4}{N_A} \text{ g} = 2.7 \text{ g/cm}^3 \times (4.1 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3$$

$$N_A = 5.79 \cdots \times 10^{23} / \text{mol} \doteq 5.8 \times 10^{23} / \text{mol}$$

21 問 A. 解 $1.2 \times 10^{-8} \text{ cm}$

解説 体心立方格子では、立方体の対角線の方向で原子が接しているの、単位格子の一边の長さ l [cm]

と原子半径 r [cm] の関係は、 $r = \frac{\sqrt{3}}{4} l$ であるから、

$$r = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 2.9 \times 10^{-8} \text{ cm} = 1.23 \cdots \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\doteq 1.2 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

◆ 章末問題 ◆

26 【1】 解

	A 群	B 群	C 群
(1) 金属結晶	エ	キ	サ
(2) 共有結合結晶	イ	オ	ケ
(3) 分子結晶	ウ	ク	コ
(4) イオン結晶	ア	カ	シ

解説

	構成粒子	融点	その他の特徴
(1) 金属結晶	金属元素の原子	高いものが多い	展性・延性に富む
(2) 共有結合結晶	非金属元素の原子	非常に高い	非常に硬い(黒鉛は例外)
(3) 分子結晶	分子	低いものが多い	昇華する物質もある
(4) イオン結晶	陽イオン 陰イオン	高い	硬くてもろい

- (1) 金属結晶は、金属元素の原子が自由電子によって結合した結晶で、固体でも液体でも電気をよく通す。
 (2) 共有結合結晶は、非金属元素の原子が共有結合のみで結合した結晶で、電気を通さないものが多い。

(黒鉛は例外で、電気をよく通す。)

- (3) 分子結晶は、非金属元素の原子が共有結合してできた分子が、分子間力で集合してできた結晶で、固体でも液体でも電気を通さない。
 (4) イオン結晶は、金属元素の原子から生じた陽イオンと、非金属元素の原子から生じて陰イオンが、静電気で結合した結晶で、固体では電気を通さないが、水溶液や液体にすると電気を通す。

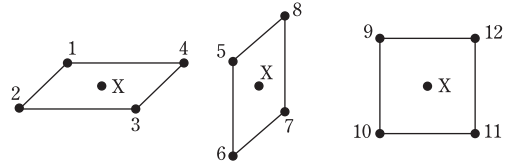
26 【2】 解 (1) 6 個 (2) 12 個

(3) Na^+ : 4 個, Cl^- : 4 個 (4) $3.9 \times 10^{-22} \text{ g}$

(5) 2.2 g/cm^3 (6) $1.1 \times 10^{-8} \text{ cm}$

解説 (1) NaCl の単位格子の中心にある Na^+ に着目すると、その上下、左右、前後にある Cl^- 6 個と接している (Na^+ の配位数は 6 である)。

(2) NaCl の単位格子の中心にある Na^+ (下図の X) に着目すると、単位格子の各辺の中点にある Na^+ 12 個で取り囲まれている。



(3) Na^+ は立方体の各辺の中点と立方体の中心に位置するから、

$$\text{Na}^+ : \frac{1}{4} (\text{辺の中心}) \times 12 + 1 (\text{立方体の中心}) = 4(\text{個})$$

Cl^- は立方体の各頂点と各面の中心に位置するから、

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

(4) Na^+ と Cl^- 1 個ずつを NaCl の単位粒子と考えると、単位格子中には NaCl の単位粒子 4 個が含まれる。

NaCl の単位粒子 1 個分の質量 [g]

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

であるから、 NaCl の単位粒子 4 個分の質量は、

$$\frac{58.5 \text{ g/mol}}{6.0 \times 10^{23} / \text{mol}} \times 4 = 3.9 \times 10^{-22} \text{ g}$$

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

$$= \frac{3.9 \times 10^{-22} \text{ g}}{(5.6 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3}$$

$$= 2.21 \cdots \text{ g/cm}^3 \doteq 2.2 \text{ g/cm}^3$$

(6) NaCl の結晶では、 Na^+ と Cl^- は立方体の各辺上で接するから、 Na^+ のイオン半径を r [cm] とおくと、

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

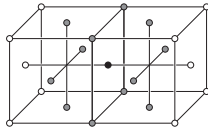
$$r = 1.1 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

26 【3】 解 (1) 面心立方格子 (2) 12 個

(3) 4個 (4) 8.5×10^{22} 個 (5) 1.1×10^{-22} g

(6) 63 (7) 1.3×10^{-8} cm

解説 (2) 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。



(3) $\frac{1}{8}$ (頂点) $\times 8 + \frac{1}{2}$ (面の中心) $\times 6 = 4$ (個)

(4) 単位格子の体積は $(3.6 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3$ で、その中にCu原子が4個含まれる。よって、体積 1.0 cm^3 中に含まれるCu原子の数を x (個) とすると、
 $(3.6 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3 : 4(\text{個}) = 1.0 \text{ cm}^3 : x(\text{個})$

$$x = \frac{4.0 \text{ cm}^3}{(3.6 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3} = 8.51 \cdots \times 10^{22}(\text{個}) \\ \doteq 8.5 \times 10^{22}(\text{個})$$

(5) 質量 $[\text{g}] = \text{体積} [\text{cm}^3] \times \text{密度} [\text{g/cm}^3]$ の関係を利用する。密度 9.0 g/cm^3 、体積 $(3.6 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3$ 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、

$$\frac{9.0 \text{ g/cm}^3 \times (3.6 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3}{4(\text{個})} \\ = 1.0575 \times 10^{-22} \text{ g} \doteq 1.1 \times 10^{-22} \text{ g}$$

(6) Cuの原子量を求めるには、Cuのモル質量を求めればよい。Cuのモル質量は(5)で求めたCu原子1個の質量にアボガド定数をかけたものなので、

$$1.0575 \times 10^{-22} \text{ g} \times 6.0 \times 10^{23} / \text{mol} \\ = 63.4 \cdots \text{ g/mol} \doteq 63 \text{ g/mol}$$

原子量は、モル質量から g/mol を除いた数値となる。よって、Cuの原子量は63

(7) 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ため、単位格子の一辺の長さ

l [cm] と原子半径 r [cm] の関係は、 $r = \frac{\sqrt{2}}{4} l$ であるから、

$$r = \frac{\sqrt{2}}{4} \times 3.6 \times 10^{-8} \text{ cm} = 1.26 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ \doteq 1.3 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

26 【4】 **解** (1) イ、ともに無極性分子だが、ヨウ素の方が分子量が大きく、分子間力が強くはたらくから。

(2) ア、硫化水素は極性分子、酸素は無極性分子で、極性分子の方が分子間力が強くはたらくから。

(3) ア、フッ化水素は分子間で、水素結合を形成しているから。

解説 (1) Cl_2 と I_2 はともに同種の原子からなる無極性分子であるが、 Cl_2 (分子量 71) よりも I_2 (分子量 254) の方が分子量が大きく、分子間力が強くはたらくから、沸点も高くなる。

(2) H_2S (分子量 34) と O_2 (分子量 32) の分子量はほぼ等しいが、 H_2S は折れ線形の極性分子で、 O_2 は直線形の無極性分子である。分子量が同程度のとき、極性分子の方が無極性分子よりも分子間力が強くはたらくし、沸点は高くなる。これは、極性分子では、無極性分子にもはたらくファンデルワールス力に加えて、静電気力がはたらくためである。

(3) HF (分子量 20) は HCl (分子量 36.5) よりも分子量は小さいが、F は Cl に比べて電気陰性度が大きいため、HF は HCl よりも強い極性をもつ。そのため、HCl 分子間には水素結合は形成されないが、HF 分子間には水素結合がはたらくし、HCl よりも HF の方が沸点はかなり高くなる。

【第2章 物質の状態変化】

30 **類題** 2. **解** 91 kJ

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

(i) 50°C の水 36 g を 100°C の水にするのに必要な熱量は、

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

(ii) 100°C の水 2.0 mol を 100°C 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°C の水蒸気 36 g を 120°C の水蒸気にするのに必要な熱量は、

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

よって、総熱量は、

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

31 **問** 1. **解** $9.09 \times 10^4 \text{ Pa}$

解説 求める大気圧を x [Pa] とすると、

$$760 \text{ mmHg} : 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = 684 \text{ mmHg} : x \text{ [Pa]}$$

$$x = \frac{684 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} \times 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = 9.09 \times 10^4 \text{ Pa}$$

33 **問** 2. **解** 90°C

解説 (液体の蒸気圧) = (外圧) になると、液体は沸騰する。水の蒸気圧曲線において、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 。

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

(2) ジエチルエーテル

(3) エタノール：液体、ジエチルエーテル：気体

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。
- (3) 40°C 、 $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ の点をPとおく。点Pは、エタノールの蒸気圧曲線よりも上側にあるから、この点ではエタノールは液体の状態が存在する。一方、点Pはジエチルエーテルの蒸気圧曲線の下側にあるから、この点ではジエチルエーテルは気体の状態が存在する。

◆ 章 末 問 題 ◆

35【1】 解 (1) t_1 : 融点, t_2 : 沸点

- (2) (a) イ (b) オ (3) (a) 12 kJ (b) 15 kJ
- (4) 111 kJ
- (5) 加えた熱エネルギーが、水の状態変化のために使われたから。
- (6) 氷の結晶中の水分子の配列をくずすのに必要な熱エネルギーよりも、液体の水分子間にはたらく分子間力をすべて断ち切るのに必要な熱エネルギーの方が大きいから。

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_1 では、加えた熱エネルギーは分子の配列をくず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_2 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という。融解熱は、 1 mol の固体をすべて融解させるのに必要な熱量である。

DE間では沸騰が起きているが、その間に吸収される熱量は蒸発熱という。蒸発熱は 1 mol の液体をすべて蒸発させるのに必要な熱量である。

- (3) 氷(分子量18)の物質量は、

$$\frac{36 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 2.0 \text{ mol}$$

- (a) BC間： 0°C の水 2.0 mol を 0°C の水にするのに必要な熱量は、

$$6.0 \text{ kJ/mol} \times 2.0 \text{ mol} = 12 \text{ kJ}$$

- (b) CD間： 0°C の水 36 g を 100°C の水にするのに必要な熱量は、

$$36 \text{ g} \times 4.2 \text{ J/(g}\cdot\text{K)} \times (100 - 0) \text{ K} \\ = 15.12 \times 10^3 \text{ J} = 15.12 \text{ kJ} \doteq 15 \text{ kJ}$$

- (4) (c) AB間： -10°C の水 36 g を 0°C の水にする

のに必要な熱量は、

$$36 \text{ g} \times 2.0 \text{ J/(g}\cdot\text{K)} \times (0 - (-10)) = 720 \text{ J} = 0.72 \text{ kJ}$$

- (d) DE間： 100°C の水 2.0 mol を 100°C の水蒸気にするのに必要な熱量は、

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

- (e) EF間： 100°C の水蒸気 36 g を 120°C の水蒸気にするのに必要な熱量は、

$$36 \text{ g} \times 2.1 \text{ J/(g}\cdot\text{K)} \times (120 - 100) \text{ K} \\ = 1.512 \times 10^3 \text{ J} = 1.512 \text{ kJ}$$

よって、全熱量は、(a)+(b)+(c)+(d)+(e)より、

$$12 \text{ kJ} + 15.12 \text{ kJ} + 0.72 \text{ kJ} + 82 \text{ kJ} + 1.512 \text{ kJ} \\ = 111.352 \text{ kJ} \doteq 111 \text{ kJ}$$

- (5) 物質が状態変化する際には、熱の吸収・放出を伴うにも関わらず、物質の温度は変化しない。したがって、物質の状態変化に伴う融解熱、蒸発熱などをまとめて潜熱とよぶことがある。

- (6) 固体が融解して液体になるためには、粒子間にはたらく結合の一部を切断するだけでよいが、液体が蒸発して気体になるためには、粒子間にはたらくすべての結合を切断しなければならぬからである。

35【2】 解 (1) 真空 (2) 760 (3) $8.0 \times 10^3 \text{ Pa}$

解説 (1) 水銀の蒸気圧はきわめて低いので、Aの空間はほぼ真空とみなしてよい。

- (2) 大気圧 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ と高さ 760 mm の水銀柱の重力による圧力がつり合う。

すなわち、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$ である。

- (3) ガラス管の下からエタノールの液体を少量注入すると、エタノールの蒸気がガラス管の上部の空間を満たす。そのため、エタノールの蒸気圧が生じ、水銀柱が $(760 - 700) \text{ mm} = 60 \text{ mm}$ 押し下げられる。

よって、 25°C でのエタノールの蒸気圧は、

60 mmHg 。この圧力をPa単位に変換すると、

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

$$x = \frac{60 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} \times 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} \doteq 8.0 \times 10^3 [\text{Pa}]$$

35【3】 解 (1) 水： $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、

エタノール： $4.7 \times 10^4 \text{ Pa}$

- (2) 水： 81°C 、エタノール： 63°C

- (3) (a) 水 (b) 水 (c) 水

- (4) 水：液体、エタノール：気体

解説 (2) (液体の蒸気圧)=(外圧)になると、液体は沸騰するから、液体の蒸気圧が $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ になる温度が、その圧力における沸点である。

- (3) (a) 同じ温度で比較したとき、蒸気圧の小さい(低い)物質ほど、より高い温度にしないと沸騰が起こらないので、沸点は高くなる。

- (b) 分子間力が大きい物質のほうが蒸発しにくいので、蒸気圧は低くなる。同じ温度で比較すると、蒸気圧の小さい(低い)物質ほど、分子間引力は大きい。
- (c) 分子間力の大きい物質ほど、蒸発熱も大きくなる。
- (4) 60°C 、 $3.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ の点をPとする。点Pは水の蒸気圧曲線よりも上側にあるから、この点では水は液体の状態が存在する。一方、点Pは、エタノールの蒸気圧曲線よりも下側にあるから、この点ではエタノールは気体の状態で存在する。

【第3章 気体】

- 36 **問** 4. **解** (1) $3.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ (2) 50 mL

解説 ボイルの法則 $p_1 V_1 = p_2 V_2$ を用いる。

- (1) 求める圧力を p [Pa] とすると、
 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 6.0 \text{ L} = p$ [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、
 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 25 \text{ mL} = 5.0 \times 10^4 \text{ Pa} \times V$ [mL]
 $V = 50 \text{ mL}$

- 37 **問** 5. **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 [mL] とすると、
 $\frac{100 \text{ mL}}{(27+273)\text{K}} = \frac{V \text{ [mL]}}{(177+273)\text{K}}$ $V = 150 \text{ mL}$
- (2) まず、絶対温度で求める。求める温度を T [K] とすると、
 $\frac{100 \text{ mL}}{(27+273)\text{K}} = \frac{180 \text{ mL}}{T \text{ [K]}}$ $T = 540 \text{ K}$
 よって、セルシウス温度は、 $540 - 273 = 267 (^{\circ}\text{C})$

- 38 **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 [Pa] とすると、
 $\frac{2.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 5.0 \text{ L}}{(27+273)\text{K}} = \frac{p \text{ [Pa]} \times 3.0 \text{ L}}{(87+273)\text{K}}$
 $p = 4.0 \times 10^5 \text{ Pa}$

- 39 **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、

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$= \frac{0.10 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (7+273) \text{ K}}{2.8 \text{ L}}$$

$$= 8.3 \times 10^4 \text{ Pa}$$

- 40 **類題** 5. **解** 58

解説 気体の状態方程式を変形した式

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

$$M = \frac{mRT}{pV}$$

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

$$= 58.1 \text{ g/mol} \approx 58 \text{ g/mol}$$

よって、分子量は 58

- 40 **問** 6. **解** 34

解説 この気体 1 mol (標準状態で 22.4 L) 当たりの質量(モル質量)を求めると、

$$1.5 \text{ g/L} \times 22.4 \text{ L/mol} = 33.6 \text{ g/mol}$$

気体のモル質量は、分子量に g/mol をつけたものに等しいから、分子量はモル質量から g/mol を除いた数値となる。

よって、この気体の分子量は $33.6 \approx 34$

- 43 **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_{O_2} [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_{N_2} [Pa] とすると、

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

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

分圧の法則より、混合気体の全圧 p [Pa] は、その成分気体の分圧の和に等しいので、

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

$$= 2.4 \times 10^5 \text{ Pa}$$

- 43 **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は、混合気体の全圧 \times 成分気体のモル分率 で求められる。

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

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

- 44 **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、

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

$$= 28.8$$

- 44 **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_{NO} [Pa] は、分圧の法則より、大気圧 p [Pa] から水の蒸気圧 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ [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 [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、

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

46 **問** 9. **解** (1) (ウ)

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

解説 (1) 実在気体において、高温では分子の熱運動が激しくなるため、分子間力が無視できるようになる。また、低圧では気体の体積が大きくなるため、分子自身の体積や分子間力が無視できるようになる。つまり、実在気体であっても、高温・低圧では理想気体に近いふるまいをする。

(2) 題 p.46 図 41 ①左側のグラフにおいて、 300 K と 400 K の水素を比べると、 300 K よりも 400 K 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、 Z の値が 1.0 に近く、理想気体に近い。

◆ 章 末 問 題 ◆

47 **【1】解** (1) エ (2) ウ (3) カ (4) ウ

解説 (1) $pV = nRT$ 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(エ)となる。

(2) $pV = nRT$ 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直線($a > 0$)の(ウ)となる。

(3) 絶対温度 $T = \text{セルシウス温度 } t + 273$ を $pV = nRT$ に代入すると、

$$pV = nR(t + 273)$$

$$V = \frac{nR}{p}t + \frac{273nR}{p}$$

n , p が一定のとき、 $\frac{nR}{p}$, $\frac{273nR}{p}$ も一定なので、

$V = at + b$ の関係となり、グラフは原点を通らない一次関数の直線($a > 0$, $b > 0$)の(カ)となる。

(4) $pV = nRT$ を変形すると、

$$p = \frac{nR}{V} \times T$$

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直線($a > 0$)の(ウ)となる。

47 **【2】解** A : 16 B : 40 C : 45 D : 58

解説 (1) $pV = \frac{m}{M}RT$ より、気体 A のモル質量

M [g/mol] は、

$$M = \frac{mRT}{pV} \\ = \frac{3.5 \text{ g} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times (57 + 273) \text{ K}}{2.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 3.0 \text{ L}} \\ = 15.9 \dots \text{ g/mol} \approx 16 \text{ g/mol}$$

よって、A の分子量は 16

(2) 窒素 N_2 (分子量 28) のモル質量は 28 g/mol 、気体 B のモル質量を M [g/mol] とすると、

$$pV = nRT \text{ より、} n = \frac{pV}{RT}$$

$$\frac{1.4 \text{ g}}{28 \text{ g/mol}} + \frac{8.0 \text{ g}}{M \text{ [g/mol]}} \\ = \frac{7.5 \times 10^4 \text{ Pa} \times 8.3 \text{ L}}{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times 300 \text{ K}}$$

$$0.050 \text{ mol} + \frac{8.0}{M} \text{ mol} = 0.25 \text{ mol}$$

$$M = 40 \text{ g/mol}$$

よって、B の分子量は 40

(3) 気体の密度 $d = \frac{m}{V}$ [g/L] より、

$$pV = \frac{m}{M}RT \implies pM = \frac{m}{V}RT \implies pM = dRT$$

$$M = \frac{dRT}{p} \\ = \frac{1.8 \text{ g/L} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

$$= 44.82 \text{ g/mol} \approx 45 \text{ g/mol}$$

よって、C の分子量は 45

(4) この気体 1 mol (標準状態で 22.4 L) 当たりの質量 (モル質量) を求めると、

$$2.6 \text{ g/L} \times 22.4 \text{ L/mol} = 58.24 \text{ g/mol} \approx 58 \text{ g/mol}$$

気体のモル質量は、分子量に g/mol をつけたも

のに等しいから、分子量は上で求めたモル質量から g/mol を除いた数値となる。

よって、D の分子量は 58

- 47 【3】 解 (1) 水素： 6.0×10^4 Pa, 酸素： 2.0×10^4 Pa
 (2) 8.0×10^4 Pa
 (3) 水素： 2.0×10^4 Pa, 水(水蒸気)： 4.0×10^4 Pa
 (4) 6.0×10^4 Pa

解説 (1) コックを開くと、 H_2 , O_2 はそれぞれ容器全体に拡散して、体積は $6.0L + 3.0L = 9.0L$ になる。 H_2 の分圧を p_{H_2} [Pa], O_2 の分圧を p_{O_2} [Pa] とすると、ボイルの法則 $p_1V_1 = p_2V_2$ より、

$$9.0 \times 10^4 \text{ Pa} \times 6.0 \text{ L} = p_{H_2} \times 9.0 \text{ L}$$

$$p_{H_2} = 6.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$6.0 \times 10^4 \text{ Pa} \times 3.0 \text{ L} = p_{O_2} \times 9.0 \text{ L}$$

$$p_{O_2} = 2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

(2) 混合気体の全圧 p [Pa] は、その成分気体の分圧の和に等しいので、

$$p = p_{H_2} + p_{O_2} = 6.0 \times 10^4 \text{ Pa} + 2.0 \times 10^4 \text{ Pa} \\ = 8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

