

Z会東大進学教室

難関大化学 / 難関大化学 T



1章 物質の構造①

問題

■ 演習

【1】

解答

- 問1 ④
問2 ②
問3 ③
問4 ①
問5 Ca^{2+}
問6 ②
問7 12種類

解説

問2 希ガスを除き、価電子の数はその原子のもつ最外殻電子の数に等しく、典型元素の原子では、その数は族番号の1の位の数に等しい。希ガス元素(18族元素)の原子は、安定な電子配置であるため、価電子の数は0とされる。

したがって、与えられた周期表より、①～⑤の原子の価電子の数が次のようにわかる*。

- ① C(14族)…4 ② F(17族)…7 ③ Ne(18族)…0
④ Mg(2族)…2 ⑤ S(16族)…6

*または、原子番号を用いて次のように考えてもよい。たとえば⑤硫黄Sは、原子番号16であるから、電子を16個もつ。一般に、電子は原子核に近い電子殻から順に入っていくので、16個の電子のうち2個はK殻に、8個はL殻に入る。M殻には残りの6個が入っているの、最外殻電子の数、つまり価電子の数は6となる。

問3 第1イオン化エネルギーとは、1価の陽イオンになるときに必要なエネルギーであるから、1価の陽イオンになりにくい原子ほど第1イオン化エネルギーは大きい。

一般に、同一周期の原子では、周期表で右に位置するものほどイオン化エネルギーは大きくなる(∵右に位置するものほど、つまり原子番号の大きいものほど、原子核の正電荷が大きく、最外殻電子を強く引きつけるため)。また、同族の原子では、周期表で下に位置するものほどイオン化エネルギーは小さくなる(∵下に位置するものほど最外殻電子がより外側の電子殻にあるため、正電荷をもつ原子核との距離が大きくなり、原子核の正電荷との引力が弱くなるため)。

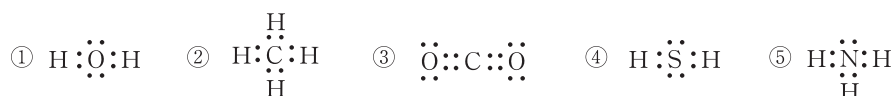
したがって、イオン化エネルギーを大きい順に並べると、 $\text{Ar} > \text{Cl} > \text{Ca} > \text{K}$ となる。

問4 電気陰性度とは、原子が他の原子と共有結合をつくったとき、原子がその共有電子対を引きつける強さを相対的な数値で表したものであり、共有電子対を引きつけやすい原子ほど電気陰性度の値は大きい。ただし希ガス元素の原子は共有結合を作らないので電気陰性度は与えられていない。

よって、電気陰性度の値は、一般に同一周期の原子では周期表で右に位置するものほど大きく(∵ 原子核の正電荷が大きくなるため)、同族の原子では周期表で上に位置するものほど大きい(∵ 正電荷をもつ原子核と電子対との距離が小さくなるため)。選択肢①のClとFはともに17族であり、原子番号はCl>Fなので、電気陰性度の大小関係は、F>Clである。

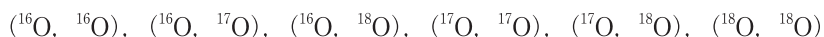
問5 原子核の正電荷の大きいものほど周りの電子を強く引き付けるので、電子配置の同じイオンでは原子番号の大きい元素のイオンほど半径は小さくなる。原子番号の大小関係はS<Cl<K<Caであるから、イオン半径はS²⁻>Cl⁻>K⁺>Ca²⁺となる。

問6 ①～⑤の電子式は次のとおりである。



非共有電子対とは、共有結合をつくっていない電子対(=二原子間で共有されていない電子対)であるから、非共有電子対をもたないのは、②のメタンである。

問7 二酸化炭素CO₂分子は、1個の炭素原子Cと2個の酸素原子Oからなる。2個の酸素原子の組合せとしては次の6通りが考えられる。



さらにそれぞれの組に¹²Cと¹³Cの2種類の炭素原子を組み合わせることができるので、考えられるCO₂は

$$6 \times 2 = 12 \text{ [種類]}$$

【2】

解答

問1 ア；2 イ；2 ウ；4 エ；折れ線 オ；直線 カ；6 キ；12 ク；2
ケ；二

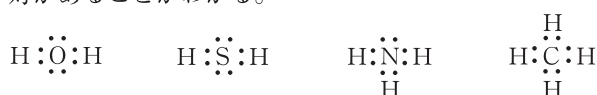


問3 折れ線形

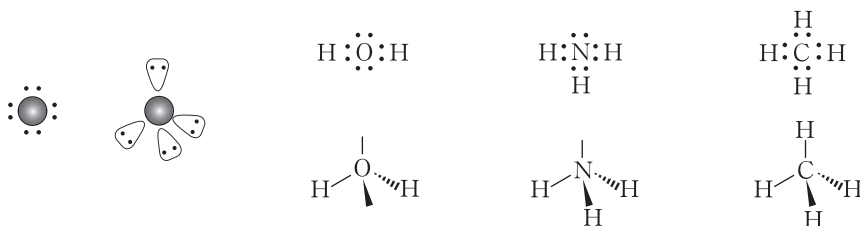
(理由) 中央の酸素原子には、二重結合を1組の電子対とみなすと、3組の電子対があり、それぞれが反発して三角形の各頂点方向に位置するため。

解説

問1 H_2O 、 H_2S 、 NH_3 、 CH_4 の電子式は次のとおりであり、それぞれ中央に位置する原子の周りに4組の電子対があることがわかる。

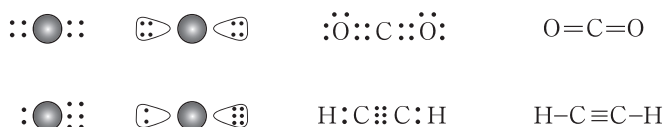


4組の電子対をもつ分子は、4組の電子対が反発しあい、正四面体の各頂点方向に位置する。そのため、 CH_4 の立体構造は正四面体形になる。 NH_3 も同様に電子対は正四面体の各頂点方向に位置しているが、1組は非共有電子対のため、問題文中の図にあるように、分子の立体構造は三角錐形になる。 H_2O と H_2S は同族の水素化物であり、同じ電子式をとるため、同様の立体構造をとることが予想される。このとき、中心原子の周りには2組の非共有電子対と2組の共有電子対があるため、電子対は CH_4 や NH_3 と同様に正四面体の各頂点方向に位置するが、分子の立体構造は折れ線形となる。

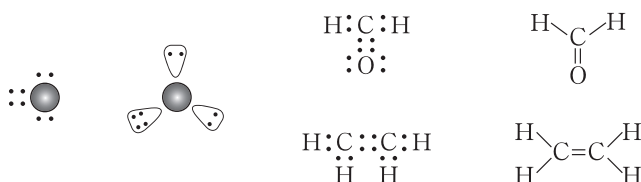


このとき、共有電子対どうしの反発に比べ、非共有電子対との反発の方が強いので、非共有電子対が多いほど、結合角が小さくなる。 CH_4 の結合角は 109.5° であり、 NH_3 の結合角は 107.8° 、 H_2O の結合角は 104.5° になっている。それに対し、 H_2S は中心原子であるS原子の原子半径が大きいので、結合角は 92.1° と小さくなっている。

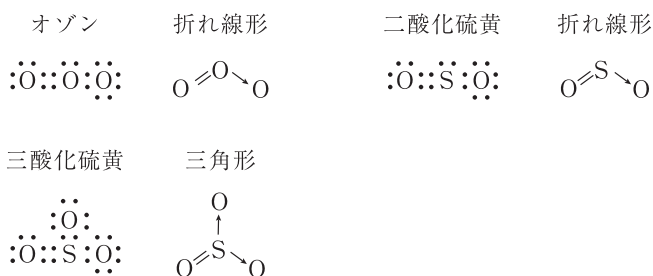
CO_2 や C_2H_2 の電子式は次のとおりであり、それぞれ二重結合や三重結合を1組の電子対と考えると、中央に位置する原子の周りに2組の電子対があることがわかる。つまり、2組の電子対が反発しあい直線方向の反対側にそれぞれが位置する。そのため、 CO_2 も C_2H_2 もともに直線形の分子となる。



それに対し、HCHO や C₂H₄ のように、二重結合を1組もち、中央の原子の周りに3組の電子対をもつ分子の立体構造は、3組の電子対どうしの反発によって、三角形の各頂点方向に位置する平面構造をとることになる。



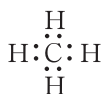
問2、問3 オゾン O₃ は、価電子を6個もち、非共有電子対を2組もち、不対電子を2個もつ O 原子からなる単体である。酸素 O₂ であれば、2つの O 原子が、それぞれ2個の不対電子を出し合って、二重結合を形成することで互いに希ガス型の電子配置をとることができる。しかし、O₃ の場合、二重結合した O 原子のもつ非共有電子対に、O 原子が配位結合した構造をとる。これは、SO₂ の構造と同じである。さらに、SO₃ は SO₂ の中心原子である S 原子の残った1組の非共有電子対に、さらに O 原子が配位結合した構造をとる。中央に位置する原子の周りには3組の電子対しかないため、3組の電子対の反発により、電子対は三角形の各頂点方向に位置する。その結果、SO₃ は三角形になるが、O₃ と SO₂ は折れ線形となる。また、構造式で表すときは、配位結合は矢印で示す。



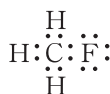
【3】

解答

問1 メタン



フルオロメタン



アンモニア



水



ホルムアルデヒド



二酸化炭素



問2 (A) 4 (B) 4 (C) 1 (D) 3 (E) 2 (F) 2

問3 (ア) f (イ) f (ウ) d (エ) b (オ) c

問4 (あ) 大き (い) から遠い (う) 大き (え) 遠ざける (お) 大き
 (か) 小さ (き) 小さ (く) 大き (け) 大き (こ) 小さ
 (さ) 小さ (し) 二重 (す) 単 (せ) 大き (そ) 小さ

