

高2 理論化学導入



1章 原子の構造と元素の周期表

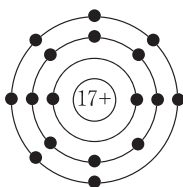
問題

■ 演習

【1】

解答

- 問1 (1) (a) 陽子 (b) 中性子 (c) 質量数
(d) 電子殻 (e) 最外殻電子
(2) 9
(3) 1) $2n^2$ [個] 2)



- 問2 (1) (ニ) (2) (ロ) (3) (ロ) (4) (ロ)
問3 ②

解説

問1

(2) 水分子 H_2O は、H原子2個とO原子1個からなる。2個のHの組み合わせとしては $(^1\text{H}, ^1\text{H})$, $(^1\text{H}, ^2\text{H})$, $(^2\text{H}, ^2\text{H})$ の3通りが考えられ、それぞれについて3種類のO原子が組み合わせられるので、 H_2O には $3 \times 3 = 9$ [種類] の分子が存在する。

(3)

2) 原子番号18のArまでは、電子は内側の電子殻から順に満たされていく。塩素原子Clは原子番号17であるから、電子を17個もつ。電子は、まず一番内側のK殻に2個入り、次のL殻に8個入る。したがって、残りの7個はその次のM殻に入る。

K殻：2個 L殻：8個 M殻：7個

問2

(1) (質量数) = (陽子の数) + (中性子の数) より、 $^{16}_8\text{O}$ の中性子の数は $16 - 8 = 8$

一方、(イ)~(ホ)の中性子の数は、それぞれ次のとおり。

(イ) $12 - 6 = 6$ (ロ) $13 - 6 = 7$ (ハ) $14 - 7 = 7$

(ニ) $15 - 7 = 8$ (ホ) $17 - 8 = 9$

(2) 質量数、つまり元素記号の左上の数字が $^{14}_7\text{N}$ と同じもの (質量数14のもの) を探せばよい。

- (3) Siは原子番号14であり、14族の元素である。希ガスを除く典型元素では、価電子の数は周期表の族番号の1の位の数に等しいので、Siの価電子の数は4である。(イ)~(ホ)のうち価電子の数が4であるのは、同じ14族のC原子である。
- (4) Naは原子番号11であり電子を11個もつが、最外殻(M殻)には電子が1個しか入っていないため、この電子を放出して1価の陽イオン Na^+ となり、Neと同じ電子配置になりやすい。したがって、 Na^+ と同じ電子数のものは、(ロ)のNeである。

問3

- ① 同素体とは、同じ元素からなる単体で、互いに性質が異なるものをいう。

(例) 酸素Oからなる同素体の例…酸素 O_2 とオゾン O_3

一方、元素の種類が同じ(=原子番号が同じ=陽子の数が同じ)原子で、中性子の数が異なるものを、互いに同位体であるという。

^1H (質量数1の原子;中性子数0)と ^2H (質量数2の原子;中性子数1)はともに水素原子であるから、これらは互いに同位体であり、化学的性質はほぼ同じである。(誤)

- ② 質量数は、陽子と中性子の数の和である。原子の質量は陽子と中性子の数の和によってほぼ決まり、電子の数はほとんど影響しない。

^1H は質量数1(陽子1個,中性子0個)であり, ^2H は質量数2(陽子1個,中性子1個)であるから、この記述は正しい。(正)

- ③ 水素Hは原子番号1である(=陽子を1個もつ)。したがって, ^2H (質量数2のH原子)における陽子および中性子、電子の数は

$$(\text{陽子の数}) = (\text{電子の数}) = (\text{原子番号}) = 1$$

$$(\text{中性子の数}) = (\text{質量数}) - (\text{陽子の数}) = 2 - 1 = 1$$

(誤)

- ④ 水素の同位体 ^2H をふつう重水素とよび、 ^2H と酸素原子からなる水は重水とよばれる。ふつうの水には、重水分子と ^1H と酸素原子からなる水分子や、酸素の同位体 ^{16}O や ^{17}O を含む水分子が含まれるが、同位体は質量が異なる以外化学的性質にはほとんど差がない。同位体がまじっていても水は純物質であり、沸点などは一定である。(誤)

【2】

解答

- 問1 横の列；7列，横の列の名称；周期，1族元素の名称；アルカリ金属
問2 番号の名称；原子番号，番号の意味；陽子の数および電子の数
問3 2族元素；2価の陽イオン，17族元素；1価の陰イオン
問4 理由；18族の元素は，安定な閉殻構造の電子配置をもつため。
18族元素の別名；希ガス
問5 メンデレーエフ

解説

問1，5 元素を原子番号の順に並べ，性質の似た元素を縦の列に配列した表を元素の周期表という。現在用いられている周期表の原型は，1869年，ロシアのメンデレーエフによって発表された。

元素の周期表の縦の列を族，横の列を周期という。一般に同族の元素は化学的性質が似ているので，同族元素に別名の総称がつけられている場合がある。次によく用いられる別名の例を示す。