(3) 燃焼の前後で、各気体の分圧は次のように変化する。

	$2H_2$	+	O_2	\longrightarrow	$2H_2O$	
燃焼前	6.0×10^4		2.0×10^4		0	[Pa]
変化量	-4.0×10^4		-2.0×10^4		$+4.0 \times 10^4$	[Pa]
燃焼後	2.0×10^4		0		4.0×10^4	[Pa]

燃焼後、容器内に存在する気体は、水素 2.0×10^4 Pa と水蒸気 4.0×10^4 Pa である。

(4) 混合気体の全圧 p [Pa] は、その成分気体の分圧の和に等しいので、

$$p = p_{H_2} + p_{H_2O} = 2.0 \times 10^4 \text{ Pa} + 4.0 \times 10^4 \text{ Pa} \\ = 6.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

47 【4】 解 (1) メスシリンダー内の気体の圧力を、大気圧と等しくするため。

- (2) 9.7×10^4 Pa (3) 9.7×10^{-3} mol (4) 0.24 L

解説 (2) 捕集した気体は、水素と飽和水蒸気の混合気体である。水素の分圧 p_{H_2} [Pa] は、大気圧 p [Pa] から 27°C の水の飽和蒸気圧 p_{H_2O} [Pa] を引いた値になる。

$$p_{H_2} = p - p_{H_2O} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} - 4.0 \times 10^3 \text{ Pa} \\ = 9.7 \times 10^4 \text{ Pa}$$

(3) H_2 の分圧が 9.7×10^4 Pa で、 27°C で 0.249 L を占めたので、 H_2 の物質量を n [mol] とすると、 $pV = nRT$ より、

$$n = \frac{pV}{RT} \\ = \frac{9.7 \times 10^4 \text{ Pa} \times 0.249 \text{ L}}{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times 300 \text{ K}}$$

$$= 9.7 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(4) 温度は 27°C で一定だから、ボイルの法則

$$p_1V_1 = p_2V_2 \text{ を適用して、}$$

$$9.7 \times 10^4 \text{ Pa} \times 0.249 \text{ L} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa} \times V [\text{L}]$$

$$V = 0.239 \dots \text{ L} \approx 0.24 \text{ L}$$

【第4章 溶液】

- 51 問 10. 解 (1) 11 g (2) 27°C

解説 (1) 図 48 より、 10°C での硝酸カリウムの溶解度は 22 g/100 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) 硝酸カリウムの溶解度が 40 g/100 g 水になる温度を、図 48 から読みとる。

- 52 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、

$$\frac{\text{溶質の質量 [g]}}{\text{飽和溶液の質量 [g]}} = \frac{20 \text{ g}}{100 \text{ g} + 20 \text{ g}} \\ = \frac{\frac{160}{250}x [\text{g}]}{200 \text{ g} + x [\text{g}]}$$

$$x = 70.4 \dots \text{ g} \approx 70 \text{ g}$$

- 53 類題 9. 解 80 g

解説 40°C の飽和溶液 (100 g + 65 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、

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

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

- 54 問 11. 解 (1) $2n$ [mol] (2) $2n$ [mol]

(3) V [L] (4) $2V$ [L]

解説 (1) 温度・圧力一定のとき、液体の量が 2 倍になると、溶ける気体の物質量も 2 倍になる。

(2) 温度一定のとき、気体の圧力が 2 倍になると、溶ける気体の物質量も 2 倍になる。

(3) 温度一定のとき、気体の圧力を 2 倍にすると、溶ける気体の体積は、溶かしたときの圧力のもとでは圧力に関係なく一定で、 V [L] のままである。

(4) 温度一定のとき、気体の圧力を 2 倍にすると、溶ける気体の体積は、一定の圧力のもとでは圧力に比例するので、 $2V$ [L] である。

55 類題 10. 解 1.6 mL

解説 酸素の分圧は、

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

溶解した酸素の物質量は、酸素の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、

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

56 問 12. 解 5.0%

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

$$= \frac{10 \text{ g}}{190 \text{ g} + 10 \text{ g}} \times 100 = 5.0 \quad \text{よって、5.0\%}$$

56 問 13. 解 0.40 mol/L

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

$$= \frac{0.20 \text{ mol}}{0.500 \text{ L}} = 0.40 \text{ mol/L}$$

56 問 14. 解 0.75 mol/kg

解説

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

$$= \frac{9.0 \text{ g}}{0.200 \text{ kg}} = 0.75 \text{ mol/kg}$$

57 類題 11. 解 2.2 mol/kg

解説 この水溶液 1L の質量は、

$$1.1 \text{ g/cm}^3 \times 1000 \text{ cm}^3 = 1100 \text{ g}$$

この水溶液に含まれる NaOH (式量 40) の質量は、

$$40 \text{ g/mol} \times 2.2 \text{ mol} = 88 \text{ g}$$

この水溶液に含まれる水の質量は、

$$1100 \text{ g} - 88 \text{ g} = 1012 \text{ g}$$

したがって、この水溶液の質量モル濃度は、

$$\frac{2.2 \text{ mol}}{1.012 \text{ kg}} = 2.17 \cdots \text{ mol/kg} \approx 2.2 \text{ mol/kg}$$

59 問 15. 解 ウ, ア, イ

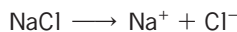
解説 水溶液の沸点は、水溶液に含まれる溶質粒子(分子・イオンなど)の質量モル濃度が大きいほど高くなる。各溶質粒子の質量モル濃度は、

(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、水溶液中で次のように電離す

る。



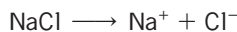
NaCl 1 mol が 2 mol のイオンに電離するので、溶質粒子の質量モル濃度は、

$$0.10 \text{ mol/kg} \times 2 = 0.20 \text{ mol/kg}$$

よって、沸点の高い順に並べると、ウ, ア, イとなる。

59 問 16. 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、

$$0.10 \text{ mol/kg} \times 2 = 0.20 \text{ mol/kg}$$

$\Delta t = K_b \times m$ より、

$$\Delta t = 0.515 \text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times 0.20 \text{ mol/kg} \\ = 0.103 \text{ K}$$

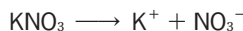
水の沸点は 100.00°C なので、この水溶液の沸点は、

$$100.00^\circ\text{C} + 0.103^\circ\text{C} = 100.103^\circ\text{C} \approx 100.10^\circ\text{C}$$

60 問 17. 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。

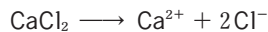


KNO₃ 1 mol が 2 mol のイオンに電離するので、溶質粒子の質量モル濃度は、

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

(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。



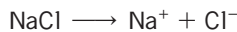
CaCl₂ 1 mol が 3 mol のイオンに電離するので、溶質粒子の質量モル濃度は、

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

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。

60 問 18. 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 0.00°C であるから、この水溶液の凝

固点は,

$$0.00^{\circ}\text{C} - 0.370^{\circ}\text{C} = -0.370^{\circ}\text{C} \doteq -0.37^{\circ}\text{C}$$

61 問 A. 解 128

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溶液の質量モル濃度 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、

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

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

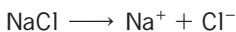
これに、 $K_f = 5.12 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ 、 $w = 1.20 \text{ g}$ 、 $W = 80.0 \text{ g}$ 、 $\Delta t = 5.53 - 4.93 = 0.60 \text{ K}$ を代入し、非電解質のモル質量 M [g/mol] を求めると、

$$M = \frac{5.12 \text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times 1.20 \text{ g} \times 1000 \text{ g/kg}}{0.60 \text{ K} \times 80.0 \text{ g}} \\ = 128 \text{ g/mol}$$

よって、分子量は 128

63 問 19. 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、

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

63 問 B. 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

68 問 20. 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-} のほうが有効である。

◆ 章末問題 ◆

69 【1】 解 (1) (a) 46% (b) 8.4 mol/kg

(c) 5.0 mol/L

(2) 47g (3) 17g

解説 (1) (a) 50°C の KNO_3 の溶解度は 85 g/100 g 水である。

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

$$= \frac{85 \text{ g}}{100 \text{ g} + 85 \text{ g}} \times 100 = 45.9 \cdots (\%) \doteq 46 (\%)$$

(b) 硝酸カリウム KNO_3 (式量 101) 85 g の物質量は、

$$\frac{85 \text{ g}}{101 \text{ g/mol}} = \frac{85}{101} \text{ mol}$$

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

$$\frac{85}{101} \text{ mol} \\ = \frac{101}{100} = 8.41 \cdots \text{ mol/kg} \doteq 8.4 \text{ mol/kg}$$

(c) 50°C の KNO_3 の飽和水溶液 185 g の体積は、

$$\text{溶液の体積 [cm}^3\text{]} = \frac{\text{溶液の質量 [g]}}{\text{溶液の密度 [g/cm}^3\text{]}}$$

$$= \frac{185 \text{ g}}{1.1 \text{ g/cm}^3} = \frac{185}{1.1} \text{ cm}^3$$

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

$$\frac{85}{101} \text{ mol} \\ = \frac{101}{185} = 5.00 \cdots \text{ mol/L} \doteq 5.0 \text{ mol/L}$$

(2) 50°C の飽和水溶液 $100 \text{ g} + 85 \text{ g} = 185 \text{ g}$ を 30°C に冷却すると、 $85 \text{ g} - 46 \text{ g} = 39 \text{ g}$ の結晶が析出するから、析出する KNO_3 の結晶の質量を x [g] とすると、

$$\frac{\text{析出量 [g]}}{\text{飽和溶液の質量 [g]}} = \frac{39 \text{ g}}{185 \text{ g}} = \frac{x \text{ [g]}}{222 \text{ g}}$$

$$x = 46.8 \text{ g} \doteq 47 \text{ g}$$

(3) 飽和水溶液から水を蒸発させると、その水に溶けていた溶質が析出する。 50°C の KNO_3 の飽和水溶液中の水 20 g に溶解していた KNO_3 の質量は、

$$85 \text{ g} \times \frac{20 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 17 \text{ g}$$

69 【2】 解 (1) 1.4g (2) 0.96L

(3) (a) 1 : 2 (b) 4 : 7

解説 (1) 標準状態で 48 mL の O_2 の物質量は、

$$\frac{48 \text{ mL}}{22400 \text{ mL/mol}} = \frac{48}{22400} \text{ mol}$$

ヘンリーの法則より、気体の溶解度(物質量)は、
 圧力および溶媒の体積にも比例する。また、 O_2 (分子
 量 32)のモル質量は 32 g/mol より、 20°C 、
 $2.0 \times 10^5\text{ Pa}$ の O_2 が水 10L に溶ける質量は、

$$\frac{48}{22400}\text{ mol} \times \frac{2.0 \times 10^5\text{ Pa}}{1.0 \times 10^5\text{ Pa}} \times \frac{10\text{ L}}{1.0\text{ L}} \times 32\text{ g/mol}$$

$$= 1.37 \cdots \text{ g} \doteq 1.4\text{ g}$$

- (2) ヘンリーの法則より、一定量の液体に溶ける気体の
 体積は、溶かしたときの圧力の下で測定すれば、
 圧力に関係なく一定である。 20°C において、
 $1.0 \times 10^5\text{ Pa}$ の O_2 は水 10L に対して 480 mL 、すな
 わち 0.48 L (標準状態に換算した値)溶けるから、
 $2.0 \times 10^5\text{ Pa}$ で水 10L に溶ける O_2 の体積も 0.48 L
 である。よって、これを標準状態に換算したときの
 体積を $x[\text{L}]$ とすると、ボイルの法則 $p_1V_1 = p_2V_2$
 より、

$$2.0 \times 10^5\text{ Pa} \times 0.48\text{ L} = 1.0 \times 10^5\text{ Pa} \times x[\text{L}]$$

$$x = 0.96\text{ L}$$

- (3) $1.0 \times 10^5\text{ Pa}$ の空気中の O_2 の分圧を $p_{O_2}[\text{Pa}]$ 、 N_2
 の分圧を $p_{N_2}[\text{Pa}]$ とすると、

$$p_{O_2} = 1.0 \times 10^5\text{ Pa} \times \frac{1}{4+1} = 2.0 \times 10^4\text{ Pa}$$

$$p_{N_2} = 1.0 \times 10^5\text{ Pa} \times \frac{4}{4+1} = 8.0 \times 10^4\text{ Pa}$$

- (a) 20°C の水 10L に溶けた O_2 と N_2 の物質量を
 $n_{O_2}[\text{mol}]$ 、 $n_{N_2}[\text{mol}]$ とすると、

$$n_{O_2} = \frac{48\text{ mL}}{22400\text{ mL/mol}} \times \frac{2.0 \times 10^4\text{ Pa}}{1.0 \times 10^5\text{ Pa}} \times \frac{10\text{ L}}{1.0\text{ L}}$$

$$n_{N_2} = \frac{24\text{ mL}}{22400\text{ mL/mol}} \times \frac{8.0 \times 10^4\text{ Pa}}{1.0 \times 10^5\text{ Pa}} \times \frac{10\text{ L}}{1.0\text{ L}}$$

$$n_{O_2} : n_{N_2} = 48 \times 2 : 24 \times 8 = 1 : 2$$

- (b) 20°C の水 10L に溶けた O_2 と N_2 の質量を
 $w_{O_2}[\text{g}]$ 、 $w_{N_2}[\text{g}]$ とすると、

$$w_{O_2} = \frac{48\text{ mL}}{22400\text{ mL/mol}} \times \frac{2.0 \times 10^4\text{ Pa}}{1.0 \times 10^5\text{ Pa}} \times \frac{10\text{ L}}{1.0\text{ L}}$$

$$\times 32\text{ g/mol}$$

$$w_{N_2} = \frac{24\text{ mL}}{22400\text{ mL/mol}} \times \frac{8.0 \times 10^4\text{ Pa}}{1.0 \times 10^5\text{ Pa}} \times \frac{10\text{ L}}{1.0\text{ L}}$$

$$\times 28\text{ g/mol}$$

$$w_{O_2} : w_{N_2} = 1 \times 32 : 2 \times 28 = 4 : 7$$

69【3】解 (1) 凝固点： -0.38°C 、沸点： 100.10°C

- (2) 凝固点： -0.30°C 、沸点： 100.08°C

解説 (1) 尿素水溶液の質量モル濃度 m は、

$$m = \frac{0.10\text{ mol}}{\frac{500}{1000}\text{ kg}} = 0.20\text{ mol/kg}$$

尿素 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ は非電解質なので、溶質粒子の質
 量モル濃度も 0.20 mol/kg である。凝固点降下度

は、 $\Delta t = K_f \times m$ より、

$$\Delta t = 1.9\text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times 0.20\text{ mol/kg} = 0.38\text{ K}$$

よって、この水溶液の凝固点は、

$$0.00^\circ\text{C} - 0.38^\circ\text{C} = -0.38^\circ\text{C}$$

沸点上昇度は、 $\Delta t = K_b \times m$ より、

$$\Delta t = 0.52\text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times 0.20\text{ mol/kg} = 0.104\text{ K}$$

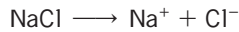
よって、この水溶液の沸点は、

$$100.00^\circ\text{C} + 0.104^\circ\text{C} = 100.104^\circ\text{C} \doteq 100.10^\circ\text{C}$$

- (2) 塩化ナトリウム水溶液の質量モル濃度 m は、

$$m = \frac{\frac{2.34\text{ g}}{58.5\text{ g/mol}}}{\frac{500}{1000}\text{ kg}} = 0.0800\text{ mol/kg}$$

NaCl 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、

$$0.0800\text{ mol/kg} \times 2 = 0.160\text{ mol/kg}$$

凝固点降下度は、 $\Delta t = K_f \times m$ より、

$$\Delta t = 1.9\text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times 0.160\text{ mol/kg} = 0.304\text{ K}$$

よって、この水溶液の凝固点は、

$$0.00^\circ\text{C} - 0.304^\circ\text{C} = -0.304^\circ\text{C} \doteq -0.30^\circ\text{C}$$

沸点上昇度は、 $\Delta t = K_b \times m$ より、

$$\Delta t = 0.52\text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times 0.160\text{ mol/kg}$$

$$= 0.0832\text{ K}$$

よって、この水溶液の沸点は、

$$100.00^\circ\text{C} + 0.0832^\circ\text{C} = 100.0832^\circ\text{C}$$

$$\doteq 100.08^\circ\text{C}$$

69【4】解



- (3) イ (4) 塩化銀 AgCl の白色沈殿が生じる。

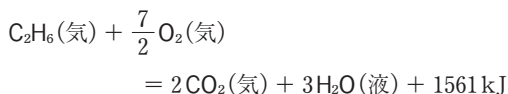
解説 (1) 沸騰水に塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると、
 塩化鉄(Ⅲ) FeCl_3 (塩)の加水分解反応が右向きに進
 行し、水酸化鉄(Ⅲ) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のコロイド粒子が生成
 する。塩の加水分解は、常温ではごくわずかしか起
 こらないが、高温では進行しやすくなる。

- (2) (a) コロイド溶液を限外顕微鏡で観察すると、コ
 ロイド粒子のブラウン運動が観察される。○
 (b) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のコロイド粒子は、表面に H^+ や Fe^{3+}
 などのイオンを吸着しているために正に帯電して
 いる。したがって、電気泳動を行うと陰極側へ移
 動する。○
 (c) コロイド粒子の大きさはろ紙の目の大きさより
 も小さく、ろ紙を通過するのでろ過では分離でき
 ない。×
 (d) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のコロイド粒子は、光をよく散乱させ
 るため、強い光を当てると、チンダル現象が観察

■ 第 2 編 物質の変化 ■

【第 1 章 化学反応とエネルギー】

81 類題 1. 解



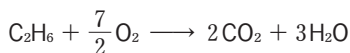
解説 熱化学方程式のつくり方は次のようになる。

①化学反応式を書く。

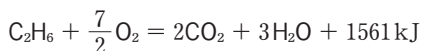


②着目する物質の係数を「1」にする。この場合は

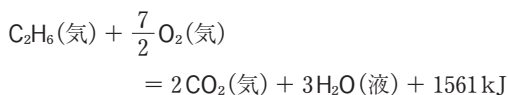
C_2H_6 の燃焼を表すので、 C_2H_6 の係数を「1」とする。



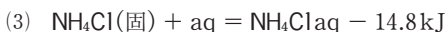
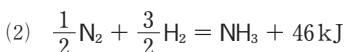
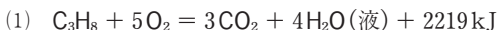
③化学反応式の右辺に反応熱を書き加える。反応熱につける符号は、発熱反応なら「+」、吸熱反応なら「-」とする。また、矢印「→」を「=」にする。



④各物質の状態((気), (液), (固)など)を化学式の後に書く。



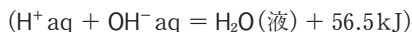
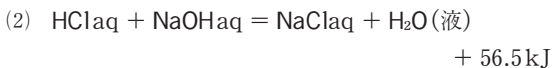
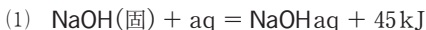
83 問 1. 解



解説 一般に、燃焼熱、生成熱などの反応熱は、着目した物質 1mol 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 1mol 当たりを表す「/mol」はつけずに、単位は kJ となる。

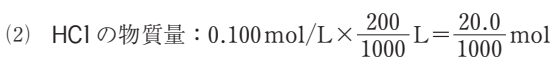
また、物質の燃焼で水が生成する場合は、特に指示のない限り「液体」として熱化学方程式を書いてよい。

83 問 2. 解



解説 (1) NaOH (式量 40) 1mol 当たりの熱量は、

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



される。○

(3) コロイド粒子を凝析させるには、コロイド粒子の帯電した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ほど有効である。水酸化鉄(Ⅲ)のコロイドは正コロイドであるから、価数の大きな陰イオンを含む電解質ほど、凝析力は大きくなる。凝析力は、 Cl^- 、 $\text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$ である。

(4) この実験でつくった $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のコロイド溶液中には、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のコロイド粒子と H^+ 、 Cl^- のイオンが含まれる。これをセロハン袋(半透膜)に入れて純粋な水に浸しておく、小さな H^+ と Cl^- はセロハン中の細孔を透過して水中に出ていくが、大きな $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のコロイド粒子はセロハン袋の内部に残る(透析)。したがって、セロハン袋外部の水に硝酸銀水溶液を加えると、 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl}$ の反応によって塩化銀の白色沈殿が生成する(Cl^- が少量のときは、溶液が白濁する程度である)。