問5 フルオロメタン分子

問6 二酸化炭素分子には C=O 結合が 2 組存在し、2 つの結合電子対領域のクーロン反発が最小となるには、O=C=O 結合角が 180° であればよい。

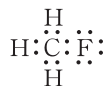
解説

問1～問4 それぞれの分子の電子式は以下のとおりである。

メタン



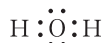
フルオロメタン



アンモニア



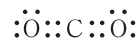
水



ホルムアルデヒド



二酸化炭素



メタン分子には、4 組の共有電子対が存在するため、共有電子対間のクーロン反発が最小となるのは、正四面体の各頂点方向に電子対が位置する場合である。

フルオロメタン分子も、メタンと同様に 4 組の共有電子対が存在するため、正四面体の立体構造をとることが予想される。しかし、F 原子は H 原子よりも電気陰性度が大きいので、C-F 間の共有電子対は、C-H 間の共有電子対の位置に対して、炭素原子からより遠ざかり、F 原子の方に強く引きつけられている。そのため、電子対どうしの距離が比較的離れるのでクーロン反発が弱まり、フルオロメタン分子中の H-C-H 結合角は、H-C-F 結合角よりも大きくなる。

電気陰性度は、原子が化学結合するとき、その結合に関与する電子を原子が引きつける能力を示す尺度で、この値が大きい原子が電子対を強く引きつけると考えることができる（ただし、希ガスは他の原子とほとんど化学結合を形成しないので、電気陰性度は決められてい

ない)。異なる原子が共有結合するとき、電気陰性度の大きい方の原子が共有電子対をより強く引きつけるために、電荷の偏りが生じる。これを結合の極性とよぶ。たとえば、H原子とCl原子では、Clの方が電気陰性度が大きいので、HCl分子では共有電子対はClの方に引きつけられており、Clはわずかに負電荷を、Hはわずかに正電荷を帯びている。

アンモニア分子にも4組の電子対が存在するが、1組の非共有電子対(=孤立電子対)と3組の共有電子対をもつ。4組の電子対をもつので、クーロン反発によってメタンと同様に正四面体の各頂点方向に電子対が位置することで、三角すい形の立体構造をとる。しかし、非共有電子対は、共有電子対よりもより中心原子に引きつけられているので、クーロン反発が大きくなる。そのため、アンモニア分子におけるH-N-H結合角は、メタン分子におけるH-C-H結合角よりも小さくなる。

水分子にも4組の電子対が存在するが、2組の非共有電子対と2組の共有電子対をもつ。そのため、メタンやアンモニアと同様、電子対は正四面体の各頂点方向に位置するが、折れ線形の立体構造をとることになる。非共有電子対の数がアンモニアよりも多いため、さらにクーロン反発が強くなり、水分子におけるH-O-H結合角は、アンモニア分子におけるH-N-H結合角よりも小さくなる。

ホルムアルデヒド分子は、1組の二重結合と2組の単結合を有する。そのため、3組の電子対のクーロン反発を考えれば、三角形の各頂点方向に電子対が位置する、三角形の立体構造をとる。ただし、多重結合の場合、1組の電子対と考えているが、二重結合の結合電子対領域の電荷は、単結合の結合電子対領域の電荷よりも大きいので、クーロン反発は大きくなる。そのため、正三角形になるのではなく、ホルムアルデヒド分子中のH-C-H結合角は、同分子中のH-C=O結合角よりも小さくなる。

問5 フルオロメタン分子のF原子は、クロロメタン分子のCl原子よりも電気陰性度が大きく、より共有電子対を引きつける。そのため、ハロゲン原子と結合している中心の炭素原子どうしを比べると、フルオロメタン分子のF原子との共有電子対の方がより中心から離れているため、クーロン反発が小さくなる。そのため、フルオロメタン分子中のH-C-H結合角の方が、クロロメタン分子のそれよりも大きくなる。

問6 二酸化炭素分子には、2組の二重結合のみが存在する。そのため、2組のクーロン反発により、直線の反対方向にそれぞれの電子対が位置することになり、直線形の立体構造をとる。O=C=O結合角は、 180° となる。

添削課題

解答

問1 ① アルゴン ② シラン ③ 硫化水素 ④ アンモニア ⑤ フッ化水素
⑥ 水

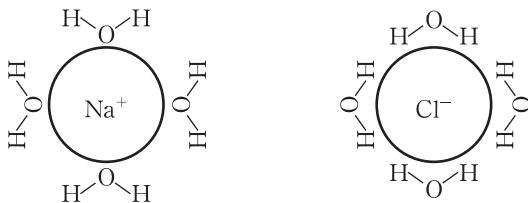
問2 ① 水分子は、2つのO-H結合をもち、電気陰性度の大きいO原子の方に共有電子対が引きつけられているため、電荷の偏りが生じ、極性が生じる。さらに、水分子には、中心にあるO原子に、2組の非共有電子対と2組の共有電子対があるため、折れ線形の立体構造をとる。そのため、O-H間の極性が打ち消し合わないで、分子全体として極性をもつ。

② 塩化ナトリウムは、1価の陽イオンである Na^+ と1価の陰イオンである Cl^- の間のクーロン力によって強く結合している。また、水分子も極性分子であるため、O原子は負に帯電し、H原子は正に帯電している。そのため、塩化ナトリウムを水に溶かすと、 Na^+ には水分子のO原子が、 Cl^- には水分子のH原子が、それぞれ静電的に引きつけられ水和が起こる。その結果、水和されたイオンの電荷が小さくなり、イオン間のクーロン力が弱められるので、結合が切れて電離し、それぞれのイオンが水中に拡散していく。

③ ナフタレン C_{10}H_8 は無極性分子であるため、極性をもつ水分子との間には静電的な引力は働かない。また、極性分子は極性による静電的な引力によって引き合うため、水分子どうしで引き合い凝集する。そのため、ナフタレンは水分子に水和されることはなく、バラバラになって水中に拡散していくことはないで、水に溶解しない。

解説

問2 ② 以下に、水和の様子を模式的に示す。



2章 物質の構造②

問題

■ 演習

【1】

■ 解答

問1 ア ; $\frac{1}{8}$ イ ; $\frac{1}{2}$ ウ ; 4 エ ; 1 オ ; 2 カ ; $\frac{1}{6}$ キ ; 6 ク ; 2

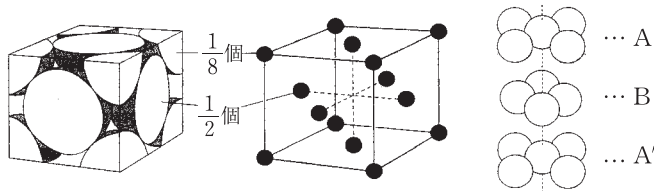
問2 A ; $2\sqrt{2}r$ B ; $16\sqrt{2}r^3$ C ; $\frac{50\sqrt{2}}{3}\pi$ D ; $\frac{4\sqrt{3}}{3}r$ E ; $\frac{64\sqrt{3}}{9}r^3$

F ; $\frac{25\sqrt{3}}{2}\pi$

問3 あ ; $\frac{\sqrt{2}W}{8r^3N}$ い ; $\frac{3\sqrt{3}W}{32r^3N}$

■ 解説

問1～問3 面心立方格子は、次図のようである。

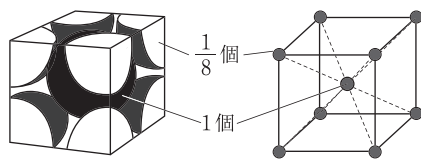


1つの原子が接している原子の数は、単位格子の上の面にある原子(右上図のA層の中心の原子)に注目するとわかりやすい。まず、この原子には同じA層の4個の原子および下にあるB層の4個の原子と接していることがわかる。また、A層の上にはB層と同じ形の層が存在するはずであるから、その4個の原子とも接している。よって、合計12個の原子と接している。

また、単位格子が立方体の場合、立方体の頂点に位置している原子は $\frac{1}{8}$ 個分が、面上に位置している原子は $\frac{1}{2}$ 個分が、立方体の中に位置している原子は1個分が、それぞれその単位格子に含まれているので、面心立方格子の単位格子中に含まれる原子の数は

$$\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4 \text{ [個]}$$

体心立方格子は、次図のようである。



1つの原子が接している原子の数は、中心の原子に注目すれば、それぞれ立方体の各頂点の原子と接していることがわかる。よって、合計8個の原子と接している。体心立方格子の単位格子中に含まれる原子の数は

$$\frac{1}{8} \times 8 + 1 \times 1 = 2 \text{ [個]}$$

六方最密構造は、正六角柱の各頂点 $\left(\frac{1}{6}\text{個分}\right)$ に12個の原子、正六角形の中心 $\left(\frac{1}{2}\text{個分}\right)$ に2個の原子、正六角柱の内部に3個の原子が入っている。

$$\frac{1}{6} \times 12 + \frac{1}{2} \times 2 + 1 \times 3 = 6 \text{ [個]}$$

ただし、六方最密構造の単位格子は、文中にあるように正六角柱の $\frac{1}{3}$ の部分なので、単位格子中に含まれる原子の数は、 $6 \div 3 = 2$ [個]になる。ちなみに、1つの原子が接している原子の数は、正六角柱の上面の中心にある原子(正六角形の中心の原子)を考えるとわかりやすい。まず、正六角形の各頂点の原子6個と接し、さらに、その上面と下面で正六角柱内部の3個の原子とそれぞれ接しているので、合計12個の原子と接している。

原子を半径が r の硬い球と考えると、面心立方格子では立方体の各面の対角線上にある原子が接しているので、立方体の辺の長さを a とおくと

$$4r = \sqrt{2}a$$

$$\therefore a = 2\sqrt{2}r$$

よって、面心立方格子の体積と充填率は

$$\text{体積} = (2\sqrt{2}r)^3 = 16\sqrt{2}r^3 [\text{cm}^3]$$

$$\text{充填率} = \frac{\frac{4\pi r^3}{3} \times 4}{16\sqrt{2}r^3} \times 100 = \frac{50\sqrt{2}}{3}\pi [\%]$$

体心立方格子では、立方体の中心を通る体対角線上にある原子が接しているので、立方体の辺の長さを a とおくと

$$4r = \sqrt{3}a$$

$$\therefore a = \frac{4\sqrt{3}}{3}r$$

よって、体心立方格子の体積と充填率は

$$\text{体積} = \left(\frac{4\sqrt{3}}{3}r\right)^3 = \frac{64\sqrt{3}}{9}r^3 [\text{cm}^3]$$

$$\text{充填率} = \frac{\frac{4\pi r^3}{3} \times 2}{\frac{64\sqrt{3}}{9} r^3} \times 100 = \frac{25\sqrt{3}}{2} \pi [\%]$$