- 水素以外の1族元素；アルカリ金属元素
- 第4周期以降の2族元素；アルカリ土類金属元素
- 17族元素；ハロゲン元素
- 18族元素；希ガス元素

問2 問1でも述べたように，周期表は元素を原子番号順に並べたものであるが，この原子番号は，元素記号の左下に記載する。原子番号は原子核中に含まれる陽子の数を表したものである。また原子は電気的に中性であるため，次のような関係が成り立つ。

$$(\text{原子番号}) = (\text{陽子の数}) = (\text{電子の数})$$

問3 2族元素であるBe，Mg，Caなどは，最外殻に2個の電子をもつので，この電子を放出して2価の陽イオン Be^{2+} ， Mg^{2+} ， Ca^{2+} などとなり，希ガスと同じ安定な電子配置となる。また17族元素であるF，Cl，Br，Iなどは，最外殻に7個の電子をもつので，もう1個電子を受け取って1価の陰イオン F^- ， Cl^- ， Br^- ， I^- などとなり，希ガスと同じ安定な電子配置となる。

問4 18族元素（別名 希ガス元素）は，次のような電子配置をもつ。



Heでは最外殻に2個，その他の元素では最外殻に8個の電子が入った状態が化学的に安定であり，そのような電子配置を閉殻構造という。このため，希ガス元素はイオンになりにくく，共有結合もつくらず，単原子分子として存在する。

【3】

解答

問1

- (1) 1 : (エ), 2 : (カ), 3 : (ケ), 4 : (オ), 5 : (ア), 6 : (キ), 7 : (イ), 8 : (ク)
 (2) A : Ne, B : Na⁺, C : Mg²⁺, D : Al³⁺
 (3) (ア)

問2

- (1) ア : 希ガス (元素), イ : アルカリ金属 (元素), ウ : 陽
 a : 2, b : 8, c : 8, d : 1, e : 1
 (2) (A) He, Ne, Ar (B) Li, Na, K

解説

問1

- (1), (2)

1, A~D 原子は化学結合する際に原子番号の近い希ガスの原子と同じ電子配置をとって安定化する。そのため、価電子数が少ない原子では価電子を放出して₁陽イオンになりやすい。たとえば、1個の価電子をもつLi, Na, K原子はLi⁺, Na⁺, K⁺という1価の陽イオン, 2個の価電子をもつMg, Ca原子はMg²⁺, Ca²⁺という2価の陽イオン, 3個の価電子をもつAl原子はAl³⁺という3価の陽イオンになる。

Na原子 : K2, L8, M1 → B Na⁺ : K2, L8 (= A : Ne原子)

Mg原子 : K2, L8, M2 → C Mg²⁺ : K2, L8 (= A : Ne原子)

Al原子 : K2, L8, M3 → D Al³⁺ : K2, L8 (= A : Ne原子)

2~5 一方、価電子が6, 7個と多い原子では電子を受け入れて₄陰イオンになりやすい。7個の価電子をもつF, Cl, Br原子はF⁻, Cl⁻, Br⁻という1価の陰イオン, 6個の価電子をもつO, S原子はO²⁻, S²⁻という2価の陰イオンになる。

原子を陽イオンにする場合、原子核からの引力に逆らって電子を引き離すためのエネルギーを外部から加える必要がある。原子から電子1個を取り去るのに要するエネルギーを第一₂イオン化エネルギーという。第一イオン化エネルギーが小さければ、原子から陽イオンにするために必要なエネルギーが少なくすむので、陽イオンになり₃やすい。

逆に、原子が電子を取り入れて陰イオンになるとき、エネルギーが放出されることが多い。1価の陰イオンになるとき放出されるこのエネルギーを₅電子親和力という。

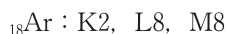
6~8 一般に、原子の大きさは次のように考えられる。価電子数は同じで、最外電子殻が異なる同族元素どうしでは、原子番号が大きいものほど電子殻が多く、原子半径は₆大きい。一方、最外電子殻が同じで、価電子数が異なる同周期元素どうしでは、原子番号が大きいものほど、原子核から価電子にはたらく引力が₇強い_{ため}、原子半径は₈小さい。

- (3) 原子のもつ価電子が失われ、1つ内側の電子殻が最外電子殻となる。したがって、陽イオン半径はもとの原子半径より小さくなる。

問2 同周期では、イオン化エネルギーは18族の希ガスが最大となる。これは、希ガスの電子配置が非常に安定なためである。原子番号2, 10, 18の元素は、それぞれHe, Ne, Arである。He, Neは、各電子殻に収容できる最大の数の電子を収容しており、その電子配置は

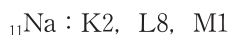


である。これ以外の18族の希ガス元素は、最外殻に8個の電子を収容している。



希ガス以外の元素では、原子の電子配置が不安定であり、希ガス型電子配置をつくって安定化する傾向がある。そのため、他の原子との電子の授受や電子の共有などを生じ、これが化学結合の原動力になると考えられる。

イオン化エネルギーが同周期で最小となるのは、1族のアルカリ金属である。原子番号3, 11, 19の元素は、それぞれLi, Na, Kである。これらの電子配置は



である。これらの元素の価電子は、いずれも1個であり、この価電子を放出して1価の陽イオンになりやすい。

2章 化学結合

問題

■ 演習

【1】

解答

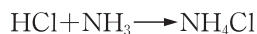
問1 (a) ②, (b) ④, ⑤, (c) ①, (d) ⑦, (e) ⑩

問2 (1) 金属結合, (2) 共有結合, (3) 共有結合, (4) 共有結合, (5) イオン結合

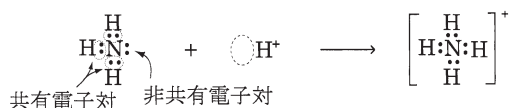
解説

問1

- (1) 希ガスを除く, 完全に満たされていない最外電子殻の電子は価電子 (a)とよばれ, 原子がイオンになるとき, 原子どうしが結びついて共有結合や金属結合をするとき重要な役割をする。
- (2) 塩化水素とアンモニアを混ぜると, 白色固体の塩化アンモニウムが粉末として生じる。