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

与えられた HCl と NaOH の物質質量は等しいので、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、

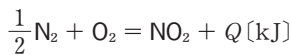
$$1.13 \text{ kJ} \times \frac{1}{\frac{20.0}{1000} \text{ mol}} = 56.5 \text{ kJ/mol}$$

83 問 3. 解 840 J

解説 熱量 $Q[\text{J}] = \text{質量 } m[\text{g}] \times \text{比熱 } c[\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})] \times \text{温度変化}[\text{K}]$
 $= 100 \text{ g} \times 4.2 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K}) \times 2.0 \text{ K} = 840 \text{ J}$

85 類題 2. 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、



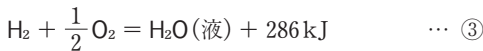
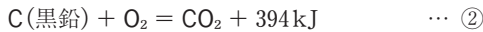
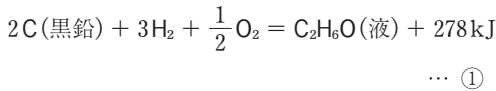
与えられた式を、順に①式、②式とすると、

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

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

85 問 4. 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、
 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}(\text{液}) + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{液}) + Q[\text{kJ}]$
 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、

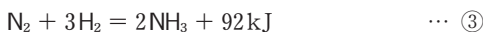
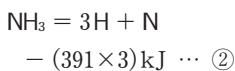
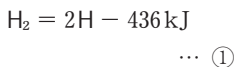
$$Q = 394 \text{ kJ} \times 2 + 286 \text{ kJ} \times 3 - 278 \text{ kJ} = 1368 \text{ kJ}$$

[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、

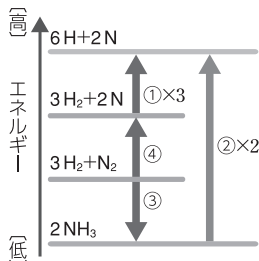
$$Q = 394 \text{ kJ} \times 2 + 286 \text{ kJ} \times 3 - 278 \text{ kJ} = 1368 \text{ kJ}$$

87 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 $\text{N}=\text{N}$ の結合エネルギー $Q[\text{kJ}]$ を求める。



①式×3-②式×2-③式より、



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

[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 $Q[\text{kJ}]$ とすると、

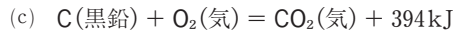
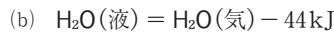
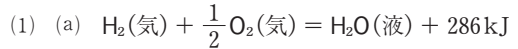
$$92 \text{ kJ} = 391 \text{ kJ/mol} \times 6 \text{ mol}$$

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

$$Q = 946 \text{ kJ}$$

◆ 章末問題 ◆

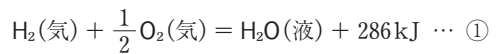
90 【1】 解



解説 (1) (a) H₂ 1 mol 当たりの発熱量は、

$$71.5 \text{ kJ} \times \frac{22.4 \text{ L}}{5.60 \text{ L}} = 286 \text{ kJ}$$

着目物質 H₂ 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く。



(b) 液体→気体の状態変化は、吸熱変化である。

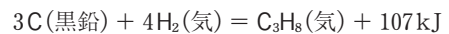


(c) C(黒鉛) 1 mol 当たりの発熱量は、

$$788 \text{ kJ} \div 2.00 = 394 \text{ kJ}$$



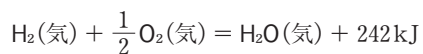
(d) プロパン C₃H₈ の成分元素の単体は C(黒鉛) と H₂ である。



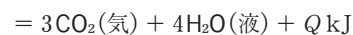
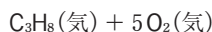
… ④

(2) (1)(a)の①の熱化学方程式中の 286 kJ は、左辺の H₂(気)に着目すれば、H₂(気)の燃焼熱を表し、右辺の H₂O(液)に着目すれば、H₂O(液)の生成熱を表す。

(3) ①+②より、H₂O(液)を消去すると、



(4) プロパンの燃焼熱を $Q \text{ kJ/mol}$ として、熱化学方程式で表すと、



①式×4 + ③式×3 - ④式より、

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

〔別解〕 反応熱 = (生成物の生成熱の総和)

$$- (\text{反応物の生成熱の総和})$$

(ただし、単体 O_2 の生成熱は 0 とする。)

$$Q = (394 \text{ kJ} \times 3 + 286 \text{ kJ} \times 4) - (107 \text{ kJ} + 0) = 2219 \text{ kJ}$$

90 【2】 解 (1) 2.1 kJ (2) 42 kJ/mol

(3) $\text{NaOH}(\text{固}) + \text{aq} = \text{NaOH}(\text{aq}) + 42 \text{ kJ}$

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がれているので、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。

$$\text{熱量 } Q = \text{質量 } m \times \text{比熱 } c \times \text{温度変化 } \Delta T \text{ より,}$$

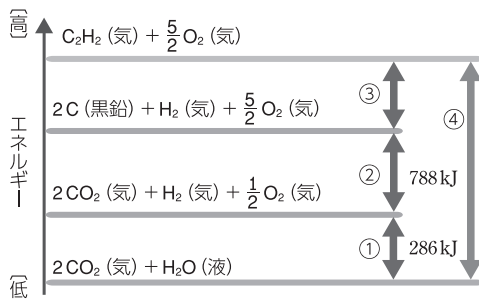
$$Q = (48 + 2.0) \text{ g} \times 4.2 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K}) \times (30 - 20) \text{ K} = 2.1 \text{ kJ}$$

(2) NaOH の式量 = 40 より、 NaOH 1 mol 当たりの発熱量は、

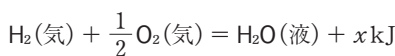
$$2.1 \text{ kJ} \times \frac{40 \text{ g/mol}}{2.0 \text{ g}} = 42 \text{ kJ/mol}$$

90 【3】 解 (1) 286 kJ/mol (2) 394 kJ/mol
(3) -226 kJ/mol

解説 エネルギー図は、各物質の保有するエネルギーの相対的な大きさを表した図のことで、エネルギーの大きい物質を上位に、小さい物質を下位に書く。したがって、下に向かう反応が発熱反応、上に向かう反応が吸熱反応を表す。



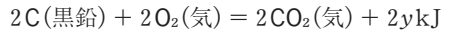
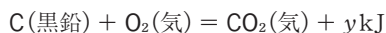
(1) $\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ の生成熱を $x \text{ kJ/mol}$ とすると、その熱化学方程式は、



x はエネルギー図の①と一致する。

$$x = 286 \text{ kJ}$$

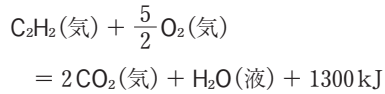
(2) $\text{CO}_2(\text{気})$ の生成熱を $y \text{ kJ/mol}$ とすると、その熱化学方程式は、



$2y$ はエネルギー図の②と一致する。

$$y = \frac{788 \text{ kJ}}{2} = 394 \text{ kJ}$$

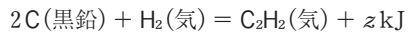
(3) アセチレンの燃焼熱 1300 kJ/mol を表す熱化学方程式は、



エネルギー図では④のエネルギーに相当する。よって、③のエネルギーは、

$$1300 \text{ kJ} - 788 \text{ kJ} - 286 \text{ kJ} = 226 \text{ kJ}$$

$\text{C}_2\text{H}_2(\text{気})$ の生成熱を $z \text{ kJ/mol}$ とすると、その熱化学方程式は、

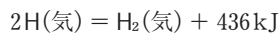
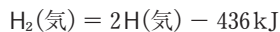


z は、エネルギー図の③と一致する。ただし、 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{気})$ のエネルギーが成分元素の単体の $2\text{C}(\text{黒鉛})$ と $\text{H}_2(\text{気})$ よりも上位にあることから、 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{気})$ の生成熱は吸熱(-)である。よって、 $z = -226 \text{ kJ}$ となる。

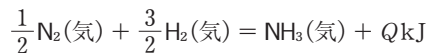
90 【4】 解 (1) $\text{H}_2(\text{気}) = 2\text{H}(\text{気}) - 436 \text{ kJ}$

(2) 47 kJ/mol (3) 502 kJ/mol

解説 (1) H_2 分子中の H-H 結合を切断してばらばらの H 原子にするのに必要なエネルギーが、H-H の結合エネルギーである。結合エネルギーを熱化学方程式で表すときは、結合の切断を伴うときは吸熱(-)、結合の生成を伴うときは発熱(+)の符号をつけて区別する。



(2) アンモニア NH_3 の生成熱を $Q \text{ kJ/mol}$ として、これを熱化学方程式で表すと、



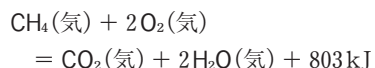
上式に、反応熱 = (生成物の結合エネルギーの和) - (反応物の結合エネルギーの和)

を適用すると、

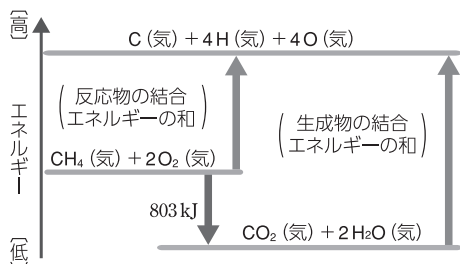
$$Q = (3 \times 391 \text{ kJ}) - \left(\frac{1}{2} \times 945 \text{ kJ} + \frac{3}{2} \times 436 \text{ kJ} \right)$$

$$\begin{array}{ccc} \text{N-H 結合} & \text{N=N 結合} & \text{H-H 結合} \\ = 46.5 \text{ kJ} \approx 47 \text{ kJ} \end{array}$$

(3) メタン CH_4 の燃焼熱 803 kJ/mol (生成する H_2O は気体) を表す熱化学方程式は、



これをエネルギー図で表す(ただし、反応の途中はばらばらの原子の状態を仮定する)。



O=O の結合エネルギーを x kJ/mol とおく。

反応熱 $Q = (\text{生成物の結合エネルギーの和})$

$- (\text{反応物の結合エネルギーの和})$ より、

$$803 \text{ kJ} = \underbrace{(2 \times 803 \text{ kJ})}_{\text{C=O 結合}} + \underbrace{(4 \times \frac{463 \text{ kJ}}{2})}_{\text{O-H 結合}} - \underbrace{(4 \times \frac{413 \text{ kJ}}{2} + 2 \times x \text{ kJ})}_{\text{C-H 結合}}$$

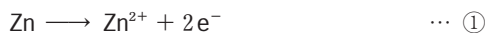
$$x = 501.5 \text{ kJ} \approx 502 \text{ kJ}$$

【第2章 電池と電気分解】

93 問 5. 解 (1) $\text{Cu}^{2+} (\text{CuSO}_4) + 2 \rightarrow 0$

(2) CuSO_4 水溶液

解説 (1) 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。

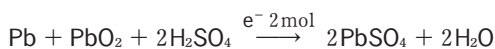
(2) ダニエル電池から電流を長時間流し続けるためには、①式の右辺の Zn^{2+} の濃度は薄くしておくのがよく、②式の左辺の Cu^{2+} の濃度は濃くしておくのがよい。

94 問 6. 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

解説 (1) 鉛蓄電池の放電時の反応は、次の通り。



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

Pb は還元剤としてはたらく。

正極では、 $\text{PbO}_2 \longrightarrow \text{PbSO}_4$ 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) 鉛蓄電池で、電子 2 mol が流れると、

(a) 負極では、 Pb 1 mol から PbSO_4 1 mol への変化が起こり、 SO_4 1 mol (=96 g) 分の質量が増加する。

(b) 正極では、 PbO_2 1 mol から PbSO_4 1 mol への変化が起こり、 SO_2 1 mol (=64 g) 分の質量が増加する。

(c) 電解液では、溶質の H_2SO_4 2 mol が減少し、溶媒の H_2O 2 mol が増加するので、希硫酸の濃度は減少する。

101 類題 4. 解 (1) 0.040 mol

(2) 陽極： Cl_2 , 1.4 g, 陰極： Cu , 1.3 g

解説 (1) 流れた電気量は、

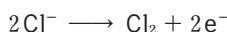
電気量 $Q[\text{C}] = \text{電流 } i[\text{A}] \times \text{時間 } t[\text{s}]$ より、

$$Q = 2.0 \text{ A} \times (32 \times 60 + 10) \text{ s} = 3860 \text{ C}$$

ファラデー定数を用いて、電子の物質量に直すと、

$$\frac{3860 \text{ C}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} = 0.040 \text{ mol}$$

(2) 陽極では、次の酸化反応が起こる。

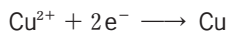


e^- 2 mol で Cl_2 (分子量 71) が 1 mol 生成する。

$$\text{Cl}_2 \text{ の質量} : 0.040 \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 71 \text{ g/mol}$$

$$= 1.42 \text{ g} \approx 1.4 \text{ g}$$

陰極では、次の還元反応が起こる。



e^- 2 mol で Cu (原子量 63.5) が 1 mol 析出する。

$$\text{Cu} \text{ の質量} : 0.040 \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 63.5 \text{ g/mol}$$

$$= 1.27 \text{ g} \approx 1.3 \text{ g}$$

◆ 章末問題 ◆

105 【1】 解 (1) 亜鉛板

(2) 電流：(b), 電子：(a)

(3) 負極： $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

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

(4) 負極：33 g 減少 正極：32 g 増加

(5) 硫酸亜鉛水溶液は薄いほうがよく、硫酸銅(II)水溶液は濃いほうがよい。

解説 (1) 電池では、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になる。

(2) 電流は、正極から負極へ向かって流れる。電子は、負極から正極へ向かって移動する。

(4) (3)のイオン反応式より、負極では e^- 2 mol が移動すると、 Zn 1 mol が溶解する。

$$\text{Zn} : 1.0 \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 65 \text{ g/mol} = 32.5 \text{ g} \approx 33 \text{ g} \text{ (減少)}$$

正極では e^- 2 mol が移動すると、 Cu 1 mol が析出する。

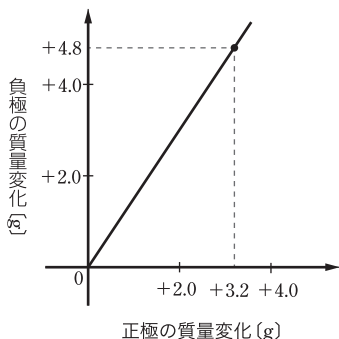
$$\text{Cu} : 1.0\text{mol} \times \frac{1}{2} \times 63.5\text{g/mol} = 31.75\text{g} \approx 32\text{g} \text{ (増加)}$$

- (5) ダニエル電池を長く放電するためには、負極側の ZnSO_4 水溶液の濃度は次第に濃くなるので、最初は薄くしておくほうがよい。正極側の CuSO_4 水溶液の濃度は次第に薄くなるので、最初は濃くしておくほうがよい。

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。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。両電解液中のイオンの電荷のバランスをとるために、素焼き板を通り SO_4^{2-} が正極側から負極側へ、 Zn^{2+} が負極側から正極側へそれぞれ移動する。

105【2】解

- (1) 負極： $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$
 正極： $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- (2) $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- (3) 負極：96g 増加，正極：64g 増加
- (4) 負極：4.8g 増加，正極：3.2g 増加
- (5)



- 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)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) 負極では、 $\text{e}^- 2\text{mol}$ が流れると、 $\text{Pb} 1\text{mol}$ が $\text{PbSO}_4 1\text{mol}$ へと変化するから、 SO_4 (式量 96) 1mol 分、すなわち 96g の質量増加が起こる。
 正極では、 $\text{e}^- 2\text{mol}$ が流れると、 $\text{PbO}_2 1\text{mol}$ が $\text{PbSO}_4 1\text{mol}$ へと変化するから、 SO_2 (式量 64) 1mol 分、すなわち 64g の質量増加が起こる。
- (4) 流れた電気量は、

$$\begin{aligned} \text{電気量 } Q[\text{C}] &= \text{電流 } i[\text{A}] \times \text{時間 } t[\text{s}] \\ &= 5.0\text{A} \times (32 \times 60 + 10)\text{s} = 9650\text{C} \end{aligned}$$

ファラデー定数を用いて、電子の物質量に直すと、

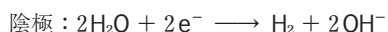
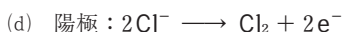
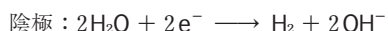
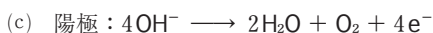
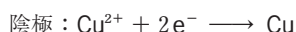
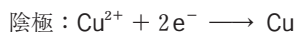
$$\frac{9650\text{C}}{9.65 \times 10^4 \text{C/mol}} = 0.10\text{mol}$$

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

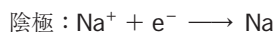
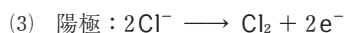
$$\text{正極} : 0.10\text{mol} \times \frac{1}{2} \times 64\text{g/mol} = 3.2\text{g} \text{ 増加}$$

- (5) 鉛蓄電池を放電したとき、負極、正極では質量の増加のみが起こるから、グラフは第一象限のみに書く(負の値はとらないから、第三象限には書かない)。

105【3】解 (1) (a) 陽極： $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$



- (2) Zn は溶液中に Zn^{2+} として溶け出し、そのまま溶液中に存在する。 Ag は陽極の下に単体のまま陽極泥として沈殿する。

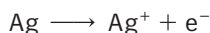


解説 水溶液の電気分解は、次のように考えればよい。

[陽極の反応] 最も酸化されやすい物質が電子を失う。

- (A) 電極が Ag , Cu のとき

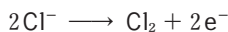
電極の金属が酸化され、陽イオンとなり溶解する。



- (B) 電極が Pt , C のとき

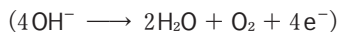
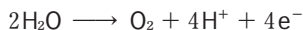
- ① ハロゲン化物イオン (Cl^- , I^- など)

ハロゲンの単体が生成する。



- ② その他のイオン (SO_4^{2-} , NO_3^- など)

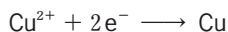
H_2O (塩基性では OH^-) が酸化され、 O_2 が発生する。



[陰極の反応] 最も還元されやすい物質が電子を受け取る。電極の種類に関係しない。

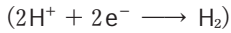
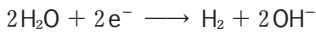
- (A) イオン化傾向小の金属イオン (Ag^+ , Cu^{2+} など)

金属の単体が生成する。



- (B) イオン化傾向大の金属イオン (Al^{3+} , Na^+ , K^+ など)

H_2O (酸性では H^+) が還元され、 H_2 が発生する。



- (1) (a) 陽極では、Cuが酸化されてCu²⁺となり、溶解する(陰イオンは反応しない)。

陰極では、Cu²⁺が還元されて、Cuが析出する。

- (b) 陽極では、SO₄²⁻は酸化されないで、代わりにH₂Oが酸化されてO₂が発生する。

陰極では、Cu²⁺が還元されて、Cuが析出する。

- (c) 陽極では、OH⁻が酸化されて、O₂が発生する。

陰極では、Na⁺は還元されないで、代わりにH₂Oが還元されて、H₂が発生する。

- (d) 陽極では、Cl⁻が酸化されて、Cl₂が発生する。

陰極では、Na⁺は還元されないで、代わりにH₂Oが還元されて、H₂が発生する。

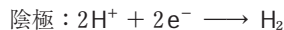
- (2) 不純物を含む粗銅を陽極、不純物を含まない純銅を陰極として、低電圧で硫酸銅(II)水溶液を電気分解する操作を、銅の電解精錬という。

粗銅中の不純物のうち、Cuよりイオン化傾向の大きいZnは酸化されてZn²⁺となり水溶液中に溶解するが、低電圧のため、陰極にZnとして析出することはない。一方、Cuよりイオン化傾向の小さいAgは、単体のまま陽極の下に沈殿する。これを陽極泥という。

- (3) 陽極では、Cl⁻が酸化されてCl₂が発生する。陰極では、H₂Oが存在しないので、H₂Oの還元生成物のH₂は生成しない。代わりに、Na⁺が還元されて、Naの単体が析出する。

このように、イオン化傾向の大きい金属(Li, K, Ca, Na, Mg, Alなど)の単体は、それらの融解塩を電気分解して得られる。この操作を熔融塩電解(融解塩電解)という。

- 105 【4】 解 (1) 陽極: $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$



- (2) $6.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (3) 67.2 mL
(4) 19分18秒

