

1章-1 物質の構成① 原子の構造・電子配置と周期表

問題

■ 演習

【1】

解答

- 問1 ア；1840, イ；原子番号, ウ；質量数, エ；同位体（アイソトープ）
オ；放射性同位体（ラジオアイソトープ）, カ；2, キ；8, ク；18, ケ；32
コ；閉殻, サ；同族元素
- 問2 Cl(K2L8M7) K(K2L8M8N1)
- 問3 S^{2-} 理由； S^{2-} が最も陽子数が少ないから。
- 問4 K 理由；S, ClがもたないN殻の電子をもち, Ca, Scよりも陽子数が少ないから。
- 問5 24億年前（計算の過程は「解説」参照）
- 問6 第一イオン化エネルギー, K
- 問7 電子親和力, Cl

解説

- 問1 原子核から数えて n [番目] の電子殻に入ることのできる電子の数は, $2n^2$ [個] である。
- 問2 塩素原子の電子配置は原則に従っており, K2L8M7となる。原子番号18番までの原子は原則に従うが, 19番以降の原子はやや変則的になり, M殻に8個の電子が入ると, 次はN殻に電子が入る。このため, カリウムの電子配列はK2L8M8N1となる。
- 問3 同じ電子配置をもっているときには, 原子核のもつ陽子数によって原子（イオン）の大きさが変化する。これは, 電子と陽子の間に働く静電気力（クーロン力）が, 電子の数と陽子の数の積に比例し, 静電気力が大きいほど電子が原子核に強く引きつけられるからである。
- 問4 最外殻がM殻の原子よりも, 最外殻がN殻の原子の方が原子の大きさは大きい。最外殻が同じN殻であるK, Ca, Scについては問3と同様に考え, 原子核中の陽子の数が少ない方が, 静電気力が小さくなるので, Kが最も原子半径が大きくなる。
- 問5 現在残っている ^{40}K の物質量は, カリウム全体の0.012%なので

$$\frac{39.1}{39.1} \times 0.012 \times \frac{1}{100} = 1.2 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

また, 壊変した ^{40}K の11%がアルゴンになるので, 壊変した ^{40}K の物質量は, アルゴンの体積が標準状態での値であることから

$$\frac{0.000887}{22.4} \times \frac{1}{0.11} = 3.599 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

したがって, 最初にあった ^{40}K の物質量は

$$1.2 \times 10^{-4} + 3.599 \times 10^{-4} = 4.799 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

である。現在残っている ^{40}K は, 最初にあった ^{40}K に対して

$$\frac{1.2 \times 10^{-4}}{4.799 \times 10^{-4}} \doteq \frac{1}{4} = \frac{1}{2^2}$$

である。カリウムの半減期は12億年であるので、この鉍石が固化したのは、24億年前であるとわかる。

問6 イオン化エネルギーは同じ周期の元素では、1族が最も小さく、18族が最も大きい。また、周期表で左下にある元素の原子ほど、より最外電子殻が外側になり、電子を取り去るのに必要なエネルギーは小さくなる。

問7 周期表で希ガスを除いて右にある原子（17族元素の原子）ほど電子を受けることで安定になり、電子親和力は大きくなる。

【2】

解答

- 問1 8
 問2 4
 問3 放射性同位体 (ラジオアイソトープ)
 問4 c
 問5 0.69 (途中の計算式と説明は「解説」参照)
 問6 2.9×10^3 年前 (途中の計算式と説明は「解説」参照)

解説

- 問1 炭素の原子番号は6であり、質量数は原子番号(陽子数)と中性子数の和なので $14 - 6 = 8$ とわかる。
 問2 Cの電子配置はC(K2L4)である。最外殻電子の数は4である。
 問3 同じ元素の原子で中性子数が異なる原子どうしのことを同位体とよぶ。同位体の中で、不安定で放射線を出して安定な同位体になってしまうものを放射性同位体とよぶ。
 問4 半減期が5730年であるから、グラフは6000年付近で ^{14}C の含有量が約半分となるcまたはdである。(3)式から

$$\frac{\Delta [^{14}\text{C}]}{[^{14}\text{C}]} = -k\Delta t$$

[注2] から

$$\log_e [^{14}\text{C}] = -kt + C \quad \therefore [^{14}\text{C}] = e^{-kt+C}$$