また、面心立方格子と体心立方格子の各密度は

$$\text{面心立方格子の密度} = \frac{\frac{W}{N} \times 4}{16\sqrt{2} r^3} = \frac{\sqrt{2} W}{8r^3 N} \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

$$\text{体心立方格子の密度} = \frac{\frac{W}{N} \times 2}{\frac{64\sqrt{3}}{9} r^3} = \frac{3\sqrt{3} W}{32r^3 N} \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

【2】

解答

問1 ア；Ne イ；Ar

問2 ウ；クーロン エ；イオン

問3 (A) 231 (B) 297 (C) 323

問4 オ；b カ；a キ；b ク；b

問5 クーロン力は電荷に比例し、1 価の陽イオンである Na^+ と 1 価の陰イオンであるハロゲン化物イオンの間に働くクーロン力よりも、2 価の陽イオンと 2 価の陰イオンである O^{2-} の間に働くクーロン力の方が強い。

解説

問1 Na は最外殻に 1 個の電子をもっているの、それを放出して Ne 型の電子配置をとり、1 価の陽イオン Na^+ になる。また、Cl は最外殻に 7 個の電子をもっているの、さらに 1 個の電子を受け取って Ar 型の電子配置をとり、1 価の陰イオン Cl^- になる。

問2 Na^+ と Cl^- はクーロン力で結合し、陽イオンと陰イオンが規則正しく配列したイオン結晶を形成する。このような陽イオンと陰イオンのクーロン力による結合をイオン結合という。クーロン力は電荷に比例し、距離に反比例するが、一般にイオン結晶は硬く、融点が高い。

問3、問4 ナトリウムのハロゲン化

物の融点は、右表のとおりである。

ハロゲン化物イオンはすべて 1 価の

陰イオンなので、電荷は等しい。そ

のため、表が示すように、イオン間距離が大きいほど融点が低くなる。これは、ハロゲンの原子番号が大きくなるほど、ハロゲン化物イオンのイオン半径が大きくなるため、イオン間距離が大きくなるからである。そのため、クーロン力は原子番号が大きくなるほど弱くなり、その結果、原子番号が大きいほど融点が低くなるのである。

問5 MgO や CaO は、ナトリウムのハロゲン化物に比べて、融点が非常に高い。これは、 Na^+ が 1 価の陽イオン、ハロゲン化物イオンが 1 価の陰イオンであるのに対し、2 族の金属元素は 2 価の陽イオンになり、酸化物イオンも 2 価の陰イオンになるためであり、電荷が大きいことでクーロン力がより強く働くからである。

また、右表の結果からも分かるように、電荷が等しい 2 族元素の酸化物どうしで比べれば、原子半径の小さい Mg^{2+} の方がイオン間距離が小さくなり、クーロン力が強く働き、融点が高くなる。

	NaF	NaCl	NaBr	NaI
融点 [°C]	993	801	747	651
イオン間距離 [pm]	231	282	297	323

	MgO	CaO
融点 [°C]	2826	2572
イオン間距離 [pm]	210	240

【3】

解答

- 問1 ②
 問2 ア；6 イ；12 ウ；4 エ；4 オ；8
 問3 ③
 問4 0.56nm
 問5 2.2g/cm^3
 問6 0.36nm

解説

問1 イオン結晶の結晶格子にも多くの種類がある。CsCl型、NaCl型、閃亜鉛鉱(ZnS)型などが有名である。NaCl型の結晶格子では、 Na^+ と Cl^- が交互に規則正しく配列している。問題文中の図1を Cl^- だけに注目すれば、 Cl^- が面心立方格子で配列していることがわかる。それに対し、 Na^+ の配列がわかりにくいのが、単位格子を2分の1右へずらした別の単位格子を考えれば、 Na^+ が単位格子の各頂点と各面の中心に位置していることがわかるので、 Na^+ も面心立方格子で配列していることがわかる。

問2 中心に位置する Na^+ を考えると、 Na^+ を取り囲む(接している) Cl^- は各面の中心に位置している原子で、その数は6個である。これを配位数という。また、単位格子の一边の長さを a とすると、そのイオン間距離は、 $l_1 = \frac{a}{2}$ で表される。次に、 Na^+ に最も近い Na^+ は立方体の各辺の中央に位置する原子で、12個ある。そのイオン間距離は、 $l_2 = \frac{\sqrt{2}a}{2}$ で表される(ちなみに、 Na^+ に2番目に近い Cl^- は、立方体の各頂点に位置している原子で、その数は8個であり、イオン間距離は $l_3 = \frac{\sqrt{3}a}{2}$ で表される)。

また、単位格子中に含まれる Na^+ と Cl^- の数は

$$\text{Na}^+ : 1 \times 1 + \frac{1}{4} \times 12 = 4 \text{ [個]} \quad \text{Cl}^- : \frac{1}{2} \times 6 + \frac{1}{8} \times 8 = 4 \text{ [個]}$$

以上より、 $\text{Na}^+ : \text{Cl}^- = 1 : 1$ なので、組成式はNaClと表される。

問3 図2では、○印のAイオンは面心立方格子をつくっているの、単位格子中には4個の原原子が含まれる。また●印のBイオンは、8等分した8つの小立方体の中心に位置しているの、8個の原子が単位格子中に含まれている。

そのため、Aイオン：Bイオン=1：2の比であり、組成式は AB_2 となる。その結果、Aイオンは陽イオンなので A^{2+} 、Bイオンは陰イオンなので B^- であることもわかる。

問4 NaCl型の結晶格子では、立方体の一边で Na^+ と Cl^- が接しているため、立方体の一边を $a_1[\text{nm}]$ 、 Na^+ と Cl^- の各イオン半径をそれぞれ $r_+[\text{nm}]$ 、 $r_-[\text{nm}]$ とおくと

$$a_1 = 2(r_+ + r_-) = 2(0.11 + 0.17) = 0.56 \text{ [nm]}$$

問5 以上より、塩化ナトリウム(式量58.5)の結晶の密度は、単位格子の一边が $0.56\text{nm} = 0.56 \times 10^{-7}\text{cm}$ であり、単位格子中にはNaClが4個含まれているので

$$\text{密度} = \frac{\text{質量}}{\text{体積}} = \frac{58.5}{6.02 \times 10^{23}} \times 4 \div (0.56 \times 10^{-7})^3 = 2.21 \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

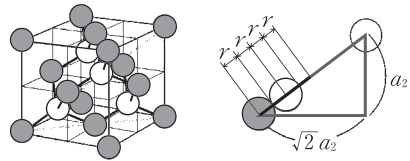
問6 ダイヤモンドは、図3のように4つの価電子をもつ炭素原子が、4つの価電子すべてを使って次々に結合した共有結合の結晶を形成している。ダイヤモンドは、すべて共有結合で形成されているため、非常に硬く、単体の中で最も融点が高い(ただし、常圧下では融点をもたず、約3900℃で昇華する)。

図4では、●印の炭素原子は面心立方格子をつくり、さらに○印の炭素原子が、8分割した小立方体のうち4つに互いに対角になる位置に1個ずつ入っている。そのため、単位格子中に入っている炭素原子の数は

$$1 \times 4 + \frac{1}{2} \times 6 + \frac{1}{8} \times 8 = 8 \text{ [個]}$$

また、単位格子の一辺を a_2 [nm]、炭素原子の原子半径を r [nm] とおくと、右図より

$$8r = \sqrt{3} a_2$$

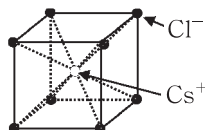


$$\therefore a_2 = \frac{8\sqrt{3}}{3} r = \frac{8 \times 1.73 \times 0.077}{3} = 0.355 \text{ [nm]}$$

添削課題

解答

- 問1 (特色) 軟らかく、融点が高い。電気伝導性はなく、昇華性を示すものがある。(32字)
(理由) 分子間に結合力の弱い分子間力のみが働いているため。(25字)
- 問2 H_2O (極性分子), I_2 (無極性分子), C_{10}H_8 (無極性分子)など
- 問3 (特色) 硬いがもろい。固体は電気を通さないが、液体や水溶液中では電気を導く。(34字)
(理由) 陽イオンと陰イオンがクーロン力によって結合しているため。(28字)
- 問4 (1) 4個 (2) NaCl (3)



解説

- 問1 分子結晶は、共有結合の結晶(C, Si, SiO_2 , SiC)を除く、非金属元素の単体と化合物すべてである。希ガスのみ単原子分子となるが、それ以外の分子はすべて非金属元素の原子どうしの共有結合によって分子を形成する。分子間には化学結合は働かず、分子間力のみが働くが、分子間力には ①ファンデルワールス力, ②極性引力, ③水素結合の3種類がある。分子間力で引き合っているため、結合力は弱く、軟らかく、融点や沸点の低いものがほとんどである。常温で固体となる分子結晶も結合力は弱く、液体を経ずに気体分子へと状態変化する昇華性を示す。
- 問2 CO_2 , CH_4 , BF_3 , C_2H_4 , C_2H_2 などの分子は、C=OやC-Hなどの結合に極性が生じるが、分子全体として極性が打ち消し合うため、無極性分子となる。また、希ガスや非金属元素の単体には、結合に極性が生じないため、無極性分子となる。
- 問3 イオン結晶は、陽イオンと陰イオンの間に働くクーロン力によって、陽イオンと陰イオンが規則正しく配列した結晶である。一般に、硬く融点が高い。また、硬いがもろいという性質をもつ。これは、それぞれのイオンの位置がずれると、同符号のイオンどうしのクーロン力による反発によって、結晶が壊れるからである。さらに、固体では陽イオンと陰イオンが強く結合し、自由に動くことができないため電気伝導性を示さないが、融解によって液体となったり、水溶液中で電離したりすると、イオンが自由に動くことができるため、電気伝導性を示す。
- それに対し、金属結晶は、一般にイオン結晶よりも融点が高いものも多いが、自由電子が結晶内を自由に動くことができるため、固体は電気をよく導く良導体となる(低温ほど、金属原子の熱振動が小さくなり、電気抵抗が小さくなるので、電気を導きやすい)。液体状態でも、電気をよく導く。また、金属原子の位置が多少ずれても、自由電子によって結合が維持されるので、展性・延性を示す。自由電子は光を反射するので、金属光沢を示す。
- 共有結合の結晶では、黒鉛は軟らかく融点が高いが、金属光沢や電気伝導性を示す。これは、炭素原子の4つの価電子のうち、3つを共有結合に使い正六角形の平面層状構造をとり、残り1つの価電子が層間を自由に動くことができるためである。それに対し、ダイヤモンドは炭素原子の4つの価電子をすべて共有結合に使っているため、電気伝導性は示さないが、