【解説】 (1) 陽極では、SO₄²⁻は酸化されないで、代わりにH₂Oが酸化されてO₂を発生する。

陰極では、H⁺が還元されてH₂を発生する。

- (2) (1)の反応式より e⁻ 4 mol が流れると、O₂ 1 mol が発生するから、流れた電子の物質量は、

$$\frac{33.6 \text{ mL}}{22400 \text{ mL/mol}} \times 4 = 6.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

- (3) (1)の反応式より、e⁻ 2 mol が流れると、H₂ 1 mol が発生するから、発生するH₂の体積(標準状態)は、

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

$$= 67.2 \text{ mL}$$

- (4) ファラデー定数を用いて、電子の物質量を電気量に換算すると、

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

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

$$579 \text{ C} = 0.50 \text{ A} \times t [\text{s}]$$

$$t = 1158 \text{ s} = 19 \text{ min } 18 \text{ s}$$

【第3章 化学反応の速さとしくみ】

- 109 問 7. 解 (1) $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$

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

$$\text{H}_2 \text{ 減少の反応速度: } 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

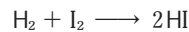
【解説】 (1) 反応速度 = $\frac{\text{反応物のモル濃度の減少量} [\text{mol/L}]}{\text{反応時間} [\text{s}]}$

より、

$$v = -\frac{0.10 \text{ mol/L} - 0.25 \text{ mol/L}}{30 \text{ s}}$$

$$= 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

- (2) 反応式は次の通り。



この反応では、H₂とI₂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、H₂やI₂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、

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

一方、H₂ 減少の反応速度は、HI 増加の反応速度の

$$\frac{1}{2} \text{ となるので、}$$

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

- 112 問 8. 解 (1) 表面積 (2) 濃度

【解説】 (1) 亜鉛片とくらべて、亜鉛の粉末は表面積が大きく、希塩酸と触れ合う面積が大きいため、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。

- (2) 酸素中では、O₂の濃度が空気中の約5倍になる。酸素の濃度が大きくなると、単位時間当たりの反応物どうしの衝突回数が増え、反応速度も大きくなる。

- 112 問 9. 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、2⁵倍速くなる。

$$2^5 = 32 (\text{倍})$$

116 問 10. 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)

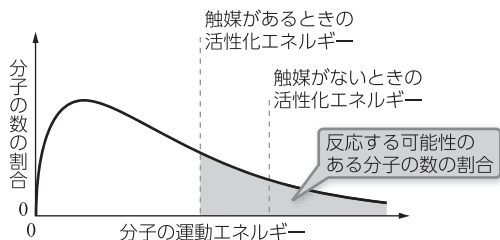
119 問 11. 解 (1) 小さくなる (2) 小さくなる

(3) 変化しない (4) 大きくなる(速くなる)

解説 (1), (2) 触媒を用いると、その反応の活性化エネルギーは触媒がないときよりも小さくなる。よって、正反応($A+B \rightarrow C$)および、逆反応($C \rightarrow A+B$)の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。

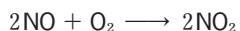


◆ 章末問題 ◆

120【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係数の比に等しい。



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 $v=k[NO]^2[O_2]$ となる。

120【2】解 (1)

時間間隔 [min]	平均の濃度 $[H_2O_2]$ [mol/L]	平均の分解速度 \bar{v} [mol/(L·min)]
0 ~ 4	(a) 0.45	(d) 4.5×10^{-2}
4 ~ 8	(b) 0.30	(e) 3.0×10^{-2}
8 ~ 12	(c) 0.20	(f) 2.0×10^{-2}

- (2) $v=k[H_2O_2]$ (3) $0.10/\text{min}$

解説 (1)

- (a) $[H_2O_2] = \frac{0.54 \text{ mol/L} + 0.36 \text{ mol/L}}{2} = 0.45 \text{ mol/L}$
 (b) $[H_2O_2] = \frac{0.36 \text{ mol/L} + 0.24 \text{ mol/L}}{2} = 0.30 \text{ mol/L}$
 (c) $[H_2O_2] = \frac{0.24 \text{ mol/L} + 0.16 \text{ mol/L}}{2} = 0.20 \text{ mol/L}$
 (d) $\bar{v} = -\frac{0.36 \text{ mol/L} - 0.54 \text{ mol/L}}{4 \text{ min} - 0 \text{ min}} = 4.5 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$
 (e) $\bar{v} = -\frac{0.24 \text{ mol/L} - 0.36 \text{ mol/L}}{8 \text{ min} - 4 \text{ min}} = 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$
 (f) $\bar{v} = -\frac{0.16 \text{ mol/L} - 0.24 \text{ mol/L}}{12 \text{ min} - 8 \text{ min}} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$

(2), (3) 過酸化水素の分解速度 v と過酸化水素のモル濃度 $[H_2O_2]$ の関係を表す式(反応速度式)を、 $v=k[H_2O_2]$ (k :速度定数)と仮定すると、

$k = \frac{v}{[H_2O_2]}$ となる。各時間間隔のデータを用いて k の値を求めると、

$$0 \sim 4 \text{ min} : k = \frac{4.5 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{min})}{0.45 \text{ mol/L}} = 0.10/\text{min}$$

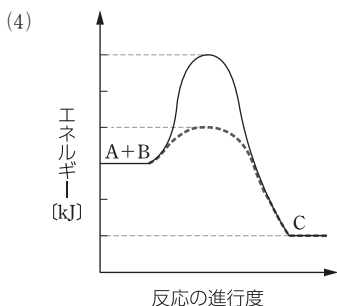
$$4 \sim 8 \text{ min} : k = \frac{3.0 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{min})}{0.30 \text{ mol/L}} = 0.10/\text{min}$$

$$8 \sim 12 \text{ min} : k = \frac{2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{min})}{0.20 \text{ mol/L}} = 0.10/\text{min}$$

各時間間隔において、 k の値が $0.10/\text{min}$ で一定となったので、上記の仮定は正しい。よって、この反応の反応速度式は $v=k[H_2O_2]$ と求められる。

120【3】解 (1) (a) 発熱反応 (b) 吸熱反応

- (2) (a) 200 kJ (b) -200 kJ
 (3) (a) 300 kJ (b) 500 kJ



- (5) 活性化エネルギー：300kJ
 反応熱：-200kJ

解説 (1), (2) (a) 反応物(A+B)のもつエネルギーよりも生成物(C)のもつエネルギーが200kJ低いので、 $A+B \rightarrow C$ の反応は発熱反応で、反応熱は+200kJ。

(b) 反応物(C)のもつエネルギーよりも生成物(A+B)のもつエネルギーが200kJ高いので、 $C \rightarrow A+B$ の反応は吸熱反応で、反応熱は-200kJ。

(3) 反応物と活性化状態とのエネルギーの差が、活性化エネルギーに相当する。

(a) 反応物(A+B)から見た山の高さが、 $A+B \rightarrow C$ の反応の活性化エネルギーであり、300kJ。

(b) 反応物(C)から見た山の高さが、 $C \rightarrow A+B$ の反応の活性化エネルギーであり、500kJ。

(4) 触媒を用いると、活性化エネルギーは低下する。

(5) 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。しかし、反応熱の大きさは、触媒の有無に関係なく、変わらない。

- 120 【4】 **解** (1) 誤 (2) 正 (3) 誤 (4) 誤
 (5) 誤

解説 (1) 触媒を加えると、反応の活性化エネルギーが小さくなり、反応速度は大きくなる。しかし、反応熱の大きさや生成物の量は変化しない。

(3) $2N_2O_5 \rightarrow 2N_2O_4 + O_2$ の反応の反応速度式は $v = k[N_2O_5]^2$ ではなく、 $v = k[N_2O_5]$ と求められている。一般に反応速度式は、反応式の係数からではなく、実験によって求められる。

(4) 酸化マンガン(IV) MnO_2 のような固体の触媒は、反応物とは均一に混じり合わずにはたらく不均一系触媒である。

(5) 約400°Cで、水素 H_2 とヨウ素 I_2 が反応してヨウ化水素 HI が生成する反応は、 H_2 分子と I_2 分子がそれぞれH原子とI原子に解離してから HI 分子が生

成するわけではない。 $H-H$ 、 $I-I$ の共有結合が切断されると同時に、新たな $H-I$ の共有結合が形成されるような活性化状態を経て、 HI 分子が生成すると考えられている。

【第4章 化学平衡】

- 124 **類題** 5a. **解** (1) 0.020 (2) 0.20 mol

解説 (1) $2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$

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、

$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{\frac{0.50}{V} \times \frac{0.50}{V}}{\left(\frac{3.5}{V}\right)^2} = \frac{0.50^2}{3.5^2}$$

$$= 0.0204 \dots \approx 0.020$$

(2) 平衡状態における I_2 の物質量を x [mol] とすると、

$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$

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、

$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\left(\frac{1.8-2x}{V}\right)^2} = \frac{0.50^2}{3.5^2}$$

完全平方式なので、両辺の平方根をとる。

$x > 0$ より、

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

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

- 124 **類題** 5b. **解** (1) N_2O_4 : 0.20 mol, NO_2 : 0.60 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立つ。

$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$

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24Lなので、

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\left(\frac{0.60 \text{ mol}}{24 \text{ L}}\right)^2}{\frac{0.20 \text{ mol}}{24 \text{ L}}} = 7.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

- 125 **問** 12. **解** (1) $K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$ [mol/L]

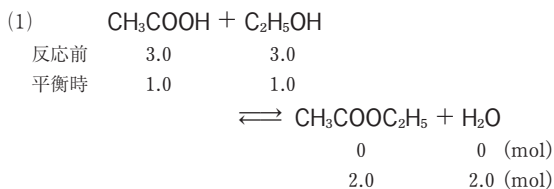
(2) $K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2}$ (3) $K_c = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]}$

(4) $K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$ [mol/L]

解説 (4) 固体と気体が関係する平衡が平衡状態にあるとき、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。

125 **問** 13. **解** (1) 4.0 (2) 0.87 mol

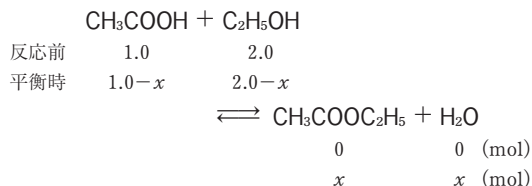
解説



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、



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、

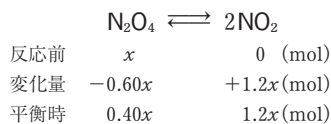
$$x = 0.866 \dots \text{ mol} \approx 0.87 \text{ mol}$$

126 **問** 14. **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、



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、

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

$$(2) K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{(7.5 \times 10^4 \text{ Pa})^2}{2.5 \times 10^4 \text{ Pa}} = 2.25 \times 10^5 \text{ Pa} \\ \approx 2.3 \times 10^5 \text{ Pa}$$

128 **問** 15. **解** 水素の濃度を増加させる。

解説 平衡をなるべく右辺の方向に進めるために、左辺の反応物の濃度を増加させればよい。

128 **問** 16. **解** (1) 右向き (2) 右向き

(3) 左向き (4) 移動しない

解説 化学平衡の移動する方向は、次のルシャトリエの原理を使って考えればよい。

『ある化学反応が平衡状態にあるとき、その条件(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)方向に平衡が移動する。』

(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) 塩化アンモニウム NH_4Cl の電離によって、アンモニウムイオン NH_4^+ の濃度が増加する。そのため、 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。

(4) 固体が関係する化学平衡では、固体の濃度、すなわち $[\text{C}(\text{固})]$ は一定とみなせるので、固体の量を増加・減少させても平衡は移動しない。

129 **問** 17. **解** (1) 左向き (2) 右向き

(3) 左向き

解説 温度を上げると、吸熱反応となる方向に平衡が移動する。(逆に、温度を下げると、発熱反応となる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。

130 **問** 18. **解** (1) 右向き (2) 移動しない

(3) 左向き (4) 移動しない (5) 右向き

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

分圧は一定とみなせるので、これを除外し、気体成分の分圧の変化だけに着目する。

- (4) 体積一定で Ne 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。
 (5) 全圧一定で Ne を加えると、 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、すなわち右方向へ平衡が移動する。

- 135 問 19. 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 $[H^+] = [OH^-]$ であるから、水のイオン積 $K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ より、 $[H^+]^2 = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ である。よって、 $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

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

- 136 類題 6. 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、 $[H^+] = 0.040 \text{ mol/L} = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$
 $\text{pH} = -\log_{10}(4.0 \times 10^{-2}) = -\log_{10}(2.0^2 \times 10^{-2})$
 $= -(2\log_{10} 2.0 + \log_{10} 10^{-2}) = -(0.6 - 2) = 1.4$

$$(2) [H^+] = \alpha \times c \times \alpha = 1 \times 0.010 \text{ mol/L} \times 0.050 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

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

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

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

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

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

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

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

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{1.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

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

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

- 138 類題 7. 解 $9.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

解説 酢酸のモル濃度を $c \text{ (mol/L)}$ 、その電離度を α 、電離定数を K_a とする。

$$[H^+] = c\alpha = c \times \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{cK_a}$$

$$= \sqrt{0.030 \text{ mol/L} \times 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}$$

$$= \sqrt{81 \times 10^{-8} \text{ mol/L}} = 9.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

- 139 問 20. 解

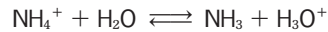
- (1) $2\text{CH}_3\text{COOK} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{K}_2\text{SO}_4$
 (2) $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

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。

- 141 問 21. 解 (1) 中性 (2) 酸性 (3) 中性
 (4) 塩基性 (5) 酸性

解説 (1) KNO_3 は水溶液中で 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) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は水溶液中で 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^+ は水と反応(加水分解)して、その水溶液は酸性を示す。

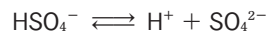


(3) NaCl は水溶液中で Na^+ と Cl^- に電離する。強塩基の陽イオン Na^+ と強酸の陰イオン Cl^- はいずれも水と反応せず、その水溶液は中性を示す。

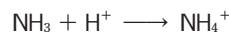
(4) Na_2CO_3 は水溶液中で Na^+ と CO_3^{2-} に電離する。強塩基の陽イオン Na^+ は水と反応しないが、弱酸の陰イオン CO_3^{2-} は水と反応(加水分解)して、その水溶液は塩基性を示す。



(5) KHSO_4 は水溶液中で、 K^+ と HSO_4^- に電離する。強塩基の陽イオン K^+ は水と反応せず、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。



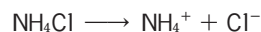
- 142 問 22. 解 アンモニア水が塩化アンモニウムを溶かした混合水溶液に少量の酸(H^+)を加えると、水溶液中に多量に存在する NH_3 と H^+ が次のように反応するため、水溶液中の $[\text{H}^+]$ はほとんど増加せず、 pH もほとんど変化しない。



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。



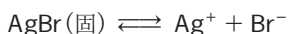
解説 NH_3 水に NH_4Cl を溶かした混合水溶液中でも、アンモニアの電離平衡が成りたち、 NH_3 のごく一部しか電離しない。一方、 NH_4Cl はほぼ完全に電離する。



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。

144 問 23. 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。



このとき、水溶液中のイオンの濃度は、

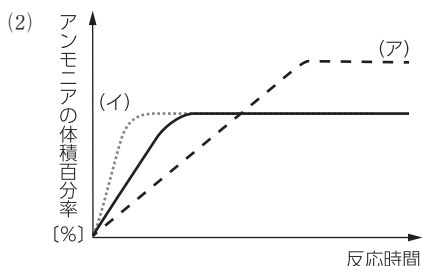
$$[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = 7.2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

これをAgBrの溶解度積 K_{sp} の式に代入すると、

$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = (7.2 \times 10^{-7} \text{ mol/L})^2 \\ &= 5.184 \times 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \approx 5.2 \times 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \end{aligned}$$

◆ 章末問題 ◆

146 【1】 解 (1) (a) 右 (b) 左 (c) ×
(d) × (e) 左



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

(b) この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、温度を高くすると、吸熱反応となる方向、すなわち左方向へ平衡が移動する。

(c) 触媒を加えても、平衡は移動しない。

(d) 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。

(e) 全圧一定でArを加えると、気体の体積が増加する。したがって、 N_2 , H_2 , NH_3 の圧力(分圧)はいずれも減少する。よって、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。

(2) グラフが横軸に平行になったとき、

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ の可逆反応は平衡状態になったことを示す。また、平衡状態になるまでのグラフの傾きは、反応速度の大きさを示す。

(ア) 温度が下がると反応速度が減少するので、グラフの傾きは小さくなる。しかし、温度が下がると平衡は右へ移動するので、平衡時の NH_3 の生成量は増加する。

(イ) 触媒を用いると反応速度が増加するので、グラ

フの傾きは大きくなる。しかし、触媒を用いても平衡は移動しないので、平衡時の NH_3 の生成量は変化しない。

146 【2】 解 (1) I_2 : 0.20 mol, HI: 2.00 mol

(2) 50(単位なし)

(3) 水素, ヨウ素: 0.31 mol

ヨウ化水素: 2.19 mol

解説 (1) 平衡状態における各物質の物質量は、次の通りとなる。

	H_2	I_2	\rightleftharpoons	2HI	
反応前	1.40	1.20		0	(mol)
変化量	-1.00	-1.00		+2.00	(mol)
平衡時	0.40	0.20		2.00	(mol)

(2) 反応容器の容積は1.0Lだから、

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{2.00}{1.0}\right)^2}{\left(\frac{0.40}{1.0}\right)\left(\frac{0.20}{1.0}\right)} = 50$$

(3) さらに I_2 0.20 molを加えて新たな平衡状態になったとき、反応した H_2 , I_2 をそれぞれ x [mol]とすると、

	H_2	I_2	\rightleftharpoons	2HI	
反応前	0.40	0.20+0.20		2.00	(mol)
変化量	-x	-x		+2x	(mol)
平衡時	0.40-x	0.40-x		2.00+2x	(mol)

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{2.00+2x}{1.0}\right)^2}{\left(\frac{0.40-x}{1.0}\right)^2} = 50$$

完全平方式なので、両辺の平方根をとる。

$$\frac{2.00+2x}{0.40-x} = \sqrt{50} = 5\sqrt{2}$$

$$x = \frac{2.13}{23} \text{ mol}$$

$$\text{H}_2, \text{I}_2: 0.40 \text{ mol} - \frac{2.13}{23} \text{ mol} \approx 0.31 \text{ mol}$$

$$\text{HI}: 2.00 \text{ mol} + 2 \times \frac{2.13}{23} \text{ mol} \approx 2.19 \text{ mol}$$

146 【3】 解 (1) 3.2 (2) 2.4 (3) 10.7

(4) 12.6 (5) 12.3 (6) 1.3

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

×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) H_2SO_4 は二価の強酸(電離度 $\alpha=1.0$)なので、

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

$$= 2 \times 0.0020 \text{ mol/L} \times 1.0$$

$$= 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}(4.0 \times 10^{-3}) = -\log_{10}(2.0^2 \times 10^{-3}) \\ &= -(2\log_{10} 2.0 + \log_{10} 10^{-3}) = -(0.6 - 3) = 2.4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (3) \quad [\text{OH}^-] &= \text{価数 } b \times \text{モル濃度 } c \text{ [mol/L]} \times \text{電離度 } \alpha \\ &= 1 \times 0.010 \text{ mol/L} \times 0.050 \\ &= 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}} \\ &= 2.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}(2.0 \times 10^{-11}) = -(\log_{10} 2.0 + \log_{10} 10^{-11}) \\ &= -(0.3 - 11) = 10.7 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (4) \quad [\text{OH}^-] &= \text{価数 } b \times \text{モル濃度 } c \text{ [mol/L]} \times \text{電離度 } \alpha \\ &= 1 \times 0.040 \text{ mol/L} \times 1.0 \\ &= 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} \\ &= \frac{1}{4} \times 10^{-12} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}\left(\frac{1}{4} \times 10^{-12}\right) = -(\log_{10} 2.0^{-2} + \log_{10} 10^{-12}) \\ &= -(-0.6 - 12) = 12.6 \end{aligned}$$

(5) HCl の出す H^+ の物質量は,

$$0.10 \text{ mol/L} \times \frac{20}{1000} \text{ L} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

KOH の出す OH^- の物質量は,

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

したがって、 H^+ $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ と OH^- $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ が中和するので、残った OH^- は $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ で、これが混合水溶液 50 mL 中に含まれるから、

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{\frac{50}{1000} \text{ L}} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} \\ &= \frac{1}{2} \times 10^{-12} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}(2.0^{-1} \times 10^{-12}) \\ &= -(\log_{10} 2.0^{-1} + \log_{10} 10^{-12}) \\ &= -(-0.3 - 12) = 12.3 \end{aligned}$$

(6) H_2SO_4 の出す H^+ の物質量は,

$$0.10 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L} \times 2 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