塩化アンモニウムは, アンモニウムイオン NH_4^+ と塩化物イオン Cl^- が イオン結合 (b) によって結合した化合物である。アンモニウムイオンは, アンモニア分子 NH_3 と水素イオン H^+ が配位結合によって結合してできる。配位結合は, 結合に用いられていない 非共有電子対 (c) を電子の入っていない軌道 (空軌道) をもつ原子またはイオンに, 一方的に提供し, この電子対を両方で共有することによって生じる結合である。



また, アンモニア分子は, 窒素原子と水素原子の 共有結合 (b) によってできている。以上より, 塩化アンモニウムには, 共有結合, 配位結合, イオン結合が関与しているといえる。

- (3) 金属結晶では, 金属原子は価電子を放出して陽イオンとなり, 放出された価電子 (= 自由電子 (d)) が陽イオンの間を自由に動き回ることにより, 陽イオンどうしを結び付けている。つまり, 金属では原子間の結合は一定方向に固定されていないので, これにより金属特有の性質が現れる。たとえば, 金属は延性・展性 (線状や面状に伸ばすことのできる性質) や金属光沢を示し, 熱や電気の良い良導体である。
- (4) 元素記号に最外殻電子を点で書き加えて表したものを, 電子式 (e) という

問2 原子の電子殻は, 原子核から近い順に, K 殻, L 殻, M 殻, …と名づけられている。

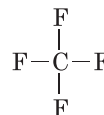
L 殻に最外殻電子をもつ原子は、第 2 周期の元素である。したがって、原子 A～H の電子配置は次のようになる。

原子	A	B	C	D	E	F	G	H
	${}_3\text{Li}$	${}_4\text{Be}$	${}_5\text{B}$	${}_6\text{C}$	${}_7\text{N}$	${}_8\text{O}$	${}_9\text{F}$	${}_{10}\text{Ne}$
K 殻	2	2	2	2	2	2	2	2
L 殻	1	2	3	4	5	6	7	8

化学結合は、一般に、物質が金属元素・非金属元素いずれの組み合わせかで決まってくる。金属元素だけから構成される物質では、原子どうしの結合は金属結合である。非金属元素の原子どうしの結合は、一般に共有結合である。金属元素と非金属元素から構成されるときは、一般にイオン結合である。

(1) B 原子 (${}_4\text{Be}$, ベリリウム) は、金属元素である。多数の B 原子は、金属結合によって結合している。

(2) G 原子 (${}_9\text{F}$, フッ素) と炭素原子は、非金属元素どうしである。共有結合によって F と C が結合し、四フッ化炭素 (テトラフルオロメタン) 分子 CF_4 (右図) をつくる。



(3) D 原子 (${}_6\text{C}$, 炭素) と酸素原子は、非金属元素どうしである。共有結合によって C と O が結合し、二酸化炭素分子 CO_2 や一酸化炭素分子 CO をつくる。

二酸化炭素の構造式： $\text{O}=\text{C}=\text{O}$

(4) G 原子 (${}_9\text{F}$, フッ素) と水素は、非金属元素どうしである。共有結合によって H と F が結合し、フッ化水素分子 HF をつくる。

構造式： $\text{H}-\text{F}$

(5) A 原子 (${}_3\text{Li}$, リチウム) と G 原子 (${}_9\text{F}$, フッ素) は、金属元素と非金属元素である。Li が 1 価の陽イオンに、F が 1 価の陰イオンとなってイオン結合によって結合し、フッ化リチウム LiF をつくる。

【2】

解答

問1 ① 高い, ② 電気陰性度, ③ ファンデルワールス力, ④ ない
⑤ 無極性, ⑥ 高く, ⑦ ある

問2 A : H₂O, B : HF, C : NH₃, D : CH₄

問3 電気陰性度が非常に大きい F, O, N の水素化合物 A ~ C では, 分子間に水素結合が生じるので, 分子間力はその分子量から予想されるよりもはるかに大きくなるため, 沸点は高くなる。

解説

問1

①~③, ⑤, ⑥ 液体を加熱していくと, 分子の熱運動が激しくなり, 分子間力に打ち勝って飛び出す (= 気体状態となる) 分子が増える。つまり, 沸点が高い物質ほど, 分子間力に打ち勝つためにはたくさんのエネルギーが要するということであり, 分子間力が強いということになる。分子間の結合力が強くなる要因には

- ・極性分子である→静電的な引力がはたらく
- ・分子量が大きい→ファンデルワールス力が大きくなる

ことが挙げられる。

④ 14 族 (C, Si, Ge, Sn) の水素化合物では, 14 族元素の原子と H 原子間の結合には極性があるが, いずれも正四面体型の分子であるため, 分子全体としては結合の極性が打ち消しあい, 無極性分子となる。そのため, 分子量の増加とともに分子間力が大きくなり, 沸点も高くなる。

問2 A は 16 族元素 (O, S, Se, Te, Po) の水素化合物のうち最も分子量の小さいものであるから O の水素化合物である H₂O (分子量 18) である。同様に考えると, B, C, D は, それぞれ 17 族, 15 族, 14 族の水素化合物のうち分子量の最も小さい HF, NH₃, CH₄ とわかる。