硬く融点が高い。ケイ素の単体は、ケイ素原子が酸素原子と結合しやすいため、天然には産出しない。二酸化ケイ素を還元するとケイ素の単体を得ることができるが、ケイ素の単体はダイヤモンド型の結晶格子をとるにもかかわらず、金属光沢を示し、良導体と絶縁体の中間の電気的性質を示し、半導体となる。

問4 (1) 単位格子中に Na^+ は、 $1 \times 1 + \frac{1}{4} \times 12 = 4$ [個] 含まれる。

(2) ● (Na^+) が 4 個、○も $\frac{1}{2} \times 6 + \frac{1}{8} \times 8 = 4$ [個] なので、組成式は 1:1 である。したがって Na^+ と結晶 A をつくるのは 1 価の陰イオン (17 族元素) であることがわかる。また、結晶 A は単位格子中に 4 個含まれることがわかる。結晶 A の式量を M とすると

$$(\text{密度}) = \frac{(\text{質量})}{(\text{体積})} = \frac{M}{(5.6 \times 10^{-8})^3} \times 4 = 2.2 \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

$$\therefore M = 57.9$$

この結果より、Na (原子量 23.0) と化合している 17 族元素の原子量は

$$57.9 - 23.0 = 34.9$$

と計算できる。よって、この 17 族元素は、Na (原子番号 11, 原子量 23.0) と K (原子番号 19, 原子量 39.1) の間にある Cl, したがって結晶 A は NaCl であると推定される。

3章 熱化学

問題

■ 演習

【1】

解答

問1 ア；生成物 イ；反応物 ウ；発熱 エ；吸収 オ；吸熱

問2 二酸化炭素(気体)； $C(\text{黒鉛}) + O_2(\text{気}) = CO_2(\text{気}) + 392\text{kJ}$

水(液体)； $H_2(\text{気}) + \frac{1}{2}O_2(\text{気}) = H_2O(\text{液}) + 284\text{kJ}$

問3 燃焼熱；1362kJ/mol

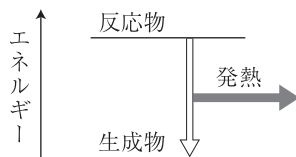
熱化学方程式； $C_2H_6O(\text{液}) + 3O_2(\text{気}) = 2CO_2(\text{気}) + 3H_2O(\text{液}) + 1362\text{kJ}$

問4 274kJ/mol

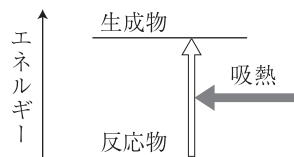
解説

問1 エネルギーの高い状態から低い状態へ移るときは、その差のエネルギーを放出(発熱)する。逆に、エネルギーの低い状態から高い状態へ移るときは、その差のエネルギーを吸収(吸熱)する。

◆ 発熱反応



◆ 吸熱反応



問2 生成熱とは、成分元素の単体*から化合物 1mol が生成するときの反応熱である。熱化学方程式では、注目する物質(この場合は CO_2 や H_2O)の係数が 1 となるように表す。

また、熱化学方程式では、反応物や生成物の状態(三態)が異なると出入りする熱量も異なるので、物質の状態(気体、液体、固体)の区別や水溶液であることを表わす(aq)などを明記し、さらに両辺を→ではなく = で結ぶ点に注意する。



*たとえば、 CO_2 の成分元素とは、CとOのことである。Cの単体としてはダイヤモンドや黒鉛などが、酸素の単体としては酸素 O_2 とオゾン O_3 が考えられるが、このように同素体が存在する場合は 25°C 、 1013hPa 下において最も安定な単体(黒鉛 C や酸素 O_2)を用いる。

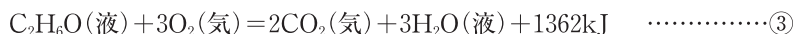
問3 炭素原子 C や水素原子 H をもつ物質を完全燃焼すると, C は CO_2 に, H は H_2O になる。
よって, エタノール $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ を完全燃焼するときの化学反応式は



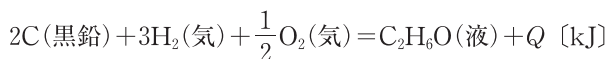
また, エタノール(分子量 46.0)1.00g を完全燃焼させると 29.6kJ の熱が生じたことより,
燃焼熱(1 mol を完全燃焼させたときに生じる熱量)は

$$29.6 \times \frac{46.0}{1.00} = 1361.6 \text{ [kJ/mol]}$$

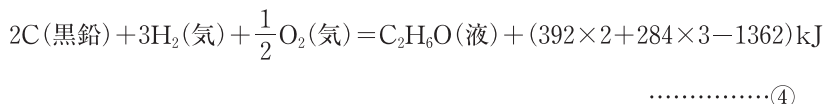
よって, 熱化学方程式は次のようになる。



問4 液体のエタノール $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ の生成熱を Q [kJ/mol] とすると, エタノールが黒鉛 C と水素 H_2 と酸素 O_2 から生じるときの熱化学方程式は



よって, ①式×2+②式×3-③式より



$$\therefore Q = 274 \text{ [kJ/mol]}$$

なお, 黒鉛 2 mol と水素 3 mol がいったん④式の反応でエタノールになり, そのエタノールが完全燃焼して二酸化炭素と水になったと考えた場合の発熱量の合計は

$$274 + 1362 = 1636 \text{ [kJ]}$$

黒鉛 2 mol と水素 3 mol が完全燃焼して, 直接, 二酸化炭素と水になった場合の発熱量は

$$392 \times 2 + 284 \times 3 = 1636 \text{ [kJ]}$$

このように反応の経路が異なっても, 出入りする熱の総合計は等しくなる。これをヘスの法則という。

【2】

解答

問1 C(黒鉛)=C(気)-721kJ

問2 メタン(気体)：+59kJ/mol 水(液体)：+287kJ/mol

問3 150kJ

解説

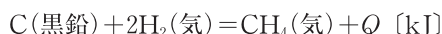
問1 物質 1 mol が、固体から気体になるときに吸収する熱量を昇華熱という。

$$C(\text{黒鉛}) = C(\text{気}) - 721\text{kJ}$$

問2

メタン CH₄(気体)の生成熱

生成熱とは、ある化合物 1 mol を、その成分元素 (たとえば、メタン CH₄ の場合は C と H) の単体から生成するときの反応熱である。よって、メタンの生成熱は、黒鉛 C 1 mol と水素 H₂ 2 mol から 1 mol のメタン CH₄ を生じるときの反応熱であるから、求める生成熱を Q [kJ/mol] とすると、その熱化学方程式は



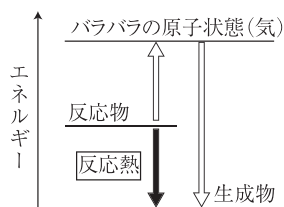
ここで、以下の関係を利用する*。

(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)

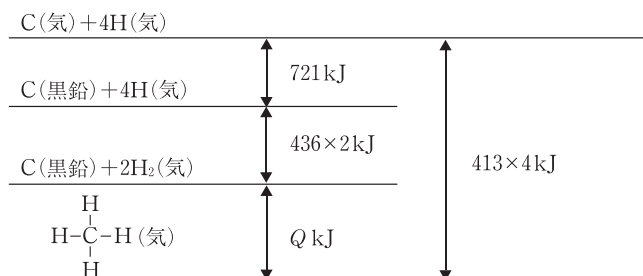
H-H, C-H の結合エネルギー, C(黒鉛)の昇華熱はそれぞれ 436kJ/mol, 413kJ/mol, 721kJ/mol であり、メタン CH₄ 1 mol には C-H 結合が 4 mol あるので、次式が得られる。

$$Q = 413 \times 4 - (721 + 436 \times 2) = +59 \text{ [kJ/mol]}$$

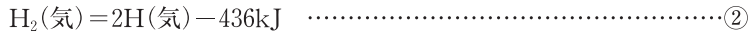
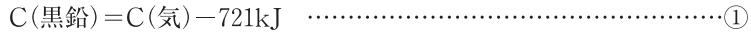
*ヘスの法則より、反応熱は、右図のように反応物をすべてバラバラの原子の状態にしてから生成物を組み立てたときに生じる熱量であると考えることができる。気体分子では、「物質をすべてバラバラの原子の状態にするのに必要なエネルギー」はその物質の結合エネルギーの総和のことなので、気体みの反応では、上記の式が成立する。



また、本問にあるような黒鉛の昇華熱とは、固体の黒鉛を、バラバラの炭素原子(気)にするときに必要なエネルギーのことであるから、この場合は固体であっても、昇華熱を結合エネルギーの代わりにそのまま計算に用いることができる。



別解 黒鉛 C の昇華熱，水素 H₂，メタン CH₄ の解離エネルギーを表す熱化学方程式は

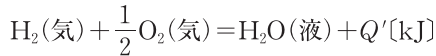


上記のメタンの生成熱 Q [kJ/mol] は，①式+②式×2-③式より

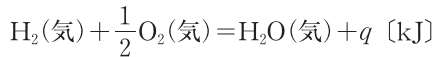
$$Q = -721 + (-436 \times 2) - (-413 \times 4) = +59 \text{ [kJ/mol]}$$

H₂O(液体)の生成熱

液体の水 H₂O の生成熱を Q' [kJ/mol] とすると，その熱化学方程式は



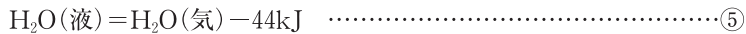
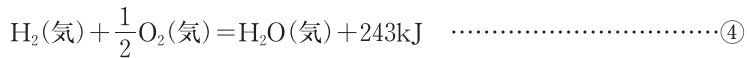
Q' を求めるためには，問題文で与えられている水の蒸発熱 (44kJ/mol) のほかに，気体の水の生成熱が必要である。気体の水 H₂O(水蒸気) の生成熱を q [kJ/mol] とすると，その熱化学方程式は