NaOH の出す OH^- の物質量は,

$$0.10 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L} \times 1 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

したがって、 H^+ $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ と OH^- $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ が中和するので、残った H^+ は $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ で、これが混合水溶液 20 mL 中に含まれるから、

$$[\text{H}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{\frac{20}{1000} \text{ L}} = \frac{1}{2} \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

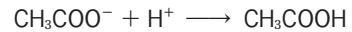
$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}(2.0^{-1} \times 10^{-1}) = -(\log_{10} 2.0^{-1} + \log_{10} 10^{-1}) \\ &= -(-0.3 - 1) = 1.3 \end{aligned}$$

146 【4】 解 (1) 50 mL (2) 2.8

(3) (a) (ア) 酢酸 (イ) 酢酸ナトリウム
(ウ) 緩衝液

(b) 弱酸 CH_3COOH の物質量の半分を NaOH で中和した B 点の水溶液は、弱酸 CH_3COOH と弱酸の塩 CH_3COONa が物質量比 1 : 1 の混合水溶液であり、次のように緩衝作用を示す。

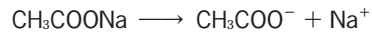
この水溶液に少量の H^+ を加えると、次の反応が起こり、水溶液中の H^+ はほとんど増加せず、pH もほぼ一定に保たれる。



この水溶液に少量の OH^- を加えると、次の反応が起こり、水溶液中の OH^- はほとんど増加せず、pH もほぼ一定に保たれる。



(4) C 点は、酢酸 CH_3COOH と水酸化ナトリウム NaOH が過不足なく中和した点で、酢酸ナトリウム CH_3COONa の水溶液が生じている。 CH_3COONa は塩であり、水溶液中では完全に電離している。



このうち、 Na^+ は強塩基由来の陽イオンであり、水と反応しないが、 CH_3COO^- は弱酸由来の陰イオンであり、その一部が水と次のように反応(加水分解)するので、水溶液中の OH^- の濃度が大きくなり、塩基性を示す。



解説 (1) 0.10 mol/L 酢酸(一価の酸)水溶液

50 mL は、0.10 mol/L NaOH(一価の塩基)水溶液 x [mL] で過不足なく中和したので、

$$1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{50}{1000} \text{ L} = 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{x}{1000} \text{ L}$$

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

(2) 0.10 mol/L 酢酸水溶液の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ は、

$$[\text{H}^+] = c\alpha = c \times \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{cK_a} \text{ mol/L}$$

$$= \sqrt{0.10 \times 2.7 \times 10^{-5}} \text{ mol/L} = \sqrt{2.7} \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(\sqrt{2.7} \times 10^{-3})$$

$$= -\left(\frac{1}{2} \log_{10} 2.7 + \log_{10} 10^{-3}\right)$$

$$= -\left(\frac{1}{2} \times 0.4 - 3\right) = 2.8$$

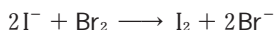
■ 第3編 無機物質 ■

【第1章 非金属元素】

159 問 1. 解 (ア) $2\text{KBr} + \text{I}_2$ (ウ) $2\text{KCl} + \text{Br}_2$

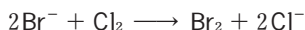
解説 ハロゲン元素の単体の酸化力は、原子番号の小さいものほど強く、 $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ の順である。

(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。



165 問 2. 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、

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

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

169 問 3. 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。

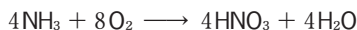


上式から、反応中間体の NO 、 NO_2 を消去する。

$\textcircled{2} \times 3 + \textcircled{3} \times 2$ より、 NO_2 を消去する。



$\textcircled{1} + \textcircled{4}$ 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) (1)の解答の反応式より、 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、

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

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

(d) 液体 (e) 固体 (f) 淡黄色

(g) 黄緑色 (h) 赤褐色

(2) ① $2\text{F}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{HF} + \text{O}_2$

② $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$

解説 (1) ハロゲン元素の単体は類似した分子構造をもち、分子量が大きくなるほど分子間力が強くなり、融点、沸点が $\text{F}_2 < \text{Cl}_2 < \text{Br}_2 < \text{I}_2$ の順に高くなる。

ハロゲン元素の単体は、他の物質から電子を奪う性質(酸化力)があり、 $\text{I}_2 < \text{Br}_2 < \text{Cl}_2 < \text{F}_2$ の順に酸化力が強くなり、反応性も大きくなる。

(2) ① 酸化力の非常に大きい F_2 は、水 H_2O を酸化して酸素 O_2 を発生させる。

② Cl_2 は F_2 よりも酸化力がやや弱い。水に溶けるとその一部が水と反応して、塩化水素と次亜塩素酸を生成する。

177 【2】 解

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

(2) A : 水, B : 濃硫酸 (3) A : 塩化水素, B : 水

(4)



解説 (1) 酸化マンガン(IV) MnO_2 は、酸性条件下で酸化剤としてはたらき、 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て、反応が右向きに進行する。したがって、加熱を止めると塩素の発生は停止する。

(2), (3) 発生した塩素には、濃塩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、洗気瓶Aで水に溶けやすい塩化水素を除き、次に、洗気瓶Bで濃硫酸に水蒸気を吸収させて除く。

(4) 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。塩素を導くガラス管は、集気瓶の奥まで入れる。

177 【3】 解 (1) A : オ B : エ C : ア D : イ

(2) A : $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$

B : $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

C : $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$

D : $\text{HCOOH} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

◆ 章末問題 ◆

177 【1】 解 (1) (a) フッ素 (b) 臭素 (c) 気体

解説 A：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 H_2 を発生する。

B：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 SO_2 を発生する。

C：濃硫酸は沸点の高い不揮発性の酸である。したがって、揮発性の酸の塩 $NaCl$ と不揮発性の酸 H_2SO_4 を混合して加熱すると、揮発性の酸 HCl が遊離する。

D：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 H_2O 分子として脱離し、一酸化炭素 CO が生じる。

参考 濃硫酸には吸湿性があるので、乾燥剤に用いられる。

177【4】**解** (1) (a) 接触式硫酸製造法(接触法)

(b) ハーバー・ボッシュ法 (c) オストワルト法

(2) A： V_2O_5 B： Fe または Fe_3O_4 C： Pt

(3) ① $S + O_2 \longrightarrow SO_2$

② $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$

③ $SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$

④ $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

⑤ $4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O$

⑥ $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$

⑦ $3NO_2 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + NO$

解説 (1) (a) 硫黄を燃焼させて二酸化硫黄をつくり、さらに酸化して三酸化硫黄に変え、これを水と反応させて硫酸をつくる工業的製法を、接触式硫酸製造法(接触法)という。

(b) 窒素と水素から直接アンモニアをつくる工業的製法を、ハーバー・ボッシュ法という。

(c) アンモニアを酸化して一酸化窒素をつくり、さらに酸化して二酸化窒素に変え、これを水と反応させて硝酸をつくる工業的製法を、オストワルト法という。

(2) A： $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ は可逆反応である。

反応速度を大きくするために、酸化バナジウム(V) V_2O_5 という触媒が使われる。

B： $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ も可逆反応である。

反応速度を大きくするために、四酸化三鉄 Fe_3O_4 という触媒が使われるが、実際には Fe_3O_4 が H_2 によって還元されて生じた単体の Fe が、触媒作用をしている。

C：無触媒で NH_3 を空気酸化すると、

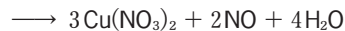


のような副反応が起こり、窒素 N_2 が生成してしまう。白金 Pt 触媒を用いると、一酸化窒素 NO が生成する。



177【5】**解**

(1) A： $3Cu + 8HNO_3$



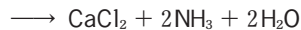
B： $Cu + 4HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$

C： $FeS + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2S$

D： $CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$

E： $2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$

F： $2NH_4Cl + Ca(OH)_2$



(2) B、二酸化窒素、赤褐色

解説 (1) A、B 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。ただし、希硝酸では、一酸化窒素 NO が生成する。 NO は水に溶けにくい無色の気体である。一方、濃硝酸では、二酸化窒素 NO_2 が生成する。 NO_2 は水に溶けやすい赤褐色・刺激臭の気体である。

C 硫化鉄(II)(弱酸の塩)に希硫酸(強酸)を加えると硫酸鉄(II)(強酸の塩)が生じ、硫化水素(弱酸)が遊離する。 H_2S は水に少し溶ける無色・腐卵臭の気体である。

D 炭酸カルシウム(弱酸の塩)に希塩酸(強酸)を加えると塩化カルシウム(強酸の塩)が生じ、 $CO_2 + H_2O$ (弱酸)が遊離する。 CO_2 は水に少し溶ける無色・無臭の気体である。

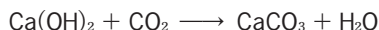
E 塩素酸カリウム $KClO_3$ を加熱すると、塩化カリウム KCl と酸素 O_2 に分解する。この反応で、酸化マンガン(IV) MnO_2 は触媒としてはたらく。

F 塩化アンモニウム(弱塩基の塩)に水酸化カルシウム(強塩基)を加えて加熱すると、塩化カルシウム(強塩基の塩)が生じ、 NH_3 (弱塩基)が遊離する。 NH_3 は水によく溶ける無色・刺激臭の気体である。

【第2章 典型金属元素】

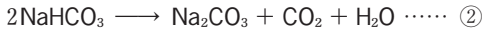
180 **問** 4. **解** 発生する気体を石灰水に通じ、白く濁ることを確認する。

解説 CO_2 を石灰水に通じると、水に不溶の $CaCO_3$ が生成し、溶液が白濁する。

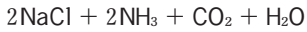


181 **問** 5. **解** 0.50 mol

解説 $NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O$



①×2+②より、反応中間体のNaHCO₃を消去する。



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

184 問 6. 解 ア

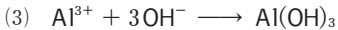
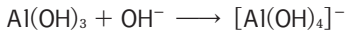
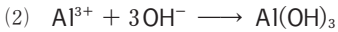
解説 (ア) 単体のカルシウムは、常温の水と容易に反応する。○

(イ) Caの炭酸塩(炭酸カルシウム)は水に溶けにくい。191 【2】 解 (1) ① NaCl ② Na₂O
×

(ウ) Caの水酸化物(水酸化カルシウム)は水に少し溶ける。×

(エ) Caの硫酸塩(硫酸カルシウム)は水に溶けにくい。
×

187 問 7. 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する。すなわち、ミョウバン水溶液中には、 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。

◆ 章 末 問 題 ◆

191 【1】 解 (1) Li, Na, K, Be, Mg, Ca

(2) Li, Na, K (3) Be, Mg, Ca (4) K

(5) Na (6) Ca (7) Li, Na, K, Ca

(8) Ca

解説 1族元素……Li, Na, K } が該当する。
2族元素……Be, Mg, Ca }

(1) 1, 2族はすべて典型元素である。

(2) 水素Hを除く1族元素がアルカリ金属元素である。191 【3】 解 (1) ⑥ CaCl₂ ⑦ CaO

(3) 2族元素の原子は、価電子2個を放出して二価の

陽イオンになりやすい。

(4) カリウムKの炎色反応は赤紫色である。

(5) アンモニアソーダ法でつくられるのは、炭酸ナトリウム Na_2CO_3 である。

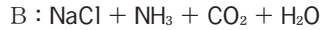
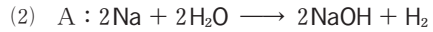
(6) 水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を消石灰という。

(7) 単体が常温で水と反応するのは、アルカリ金属 (Li, Na, K) とアルカリ土類金属 (Ca) である。

(8) 2族元素のうち、アルカリ土類金属元素である Ca, Sr, Ba の硫酸塩は水に不溶であるが、Be, Mg の硫酸塩は水に可溶である。

191 【2】 解 (1) ① NaCl ② Na₂O

③ NaHCO₃ ④ Na₂CO₃ ⑤ NaOH



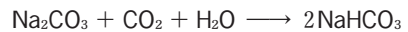
(3) 風解 (4) 潮解

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) 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を溶融塩電解すると、陰極にNaが得られる。

② NaとO₂が反応すると、Na₂Oが得られる。また、Na₂Oは塩基性酸化物なので、HClと中和反応してNaClと水になる。

③ Na₂CO₃はCO₂とH₂Oを吸収してNaHCO₃となる。



NaHCO₃を加熱すると、CO₂とH₂Oを放出してNa₂CO₃になる(反応C)。

NaCl水溶液にNH₃とCO₂を通じると、NaHCO₃が生成する(反応B)。

④ NaOHは、CO₂を吸収してNa₂CO₃になる。



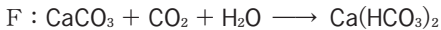
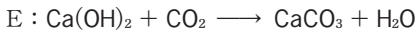
⑤ Naは常温の水と激しく反応してH₂を発生し、NaOHになる。NaOHは、工業的にはNaCl水溶液の電気分解(イオン交換膜法)によって得られる。

(3) Na₂CO₃・10H₂Oで見られるような、水和物の結晶が空气中で水和水を失い、結晶が壊れていく現象を風解という。

(4) NaOHで見られるような、結晶が空气中の水蒸気を吸収し、その水に溶けていく現象を潮解という。

191 【3】 解 (1) ⑥ CaCl₂ ⑦ CaO

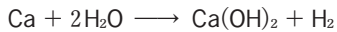
⑧ Ca(HCO₃)₂ ⑨ CaCO₃ ⑩ Ca(OH)₂



(3) イ

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), (2) ⑥ 加熱したCaが塩素 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。
- ⑦ 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。
- ⑧ 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。
- ⑨ 石灰水に CO_2 を通じると、 CaCO_3 の白色沈殿が生成する。
- ⑩ 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。



(3) CO_2 を含む地下水の作用で、石灰岩 CaCO_3 が $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ となって溶解する。この反応によって、鍾乳洞が生じる。また、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ の水溶液から大気中に CO_2 が放出されると、逆反応が進み、 CaCO_3 が析出する。この反応によって、鍾乳石や石筍が生じる。

- 191【4】**解** (1) (a) ボーキサイト
(b) アルミナ(酸化アルミニウム)
(c) 熔融塩電解(融解塩電解) (d) 両性
(e) 水酸化アルミニウム (f) 水酸化亜鉛

- (2) ① $2\text{Al} + 6\text{HCl} \longrightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$
② $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2$
③ $\text{Zn} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$
④ $\text{Zn} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$
⑤ $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$

解説 (1), (2) 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(アルミナ) Al_2O_3 を水晶石 Na_3AlF_6 とともに約 1000°C で融解したものを、炭素電極により電気分解して生産されている。

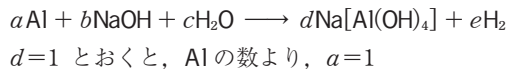
アルミニウム製品の表面を人工的に酸化させて、酸化アルミニウムの被膜をつくったものをアルマイトという。家庭用品や建材などに広く利用されている。

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 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、NaOH水溶液では $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 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 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ と H_2 を書く。両辺を眺めると、左辺にH、O原子が足りないので、水 H_2O を加えるのを忘れないこと。



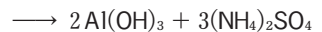
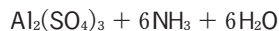
$d=1$ とおくと、Alの数より、 $a=1$

Naの数より、 $b=1$

Oの数より、 $c=3$

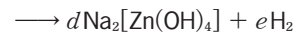
Hの数より、 $e=\frac{3}{2}$

全体を2倍して、 $a=2, b=2, c=6, d=2, e=3$
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液に NH_3 水を加えると、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 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。亜鉛も両性金属であり、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 ZnCl_2 、硫酸では ZnSO_4 、NaOH水溶液では $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ という塩が生成する。

ZnとNaOH水溶液との反応式は次のように書く。



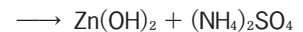
$d=1$ とおくと、Znの数より、 $a=1$

Naの数より、 $b=2$

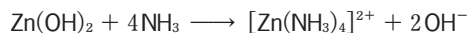
Oの数より、 $c=2$

Hの数より、 $e=1$

ZnSO_4 水溶液に NH_3 水を加えると、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の白色沈殿が生じる。



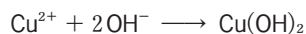
さらに過剰に NH_3 水を加えると、テトラアンミン亜鉛(II)イオンという錯イオンをつくって沈殿は溶解する。



【第3章 遷移元素】

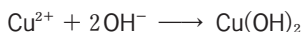
197 **問** 8. **解** ア, イ, ウ

解説 (ア), (イ) いずれも水酸化銅(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の白色沈殿が生じる。

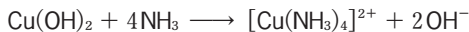


(ウ) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ は両性水酸化物ではないので、過剰の NaOH 水溶液に溶解しない。したがって、イオン反応式は(ア)、(イ)と同じになる。

(エ) 加えたアンモニア水が少量のときは、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 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 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ となり、深青色の水溶液になる。



205 問 9. 解 (1) この混合溶液に希塩酸を加えると、 PbCl_2 の白色沈殿を生じる。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、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 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、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ 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、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ が無色のテトラヒドロキシドアルミン酸イオン $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ となって溶解する。これをろ過して $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 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、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の白色沈殿を生じる。過剰のアンモニア水を加えると、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が無色のテトラアンミン亜鉛(II)イオン $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ となって溶解し、ろ液に含まれることになる。

◆ 章末問題 ◆

- 209 【1】 解 (1) (a) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 水酸化銅(II)
 (b) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, テトラアンミン銅(II)イオン
 (c) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ニクロム酸イオン
 (d) Cr^{3+} , クロム(III)イオン
 (e) $\text{Al}(\text{OH})_3$, 水酸化アルミニウム
 (f) $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, テトラヒドロキシドアルミン酸イオン
 (g) AgCl , 塩化銀
 (h) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, ジアンミン銀(I)イオン
 (i) Fe^{3+} , 鉄(III)イオン
 (j) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 水酸化鉄(III)

- (2) ① $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$
 ② $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
 ③ $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$
 ④ $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$

解説 Cu^{2+} を含む水溶液に NH_3 水を少量加えると、水酸化銅(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の青白色沈殿が生じる。これに過剰の NH_3 水を加えると、テトラアンミン銅(II)イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ が生じ、深青色の水溶液となる。

クロム酸イオン CrO_4^{2-} (黄色)を含む水溶液に酸を加えると、ニクロム酸イオン $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (赤橙色)に変化する。

逆に、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ を含む水溶液に塩基を加えると、クロム酸イオンに戻すことができる。



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ は酸性条件では酸化剤としてはたつき、クロム(III)イオン Cr^{3+} (緑色)に変化する。

Al^{3+} を含む水溶液に NaOH 水溶液を少量に加えると、水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ の白色沈殿が生じる。これに NaOH 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 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ が生じ、無色の水溶液となる。

Ag^+ を含む水溶液に HCl 水溶液を加えると、塩化銀 AgCl の白色沈殿が生じる。これに NH_3 水を過剰に加えると、ジアンミン銀(I)イオン $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ が生じ、無色の水溶液となる。

Fe^{2+} を含む水溶液(淡緑色)を酸化剤を用いて酸化すると、 Fe^{3+} を含む水溶液(黄褐色)に変化する。これに NaOH 水溶液を加えると、水酸化鉄(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の赤褐色沈殿が生じる。

Fe^{3+} を含む水溶液を還元剤を用いて還元すると、 Fe^{2+} の水溶液に戻すことができる。

209 【2】 解 (1) A:(イ) B:(オ) C:(ア)
D:(エ)

(2) A: AgCl , 白色 B: CuS , 黒色
C: $\text{Pb}(\text{OH})_2$, 白色 D: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 赤褐色

解説 A: Ag^+ , Cu^{2+} , $\text{Al}^{3+}(\text{Ag}^+)$

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。

B: Na^+ , Cu^{2+} , $\text{Fe}^{2+}(\text{Cu}^{2+})$

混合水溶液に酸性条件で硫化水素を通じると、硫化銅(II)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。

C: Ag^+ , Pb^{2+} , $\text{Cu}^{2+}(\text{Pb}^{2+})$

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。

D: Al^{3+} , Zn^{2+} , $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{3+})$

混合水溶液に NaOH 水溶液を十分に加えると、水酸化鉄(III)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。

209【3】解 (1) A : AgCl B : PbCrO_4 C : CuS
D : $\text{Fe}(\text{OH})_3$ E : ZnS

(2) Na^+

(3) 炎色反応で、炎が黄色になることを確認する。

(4) ① 加えた H_2S を取り除くため。

② Fe^{3+} が H_2S によって還元されて Fe^{2+} に変化しており、その Fe^{2+} を希硝酸によって酸化し Fe^{3+} に戻すため。

解説 (1) 混合水溶液に希塩酸を加えると、 AgCl 、 PbCl_2 が一緒に沈殿する。このうち、 PbCl_2 は熱水に溶けるので、沈殿Aは AgCl (白色) である。また、 PbCl_2 は熱水に溶けると Pb^{2+} となり、 CrO_4^{2-} と反応する。沈殿Bは PbCrO_4 (黄色) である。