ここで、cは曲線、dは直線である。指数関数は曲線を描くので、木片の ^{14}C の含有量を示す曲線はcとわかる。

- 問5 $t=0$ のときの ^{14}C の濃度を $[^{14}\text{C}]_0$ とする。このとき

$$\log_e [^{14}\text{C}] = -k \times 0 + C \dots\dots\dots \text{A}$$

$$\log_e \frac{[^{14}\text{C}]_0}{2} = -kt_{1/2} + C \dots\dots\dots \text{B}$$

であるから、A式からB式を引いて

$$kt_{1/2} = \log_e 2 = \log_e 10 \times \log_{10} 2 = 2.30 \times 0.30 = 0.69$$

- 問6 木片が伐採されたのが t 〔年前〕とする。半減期が5730年であること、木片中の ^{14}C が大気中の ^{14}C の70%であったことから、次の式が成り立つ。

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{5730}} = 0.70$$

この式の両辺の \log_{10} をとって

$$\frac{t}{5730} \log_{10} \left(\frac{1}{2}\right) = \log_{10} 0.70 \quad \frac{t}{5730} (-\log_{10} 2) = -\log_{10} 10 + \log_{10} 7$$

$$\therefore t = 2865$$

【3】

解答

ア	元素	同位体	存在比 (%)
	Cu	^{63}Cu	75
		^{65}Cu	25

イ	質量	存在比 (%)
	186	25
	188	50
	190	25

ウ $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (答に至る過程は「解説」参照)

解説

ア ^{63}Cu の存在比を x [%], ^{65}Cu の存在比を $(100-x)$ [%] とすると

$$63 \times \frac{x}{100} + 65 \times \frac{100-x}{100} = 63.5 \quad \therefore x = 75 \text{ [%]}$$

これより, ^{63}Cu の存在比は 75%, ^{65}Cu の存在比は 25% となる。

イ ^{107}Ag の存在比が 50%, ^{79}Br の存在比が 50% であるので, 沈殿した臭化銀に占める $^{107}\text{Ag}^{79}\text{Br}$ (質量 186) の存在比は

$$\frac{50}{100} \times \frac{50}{100} \times 100 = 25 \text{ [%]}$$

同様に考えると, $^{107}\text{Ag}^{81}\text{Br}$ (質量 188), $^{109}\text{Ag}^{79}\text{Br}$ (質量 188), $^{109}\text{Ag}^{81}\text{Br}$ (質量 190) のそれぞれの存在比は, すべて 25% となる。したがって, 質量 188 の臭化銀は合計 50% となる。

ウ 求める AgNO_3 の物質量を n [mol] とすると, 硝酸銀水溶液 X 中に含まれていた $^{107}\text{Ag}^+$ と $^{109}\text{Ag}^+$ の物質量は, ともに $n \times \frac{50}{100}$ [mol] である。一方, 添加した硝酸銀水溶液に含まれていた $^{109}\text{Ag}^+$ の物質量は

$$0.050 \times \frac{10.0}{1000} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

である。また, 問題文より, 沈殿した臭化銀中の $^{79}\text{Br}^-$ と $^{81}\text{Br}^-$ の物質量の比は天然の同位体比に等しく 1 : 1 であるから, 質量 186 の臭化銀と質量 190 の臭化銀の存在比は, 沈殿生成に用いた $^{107}\text{Ag}^+$ と $^{109}\text{Ag}^+$ の物質量の比に等しくなる。

$$n \times \frac{50}{100} : \left(n \times \frac{50}{100} + 5.0 \times 10^{-4} \right) = 20 : 30$$

$$\therefore n = 2.0 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

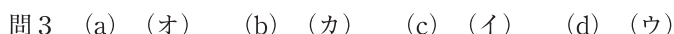
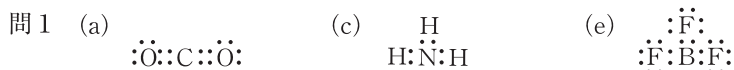
1章-2 物質の構成② 結合の種類・結晶構造

問題

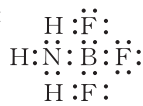
■ 演習

【1】

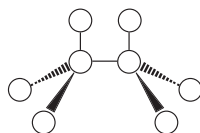
解答



問5 電子式:



分子の形:



問6 アンモニアでは非共有電子対が3つのNH結合と立体的に反発して三角錐形となる。

三フッ化ホウ素では非共有電子対がなく3つのBH結合はすべて等価で平面三角形となる。

(79字)

解説

問1 第3周期までの元素は、最外殻の軌道がすべて埋まるように結合を形成することが多い (M殻の場合は電子が最大18個入るが、8個の場合でも安定なので最外殻電子が8個になるように結合を形成)。したがって、電子式を考える際、各元素の最外殻電子 (結合に使われる際は価電子とよぶ) を組み合わせて各原子まわりの電子数が8 (水素の場合は2) になるように電子式をかけばよい。ただし後述するように BF_3 のような例外も存在する。