であり，H₂O 1 mol 中には O-H 結合が 2 mol あるので

$$q = 463 \times 2 - \left(436 + \frac{494}{2} \right) = 243 \text{ [kJ/mol]}$$

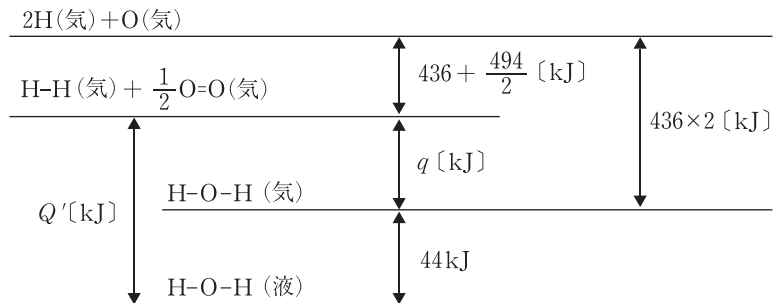
以上より，H₂O(気) の生成熱を表す熱化学方程式，および，水の蒸発熱を表す熱化学方程式はそれぞれ次式ようになる。



したがって，④式-⑤式より

$$Q' = 243 - (-44) = +287 \text{ [kJ/mol]}$$

別解 エネルギー図を考えると次のようになる。



$$436 + \frac{494}{2} + q = 463 \times 2 \quad \therefore q = 243 \text{ [kJ/mol]}$$

$$q + 44 = Q' \quad \therefore Q' = 243 + 44 = 287 \text{ [kJ/mol]}$$

問3 表より, H-H, C-H, C=C, C-C の結合エネルギーは, それぞれ

$$E_{\text{H-H}}=436 \text{ [kJ/mol]} \quad E_{\text{C-H}}=413 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{\text{C=C}}=588 \text{ [kJ/mol]} \quad E_{\text{C-C}}=348 \text{ [kJ/mol]}$$

したがって, 反応熱は

$$Q_E = (6E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-C}}) - (4E_{\text{C-H}} + E_{\text{C-C}} + E_{\text{H-H}})$$

$$= (6 \times 413 + 348) - (4 \times 413 + 588 + 436)$$

$$= 150 \text{ [kJ]}$$

【3】

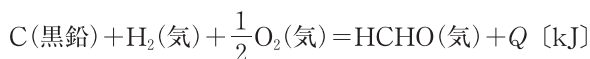
解答

問1 119kJ/mol

問2 692kJ/mol

解説

問1 ホルムアルデヒド HCHO の生成熱を Q [kJ/mol] とすると、熱化学方程式は



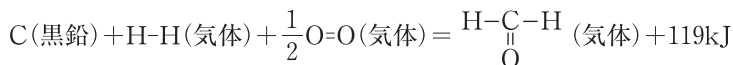
また、与えられた熱化学方程式を用いると、①式+②式-③式より

$$Q = 394 + 286 - 561 = 119 \text{ [kJ/mol]}$$

問2 ホルムアルデヒド $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ 中の C=O の結合エネルギーを q [kJ/mol] とする。炭素(黒鉛)、水素、酸素、メタンがそれぞれの原子に解離するときの熱化学方程式④式~⑦式より、C(黒鉛)の昇華熱、H-H、O=O の結合エネルギーはそれぞれ 712kJ/mol、436kJ/mol、494kJ/mol であり、CH₄分子 1 mol 中には C-H 結合が 4 mol あるので、C-H の結合エネルギーは

$$\frac{1644}{4} = 411 \text{ [kJ/mol]}$$

問1 より得られる熱化学方程式は

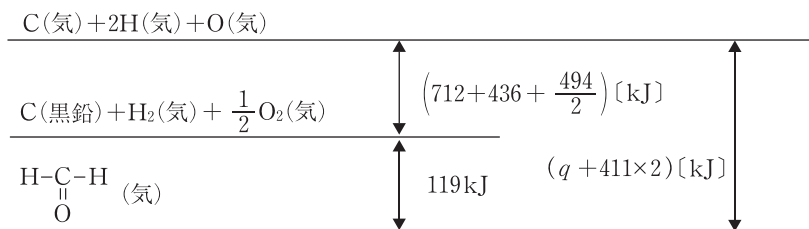


よって、以下の式が成り立つ。

$$\begin{aligned} 119 &= \{(\text{C-H の結合エネルギー}) \times 2 + (\text{C=O の結合エネルギー})\} \\ &\quad - \left\{ (\text{C(黒鉛)の昇華熱}) + (\text{H-H の結合エネルギー}) + \frac{1}{2}(\text{O=O の結合エネルギー}) \right\} \\ &= (411 \times 2 + q) - \left(712 + 436 + \frac{494}{2} \right) \quad \therefore q = 692 \text{ [kJ/mol]} \end{aligned}$$

別解

与えられた各物質の解離エネルギー、およびホルムアルデヒドの生成熱を表す熱化学方程式より、次のエネルギー図が得られる。



$$\left(712 + 436 + \frac{494}{2} \right) + 119 = q + 411 \times 2 \quad \therefore q = 692 \text{ [kJ/mol]}$$

添削課題

解答

問1 $\text{C}_3\text{H}_8(\text{気}) + 5\text{O}_2(\text{気}) = 3\text{CO}_2(\text{気}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{液}) + 2219\text{kJ}$

問2 107kJ/mol

問3 プロパン；0.50L 空気；13L

問4 105L

解説

問1 化学反応式を熱化学方程式で表すときの注意点は

- ① \rightarrow を $=$ に変える。
- ② 物質の後に(状態)をつける(同素体がある場合は、常温常圧で最も安定な物質)。また、燃焼後の H_2O は一般に(液)である。
- ③ 対象とする物質の係数を1とし、反応熱はkJで示す。

問2 以下の関係を利用する。

反応熱 $Q = (\text{右辺の生成熱の総和}) - (\text{左辺の生成熱の総和})$

$\text{CO}_2(\text{気})$ の生成熱は394 kJ/mol, $\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ の生成熱は286 kJ/mol, $\text{O}_2(\text{気})$ の生成熱は0 kJ/molであるから, $\text{C}_3\text{H}_8(\text{気})$ の生成熱を $x[\text{kJ/mol}]$ とすると, 問1より

$$2219 = (394 \times 3 + 286 \times 4) - (x + 0) \quad \therefore x = 107 \text{ [kJ/mol]}$$

問3 問1より, 1 molの C_3H_8 を完全燃焼させるのに必要な O_2 (分子量32.0)は5 molである。完全燃焼のために3.60gの O_2 を必要とする C_3H_8 の標準状態における体積は

$$\frac{3.60}{32.0} \times \frac{1}{5} \times 22.4 = 0.504 \text{ [L]}$$

また, 空気中に O_2 は20%含まれているので, 必要な空気の体積は, O_2 の体積の $\frac{100}{20}$ 倍である。よって, 空気の体積は

$$\frac{3.60}{32.0} \times 22.4 \times \frac{100}{20} = 12.6 \text{ [L]}$$

問4 1gの物質を 1°C 上昇させるのに必要な熱量を比熱という。水の比熱は $4.18[\text{J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})]$ であるから, 水10kg(=10000g)を 10°C (25°C から 35°C)上昇させるために必要な熱量は

$$4.18 \times 10000 \times 10 = 418000 \text{ [J]} = 418 \text{ [kJ]}$$

C_3H_8 1 molを完全燃焼すると2219 kJの熱量が発生するので, 418 kJの熱量を発生させるために必要な C_3H_8 は $\frac{418}{2219}$ mol, O_2 はその5倍である。よって, 空気の体積は

$$\frac{418}{2219} \times 5 \times 22.4 \times \frac{100}{20} = 105.4 \text{ [L]}$$

4章 酸・塩基①

問題

■ 演習

【1】

解答

- I (1) 10.0mol/L (2) 6.25mol/kg (3) 5.6mL
II (4) 15mol/L (5) 165mL

解説

I

$$(1) \quad \text{モル濃度}[\text{mol/L}] = \frac{\text{溶質の物質質量}[\text{mol}]}{\text{溶液の体積}[\text{L}]}$$

モル濃度の値を求めることは、塩酸 1 L 中に含まれる HCl の物質質量の値を求めるのと同じである。塩酸 1 L (=1000mL) の質量は、密度と体積との積で求められ、 $1.16 \times 1000\text{g}$ である。このうちの 31.5% が HCl の質量なので、HCl (分子量 36.5) の質量は $(1.16 \times 1000 \times 0.315)\text{g}$ である。よって、その物質質量は以下のように求められ、これがモル濃度の値と同じとなる。

$$\frac{1.16 \times 1000 \times 0.315}{36.5} = 10.01[\text{mol}]$$

$$(2) \quad \text{質量モル濃度}[\text{mol/kg}] = \frac{\text{溶質の物質質量}[\text{mol}]}{\text{溶媒の質量}[\text{kg}]}$$

5.00mol/L の硫酸 1 L における、溶液、溶質 H_2SO_4 (分子量 98.0)、溶媒の質量は、それぞれ次のようになる。

溶液		1000mL $\rightarrow 1.29 \times 1000 = 1290[\text{g}]$
溶質	H_2SO_4	5.00mol $\rightarrow 98.0 \times 5.00 = 490[\text{g}]$
溶媒	水	(溶液の質量) - (溶質の質量) = $1290 - 490 = 800[\text{g}]$

つまり、水 800g (=0.800kg) に対し、 H_2SO_4 が 5.00mol 溶けているので

$$\text{質量モル濃度}[\text{mol/kg}] = \frac{5.00}{0.800} = 6.25[\text{mol/kg}]$$

- (3) 希釈の前後で、溶液に含まれる溶質の物質質量(または質量)は同じであることに注目する。つまり、必要な濃硫酸の体積を $v[\text{mL}]$ とすると、濃硫酸 $v[\text{mL}]$ 中に含まれる H_2SO_4 の物質質量と、0.50mol/L の希硫酸 200mL 中に含まれる H_2SO_4 の物質質量が等しい。