問3 化合物 A, B, C では, 分子中の水素原子が電気陰性度の大きい元素 (F, O, N) の原子と結合することにより, 非常に大きな極性を持ち, この結果, 水素結合が生じている点に注目する。

【3】

解答

問1 a：静電気（クーロン）、b：同素体、c：分子間、d：自由電子

問2 A、B、D

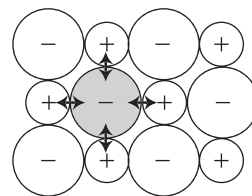
問3 ア：C、イ：C、ウ：B

問4 3個の価電子を用いて平面正六角形がつながった層をつくり、残りの1個の価電子が層内を動きまわられる（47字）

解説

問1, 2

A 正電荷をもつ陽イオンと負電荷をもつ陰イオンとの間にはたらく静電的な引力を、静電気力（クーロン力）という。イオン結晶では、陽イオンと陰イオンが静電気力により無数につながっていくので、化学式は、その陽イオンと陰イオンの数の比を表す組成式を用いる。



↔：静電気力で引き合う

（例）塩化マグネシウム MgCl_2

→ Mg^{2+} と Cl^- が1：2の数の比で集まっているので、
化学式は MgCl_2 となる。

B 原子が共有結合によって次々につながり、巨大分子となったものを共有結合の結晶という。原子が無数に結合しているので化学式は組成式を用いる。

C 一般に分子は、ある一定数の原子が共有結合することにより生じているので*、ある種類の分子を1つ取り出すと、それを構成している原子の数と種類はつねに一定である。

（例）水 H_2O → 1分子はH原子2個とO原子1個からなるひとまとまりの粒子である。

*希ガス元素の原子は、1原子で1分子となる。

D 金属結合では、金属元素は価電子を放出して陽イオンとなっている。放出された電子は自由電子となって金属陽イオンの間を動き回っており、これにより陽イオンどうしが結びつけられている。金属結晶では、金属陽イオンが自由電子をなかだちとして無数につながっているため、化学式は組成式を用いる。

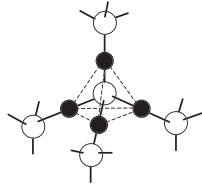
（例）銅 Cu

問3

ア 分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ で表される分子であるから、その結晶は分子結晶である。

イ 分子式 S_8 で表される分子であるから、その結晶は分子結晶である。

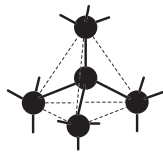
ウ 二酸化ケイ素は化学式 SiO_2 で表されるが、これは CO_2 のような分子ではなく、次図のようなSiとOが共有結合により無数につながった共有結合の結晶である。1つのSiは4つのOと結合しており、このときOはSiを中心に正四面体をつくるように位置している。1つのOは2つのSiと結合している。



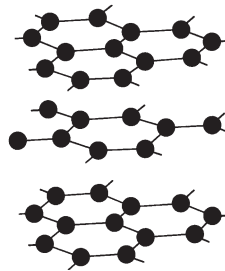
○：ケイ素 ●：酸素

問4 C原子は価電子を4個もつ。ダイヤモンドでは、C原子はこの価電子をすべて共有結合に用いるため、電気を通さない。ダイヤモンドでは、ある1個のCに注目してみると、下図左のように自身を中心に正四面体をつくるようにして4つのCと結合している。これを次々に繰り返して結晶をつくるので、ダイヤモンドは立体網目状構造となる。

一方、黒鉛では、各C原子は4個の価電子のうち3つだけを共有結合に用いて、それぞれ3個のC原子と結合し、下図右のように正六角形が無数につながったような平面をつくっている（黒鉛は、この層がいくつも重なってできている）。このため、価電子が1つ余っており、これが自由電子のように層内を動き回るので、黒鉛は電気を通すことができる。



ダイヤモンド



黒鉛

3章 結晶構造

問題

■ 演習

【1】

解答

問1 1 : 面心立方, 2 : 12, 3 : 4, 4 : 2,
5 : 0.71, 6 : 0.87, 7 : 6.3, 8 : 7.4×10^{22}

問2 1 : ③, 2 : ①, 3 : ②, 4 : ④

解説

問1

1 球を最も密になるように詰め込んだ状態を考えてみよう。

このためには球どうしがより多く接するように配置すればよいので、同一平面内では1つの球の周りに6つの他の球が接して取り囲むことになる。すなわち図1のようになる。この球の配列を第一層とする。第一層でくぼみとなっている部分のうち、すべてに球をのせていくことは不可能だから、一つおき (x の位置) に置いていくと、図2のようになる(色の濃い部分が後から置いた第二層)

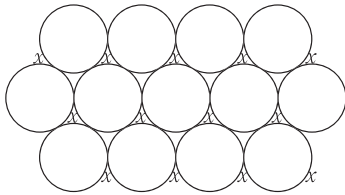


図1

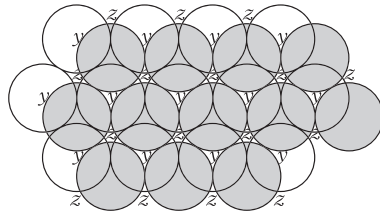
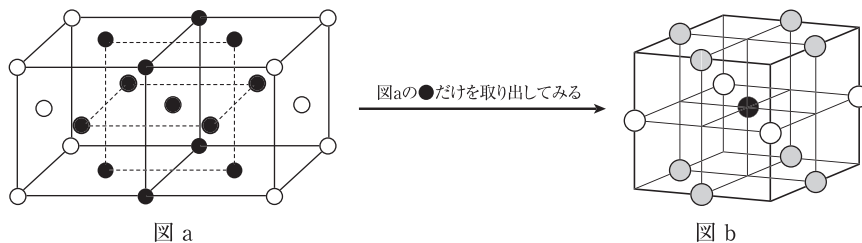