(a) 酸素および炭素の電子配置は、 $\text{O}:\text{K}2\text{L}6$, $\text{C}:\text{K}2\text{L}4$ 。したがって酸素のまわりには6個の価電子があり ($\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}$)、炭素のまわりには4個の価電子がある ($\text{:}\dot{\text{C}}\text{:}$)。これら価電子を使って、それぞれの最外殻電子数を8にすると「解答」のようになる。

(c) 水素および窒素の電子配置は、 $\text{H}:\text{K}1$, $\text{N}:\text{K}2\text{L}5$ 。したがって水素のまわりには1個の価電子があり ($\text{H}\cdot$)、窒素のまわりには5個の価電子がある ($\text{:}\dot{\text{N}}\text{:}$)。これら価電子を使って、最外殻電子数を8 (水素の場合は2) にすると「解答」のようになる。

(e) ホウ素およびフッ素の電子配置は、 $\text{B}:\text{K}2\text{L}3$, $\text{F}:\text{K}2\text{L}7$ 。したがってホウ素のまわりには3個の価電子があり ($\text{:}\dot{\text{B}}\text{:}$)、フッ素のまわりには7個の価電子がある ($\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}$)。 BF_3 は希ガス型電子配置にならない代表でホウ素まわりの電子は6個になり、電子式は「解答」の通り。

問2

(A) 1組の共有電子対による共有結合を単結合といい、2組の共有結合によるものを二重結

合、3組の共有結合によるものを三重結合という。三重結合をもつものは、(f)の N_2 。

N_2 の電子式、構造式： $:N::N:$ $N\equiv N$

(B) 結合に関与していない電子対を非共有電子対という。非共有電子対をもたないのは (d) の CH_4 。右に電子式を示す。確かに非共有電子対をもたないことを確認しよう。 $H:\overset{\overset{H}{\cdot\cdot}}{\underset{\cdot\cdot}{C}}:H$

(C) 直線形の分子は CO_2 、 N_2 、および HCl 。これらの極性を考える。 CO_2 の $C=O$ 結合のみをみると極性があるが、2つの $C=O$ 結合は互いに極性を打ち消しあうため、分子全体では極性をもたない。 N_2 は同元素2原子分子であり、電気陰性度に差がなく、極性をもたない。 HCl は水素と電気陰性度の大きい Cl との組み合わせであるから極性をもつ。

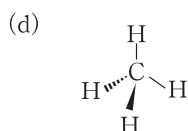
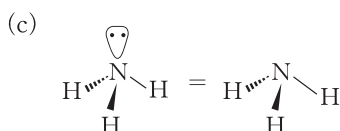
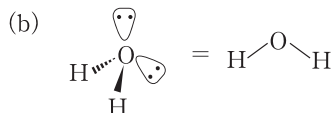
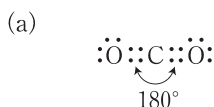
問3 最も簡単な分子構造推定法に、電子対反発理論がある。電子式をもとに、共有電子対および非共有電子対の反発が最小になるように、それらの配置を考えるというものである。例を挙げながら説明する。

(a) 二酸化炭素の場合、炭素まわりには共有電子対が2組ずつある。したがって、直線形が最も共有電子対同士の距離が遠く、反発が少ない。

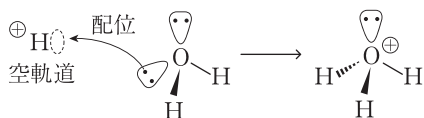
(b) 水の場合、酸素まわりには共有電子対が2組、非共有電子対が2組ある。したがって、非共有電子対も含めると正四面体形が最も電子対同士の距離が遠く、反発が少ない。非共有電子対を除いた原子のみの構造を考えると折れ線形。

(c) アンモニアの場合、窒素まわりには共有電子対が3組、非共有電子対が1組ある。したがって、非共有電子対も含めると正四面体形が最も電子対同士の距離が遠く、反発が少ない。非共有電子対を除いた原子のみの構造を考えると三角錐形。

(d) メタンの場合、炭素まわりには共有電子対が4組ある。したがって、正四面体形が最も共有電子対どうしの距離が遠く反発が少ない。

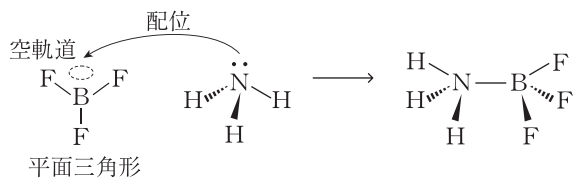


問4 分子・原子上の空軌道に、他の分子・原子の非共有電子対が入り込むことでできる結合を配位結合という。この問題の例では、水素の陽イオン（プロトン）の空軌道へ、水分子の酸素原子上の非共有電子対が入り込むことで配位結合を形成している。配位結合を形成した後は他の2本の共有結合と見分けがつかなくなる。つまり3本の等価な結合があるとみなせる。