$v[\text{mL}]$ の濃硫酸(密度 1.83g/mL)の質量は $1.83v[\text{g}]$ であり、そのうち H_2SO_4 の質量は $(1.83v \times 0.96)\text{g}$ であるから、 H_2SO_4 (分子量 98.0) の物質質量について以下が成り立つ。

$$(\text{濃硫酸 } v[\text{mL}] \text{ 中の } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ の物質質量}) = (\text{希硫酸 } 200\text{mL} \text{ 中の } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ の物質質量})$$

$$\frac{1.83v \times 0.96}{98.0} = 0.50 \times \frac{200}{1000}$$

$$\therefore v = 5.57 [\text{mL}]$$

II

(4) (1)と同様に、アンモニア(分子量 17.0)水 1 L について考えると

$$\frac{\text{溶質の物質質量}[\text{mol}]}{\text{溶液の体積}[\text{L}]} = \frac{\text{NH}_3 \text{ 質量}[\text{g}]}{\text{NH}_3 \text{ のモル質量}[\text{g/mol}]} = \frac{0.90 \times 1000 \times 0.28}{17.0} = 14.8 [\text{mol/L}]$$

$$(5) \quad \text{質量パーセント濃度}[\%] = \frac{\text{溶質の質量}}{\text{溶液の質量}} \times 100$$

得られたアンモニア水の体積を v' [mL] とすると、溶液、溶媒、溶質の質量は、それぞれ次のようになる。

溶液	NH ₃ 水	v' [mL] $\rightarrow 0.890 v'$ [g]
溶媒	水	100 [g]
溶質	NH ₃	(溶液の質量) - (溶媒の質量) = $0.890v' - 100$ [g]

このアンモニア水の質量パーセント濃度が 31.7% であるから、以下が成り立つ。

$$(\text{NH}_3 \text{ の質量}) = (\text{溶液の質量}) \times 0.317$$

$$0.890v' - 100 = 0.890v' \times 0.317$$

$$\therefore v' = 164.5 [\text{mL}]$$

【2】

解答

- I (1) 3.0 (2) 0.0 (3) 4.0 (4) 7.0
 II (5) 1.4 (6) 12.3

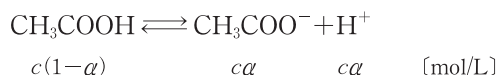
解説

I 水の電離により生じる H^+ はごくわずかであるため、有効数字2桁で答える問題では、一般に H^+ の濃度が 10^{-5}mol/L 以上の場合、無視してよいと考えられる。

(1) 酢酸の電離度とは、溶かした酢酸に対する電離している酢酸(=生じている酢酸イオン)の割合のことである。

$$\begin{aligned} \text{電離度} &= \frac{\text{電離している } CH_3COOH \text{ の物質質量}}{\text{溶液に溶かした } CH_3COOH \text{ の物質質量}} = \frac{\text{生じた } CH_3COO^- \text{ の濃度}}{\text{酢酸水溶液の濃度}} \\ &= \frac{\text{水溶液中の } CH_3COO^- \text{ の濃度}}{\text{水溶液中の } CH_3COOH \text{ と } CH_3COO^- \text{ の濃度の和}} \end{aligned}$$

したがって、酢酸水溶液の濃度を $c[\text{mol/L}]$ 、電離度を α とし、水の電離を無視して考えると、水溶液中における酢酸分子と各イオンの濃度は



$\text{pH} = -\log[H^+]$ ($[H^+]$ は H^+ のモル濃度) で表されるので、求める pH は

$$\text{pH} = -\log[H^+] = -\log(c\alpha) = -\log(0.0625 \times 0.016) = -\log(1.0 \times 10^{-3}) = 3.0$$

(2) 1.0mol/L の塩酸(HCl水溶液)中には、HClの電離により生じた H^+ と Cl^- が 1.0mol/L ずつ存在するので、求める pH は

$$\text{pH} = -\log[H^+] = -\log 1.0 = 0$$

(3) 10^2 倍に希釈すると、 H^+ のモル濃度は $\frac{1}{10^2}$ 倍になるので、pH は 2.0 大きくなる*。よって、求める pH は 4.0 である。

*もとの水溶液の pH を x ($[H^+] = 10^{-x} \text{mol/L}$) とし、これを 10^y 倍に希釈した場合を考える。

希釈後の水素イオン濃度は $\frac{10^{-x}}{10^y} \text{mol/L}$ より、このときの pH は

$$\text{pH} = -\log \frac{10^{-x}}{10^y} = x + y$$

(4) pH4.0の塩酸を 10^4 倍に希釈すると、(3)と同様に考えれば pH は 4.0 大きくなって 8.0 になると考えられるが、これは誤りである。なぜなら、強酸性の塩酸を水で薄めても中性を越えて塩基性になることはないためである。そのため、限りなく pH は 7.0 に近づきだけで*、ほぼ 7.0 と考えてよい。

*計算によって pH を求めることもできる。かなり薄い酸の水溶液においては、HClの電離で生じるもの以外に、水の電離によって生じる H^+ も考慮しなければならない。HCl から放出された H^+ は

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-4} \times \frac{1}{10^4} = 1.0 \times 10^{-8} [\text{mol/L}]$$

一方、水の電離で H^+ と OH^- が a [mol/L] 生じたとする。希釈後の各濃度は

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-8} + a [\text{mol/L}] \quad [\text{OH}^-] = a [\text{mol/L}]$$

これらを水のイオン積に代入すると

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = (1.0 \times 10^{-8} + a)a = 1.0 \times 10^{-14} [\text{mol}^2/\text{L}^2]$$

$$\therefore a^2 + 10^{-8}a - 10^{-14} = 0$$

解の公式より

$$a = \frac{-10^{-8} \pm \sqrt{10^{-16} + 4 \times 10^{-14}}}{2} = \frac{-10^{-8} \pm \sqrt{4.01 \times 10^{-14}}}{2}$$

$\sqrt{4.01} \doteq \sqrt{4} = 2$ と近似し、また $a > 0$ より

$$a = \frac{-10^{-8} + 2 \times 10^{-7}}{2} = \frac{1.9 \times 10^{-7}}{2} = 9.5 \times 10^{-8} [\text{mol/L}]$$

$$\therefore [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-8} + 9.5 \times 10^{-8} = 1.05 \times 10^{-7} [\text{mol/L}]$$

$$\therefore \text{pH} = -\log(1.05 \times 10^{-7}) = 8 + \log 2 - \log 3 - \log 7 = 6.979$$

II

(5) 0.10 mol/L 塩酸 70 mL 中の HCl の物質量は

$$0.10 \times \frac{70}{1000} = 7.0 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

0.10 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 30 mL 中の NaOH の物質量は

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

中和前後の量的関係は以下のとおりである。

	HCl	+	NaOH	→	NaCl	+	H ₂ O	
(混合前)	7.0×10^{-3}		3.0×10^{-3}					
(変化量)	-3.0×10^{-3}		-3.0×10^{-3}		$+3.0 \times 10^{-3}$			
(混合後)	4.0×10^{-3}		0		3.0×10^{-3}			[mol]

NaCl は強酸と強塩基からなる塩のため、その水溶液は中性である。したがって、混合溶液の液性は残った HCl によって定まる。HCl は混合溶液(体積: $70 + 30 = 100 \text{ mL} = 100 \times 10^{-3} \text{ L}$) 中で完全に電離していると考えてよいので、混合溶液における $[\text{H}^+]$ は

$$[\text{H}^+] = \frac{4.0 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-3}} = 4.0 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$$

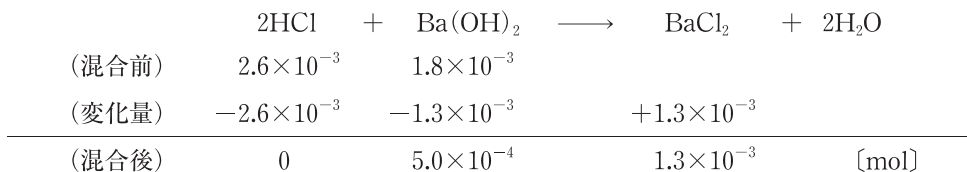
$$\begin{aligned} \therefore \text{pH} &= -\log[\text{H}^+] = -\log(4.0 \times 10^{-2}) = -\log(2^2 \times 10^{-2}) = -2\log 2 + 2 \\ &= -2 \times 0.301 + 2 = 1.398 \end{aligned}$$

(6) 塩酸 20 mL 中の HCl および水酸化バリウム水溶液 30 mL 中の $\text{Ba}(\text{OH})_2$ の物質量は

$$\text{HCl} \quad : \quad 0.13 \times \frac{20}{1000} = 2.6 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

$$\text{Ba}(\text{OH})_2 \quad : \quad 0.06 \times \frac{30}{1000} = 1.8 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

中和前後の量的関係は以下のとおりである。



これより、混合溶液(体積： $20+30=50\text{mL}=50 \times 10^{-3}\text{L}$)中には、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (2価の強塩基)が $5.0 \times 10^{-4}\text{mol}$ と、 BaCl_2 (中性物質)が $1.3 \times 10^{-3}\text{mol}$ 溶けている。よって、混合溶液中の $[\text{OH}^-]$ は

$$[\text{OH}^-] = \frac{2 \times 5.0 \times 10^{-4}}{50 \times 10^{-3}} = 2.0 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$$

水のイオン積 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} [\text{mol}^2/\text{L}^2]$ であるから

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

$$\therefore \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.0 \times 10^{-2}} = 14 + (-2 + \log 2) = 12 + 0.301 = 12.301$$

【3】

解答

問1 (a) ホールピペット (b) ビュレット (c) ホールピペット, メスフラスコ

問2 (3)

問3 0.63g

問4 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

問5 0.76mol/L

問6 4.6%

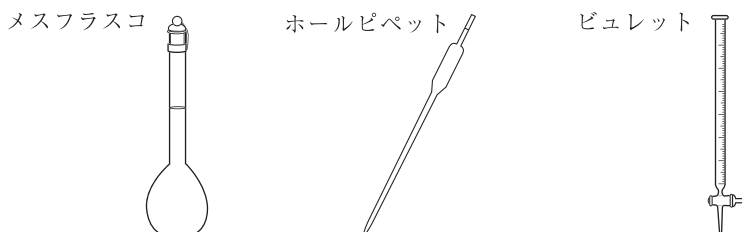
解説

食酢中の酢酸の濃度を滴定で求める前に、滴定に用いる水酸化ナトリウム水溶液の濃度を正確に知る必要がある。水酸化ナトリウム水溶液の濃度を正確に知るためには、濃度の正確にわかった酸の水溶液(標準溶液という。この場合はシュウ酸水溶液)を用いて中和滴定を行わねばならない。これは、水酸化ナトリウムが強い吸湿性を有するため、正確な質量を測定することが困難だからである。