希塩酸を加えたる液は酸性なので、 H_2S を通じると生じる沈殿Cは CuS (黒色) である。このろ液中では、 Fe^{3+} は H_2S (還元剤) によって Fe^{2+} に変化しているの、 HNO_3 (酸化剤) を加えて Fe^{3+} に戻す必要がある。

続いて、 NH_3 水を十分に加えたとき、生じる沈殿Dは、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (赤褐色) である。このろ液は塩基性なので、 H_2S を通じると生じる沈殿Eは、 ZnS (白色) である。

(2), (3) ろ液Fに残った金属イオンは Na^+ である。

Na^+ はいかなる試薬を加えても沈殿を生じないので、炎色反応で炎が黄色になることで確認する。

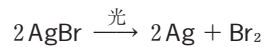
(4) ① ろ液を沸騰させて H_2S を取り除く。こうしておかないと、希硝酸を加えた時点で H_2S が酸化され多量のSが遊離するので、再度、ろ過が必要になる。また、その後、 NH_3 を加えた段階で、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と共に ZnS が沈殿してしまうので、 Fe^{3+} と Zn^{2+} の分離が困難となる恐れがある。

② 希硝酸を加えないと、ろ液中には Fe^{2+} が存在しており、このまま NH_3 水を加えると、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (緑白色) が沈殿する。なお、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ よりも $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (赤褐色) の方が水への溶解度が小さいので、試料中に含まれる鉄イオンを完全に沈殿として分離するには、 Fe^{2+} を酸化して Fe^{3+} に戻しておく方がよい。

209【4】解 (1) 誤 (2) 誤 (3) 正 (4) 誤

解説 (1) 鉄鉱石を石灰石とコークスとともに溶鉱炉で加熱すると得られる鉄は、約4%の炭素を含む銑鉄で、硬くてもろく、鋳物などに用いられる。×
(2) 銅と亜鉛の合金は黄銅とよばれ、楽器、5円硬貨などに使われる。銅像に使われているのは、銅とスズの合金である青銅である。×

(3) 臭化銀に光が当たると、銀と臭素に分解される。この性質を感光性といい、臭化銀は写真フィルムの感光剤として利用される。○



(4) 金は金属中で、銀、銅に次いで電気・熱の伝導性が大きい。金はイオン化傾向が最小で、最も酸化されにくいことから、装飾品だけでなく、電子機器の配線などに利用される。×

■ 第4編 有機化合物 ■

【第1章 有機化合物の分類と分析】

223 類題 1. 解 C_3H_8O

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、

$$C \text{ の質量 } : 66.0 \text{ mg} \times \frac{12}{44} = 18 \text{ mg}$$

$$H \text{ の質量 } : 36.0 \text{ mg} \times \frac{2.0}{18} = 4.0 \text{ mg}$$

$$O \text{ の質量 } : 30.0 \text{ mg} - (18 \text{ mg} + 4.0 \text{ mg}) = 8 \text{ mg}$$

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 C_3H_8O (式量 60) となる。

分子量は 60 なので、分子式も C_3H_8O となる。

◆ 章末問題 ◆

225 【1】 解 (1) ア (2) イ (3) エ (4) ウ
(5) カ (6) オ (7) キ (8) ク (9) ケ
(10) コ

解説 (1), (2) 有機化合物は共有結合からなり、非電解質であるものが多い。無機化合物はイオン結合からなり、電解質であるものが多い。

(3), (4) 有機化合物は、無機化合物と比べて構成原子の種類が少ないが、化合物の数は非常に多い。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ができるからである。無機化合物は、構成原子の種類は多いが、化合物の数は有機化合物に比べて少ない。

(5), (6) 有機化合物の多くは分子からなり、融点は比較的低いものが多い。無機化合物の多くはイオンからなり、融点の高いものが多い。

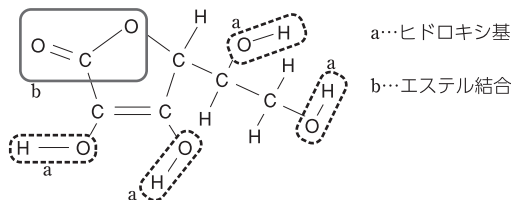
(7), (8) 有機化合物は、水よりも有機溶媒に溶けやすいものが多い。無機化合物は、有機溶媒よりも水に溶けやすいものが多い。

(9), (10) 有機化合物は可燃性のものが多く、完全燃焼するとCは CO_2 、Hは H_2O になる。無機化合物は、不燃性のものが多い。

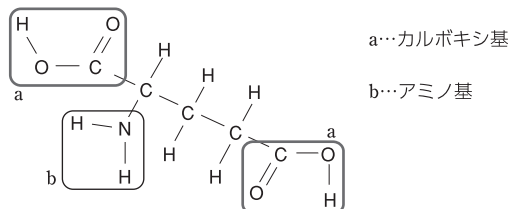
225 【2】 解 (1) ヒドロキシ基, エステル結合

(2) カルボキシ基, アミノ基

解説 (1)



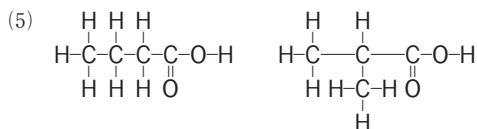
(2)



225 【3】 解 (1) A : 塩化カルシウム, B : ソーダ石灰

(2) 逆になくと、ソーダ石灰に水と二酸化炭素の両方が吸収されてしまうため、試料中の炭素と水素の質量を別々に求めることができなくなる。

(3) C_2H_4O (4) $C_4H_8O_2$



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 CO_2 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 $CaCl_2$ に水 H_2O を吸収させ、装置Bに詰めたソーダ石灰 ($CaO + NaOH$ の混合物) に二酸化炭素を吸収させる。

(2) 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。

(3) 化合物Xに含まれる炭素、水素、酸素の質量を求める。

$$C \text{ の質量 } : 1.6 \text{ g} \times \frac{12}{44} \approx 0.436 \text{ g}$$

$$H \text{ の質量 } : 0.64 \text{ g} \times \frac{2.0}{18} \approx 0.071 \text{ g}$$

$$O \text{ の質量 } : 0.79 - (0.436 + 0.071) = 0.283 \text{ g}$$

化合物Xの組成式を $C_xH_yO_z$ とおくと、

$$x : y : z = \frac{0.436}{12} : \frac{0.071}{1.0} : \frac{0.283}{16}$$

$$\approx 0.036 : 0.071 : 0.018$$

$$\approx 2 : 4 : 1$$

よって、化合物Xの組成式は C_2H_4O となる。

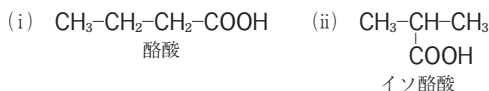
- (4) 分子式は組成式を整数(n)倍したものだから、
(組成式の式量) $\times n$ =分子量 となる。

$$(C_2H_4O)_n=88 \quad 44n=88$$

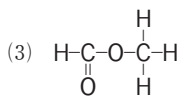
$$n=2$$

よって、化合物Xの分子式は、 $C_4H_8O_2$

- (5) 化合物X中の炭化水素基の分子式は、
 $C_4H_8O_2 - CHO_2$ (カルボキシ基) = C_3H_7
 C_3 の炭素骨格には直鎖のものしかないが、カルボキシ基の結合位置に次の2通りがある。



225 【4】 解 (1) CH_2O (2) $H-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-H$



解説 (1) この有機化合物Yの質量を100gとすると、化合物中の炭素、水素、酸素の質量は、それぞれ40.0g, 6.7g, 53.3gとなる。

化合物Yの組成式を $C_xH_yO_z$ とすると、

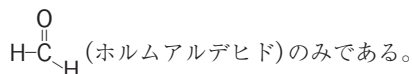
$$x : y : z = \frac{40.0}{12} : \frac{6.7}{1.0} : \frac{53.3}{16}$$

$$\approx 3.3 : 6.7 : 3.3$$

$$\approx 1 : 2 : 1$$

よって、化合物Yの組成式は CH_2O

- (2) 化合物YがO原子を1個もつので、その分子式も CH_2O である。原子価がCが4, Hが1, Oが2であるため、考えられる構造式は、



- (3) 分子式は組成式を整数(n)倍したものだから、
(組成式の式量) $\times n$ =(分子量) となる。

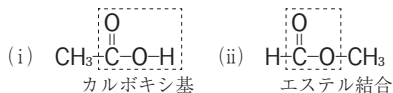
$$(CH_2O)_n=60 \quad 30n=60$$

$$n=2$$

よって、化合物Yの分子式は $C_2H_4O_2$ となる。化合物Y中の炭化水素基の分子式は、



これを $-H$, $-CH_3$ に分けて構造を考えると、

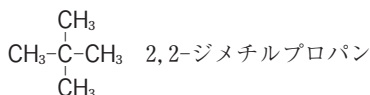
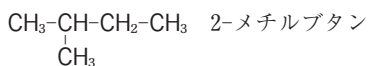


- (i)はカルボキシ基をもつカルボン酸(酢酸)で不適、
(ii)はエステル結合をもつエステル(ギ酸メチル)である。

【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、 CH_3- や $-CH_2-$, $-COOH$ のように表したものもある。

227 問 1. 解 $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ ペンタン



解説 有機化合物の異性体は、炭素原子のつながり方(これを炭素骨格という)の違いを考えることが重要であり、この後、必要な数の水素原子をつけていけばよい。

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。

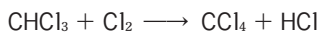
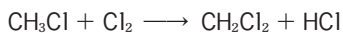
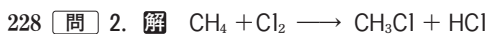
① まず、枝分れのない直鎖の炭素骨格(主鎖)を考える。

② 次に、枝分れの構造(側鎖)を考える。

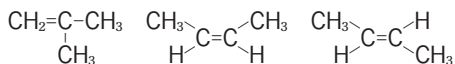
C 1個(実際にはメチル基 CH_3-)を端から切り離し、残った炭素骨格の末端以外の場所につける。(末端につけると、①と同じものになるので注意する。また、左右と上下の対称性により、同じものになる場合があるので注意する。)

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 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原子が次々にCl原子に置換される反応が起こる。



解説 アルケンは、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。

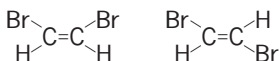
② ①の末端のC 1個を切り離し、残った炭素骨格の

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 $\begin{matrix} X^1 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ X^2 \end{matrix} = \begin{matrix} X^3 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ X^4 \end{matrix}$ のとき、 $X^1 \neq X^2$ かつ $X^3 \neq X^4$ 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が必要である。

233 問 4. 解



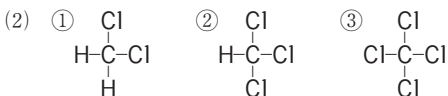
解説 アセチレン 1 分子に臭素 1 分子が付加する反応は、



生成物の 1,2-ジブromo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。

◆ 章末問題 ◆

235 【1】 解 (1) 置換反応



- (3) (ア) クロロメタン (塩化メチル)
 (イ) ジクロロメタン (塩化メチレン)
 (ウ) トリクロロメタン (クロロホルム)

解説 (3) 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)、ブromo (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最も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。

235 【2】 解 (1) (a) 付加反応 (b) 付加重合

- (2) ① $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$ ② CH_3-CH_3 ③ $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$
 クロロエタン エタン 1,2-ジブromoエタン
 ④ $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ⑤ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$
 1,2-ジクロロエタン エタノール

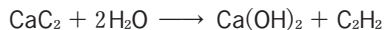
- 解説 (1) (a) エチレンの C=C 結合のうちの 1 本が開いて、その部分に他の原子や原子団 (基) が結合する反応を付加反応という。
 (b) エチレンは適当な条件 (高温・高圧、触媒存在) の下では、同種の分子どうしが次々に付加反応を起こし、鎖状に結合してポリエチレンを生成する。この反応を付加重合という。
 (2) ① AlCl_3 を触媒として、エチレンに塩化水素を付加させると、クロロエタンが生成する。
 ② Pt や Ni を触媒として、エチレンに水素を付加させると、エタンが生成する。
 ③、④ 臭素 Br_2 と塩素 Cl_2 は、常温でも容易にエチレンに付加して、それぞれ 1,2-ジブromoエタン、1,2-ジクロロエタンを生成する。
 ⑤ リン酸 H_3PO_4 を触媒として、エチレンに水を付加させると、エタノールが生成する。

235 【3】 解 (1) 付加反応

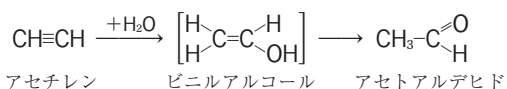
- (2) ① CaC_2 , 炭化カルシウム (カーバイド)
 ② $\begin{matrix} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{Cl} \end{matrix}$ ③ $\begin{matrix} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ & & || \\ & & \text{O} \end{matrix}$
 塩化ビニル 酢酸ビニル
 ④ $\begin{matrix} \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ || \\ \text{O} \end{matrix}$ ⑤ $\begin{matrix} \text{CH} & -\text{CH} & \text{CH} \\ / & & \backslash \\ \text{CH} & -\text{CH} & \text{CH} \end{matrix}$ ⑥ $\begin{matrix} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{matrix}$
 アセトアルデヒド ベンゼン エチレン

解説 (1) アルキンは、アルケンと同じように付加反応を起こしやすい。アルキンの C≡C 結合のうち、まず 1 本が開いて C=C 結合となり、さらにもう 1 本が開いて C-C 結合となる。すなわち、2 段階の付加反応が起こることがある。

- (2) ① 炭化カルシウムに水を加えると、アセチレンが生成する。

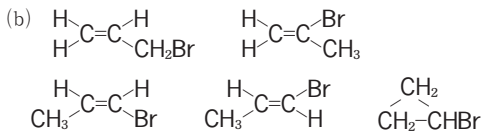
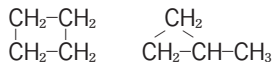
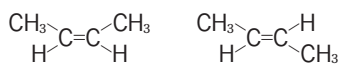
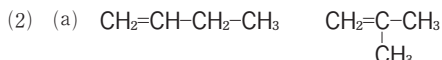
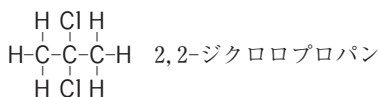
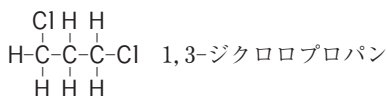
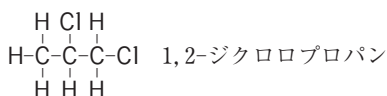
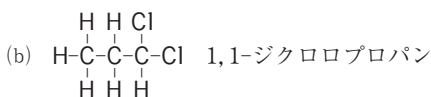
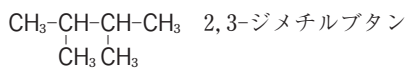
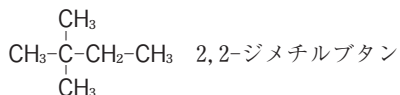
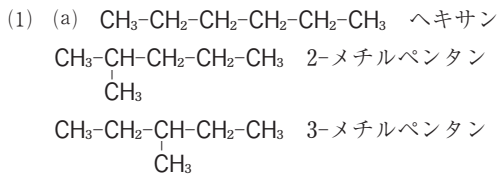


- ② 触媒 (HgCl_2 など) を用いて、アセチレンに塩化水素を付加すると、塩化ビニルが生成する。
 ③ 触媒 ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ など) を用いて、アセチレンに酢酸を付加すると、酢酸ビニルが生成する。
 ④ 触媒 (HgSO_4) を用いて、アセチレンに水を付加すると、不安定なビニルアルコールを経て、安定な異性体であるアセトアルデヒドが生成する。

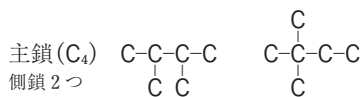
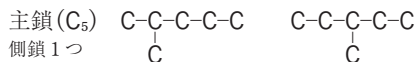
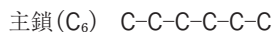


- ⑤ 適当な触媒(Fe など)を用いてアセチレンを加熱すると、3分子が結合してベンゼンが生成する。
- ⑥ Ni や Pt を触媒として、アセチレンに水素1分子を付加するとエチレンが生じ、さらに水素1分子を付加するとエタンが生成する。

235 【4】 解

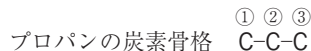


解説 (1) (a) 炭素骨格が C_6 (側鎖なし) \rightarrow C_5 (側鎖1つ) \rightarrow C_4 (側鎖2つ)の順に考える。側鎖は端でない位置にC原子をつけること(端にC原子をつけても、側鎖とはならないので注意する)。



- (b) 炭化水素のハロゲン置換体の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。

$\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ は、プロパン C_3H_8 の塩素二置換体として考える。プロパンには異性体がないので、炭素骨格は1通りしかない。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。

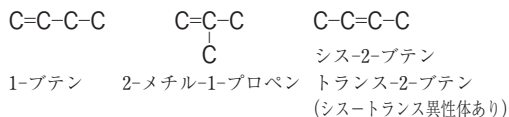


- (i) Cl原子の位置を①に固定すると、もう1個のCl原子の置換位置は、①、②、③の3通りある。

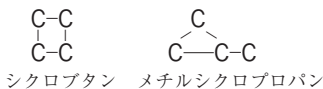
- (ii) Cl原子の位置を②に固定すると、もう1個のCl原子の置換位置は、②の1通りしかない。

- (2) (a) 分子式 C_4H_8 の化合物には、鎖式炭化水素の(i)アルケン C_nH_{2n} ($n \geq 2$) と、環式炭化水素の(ii)シクロアルカン C_nH_{2n} ($n \geq 3$) が該当する。

(i) のとき



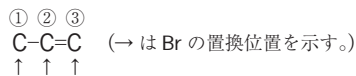
(ii) のとき



- (b) $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ は C_3H_6 の臭素一置換体として考える。

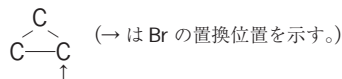
分子式 C_3H_6 の化合物には、(i)プロペンと(ii)シクロプロパンが該当する。

- (i) プロペンの炭素骨格に、Br原子1個を置換させる。



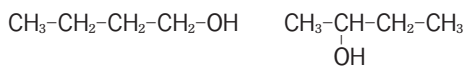
ただし、③にはシストランス異性体が存在する。

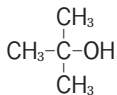
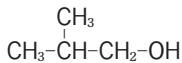
- (ii) シクロプロパンの炭素骨格に、Br原子1個を置換させる。



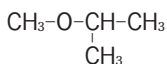
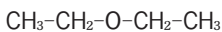
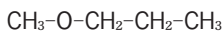
【第3章 アルコールと関連化合物】

240 問 5. 解 [単体のナトリウムと反応するもの]



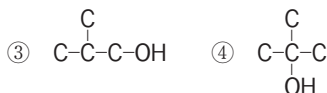
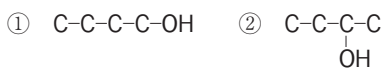
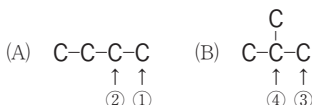


[単体のナトリウムと反応しないもの]

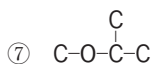
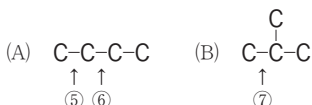


解説 分子式 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ は、一般式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ に該当するので、(I)飽和一価アルコール または (II)エーテルである。

(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。

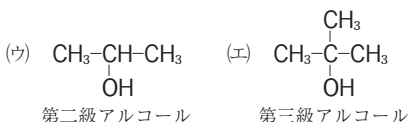


①~④のアルコールは、金属 Na と反応して H_2 を発生し、ナトリウムアルコキシドを生成する。

⑤~⑦のエーテルは、金属 Na と反応しない。

242 **問** 6. **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。

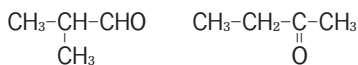


(1) 酸化されてアルデヒドになるのは、第一級アルコールであるエタノール。

(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-プロパノール。

(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。

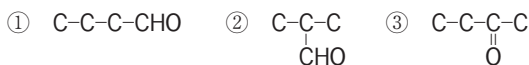
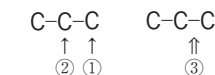
242 **問** 7. **解** $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$



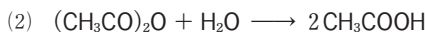
解説 炭素数が3以上からなるアルデヒドとケトンは、互いに構造異性体の関係にある。