構造推定は問3の考え方をそのまま使える。3組の共有電子対と1組の非共有電子対が存在するため、最も反発の少ない構造は正四面体形。非共有電子対を除いた原子のみの構造を考えると、三角錐形となる。

問5, 問6 BF_3 においてホウ素原子の最外殻電子は6個であり, ホウ素上の電子配置が安定な希ガス型構造を満たしていない。つまり空軌道をもつ分子である。この空軌道を埋めるために, 非常に配位を受けやすい。アンモニア NH_3 など, 非共有電子対をもつ分子が共存すると次図のように配位結合を形成する。



BF_3 の構造を考える。問3の考え方からいくと, 3つの共有電子対の距離が最も遠くなる構造は, 平面三角形である。これは NH_3 の三角錐形と異なる構造であるが, この違いは, BF_3 が NH_3 と異なり非共有電子対をもたない, つまり空軌道を有することからくる。 NH_3 から配位を受け, 配位結合すると, 4つの共有電子対を遠ざけるために正四面体形へと変化する。

【2】

解答

問1 12

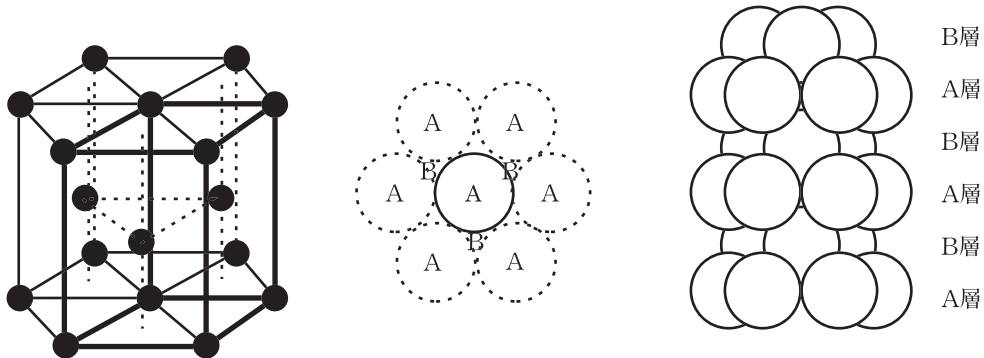
問2 4

問3 $c = \frac{2\sqrt{6}}{3}a$

問4 4.1 g/cm^3

解説

問1 六方最密構造（六方最密充填）は、同じ大きさの球を最も密に積み重ねる方法のひとつである。1個の原子のまわりに6個の原子が接している状態のものを第一層とする。第一層には6個のくぼみがあり、このうち3つに原子を置く。これが第二層である。第三層には第一層とまったく同じように原子を配列させる。このようにABABと繰り返される構造が、六方最密充填である。



第一層の真ん中の原子を考えると、まわりに6個、上下に3個ずつの計12個の原子と接していることがわかる。

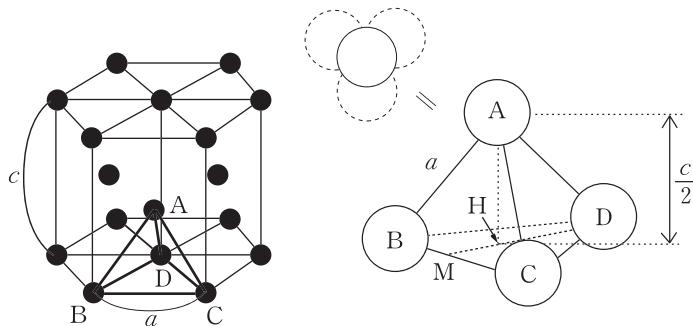
問2 六角柱に含まれるO原子の数は

$$12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 \times 1 = 6$$

組成式 Al_2O_3 より、含まれるAl原子の数は

$$6 \times \frac{2}{3} = 4$$

問3 図1中の互いに接した原子ABCDに注目する。



これは問1「解説」にある第一層のうち3つを取り出し、そのくぼみに原子を置いた状態である（図の右斜め上に示す）。原子の中心を結ぶと、図の右下に示すように一辺の長さが a の正四面体となっている。正四面体であるから、Aから底面に垂ろした垂線の足Hは、正三角形BCDの重心に一致する。DMの長さは $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ であり、 $DH:HM=2:1$ であるから、