問1 (a) 正確な体積の溶液を測り取るには、ホールピペットを用いる。

(b) 溶液を少しずつ加え、加えた溶液の体積を求めるには、ビュレットを用いる。

(c) 正確な体積の溶液を調製するには、メスフラスコを用いる。よって、5倍に薄めるには、たとえば10mLのホールピペットと50mLのメスフラスコが必要である。



問2 シュウ酸二水和物 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は結晶が安定で、組成が変化しないので、純粋な結晶の質量を正確に測ることができ、正確な濃度の水溶液を調製できる。

問3 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の式量は126である。シュウ酸二水和物の結晶を a [g]とすると

$$5.0 \times 10^{-2} \times \frac{100}{1000} = \frac{a}{126}$$

$$\therefore a = 0.63[\text{g}]$$

問4 シュウ酸は2価の酸であり、水酸化ナトリウムとの中和反応は次のとおりである。



これは弱酸と強塩基の中和反応なので、中和点は塩基性よりになる。そのため、指示薬は塩基性よりに変色域のあるフェノールフタレイン(PP)を用いる。

問5 [操作3]の結果よりNaOHの濃度 x [mol/L]を求めると

$$5.0 \times 10^{-2} \times \frac{10.0}{1000} \times 2 = x \times \frac{12.5}{1000}$$

$$\therefore x = 8.00 \times 10^{-2}[\text{mol/L}]$$

これと〔操作 4〕から、薄めた後の食酢中の酢酸の濃度 y [mol/L] を求めると

$$y \times \frac{10.0}{1000} = 8.00 \times 10^{-2} \times \frac{19.0}{1000}$$

$$\therefore y = 0.152 \text{ [mol/L]}$$

よって、薄める前の濃度は

$$0.152 \times 5 = 0.76 \text{ [mol/L]}$$

問 6 食酢の密度 1.0g/mL より、薄める前の食酢 (0.76mol/L) 1L の質量は 1.0×10^3 g である。

この中に酢酸 CH_3COOH (分子量 60) は 0.76mol 含まれているので

$$\begin{aligned} \text{質量パーセント濃度 [\%]} &= \frac{\text{溶液中の酢酸の質量}}{\text{溶液の質量}} \times 100 \\ &= \frac{60 \times 0.760}{1.0 \times 10^3} \times 100 = 4.56 \text{ [\%]} \end{aligned}$$

添削課題

解答

問1 $\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ 酸；HCl 塩基； NH_3

問2 0.016

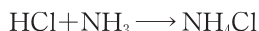
問3 水のイオン積

問4 硫酸の濃度； $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ pH；13

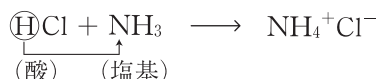
問5 NaCl；正塩，中性 NH_4Cl ；正塩，酸性 NaHCO_3 ；酸性塩，塩基性

解説

問1 塩化水素(気体)HClはアンモニア(気体) NH_3 と反応すると，白色の塩化アンモニウム NH_4Cl (固体)を生じる。



NH_4Cl は，塩化物イオン Cl^- とアンモニウムイオン NH_4^+ からなる塩であるから，上式の反応を次のように考えると

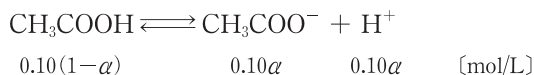


HClは NH_3 に H^+ を与えているので酸， NH_3 はHClから H^+ をもらってアンモニウムイオン NH_4^+ になっているので塩基であるとわかる。

問2 酢酸 CH_3COOH (分子量60)6.0gを溶かして1000mL(1.000L)とした水溶液のモル濃度は

$$\frac{\frac{6.0}{60}}{1.000} = 0.10 [\text{mol/L}]$$

電離度 α を α とすると，水溶液中での酢酸および各イオンのモル濃度は



酢酸イオンの濃度が0.0016mol/Lであったことより

$$0.10\alpha = 0.0016$$

$$\therefore \alpha = 0.016$$

*電離度 α ：溶液に溶かした酸(または塩基)に対する電離している酸(または塩基)の割合
($0 \leq \alpha \leq 1$)。

問3 水の電離は $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ で表されるため，純水中では $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ である。

これより，25℃における水のイオン積 K_w は

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = (1.0 \times 10^{-7})^2 = 1.0 \times 10^{-14} [\text{mol}^2/\text{L}^2]$$

この関係は，温度が一定(25℃)ならどのような水溶液においても成立する。

問4 一般に，過不足なく中和反応が起こって塩と水が生じる場合は，次式が成立する。

$$(\text{酸の放出した } \text{H}^+ \text{の物質質量}) = (\text{塩基の放出した } \text{OH}^- \text{の物質質量})$$

$$\therefore (\text{酸の物質質量}) \times (\text{酸の価数}) = (\text{塩基の物質質量}) \times (\text{塩基の価数})$$

硫酸 H_2SO_4 は2価の酸($\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$)，水酸化ナトリウムNaOHは1価の塩

基(NaOH → Na⁺+OH⁻)であるから、中和の反応式は

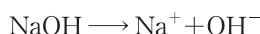


求める硫酸の濃度を x [mol/L] とすると

$$x \times \frac{25}{1000} \times 2 = 0.10 \times \frac{20}{1000} \times 1$$

$$\therefore x = 4.0 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

また、NaOH は強塩基であり水溶液中ではほぼ完全に電離するので



水溶液中の [OH⁻] は NaOH 水溶液の濃度に等しく、0.10mol/L である。よって、pH は

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log[\text{H}^+] = -\log \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = -\log \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = 14 + \log[\text{OH}^-] \\ &= 14 + \log 0.10 = 13 \end{aligned}$$

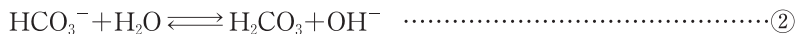
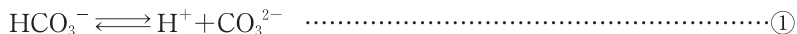
問5 NaCl のように、酸に由来する H⁺ も塩基に由来する OH⁻ ももたない塩を、正塩という。NaCl は強酸(HCl)と強塩基(NaOH)からなる正塩であるから、その水溶液はほぼ中性を示す。

NH₄Cl も、酸に由来する H⁺ も塩基に由来する OH⁻ ももたないので、正塩である。NH₄Cl を水に溶かすと、電離により NH₄⁺ と Cl⁻ が生じるが、このうち NH₄⁺ は次のように水と反応して H₃O⁺ を生じる。



一方、Cl⁻ は水溶液中で安定であり、そのまま存在するため、全体として水溶液中には H₃O⁺ (つまり H⁺) の方が OH⁻ よりも多く存在するようになり、水溶液は酸性を示す。このように、強酸(HCl)と弱塩基(NH₃)からなる正塩の水溶液は、酸性を示す。

NaHCO₃ は、NaOH と炭酸 H₂CO₃ (2 価の弱酸) からなる塩であるが、酸(H₂CO₃) に由来する H⁺ を含んでいる。このように、酸に由来する H⁺ を含む塩を酸性塩という。NaHCO₃ を水に溶かすと、電離により Na⁺ と HCO₃⁻ が生じる。このうち Na⁺ は水と反応しないが、HCO₃⁻ は次の①式および②式のように反応し、H⁺ や OH⁻ を生じる。



ただし、NaHCO₃ 水溶液中では①式の反応はほとんど起こらないため、水溶液中では OH⁻ の方が H⁺ よりも多く存在するようになり、水溶液は塩基性を示す。

5章 酸・塩基②

問題

■ 演習

【1】

解答

問1 A；水素イオン(H⁺) B；水酸化物イオン(OH⁻) C；水酸化物イオン(OH⁻)

D；水素イオン(H⁺) E；酸 F；水素イオン(H⁺) G；塩基

問2 NH₄⁺+OH⁻

問3 1.0×10⁻⁷

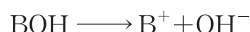
問4 a) 塩基 b) 酸

問5 a) 酸性 b) 中性 c) 酸性 d) 塩基性 e) 塩基性

問6 0.50mol/L

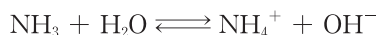
解説

問1, 問2 一般に, 酸は以下のように電離し, 水素イオン H⁺(オキソニウムイオン H₃O⁺) を放出する。また, 塩基は以下のように電離し, 水酸化物イオン OH⁻を放出する。



(いずれも 1 価の酸または塩基の場合)

アンモニアは水に非常によく溶けるが, 水中ではわずかにしか電離せず, 弱塩基性を示す。



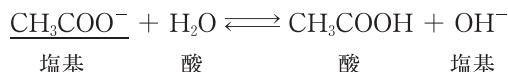
アレニウスの酸と塩基の定義では, 水溶液中で H⁺(H₃O⁺)や OH⁻を放出するものをそれぞれ酸と塩基とした。しかし, 酸と塩基の反応は水溶液中ではなくとも起きている。そこで, ブレンステッドは, 相手に H⁺(プロトン) を与える物質を酸, 相手から H⁺を受け取る物質を塩基と定義した。そこで, 気体状態のアンモニアと塩化水素の反応を考えると, 塩化水素はアンモニアに H⁺ を与え, アンモニウムイオンが生成する。そのため, 塩化水素を酸, アンモニアを塩基とみなすことができる。アンモニウムイオンと塩化物イオンはイオン結合によって, 塩化アンモニウムを形成する。

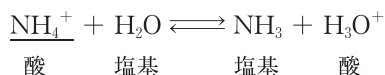


問3 水もわずかに電離している。



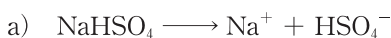
問4 ブレンステッドの定義より, H⁺を相手に与える物質が酸であり, H⁺を相手から受け取る物質が塩基である。



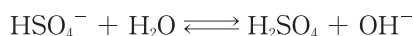
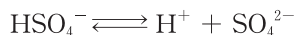