図2

第二層の上にさらに第三層目となる球を並べようとするとき、くぼみは2種類ある (y と z の位置)。一方は第一層の球のちょうど真上に当たり (y の位置)、他方は第一層で x としなかつたくぼみの真上に当たる (z の位置)。この2種類のくぼみのうち y の位置に球を置いていくと六方最密構造となり、 z の位置に並べると立方最密構造と呼ばれる配置となる。

2 面心立方格子の最近接の粒子の数は、単性格子を2個並べてみるとわかりやすい。次図bの●の粒子は、12個の粒子と接している。



5, 6 原子核間の最短距離 b は, 原子半径の 2 倍 ($=2r$) に相当する。

面心立方格子では原子は格子の面の対角線で接しているので

$$r = \frac{\sqrt{2}}{4} a \quad \therefore b = 2r = \frac{\sqrt{2}}{2} a = 0.705a$$

体心立方格子では原子は格子の体対角線で接しているので

$$r = \frac{\sqrt{3}}{4} a \quad \therefore b = 2r = \frac{\sqrt{3}}{2} a = 0.865a$$

7, 8 体心立方格子は, 単位格子に 2 個の原子を含む。バナジウム原子 1 個の質量が $8.5 \times 10^{-23} \text{g}$ なので, 単位格子の質量は

$$8.5 \times 10^{-23} \times 2 = 1.7 \times 10^{-22} (\text{g})$$

これが一辺の長さ $3.0 \times 10^{-8} \text{cm}$ の単位格子の質量である。よって, 密度は

$$\text{密度} = \frac{\text{質量}}{\text{体積}} = \frac{1.7 \times 10^{-22} \text{g}}{(3.0 \times 10^{-8} \text{cm})^3} = 6.29 (\text{g/cm}^3)$$

$(3.0 \times 10^{-8} \text{cm})^3$ の体積中に 2 個の原子が含まれるので, 1cm^3 中に含まれる原子数は

$$(3.0 \times 10^{-8} \text{cm})^3 : 2 \text{個} = 1 \text{cm}^3 : x \text{個}$$

$$\therefore x = 2 \times \frac{1}{(3.0 \times 10^{-8})^3} = 7.40 \times 10^{22} (\text{個})$$

問 2

2 体心立方格子では, 単位格子中に 2 個の原子が含まれているため, 単位格子の質量は $9.30 \times 10^{-23} \times 2 \text{g}$ 。単位格子の体積が $2.4 \times 10^{-23} \text{cm}^3$ であるので, 密度は

$$\frac{9.30 \times 10^{-23} \times 2}{2.4 \times 10^{-23}} = 7.75 (\text{g/cm}^3)$$

3 面心立方格子では, 単位格子中に 4 個の原子が含まれているため, 単位格子の質量は $9.30 \times 10^{-23} \times 4 \text{g}$ 。単位格子の体積が $4.7 \times 10^{-23} \text{cm}^3$ であるので, 密度は

$$\frac{9.30 \times 10^{-23} \times 4}{4.7 \times 10^{-23}} = 7.91 (\text{g/cm}^3)$$

4 このように, 体心立方格子から面心立方格子に変わると, 結晶の密度が大きくなる。したがって単位質量あたりの Fe の体積は減少する。

【2】**解答**

問1 8

問2 2.33g/cm^3 **解説**

ダイヤモンドでは、炭素原子は4個の価電子を全部使って隣接する4個の炭素原子と共有結合して正四面体を単位とする立体構造をつくっている。

問1 ダイヤモンドの結晶格子中に含まれる炭素原子は

$$\text{格子の頂点} : \frac{1}{8}\text{個分} \times 8 = 1(\text{個})$$

$$\text{面の中心} : \frac{1}{2}\text{個分} \times 6 = 3(\text{個})$$

$$\text{内部} : 1\text{個分} \times 4 = 4(\text{個})$$

より、合計8個である。

問2 ケイ素の単位格子の体積は、 $1.60 \times 10^{-22}\text{cm}^3$ 、単位格子内にケイ素原子は8個含まれることから、ケイ素の密度 $d(\text{g/cm}^3)$ は

$$d = \frac{8 \times 4.66 \times 10^{-23}}{1.60 \times 10^{-22}} = 2.33(\text{g/cm}^3)$$

【3】**解答**問1 $9.5 \times 10^{-2} \text{ nm}$ 問2 $\text{Na}^+ : 4, \text{Cl}^- : 4$ 問3 2.3 g/cm^3 **解説**

塩化カリウムおよび塩化ナトリウムはイオン結晶であり、その結晶は陽イオンと陰イオンが交互に配列している。陽イオン、陰イオンのみに着目すると、いずれも面心立方格子で、それぞれずれて重なった構造をしている。