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

>C=O の結合位置(⇒)を考える。



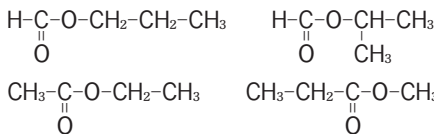
246 **問** 8. **解** (1) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$



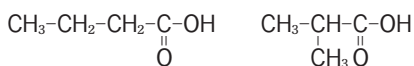
解説 (1) 酢酸と水酸化ナトリウムとの反応は中和反応であり、酢酸ナトリウム(塩)と水が生成する。

(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)。

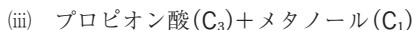
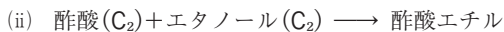
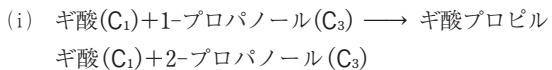
249 **問** 9. **解** [エステル]



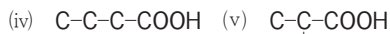
[カルボン酸]



解説 炭素数が2以上からなるエステルとカルボン酸は、互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。



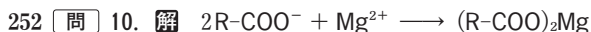
分子式 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ のカルボン酸の異性体には、炭素骨格が(iv)直鎖と(v)枝分れの2種類がある。



酪酸

イソ酪酸

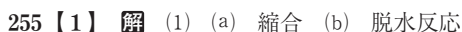
参考 エステルは、カルボン酸名の後にアルコールのアルキル基をつけて命名される。



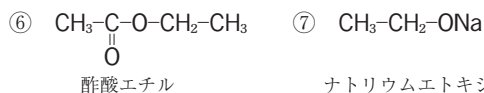
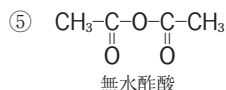
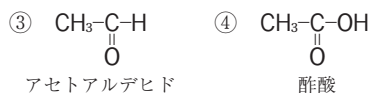
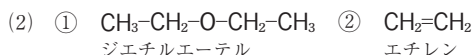
解説 セッケンは、脂肪酸 $\text{R}-\text{COOH}$ のナトリウム塩の総称で、化学式では $\text{R}-\text{COONa}$ と表される。

セッケンを Mg^{2+} を含む水で使用すると、水に溶けにくい塩 $(\text{R}-\text{COO})_2\text{Mg}$ が生じて沈殿してしまう。よって、 Mg^{2+} 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。

◆ 章末問題 ◆



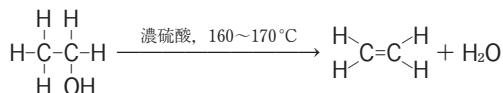
(c) 付加反応 (d) 酸化 (e) エステル化



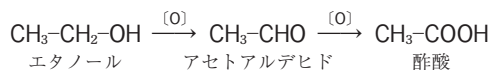
解説 ① エタノールと濃硫酸を約 130°C に加熱すると、分子間脱水(縮合)が起こり、ジエチルエーテルが生成する。



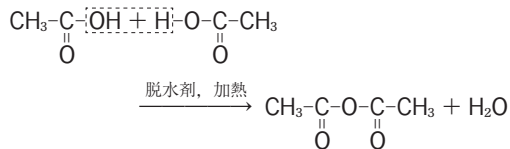
② エタノールと濃硫酸を $160\sim 170^\circ\text{C}$ に加熱すると、分子内で脱水反応が起こり、エチレンが生成する。



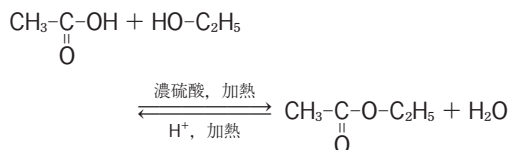
③, ④ エタノールを硫酸酸性の二クロム酸カリウムなどの酸化剤で酸化すると、アセトアルデヒドを経て酢酸が生成する。



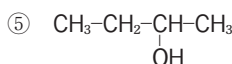
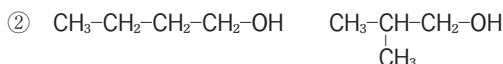
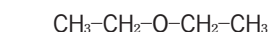
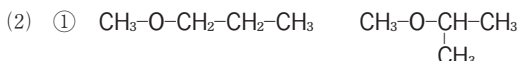
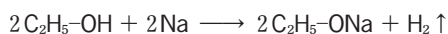
⑤ 酢酸に適当な脱水剤を加えて加熱すると、酢酸2分子から水1分子が取れて(縮合)、無水酢酸が生じる。



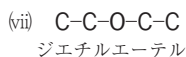
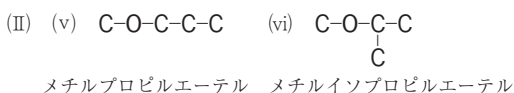
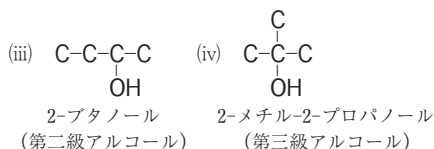
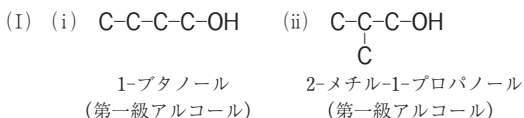
⑥ 酢酸とエタノールに濃硫酸(触媒)を加えて加熱すると、エステル化が起こり、酢酸エチルとよばれるエステルが生成する。



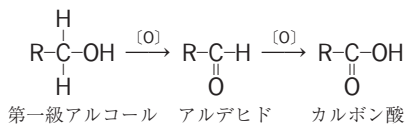
⑦ エタノールに金属 Na を加えると、ヒドロキシ基 $-\text{OH}$ の H が Na で置換され、水素が発生してナトリウムエトキシドが生成する。



解説 (1) 分子式 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ の化合物は、一般式「 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ 」に該当するので、(I)飽和一価アルコールと(II)エーテル類である。考えられる構造異性体は、(I)が4種類、(II)が3種類で、合計7種類である。



(2) ① 金属 Na と反応しないのは、エーテル類の(v), (vi), (vii)である。
② 酸化剤により2段階に酸化されるのは、第一級アルコールの(i), (ii)である。



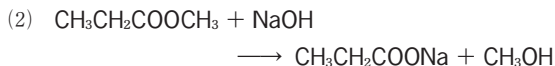
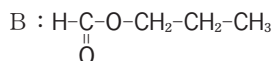
③ 酸化剤により酸化されにくいのは、第三級アルコールとエーテル類であるが、そのうち金属 Na と反応するのは、第三級アルコールの(iv)である。

④ ヨードホルム反応は、(a) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{R}, \text{H})$ または
(b) $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-(\text{R}, \text{H})$ のような構造をもつ化合物で

陽性である。第二級アルコールの(iii)には(b)の構造が含まれ、ヨードホルム反応を示す。

⑤ 結合している原子や原子団が4つとも異なる炭素原子(不斉炭素原子)を1個もつ化合物には、1組の鏡像異性体が存在する。第二級アルコールの(iii)には不斉炭素原子が存在するので、鏡像異性体が存在する。

255【3】 解 (1) A : $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$



解説 (1) まず、エステル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種類のアシル基(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を注意する。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合せは次の4通りである。

- ① H と C_3H_7 : $\text{H}-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ギ酸プロピル
 - ② H と C_3H_7 : $\text{H}-\text{COO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ギ酸イソプロピル
 - ③ CH_3 と C_2H_5 : $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ 酢酸エチル
 - ④ C_2H_5 と CH_3 : $\text{C}_2\text{H}_5-\text{COO}-\text{CH}_3$ 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は②と決まる。よって、Bは①である。

D : 残りの④である。

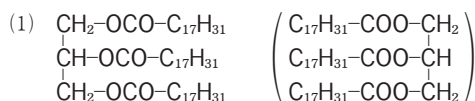
(2) エステルに希塩酸または希硫酸を加えて加熱すると、 H^+ が触媒としてはたらき、カルボン酸とアルコールに加水分解される。



一方、エステルにNaOH水溶液を加えて加熱すると、カルボン酸のナトリウム塩とアルコールに完全に加水分解される。この反応を特にけん化という。



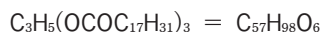
255【4】 解



(2) 878 (3) 0.153L (4) 1.03g

解説 (1) 油脂Aは、三価アルコールのグリセリン分子中の3つの $-\text{OH}$ に、不飽和脂肪酸のリノール酸3分子がそれぞれエステル結合したものである。

(2) 油脂Aを示性式と分子式で表すと、



分子量は、 $12 \times 57 + 1 \times 98 + 16 \times 6 = 878$

(3) 油脂Aを構成するリノール酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ は、同じ炭素数の飽和脂肪酸のステアリン酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ に比べてHが4個少ないので、1分子中に $\text{C}=\text{C}$ 結合を2個含む不飽和脂肪酸である。よって、油脂A 1分子中に含まれる $\text{C}=\text{C}$ 結合の数は、 $2 \times 3 = 6$ (個) である。

したがって、油脂A 1 mol に付加する H_2 は最大6 mol である。必要な H_2 の体積(標準状態)を x [L] とすると、

$$\frac{1.00 \text{ g}}{878 \text{ g/mol}} \times 6 = \frac{x \text{ [L]}}{22.4 \text{ L/mol}}$$

$$x = 0.1530 \cdots \text{L} \approx 0.153 \text{ L}$$

(4) 油脂A 1分子中には、エステル結合が3個含まれるから、油脂A 1 mol を完全にけん化するには、NaOH 3 mol が必要であり、生成するリノール酸ナトリウム(セッケン)も3 mol である。リノール酸ナトリウム $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COONa}$ の式量は302だから、生成するセッケンの質量を x [g] とおくと、

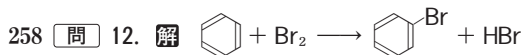
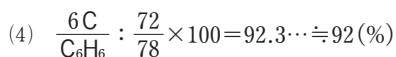
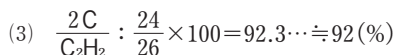
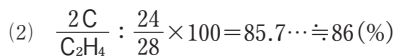
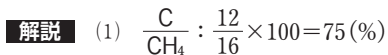
$$\frac{1.00 \text{ g}}{878 \text{ g/mol}} \times 3 = \frac{x \text{ [g]}}{302 \text{ g/mol}}$$

$$x = 1.031 \cdots \text{g} \approx 1.03 \text{ g}$$

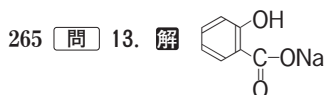
【第4章 芳香族化合物】

257 問 11. 解 (1) 75% (2) 86% (3) 92%

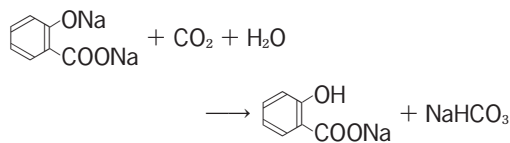
(4) 92%



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) FeBr₃が触媒としてはたらく。

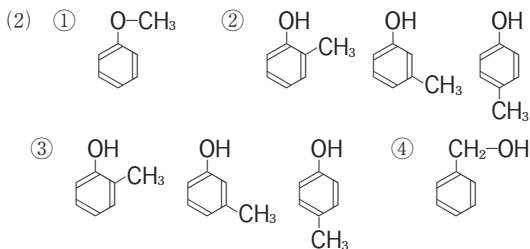


解説 酸の強さはカルボン酸>炭酸(二酸化炭素の水溶液)>フェノール類の順である。炭酸はフェノール類より強い酸ではあるが、カルボン酸よりは弱い酸であるため、-ONaとは反応して-OHに変化するが、-COONaとは反応しないので、サリチル酸ナトリウムが生じる。

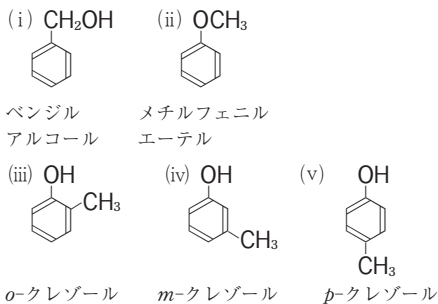


◆ 章末問題 ◆

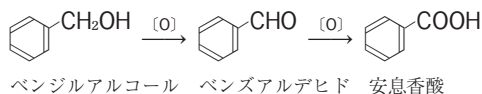
278 **【1】 解** (1) 5種類



解説 (1) 分子式 C₇H₈O の芳香族化合物の構造は、
 (I) ベンゼンの一置換体とすると、置換基 X は、
 C₇H₈O - C₆H₅ = CH₃O
 (II) ベンゼンの二置換体とすると、置換基 X, Y は、
 C₇H₈O - C₆H₄ = CH₃O
 これを (X, Y) に分けると (-CH₃, -OH) しかない。
 よって、考えられる構造異性体は 5 種類である。

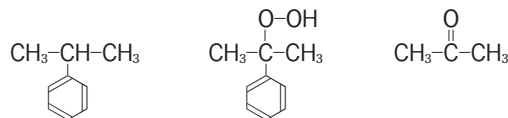


- (2) ① 金属 Na と反応しないのは、エーテルの(ii)である。
 ② NaOH 水溶液と反応するのは、弱酸性を示すフェノール類の(iii), (iv), (v)である。
 ③ FeCl₃ 水溶液を加えると青~紫色に呈色するのは、フェノール類の(iii), (iv), (v)である。
 ④ 酸化するとアルデヒドを生じるのは、第一級アルコールの(i)である。

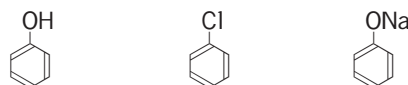


278 **【2】 解** (1) (a) 酸化 (b) 塩素化(ハロゲン化)
 (c) スルホン化 (d) 中和 (e) アルカリ融解
 (f) ニトロ化 (g) 還元 (h) ジアゾ化

- (2) ① クメン ② クメンヒドロペルオキシド ③ アセトン



- ④ フェノール ⑤ クロロベンゼン ⑥ ナトリウムフェノキシド



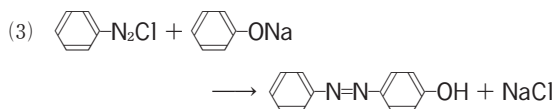
- ⑦ ベンゼンスルホン酸 ⑧ ベンゼンスルホン酸ナトリウム



- ⑨ ニトロベンゼン ⑩ アニリン塩酸塩



- ⑪ アニリン ⑫ 塩化ベンゼンジアゾニウム



解説 (1), (2) ベンゼンを酸触媒の下でプロペンに付加させて, ①クメン(イソプロピルベンゼン)をつくる。次に空気酸化(a)して, ②クメンヒドロペルオキシドとした後, 希硫酸で分解すると, ③アセトンと④フェノールが生成する(クメン法)。

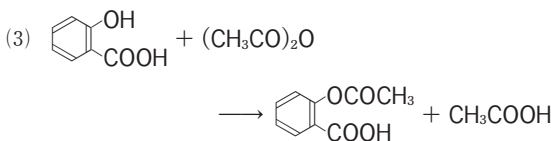
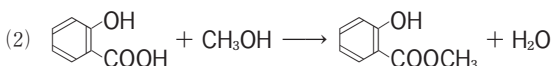
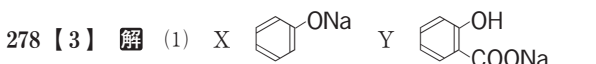
ベンゼンを鉄触媒を用いて塩素で塩素化(b)して, ⑤クロロベンゼンとする。これを NaOH 水溶液と高温, 高压で反応させて⑥ナトリウムフェノキシドとした後, 水溶液を酸性にすると, 弱酸の④フェノールが遊離する。

また, ベンゼンを濃硫酸でスルホン化(c)して, ⑦ベンゼンスルホン酸をつくり, NaOH 水溶液で中和(d)して, ⑧ベンゼンスルホン酸ナトリウムとする。この結晶を NaOH (固)とともに高温でアルカリ融解(e)すると, ⑥ナトリウムフェノキシドが生成する。

ベンゼンを濃硫酸と濃硝酸(混酸)でニトロ化(f)して⑨ニトロベンゼンとし, これをスズと濃塩酸を用いて還元(g)すると, ⑩アニリン塩酸塩が得られる。これに NaOH 水溶液を加えると, 弱塩基の⑪アニリンが遊離する。

アニリンを 5°C 以下で塩酸と亜硝酸ナトリウムと反応させる(ジアゾ化(h))と, ⑫塩化ベンゼンジアゾニウムが生成する。塩化ベンゼンジアゾニウムは, 5°C 以上では徐々に分解して④フェノールになる。

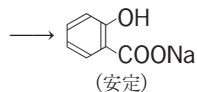
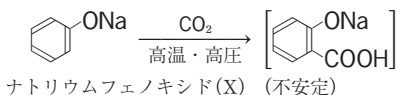
(3) 塩化ベンゼンジアゾニウムの水溶液に低温でナトリウムフェノキシドの水溶液を反応させると, 橙赤色の *p*-フェニルアゾフェノール(*p*-ヒドロキシアゾベンゼン)が生成する。この反応を, ジアゾカップリングという。



(4) (2): 消炎鎮痛剤 (3): 解熱鎮痛剤

解説 (1) サリチル酸の工業的製法は次の通り。

ナトリウムフェノキシド(X)の結晶に, 高温, 高压で CO₂ を反応させると, サリチル酸ナトリウム(Y)が得られ, これに希硫酸を作用させると, サリチル酸(弱酸)が生成する。



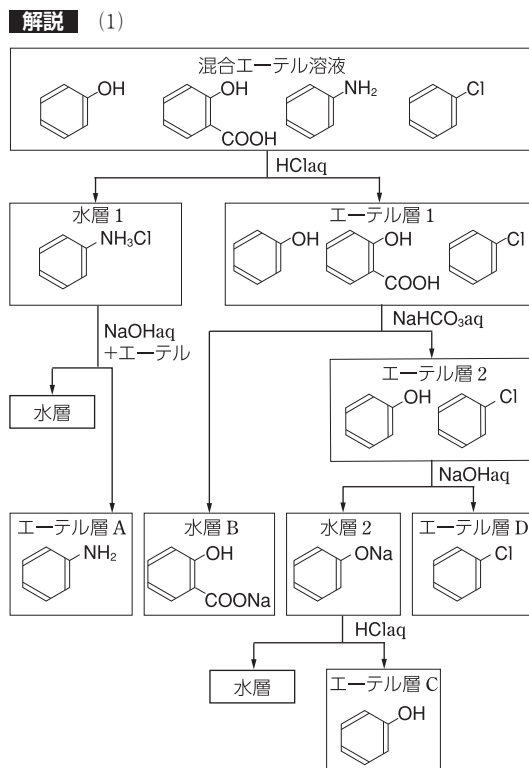
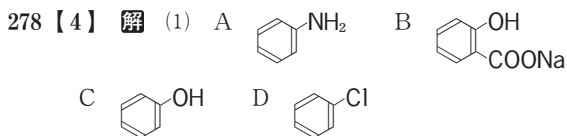
サリチル酸ナトリウム(Y)

サリチル酸ナトリウム(Y)の2つの置換基のうち, 酸としての強さは, -COOH > -OH であるから, 強いほうが-COONa, 弱い方が-OH という形で安定となる。

(2) サリチル酸とメタノールに濃硫酸(触媒)を加えて加熱すると, サリチル酸メチルが生成する(エステル化)。このとき, サリチル酸はカルボン酸としてはたらいっている。

(3) サリチル酸と無水酢酸に濃硫酸(触媒)を加えて放置すると, アセチルサリチル酸が生成する(アセチル化)。このとき, サリチル酸はフェノール類としてはたらいっている。

(4) サリチル酸メチルは強いハッカ臭のある無色の液体で, 消炎鎮痛剤に用いられる。アセチルサリチル酸は無色の結晶で, 解熱鎮痛剤に用いられる。

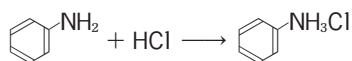


■ 第5編 高分子化合物 ■

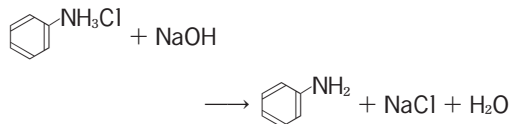
【第1章 高分子化合物の特徴】

◆ 章 末 問 題 ◆

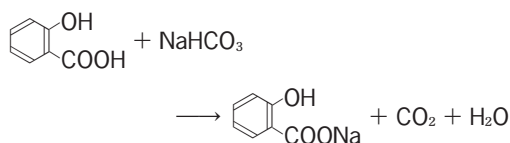
- (1) 混合エーテル溶液に希塩酸を加えると、塩基性物質のアニリンがアニリン塩酸塩となって水層1に移動する。