加水分解反応のような可逆反応の場合、逆反応において酸として働いている物質と塩基として働いている物質も考えなければならない。

問5 塩の液性を考える場合、塩が完全電離し（ただし、水中で電離せず、沈殿となる塩もある）、弱酸や弱塩基のイオンが放出されれば、加水分解反応によって弱酸性や弱塩基性を示すと考える。



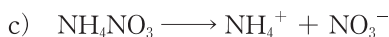
Na^+ は強塩基の電離で生じるイオンなので、加水分解しない。一方、 HSO_4^- は強酸(硫酸)の電離で生じるイオンであり、電離と加水分解の2通りの反応が考えられる。



HSO_4^- は、加水分解によって OH^- を生じる反応よりも、電離によって H^+ を生じる反応のほうが起こりやすいため、水溶液は酸性を示す。



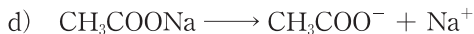
Na^+ や Cl^- は強酸あるいは強塩基の電離で生じるイオンなので、加水分解しない。よって、溶液は中性を示す。



NO_3^- は強酸の電離で生じるイオンなので、加水分解しない。一方、 NH_4^+ は弱塩基の電離で生じるイオンなので、加水分解する。



よって、溶液は酸性を示す。



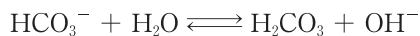
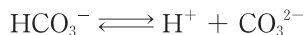
Na^+ は強塩基の電離で生じるイオンなので、加水分解しない。一方、 CH_3COO^- は弱酸(酢酸)の電離で生じるイオンなので、加水分解する。



よって、溶液は塩基性を示す。



Na^+ は強塩基の電離で生じるイオンなので、加水分解しない。一方、 HCO_3^- は弱酸(炭酸)の電離で生じるイオンであり、電離と加水分解の2通りの反応が考えられる。



HCO_3^- は、電離によって H^+ を生じる反応よりも、加水分解によって OH^- を生じる反応のほうが起こりやすいため、水溶液は塩基性を示す。

問6 $1\text{cm}^3=1\text{mL}$ である。元の硫酸の濃度を x [mol/L] とすると、まず 10cm^3 を 50cm^3 に希釈しているので、希釈後の硫酸の濃度は $\frac{x}{5}$ [mol/L] となる。

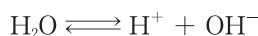
中和の量的関係より

$$\frac{x}{5} \times \frac{20.0}{1000} \times 2 = 0.10 \times \frac{40.0}{1000} \times 1$$

$$\therefore x = 0.50 \text{ [mol/L]}$$

《参考》水の電離

水は、以下のように電離している。



水の電離の平衡定数 K は、質量作用の法則より

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

水の電離はわずかにしか起こらず、 $[\text{H}_2\text{O}]$ の値*は $[\text{H}^+]$ や $[\text{OH}^-]$ に比べて非常に大きいので、ほぼ不変と考えてよい。そのため、 $[\text{H}_2\text{O}]$ は定数とみなす。

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w \quad (K_w \text{ を水のイオン積という})。$$

25℃であれば必ず $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ [mol²/L²] の値をとる。

水の電離は吸熱反応であるので、25℃よりも高温にすると平衡は右へ移動し、水のイオン積の値は大きくなり、低温にすると水のイオン積の値は小さくなる。

* $[\text{H}_2\text{O}]$ の値を計算することはよくある。水の密度を 1.0 g/cm^3 とすると、水 1L の質量は 1000 g である。 H_2O (分子量 18) を溶質と考えると、 $[\text{H}_2\text{O}]$ の値は

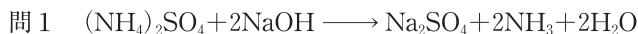
$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{\frac{1000}{18} \text{ [mol]}}{1 \text{ [L]}} = 55.5 \text{ [mol/L]}$$

中性では $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ 、25℃では* $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ [mol²/L²] より、 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7}$ [mol/L]、したがって pH=7 となる。

* 高温であるほど、 K_w の値が大きいため、中性の pH の値は小さくなる。

【2】

解答



問2 0.38mol/L

解説

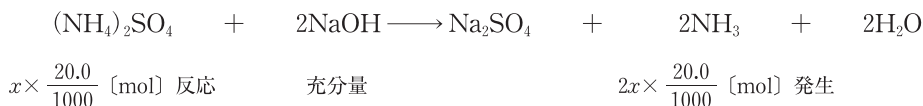
問1 アンモニウム塩に、強塩基である水酸化ナトリウム水溶液を加えると、弱塩基であるアンモニアが遊離する(このような反応を、弱塩基の遊離反応という)。



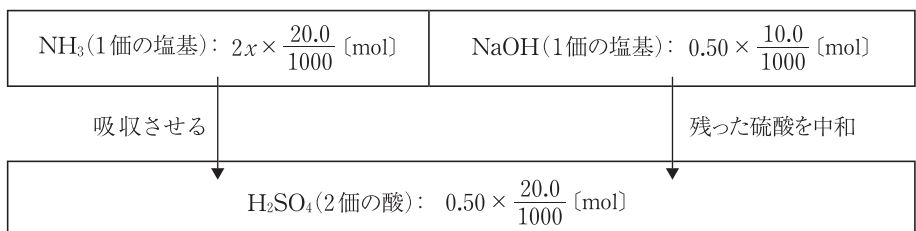
弱塩基の塩 強塩基 強塩基の塩 弱塩基

この反応は、かなり強い塩基性で反応が完結するものである上に、遊離するNH₃が水に溶けやすい気体なので、完全にNH₃を発生させるためには、反応液を加熱する必要がある。

問2 硫酸アンモニウム水溶液の濃度を x [mol/L] とすると、アンモニア発生の化学反応における量関係は次のようになる(1 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液 20.0mL という量が、この反応に不十分であれば、この問題は解答できないので、水酸化ナトリウムの量は充分であると考えればよい。またこれについては、 x を求めた後で確認することもできる)。



発生したアンモニアを硫酸に吸収させ、さらに、残った硫酸を水酸化ナトリウムで中和しているので、この量的関係をまとめると以下のようなになる。



$0.50 \times \frac{20.0}{1000} \times 2 = 2x \times \frac{20.0}{1000} \times 1 + 0.50 \times \frac{10.0}{1000} \times 1$

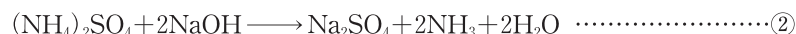
$\therefore x = 0.375$ [mol/L]

《参考》NH₃を吸収させた硫酸にNaOHaqを滴下したときの滴定曲線

発生したNH₃を硫酸中に導くと以下のように反応する。

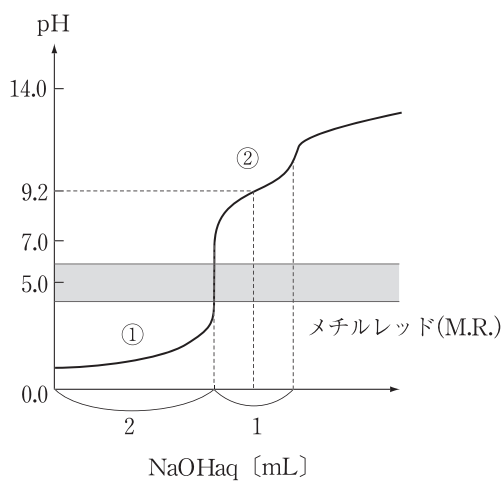


したがって、NH₃を吸収させた硫酸中には、(NH₄)₂SO₄と未反応のH₂SO₄とが存在することになるので、この溶液にNaOHを滴下すると、以下の2つの反応が起こると予想される。



しかし、この2つの反応は、反応が完結する pH が大きく異なるため、 OH^- の滴下にともない、①の H^+ の反応が先に起こり、これが終了した後に、②の NH_4^+ の反応が開始すると考えてよい。したがって、 H_2SO_4 と $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を物質質量比で2:1に含む混合液をNaOH水溶液で滴定した際の滴定曲線は下図のようになる。

この滴定曲線を見ると、酸性域に変色域をもつメチルオレンジ(変色域3.1~4.4)やメチルレッド(変色域4.4~6.2)のような指示薬を用いれば、混合液中に残っている H_2SO_4 の滴定が可能であることが理解できる。

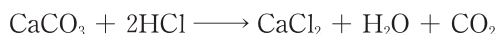


【3】**解答**

- 問1 二酸化炭素
 問2 炭酸バリウム
 問3 $2.24 \times 10^{-2} \text{L}$

解説

問1 石灰石 CaCO_3 に希塩酸を加えると、弱酸の遊離によって CO_2 が発生する。



問2 CO_2 は酸性酸化物であり、強塩基である水酸化バリウムと中和して BaCO_3 の白色沈殿を生成する。



問3 発生した CO_2 を x [mol] とする。この CO_2 を 0.020 mol/L の $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液 100 mL に通すと、 CO_2 は完全に反応し、 x [mol] の BaCO_3 が生じる。このとき、溶液中の $\text{Ba}(\text{OH})_2$ はまだ残っている。そこで、この水溶液 100 mL から半分の 50 mL をとって、 0.050 mol/L の HCl で逆滴定している。

このとき、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ は2価の強塩基であるが、 $\text{CO}_2 = \text{H}_2\text{CO}_3$ と考え、 CO_2 も2価の弱酸と考える(ただし、酸・塩基の強弱は中和滴定の場合、考慮する必要はない)。 HCl は、残った $\text{Ba}(\text{OH})_2$ を完全に中和しているが、 100 mL 中の 50 mL しか滴定していないので、実際には、滴定量である 20 mL の $\frac{100}{50}$ 倍の量が、残ったすべての $\text{Ba}(\text{OH})_2$ の滴定に必要である。よって、以下の式が成り立つ。

$$\begin{aligned} & (\text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ から生じた } \text{OH}^- \text{ の物質量}) \\ & = (\text{CO}_2 \text{ から生じた } \text{H}^+ \text{ の物質量}) + (\text{HCl から生じた } \text{H}^+ \text{ の物質量}) \end{aligned}$$

$$0.020 \times \frac{100}{1000} \times 2 = x \times 2 + \left(0.050 \times \frac{20}{1000} \times 1 \right) \times \frac{100}{50}$$

$$\therefore x = 1.0 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

これを標準状態の体積に換算すると

$$22.4 \times (1.0 \times 10^{-3}) = 2.24 \times 10^{-2} \text{ [L]}$$



会員番号	
------	--

氏名	
----	--