問1 結晶格子の面に着目すると

単位格子の一辺の長さ = 陽イオンの半径 $\times 2$ + 陰イオンの半径 $\times 2$
が成り立つことがわかる。

Cl^- のイオン半径を r_{Cl} (nm) とすると、KCl について

$$0.628 = 0.133 \times 2 + r_{\text{Cl}} \times 2$$

$$\therefore r_{\text{Cl}} = 0.181 \text{ (nm)}$$

Na^+ のイオン半径を r_{Na} (nm) とすると、NaCl について

$$0.552 = r_{\text{Na}} \times 2 + 0.181 \times 2$$

$$\therefore r_{\text{Na}} = 9.5 \times 10^{-2} \text{ (nm)}$$

問2 塩化ナトリウムの結晶の単位格子中に含まれる Na^+ は、辺の中央に $\frac{1}{4}$ 個分が 12 個、

格子の中心に 1 個分が含まれ、計 4 個である。 Cl^- は、各頂点に $\frac{1}{8}$ 個分が 8 個、面の中心

に $\frac{1}{2}$ 個分が 6 個含まれ、計 4 個である。

問3 塩化ナトリウムの結晶の単位格子の体積は、 $5.52^3 = 168.2$ 、 $1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$ より、

$$(0.552 \times 10^{-7})^3 \text{ (cm}^3) = (5.52 \times 10^{-8})^3 \text{ (cm}^3) = 168.2 \times 10^{-24} \text{ (cm}^3)$$

である。塩化ナトリウムの単位格子内に NaCl は 4 組合まれるから、結晶の密度は次のように計算できる。

$$\frac{4 \times (3.80 + 5.90) \times 10^{-23}}{168.2 \times 10^{-24}} = 2.30 \text{ (g/cm}^3)$$

4章 固体の溶解度

問題

■ 演習

【1】

解答

問1 70g

問2 8g

問3 硝酸カリウム：72g, 水：58g

解説

問1 25℃の溶解度は37 (g/水100g) であるから、Aの水溶液を x (g) とすると

$$\frac{\text{溶解 KNO}_3}{\text{飽和水溶液}} = \frac{37}{100+37} = \frac{19}{x}$$

$$\therefore x=70.35(\text{g})$$

問2 10℃の溶解度は22 (g/水100g) であるから、Aを冷却したときに析出する KNO_3 を y (g) とすると

$$\frac{\text{析出 KNO}_3}{\text{元の飽和水溶液}} = \frac{37-22}{137} = \frac{y}{70.35}$$

$$\therefore y=7.702(\text{g})$$

問3 50℃の溶解度は83 (g/水100g) であるから、50℃の飽和溶液200g中の KNO_3 を z (g) とすると

$$\frac{\text{溶解 KNO}_3}{\text{飽和水溶液}} = \frac{83}{100+83} = \frac{z}{200}$$

$$\therefore z=90.71(\text{g})$$

これより、50℃の飽和溶液200g中の水は

$$200-90.71=109.29(\text{g})$$

Aに含まれている水は

$$70.35-19=51.35(\text{g})$$

これより、加える KNO_3 および水は

$$\text{KNO}_3 : 90.71-19=71.71(\text{g})$$

$$\text{水} : 109.29-51.35=57.94(\text{g})$$

【2】**解答**

問1 20g

問2 1.1×10^2 g

問3 85g

解説

問1 30℃の溶解度は25 (g/水100g) なので、飽和水溶液100gに含まれる CuSO_4 の質量を x (g) とすると

$$\frac{\text{溶解 CuSO}_4}{\text{飽和水溶液}} = \frac{25}{100+25} = \frac{x}{100}$$

$$\therefore x=20(\text{g})$$

問2 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 50g の成分組成は

$$\text{CuSO}_4 : 50 \times \frac{160}{250} = 32(\text{g}), \quad \text{H}_2\text{O} : 50 \times \frac{90}{250} = 18(\text{g})$$

30℃の飽和溶液とするのに必要な水を y (g) とすると

$$\frac{\text{溶解 CuSO}_4}{\text{水}} = \frac{25}{100} = \frac{32}{18+y}$$

$$\therefore y=110 (\text{g})$$

問3 80℃の溶解度は56 (g/水100g) なので、飽和水溶液234gに含まれる CuSO_4 及び H_2O は

$$\text{CuSO}_4 : 234 \times \frac{56}{100+56} = 84(\text{g})$$

$$\text{H}_2\text{O} : 234 - 84 = 150 (\text{g})$$

30℃にしたとき析出する $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の質量を z (g) とすると

$$\frac{\text{溶解 CuSO}_4}{\text{水}} = \frac{25}{100} = \frac{84-z \times \frac{160}{250}}{150-z \times \frac{90}{250}}$$

$$\therefore z=84.54(\text{g})$$

【3】

解答

- (1) 7g
- (2) 500g
- (3) (a)>(c)>(b)
- (4) 59g

解説

(1) グラフより、 K_2SO_4 の $65^\circ C$ の溶解度は19、 $24^\circ C$ の溶解度は12である。溶媒の水は100gなので、析出するのは

$$19-12=7(g)$$

(2) (1)で析出物を取り除いた水溶液は、 $24^\circ C$ における飽和水溶液である（これ以上 K_2SO_4 は溶けない）。したがって、60gの K_2SO_4 を溶かす水の量を x (g)とすると

$$\frac{\text{溶質}}{\text{溶媒}} = \frac{12}{100} = \frac{60}{x}$$

$$\therefore x = \frac{60 \times 100}{12} = 500(g)$$

(3) グラフより、 $80^\circ C$ における溶解度は、KCl:50.5、NaCl:38、 K_2SO_4 :21.4であり、 $27^\circ C$ における溶解度は、KCl:36、NaCl:36、 K_2SO_4 :12.5である。(1)と同様にして析出量を求め比較すると