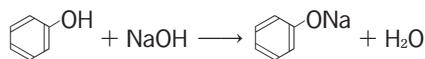
ここへ強塩基のNaOH水溶液を加えると、弱塩基のアニリンが遊離し、エーテル層Aに移動する。



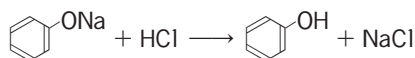
エーテル層1に炭酸水素ナトリウムNaHCO₃水溶液を加えると、炭酸よりも強い酸性物質であるサリチル酸がサリチル酸ナトリウムとなって水層Bに移動する。



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2へ移動する。

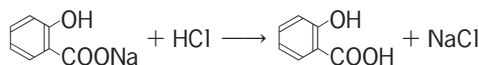


ここへ強酸の希塩酸を加えると、弱酸のフェノールが遊離し、エーテル層Cへ移動する。



エーテル層Dには、酸の水溶液とも塩基の水溶液とも反応しない中性物質のクロロベンゼンが残る。

- (2), (3) 水層Bに溶けているサリチル酸ナトリウムは弱酸の塩なので、強酸である希塩酸を加えると、弱酸であるサリチル酸(X)が遊離する。



- 291 【1】 解 (1) ① 付加重合 ② 縮合重合

- ③ 付加縮合 ④ 縮合重合

- (2) Mn (3) $Mn-18(n-1)$

解説 (1) ① 二重結合をもつ単量体が、付加反応によって次々に結びついて重合体を生じる反応を、付加重合という。

②, ④ 2個以上の官能基をもつ単量体から、水などの簡単な分子がとれる縮合反応によって次々に結びついて重合体を生じる反応を、縮合重合という。

③ 付加反応と縮合反応をくり返しながら重合体を生じる反応を、付加縮合という。

- (2) 高分子化合物(重合体)を構成するくり返し単位の数を重合度 n という。

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、重合体の分子量は、単量体の分子量×重合度= Mn となる。

- (3) 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 から失われる水の分子量の総和の $(n-1) \times 18$ を差し引いた値になる。

- 291 【2】 解 (1) (a) 結晶構造 (b) 非結晶構造

- (2) (c) 軟化点 (3) (d) コロイド(粒子)

- (4) (e) 平均分子量

解説 (1) 例えば、高密度ポリエチレン(HDPE)は、結晶構造の部分が多く、分子間の隙間が少ないために密度が大きい。HDPEは、半透明で硬く、ポリ容器などに用いられる。一方、低密度ポリエチレン(LDPE)は非結晶構造の部分が多く、分子間の隙間が多いために密度は小さい。LDPEは透明で軟らかく、ポリ袋などに用いられる。

- (2) 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らかくなる。この温度を軟化点という。

- (3) デンプン分子は1個の大きさがコロイド粒子の大きさ($10^{-9} \sim 10^{-7} \text{m}$)をもつため、溶媒に分散されると、コロイド溶液となる。

- (4) 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。高分子化合物の平均分子量は、溶液の浸透圧の測定によって求めることができる。

【第2章 天然高分子化合物】

300 問 1. 解 (1) a (2) a (3) b

解説 (1) デンプンのようにらせん構造をもつ多糖にヨウ素溶液を加えると、らせん構造の中にヨウ素分子が取り込まれ、色が変化する。直鎖状構造をもつアミロースはヨウ素デンプン反応では濃青色を示す。

(2) 枝分れ構造をもつアミロペクチンは、ヨウ素デンプン反応では赤紫色を示す。さらに枝分れの多いグリコーゲンは、ヨウ素デンプン反応では赤褐色を示す。

(3) デンプンに酵素アミラーゼを十分に作用させると、加水分解されて二糖のマルトースを生じる。マルトースには還元性を示す構造が残っており、水溶液中では一部がホルミル基をもつ鎖状構造に変化し、還元性(銀鏡反応, フェーリング液の還元)を示す。

305 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-NH₂へ水素イオンH⁺が移動し、

RCH(NH₃⁺)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互いに静電気力で引きあい、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、融点が比較的高い。また、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もある。

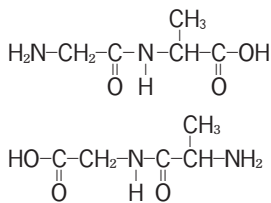
306 問 3. 解 (1) $R-CH(NH_2)-COOH + R'-OH \longrightarrow R-CH(NH_2)-COO-R' + H_2O$

(2) $R-CH(NH_2)-COOH + (CH_3CO)_2O \longrightarrow R-CH(NHCOCH_3)-COOH + CH_3COOH$

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。

307 問 4. 解



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、の2通りがあり、2種類の構造異性体が存在する。

(i) N-Gly-CO-NH-Ala-C

(ii) C-Gly-NHCO-Ala-N

(ペプチド結合に使われなかった-NH₂, -COOHをそれぞれN末端(Ⓔと表す), C末端(Ⓒと表す)という。)

308 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、

$$\begin{aligned} \text{Nの質量}[\text{g}] &= \text{NH}_3\text{の質量}[\text{g}] \times \frac{14}{17} = 0.068\text{g} \times \frac{14}{17} \\ &= 0.056\text{g} \end{aligned}$$

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、

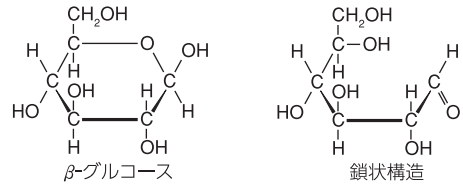
$$0.056\text{g} \times \frac{100}{16} = 0.35\text{g}$$

よって、この食品のタンパク質含有率は、

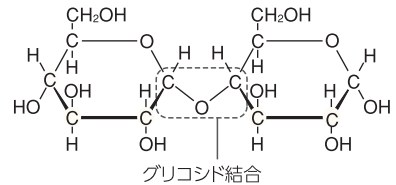
$$\frac{0.35\text{g}}{1.0\text{g}} \times 100 = 35(\%)$$

◆ 章末問題 ◆

316 【1】 解 (1)



(2), (3)



(4) アミラーゼ, マルターゼ

(5) 450g

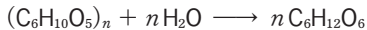
解説 (1) α -グルコースと β -グルコースは、1位のC原子に結合した-Hと-OHの向きが異なり、-OHが環の下側にあるものを α 型、-OHが環の上側にあるものを β 型という。なお、 α -グルコースと β -グルコースは、立体異性体の関係にある。

(2) マルトースは、2分子の α -グルコースが1位のC原子に結合した-OHと、もう一方の分子の4位のC原子に結合した-OHとの間で脱水縮合した構造をもつ二糖である。

(3) C-O-Cの構造を、グリコシド結合という。

(4) 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ると、単糖のグルコースになる。

(5) デンプンの加水分解の反応式は、次のようになる。



デンプン(分子量 $162n$) 1 mol から、グルコース(分子量 180) $n \text{ [mol]}$ が生成する。デンプン 405 g の加水分解で得られるグルコースの質量を $x \text{ [g]}$ とすると、

$$\frac{405 \text{ g}}{162n \text{ [g/mol]}} \times n = \frac{x \text{ [g]}}{180 \text{ g/mol}}$$

$$x = 450 \text{ g}$$

316【2】 解 (1) ウ, オ (2) オ

(3) イ, ウ, エ, キ (4) ア, ク (5) カ, ク

(6) イ, エ, キ

解説 (1) 分子式 $C_{12}H_{22}O_{11}$ である糖は二糖であり、マルトース(麦芽糖)、スクロース(ショ糖)が該当する。

(2) 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ホモ多糖である。一方、二糖のうち、マルトースを加水分解するとグルコースのみが生じるが、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が生じる。

(3) 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)である。

(4) ヨウ素デンプン反応は、多糖のうち、デンプンやグリコーゲンで起こるが、セルロースでは起こらない。

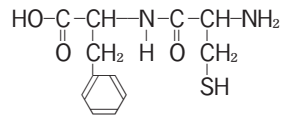
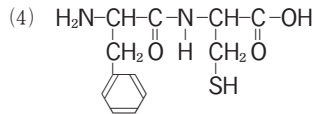
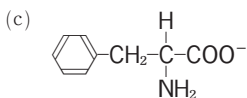
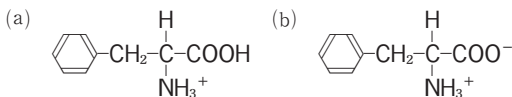
(5) 熱水に溶けないのは、多糖のうち、セルロースとアミロペクチンである。アミロースは熱水に溶け、グリコーゲンも水溶性である。

(6) 単糖(六炭糖に限る)は、酵素(チマーゼ)のはたらきによって、エタノールと CO_2 に分解される。この反応をアルコール発酵という。

316【3】 解 (1) (ア) グリシン (イ) アラニン

(2) 酸性アミノ酸：⑤、塩基性アミノ酸：⑥

(3)



解説 (1) α -アミノ酸は、一般式 $R-CH(NH_2)COOH$

で表され、 $R=H$ のグリシンだけ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。一方、 $R=-CH_3$ のアラニンおよび他の α -アミノ酸は不斉炭素原子をもつので、鏡像異性体が存在する。このうち天然に存在するものは、L型の立体構造をもつ。

(2) 分子中に $-COOH$ を 2 個もつアミノ酸を酸性アミノ酸といい、⑤グルタミン酸が該当する。分子中に $-NH_2$ を 2 個もつアミノ酸を塩基性アミノ酸といい、⑥リシンが該当する。

(3) アミノ酸の水溶液は等電点の pH になると、 $R-CH(NH_3^+)COO^-$ の構造をもつ(b)双性イオンとなる。ここへ酸を加えると、双性イオンの $-COO^-$ は H^+ を受け取って $-COOH$ となるが、 $-NH_3^+$ は変化しないのでアミノ酸は(a)陽イオンとなる。また、塩基を加えると、双性イオンの $-NH_3^+$ は H^+ を放出して $-NH_2$ となるが、 $-COO^-$ は変化しないのでアミノ酸は(c)陰イオンになる。

(4) 2 通りがあり、2 種類の構造異性体が存在する。

(i) フェニルアラニンの $-COOH$ とシステインの $-NH_2$ がペプチド結合する。

(ii) フェニルアラニンの $-NH_2$ とシステインの $-COOH$ がペプチド結合する。

316【4】 解 (1) ① キサントプロテイン反応

② ビウレット反応 ③ ニンヒドリン反応

(2) (ア) 黄 (イ) 橙黄 (ウ) 赤紫 (エ) 赤紫

解説 ① キサントプロテイン反応は、タンパク質を構成するアミノ酸のうち、チロシンなどの芳香族アミノ酸中のベンゼン環が濃硝酸によってニトロ化されるために黄色に呈色する。なお、反応溶液を塩基性になると呈色は濃くなり、橙黄色に変化する。

② ビウレット反応は、連続する 2 個以上のペプチド結合が Cu^{2+} と錯体をつくることで赤紫色に呈色する。アミノ酸 3 分子以上のトリペプチド以上のペプチドで陽性となるが、ジペプチドでは呈色しない。

③ ニンヒドリン反応は、アミノ酸およびタンパク質中に存在する遊離のアミノ基 $-NH_2$ とニンヒドリン

分子との複雑な反応によって、赤紫色に呈色する。 324 問 7. 解 10 mL

解説 0.10 mol/L 硝酸カリウム KNO_3 水溶液を陽イオン交換樹脂に通すと、 $\text{K}^+ : \text{H}^+ = 1 : 1$ の割合で交換されて、硝酸 HNO_3 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、

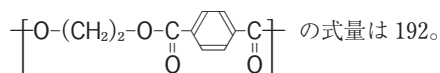
$$1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L} = 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{V'}{1000} \text{ [L]}$$

$$V' = 10 \text{ mL}$$

【第3章 合成高分子化合物】

319 類題 1a. 解 (1) 200 (2) 399 個

解説 (1) ポリエチレンテレフタラートの構成単位



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、

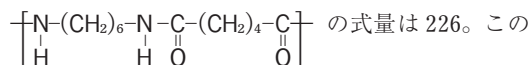
$$n = \frac{3.84 \times 10^4}{192} = 200$$

(2) 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、

$$2n - 1 = 2 \times 200 - 1 = 399 \text{ (個)}$$

319 類題 1b. 解 317 個

解説 ナイロン 66 の構成単位



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、

$$n = \frac{3.60 \times 10^4}{226} = 159.2 \dots \approx 159$$

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、

$$2n - 1 = 2 \times 159 - 1 = 317 \text{ (個)}$$



319 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($\text{C}=\text{C}$ 結合, $\text{C}\equiv\text{C}$ 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($\text{CH}_2=\text{CHX}$)やビニリデン化合物($\text{CH}_2=\text{CXXY}$)やジエン化合物($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CX}=\text{CH}_2$)のように、分子内に $\text{C}=\text{C}$ 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 $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合をもつモノマーを用いる場合もある。

◆ 章末問題 ◆

330 【1】 解

- (1) ① $\text{CH}_2-\text{NHCO}-\text{CH}_2$
 $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$
- ② $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$
- ③ $\text{CH}=\text{CH}_2$

- ④ $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$
- ⑤ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- ⑥ $\text{CH}_2=\text{CHCN}$
- ⑦ $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$
- ⑧ $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$
- ⑨ 
- ⑩ $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$

- (2) (a) ① (b) ②, ⑩ (c) ⑥ (d) ③, ⑤ (e) ⑧, ⑨
- (3) (a) 開環重合 (b) 縮合重合 (c) 付加重合 (d) 共重合 (e) 付加縮合

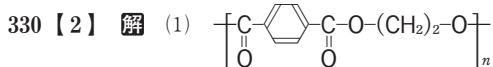
解説 (2) (a), (b) 脂肪族のポリアミド系繊維をナイロンといい、いずれも分子中にアミド結合 $-\text{CONH}-$ をもつ。ナイロン 6 は環状アミドのカプロラクタムの開環重合で得られる。ナイロン 66 は、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの縮合重合で得られる。

(c) 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。

(d) スチレンと 1, 3-ブタジエンを共重合させると、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)が得られる。SBR は、自動車用タイヤに多く利用される。

(e) フェノールとホルムアルデヒドを酸・塩基を触媒として反応させると、まず、フェノールに対する HCHO の付加反応、続いてその生成物と別の

フェノールとの縮合反応が連続的に起こり、立体網目状構造をもつフェノール樹脂が生成する。この反応を付加縮合という。



- (2) 62.5% (3) 4.2×10^2 個 (4) 1.9 g

解説 (1) 二価アルコールのエチレングリコールと二価カルボン酸のテレフタル酸を縮合重合させると、分子内に多数のエステル結合 $-\text{COO}-$ をもつポリエチレンテレフタレート (PET) が生じる。

(2) ポリエチレンテレフタレートの構成単位の分子式は $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ 。よって、PET 1 分子中の C 原子の質量%は、

$$\frac{\text{C}_{10}}{\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4} \times 100 = \frac{120}{192} \times 100 = 62.5$$

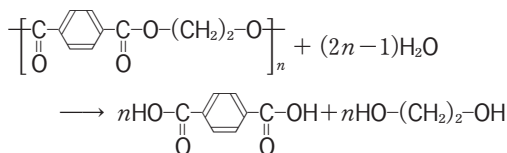
(3) この PET 1 分子中の構成単位の数 (重合度) を n とすると、

$$n = \frac{4.0 \times 10^4}{192}$$

(1) の PET の構成単位には、エステル結合が 2 個含まれるが、高分子鎖の末端はエステル結合ではないので、この PET 1 分子中のエステル結合の数は、

$$2n - 1 = 2 \times \frac{4.0 \times 10^4}{192} - 1 = 415.6 \dots \approx 4.2 \times 10^2 \text{ (個)}$$

(4) PET を完全に加水分解する反応式は、



この PET 1 mol を完全に加水分解するには、水 $2n - 1$ [mol] が必要である。加水分解に必要な水を x [g] とおくと、

$$\frac{10 \text{ g}}{4.0 \times 10^4 \text{ g/mol}} \times (2n - 1) = \frac{x \text{ [g]}}{18 \text{ g/mol}}$$

$$x \approx 1.9 \text{ g}$$

330【3】解 (1) ① 酢酸ビニル

② ポリ酢酸ビニル ③ ポリビニルアルコール

(2) (ア) 付加反応 (イ) 付加重合

(ウ) けん化 (エ) アセタール化

(3) 86 g

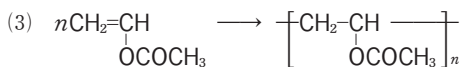
(4) 3.0 L

(5) ビニルアルコールは不安定で、直ちにアセトアルデヒドに変化するから。

(6) (a) 23 g (b) 0.10 mol

解説 (1), (2) 酢酸ビニルを付加重合させると、ポリ酢酸ビニルとなり、これを NaOH 水溶液で完全に

けん化すると、ポリビニルアルコール (PVA) が得られる。PVA は分子鎖に多数の親水基 $-\text{OH}$ をもつために水に溶けやすい。そこで、 $-\text{OH}$ の 30~40% をホルムアルデヒドと反応させて疎水性の $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ (この構造をアセタール構造という) に変えたものが、水に不溶性の繊維ビニロンである。ビニロンには $-\text{OH}$ が残っているため、適度な吸湿性をもつ。また、分子間に水素結合が形成されているので、強い繊維になる。

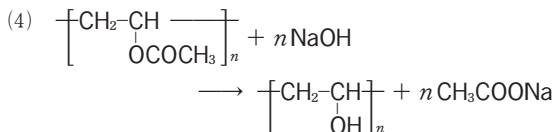


反応式より、酢酸ビニル (分子量 86) n [mol] からポリ酢酸ビニル (分子量 86 n) 1 mol が生成する。生成するポリ酢酸ビニルを x [g] とおくと、

$$1.0 \text{ mol} \times \frac{1}{n} = \frac{x \text{ [g]}}{86n \text{ [g/mol]}}$$

$$x = 86 \text{ g}$$

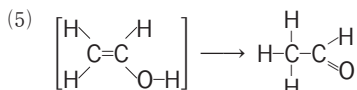
〔別解〕 付加重合では、原料 (単量体) と生成物 (重合体) との間で質量は変化しない。よって、酢酸ビニル 1 mol (=86 g) から得られるポリ酢酸ビニルも 86 g である。



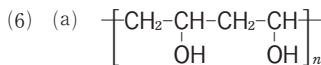
反応式より、ポリ酢酸ビニル (分子量 86 n) 1 mol を完全にけん化するには、NaOH は n [mol] 必要である。必要な 0.50 mol/L NaOH 水溶液を x [L] とすると、

$$\frac{129 \text{ g}}{86n \text{ [g/mol]}} \times n = 0.50 \text{ mol/L} \times x \text{ [L]}$$

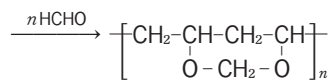
$$x = 3.0 \text{ L}$$



$\text{C}=\text{C}$ 結合に $-\text{OH}$ が直結した化合物は不安定で、直ちに安定な化合物へと変化する。



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 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ 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、

得られるビニロンの質量は,

$$\begin{aligned} & \frac{22\text{g}}{88\text{g/mol}} \times \frac{40}{100} \times 100\text{g/mol} \\ & \quad + \frac{22\text{g}}{88\text{g/mol}} \times \frac{60}{100} \times 88\text{g/mol} \\ & = 10\text{g} + 13.2\text{g} = 23.2\text{g} \doteq 23\text{g} \end{aligned}$$

[別解] PVA 22g 中に含まれる -OH をすべてアセタール化したと仮定すると, 得られる化合物の質量を x [g] とすると,

$$\frac{22\text{g}}{88n\text{[g/mol]}} = \frac{x\text{[g]}}{100n\text{[g/mol]}}$$

$$x = 25\text{g}$$

このときの質量増加量は $25 - 22 = 3\text{g}$ である。

よって, PVA の -OH の 40% をアセタール化した場合の質量増加量は,

$$3\text{g} \times 0.4 = 1.2\text{g}$$

よって, 得られるビニロンの質量は,

$$22\text{g} + 1.2\text{g} = 23.2\text{g} \doteq 23\text{g}$$

- (b) 反応式より, PVA 1mol を完全にアセタール化するのに必要な HCHO は n [mol] であるから, PVA 22g を完全にアセタール化するのに必要な HCHO の物質量を y [mol] とすると,

$$\frac{22\text{g}}{88n\text{[g/mol]}} \times n = y$$

$$y = 0.25\text{mol}$$

本問では, -OH の 40% しかアセタール化させないので, 必要な HCHO の物質量は,

$$0.25\text{mol} \times 0.40 = 0.10\text{mol}$$