$$KCl: 50.5-36=14.5(g)$$

$$NaCl: 38-36=2(g)$$

$$K_2SO_4: 21.4-12.5=8.9(g)$$

これより、(a)KCl > (c) K_2SO_4 > (b)NaClとなる。

(4) グラフより、 $MgSO_4$ の $80^\circ C$ における溶解度は56、 $30^\circ C$ における溶解度は39である。析出する結晶を y (g)とすると、 $30^\circ C$ における溶質と溶媒は

$$\text{溶質}: 56 - \frac{120}{120+18 \times 7} y(g)$$

$$\text{溶媒}: 100 - \frac{18 \times 7}{120+18 \times 7} y(g)$$

$$\frac{\text{溶質}}{\text{溶媒}} = \frac{39}{100} = \frac{56 - \frac{120}{246} y}{100 - \frac{126}{246} y}$$

$$\therefore y=59.0(g)$$

5章 物質の分離・化学の基本法則

問題

■ 演習

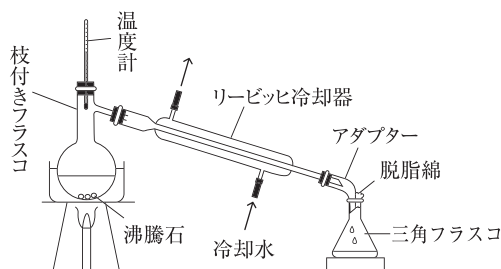
【1】

解答

問1 ① ろ過, ② 再結晶, ③ 分留, ④ 抽出

問2 ① b: 枝付きフラスコ, f: リービッヒ冷却器, c: 三角フラスコ

②



※器具名は示さなくてよい。

解説

問1

- ① ろ過: 液体と固体が混ざり合っている場合の分離。ろ紙などを用いる。液体と固体の混合物を, ろ紙を用いてろ過すると, 液体はろ紙を通り抜けることができるので下に落ちるが, 固体はろ紙の上に残る。
- ② 再結晶: 液体に溶けている固体を取り出す方法。一般に, 固体は温度が低いほど液体に溶けにくくなる。また, 一定量の液体に溶けることのできる固体の量には限りがある。よって, 固体が溶けている液体の温度を下げたり, 液体を蒸発させたりすると, 溶けきれなくなった固体が析出してくる。これをろ過して乾燥させると, 純粋な固体が得られる。
- ③ 分留: 沸点の異なる液体どうしの混合物を分離する方法。液体どうしの混合物を加熱すると, 沸点の低い方の液体が先に沸騰し, 蒸気となる。これを集めて液体とした後, 次に沸点の高い方の液体の蒸気を別に集めて液体とすれば, それぞれの液体に分けることができる。
- ④ 抽出: 固体どうし, または液体どうしの混合物を分離する方法。混合物の中のある1つの物質だけをよく溶かす液体を用いる。混合物全体をその液体に入れてよく振り混ぜると, 溶けやすい物質のみが液体に溶け込む。この液体を取り出した後, 再結晶などにより固体を取り出せばよい。

問2 ワインのアルコール成分であるエタノールの沸点は78℃で低温なので, 水浴を用いて間接的に加熱することにより分留を行う必要がある(解答の図ではスタンドは省略されている)。

【2】

解答

問1 茶葉を直接クロロホルムで抽出すると、脂質が混合し、以下の操作で分離できないから。

問2 抽出されるカフェインの量を多くするため。

解説

茶葉からカフェインを取り出す（抽出する）方法についての記述の解釈からはじめる。抽出とは、溶液または固体の試料中にある目的物を溶媒を用いて溶かしだす方法である。この実験では試料（固体）の煮沸によって水溶液として抽出（本文(1)の操作）した後、別の溶媒に溶かしなおす溶媒変換の抽出（本文の(5)の操作）を行っている。一般的には後者の分液ろうとを用いて行う方法を抽出というが、その場合目的物の溶解度が大きく、その他の物質の溶解度の小さいものを選ぶとよい。ただし、抽出溶媒がもとの溶媒（本問では水）と交じり合うものであってはならない。

茶葉成分の主なプロフィールを整理しておこう。

- ・タンパク質…動植物の生物体内に多く存在する物質。水溶性のアミノ酸からなる高分子化合物で、非常に大きな分子量をもつ。そのため水に溶解するものもあるが、通常、そのほかの溶媒にはあまり溶解しないものが多い。
- ・脂質…生物の糖由来の代謝産物。極性のない物質なので水にはほとんど溶解せず、有機溶媒によく溶ける。分子量の大きいものは、常温で固体のものもあるが、液体のものが多く、水より軽い。
- ・糖質…砂糖（ショ糖が主成分）のように水に溶けやすい低分子もあれば、デンプンのように水にあまり溶けない高分子化合物もある。植物の茎を形づくっているセルロースもそのうちの一つである。
- ・ミネラル…さまざまな金属イオンや、そのカウンター（対となる）陰イオン。このものが多く溶けた水が硬水、ミネラルウォーター。
- ・カフェイン…窒素原子を含む有機化合物で、覚醒効果、強心作用など多くの生理活性をもつ。茶の苦味の成分と考えるとよい。
- ・ビタミンC…アスコルビン酸と呼ばれる水溶性の有機化合物。生物の代謝産物の中では代表的な酸性物質。
- ・タンニン…水溶性フェノール化合物で、タンパク質や鉄などの金属イオンと沈殿物を作りやすい。カテキンというポリフェノール類の総称として用いられており、茶の渋みの成分の一つ。

段階的に行われた操作は次のとおりである。

- (1) 茶葉を十分煮沸して、ろ過すると、水溶性であるミネラル、タンニン、カフェイン、および糖質、タンパク質の一部、さらにビタミンC（一部分解している恐れがある）がろ液に抽出される。
- (2) 鉛イオンを添加することによって、タンニンが鉛化合物をつくり、タンパク質は変性*に

よって沈殿となる。

*変性：タンパク質が加熱、酸・塩基の添加、重金属イオンの添加、溶媒の変化によって元の立体分子構造が変化し、元の構造に戻らなくなる現象。目玉焼きした卵や、豆腐は冷やしても水に入れても、元の卵や豆乳のタンパク質成分には戻らないことはその好例。

- (3) (2)で加え、過剰となった鉛(II)イオンを硫酸塩(このものは水に不溶)の沈殿として分離する。
- (4) 水分を蒸発して残った水溶成分(ミネラル、カフェイン、糖質、ビタミンC)を濃縮する。
- (5) 物質の溶解とは、その物質が分離(解離)した微粒子となり、溶媒分子(たとえば水分子など)に取り囲まれて結合する(溶媒和という)ことである。溶質と溶媒の間に働く結合力は似たような物質どうしの間で親和性が大きい。水は電氣的に偏りのある分子(極性分子)なので、イオンや水と同様に電氣的に偏った部分構造をもつ分子を溶かしやすく、一方、クロロホルムのようなあまり電氣的に偏っていない分子は、同様の分子を溶解させやすく、イオンなどは溶解しにくい。すなわち「似たものどうしは混ざりやすい(溶けやすい)」のである。

したがって、(4)の濃縮物にクロロホルムを用いて溶媒変換されて溶ける(すなわち抽出される)物質は表1からわかるようにカフェインが主となると考えられる(ミネラル、糖質、ビタミンCは水溶性が大きいため、クロロホルムのような極性の小さい溶媒にはほとんど溶解しない)。

同じ量の抽出溶媒(本問のクロロホルム)を使う場合、少量に分けて何回も抽出操作を繰り返す方が、抽出される物質の量(抽出効果)は大きい。これは溶媒二相間の分配係数で決まる事柄ではあるが、溶解度が十分大きな溶媒を用いて抽出を行った場合で例を考えてみると、カフェインは水よりクロロホルムに約9倍溶解しやすい(25℃における溶解度は水:クロロホルム=2.2:18=1:8.2)。溶解度と分配係数は基本的に異なる数値だが、ここでは、簡略化のため分配比(分配係数)を1:9とすると、理論的には1回の抽出操作では(全カフェイン量=A(g)として)

$$A \times \frac{9}{1+9} = \frac{9}{10} A(g)$$

すなわち90%の回収率である。3回の抽出操作では

$$A \times \frac{9}{10} + \frac{1}{10} A \times \frac{9}{10} + \frac{1}{100} A \times \frac{9}{10} = \frac{999}{1000} A(g)$$

すなわち99.9%の回収率である。

- (6), (7) 得られたカフェイン溶液を再結晶して精製している。
- (8) ろ別、乾燥により純粋なカフェインの結晶を得ることになる。

【3】

解答

- (1) (d), (ウ)
- (2) (f), (エ)
- (3) (g), (オ)
- (4) (b), (キ)

解説

- (1) 質量保存の法則 (1774年; ラボアジエ)

「化学反応の前後において、物質の総質量は変化しない」

与えられた質量を用いて確かめると

$$2.000 + 15.873 = 17.873$$



- (2) 定比例の法則 (1799年; プルースト)

「ある化合物について、化合物を構成している元素の比は、その化合物の製法にかかわらず、常に一定である」

酸化銅(II)では、銅を酸化させてつくられた酸化銅(II)でも、水酸化銅(II)を強熱して得られた酸化銅(II)でも、酸化銅(II)中の銅 Cu と酸素 O の質量の比は、つねに

$$(\text{銅}) : (\text{酸素}) = 63.55 : 16.00 = 1 : 0.25177$$

である。つまり、定比例の法則は、化合物の組成が一定であることを示している。

- (3) 倍数比例の法則 (1803年; ドルトン)

「元素 A と元素 B からなる 2 種類以上の化合物について、一定量の A と化合しているそれぞれの B の質量は、簡単な整数比になる」

たとえば、水も過酸化水素も、水素と酸素から成る。このとき、水素 2.000g と化合している酸素の質量は、水では 15.873g, 過酸化水素では 31.746g であるから

$$\left(\begin{array}{l} \text{水において} \\ \text{水素 2.000g と化合} \\ \text{している酸素の質量} \end{array} \right) : \left(\begin{array}{l} \text{過酸化水素において} \\ \text{水素 2.000g と化合} \\ \text{している酸素の質量} \end{array} \right) = 15.873 : 31.746 = 1 : 2$$

のように、簡単な整数比が成り立つ。

- (4) 気体反応の法則 (1808年; ゲーリュサック)

「気体同士の反応では、反応に関係する気体の体積には、同温・同圧のもとで、簡単な整数比が成り立つ」

たとえば、水素と酸素が反応して水蒸気が生じる反応で、反応した水素と酸素、および生成した水蒸気の体積を、それぞれ同温・同圧のもとで測定すると、その体積の比はつねに

$$(\text{水素}) : (\text{酸素}) : (\text{水蒸気}) = 2 : 1 : 2$$

となっており、簡単な整数比が成り立っている。



会員番号	
------	--

氏名	
----	--