DHの長さは $\frac{\sqrt{3}}{3}a$ 。図に示すように $AH=\frac{c}{2}$ であるから、三平方の定理より

$$a^2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{3}a\right)^2 + \left(\frac{c}{2}\right)^2$$

となる。これを解いて、 $c = \frac{2\sqrt{6}}{3}a$ となる。

問4 六角柱の格子の底面積は $\frac{3\sqrt{3}}{2}a^2$ なので、その体積は

$$\frac{3\sqrt{3}}{2}a^2 \times c = \frac{3\sqrt{3}}{2}a^2 \times \frac{2\sqrt{6}}{3}a = 3\sqrt{2}a^3$$

一方、格子中には Al_2O_3 (102.0g/mol) 2個分が含まれるので、格子に含まれる Al_2O_3 の質量は $\frac{102.0}{6.02 \times 10^{23}} \times 2$ となる。これを六角柱の体積 $3\sqrt{2}a^3$ で割れば密度が求められる。

$$\frac{\frac{102.0}{6.02 \times 10^{23}} \times 2}{3\sqrt{2}a^3} = \frac{\frac{102.0}{6.02 \times 10^{23}} \times 2}{3 \times 1.41 \times (2.7 \times 10^{-8})^3} = 4.07 \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

【3】

解答

問1 イ, エ

問2 (1) 0.73 (2) 0.41

問3 0.77 倍

問4 (a)

理由: NaCl は KCl よりイオン間距離が小さく, より強い静電気力が働くため。(30 字)

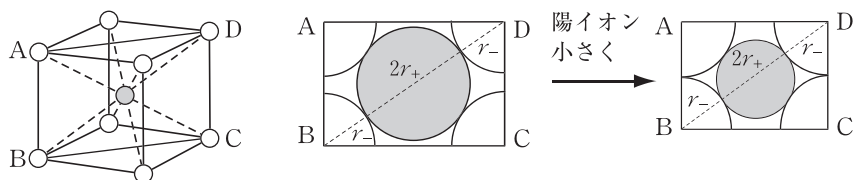
解説

問1

イ: イオン結晶はイオン結合により形成されている。イオン結合を形成するクーロン力(静電気力)は強い。したがって、「イオン結晶の性質は軟らかく」という記述は誤りであり、イオン結晶は硬い。なお、イオン結晶はかなづちなどでたたくと碎ける。これは、イオン結合の面がずれると、同電荷のイオン間に反発力が働くためである。「もろい」という記述は正しい。

エ: 体心立方格子ではなく、面心立方格子になっている。

問2 塩化セシウム型構造において下図左の ABCD における断面図を下図中央に示した。陽イオンを小さくしていったとき、この断面図において陰イオンがちょうど接触している様子を下図右に示す。この状態以上に陽イオンが小さくなると陰イオン間の反発により塩化セシウム型構造が保てなくなる。この状態でのイオン半径比(限界半径比という)が答となる。



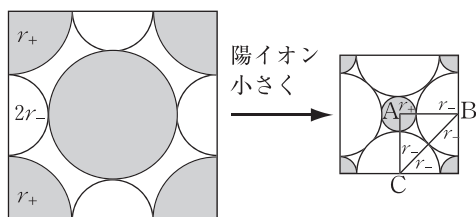
限界半径比を求めるために三角形 ABC に注目すると、 $AC = \sqrt{3} AB$ より

$$2(r_+ + r_-) = \sqrt{3} \times 2r_-$$

$$\therefore \frac{r_+ + r_-}{r_-} = \sqrt{3}$$

$$\therefore \frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 = 0.73$$

同様にして塩化ナトリウム型構造の限界半径比を求める。



陰イオンどうしが接触している上図右の状態では三角形 ABC に注目すると、 $\sqrt{2}AB=BC$ より

$$\begin{aligned} \sqrt{2}(r_+ + r_-) &= 2r_- \\ \therefore \frac{r_+ + r_-}{r_-} &= \sqrt{2} \\ \therefore \frac{r_+}{r_-} &= \sqrt{2} - 1 = 0.41 \end{aligned}$$

問3 格子の一辺の長さをそれぞれ a_1 [m] (NaCl 型), a_2 [m] (CsCl 型) とし, 単位格子に含まれるイオンのペア XY の個数をそれぞれ n_1 (NaCl 型), n_2 (CsCl 型) とする。また XY の組成式量を M [g/mol], アボガドロ定数を N_A [/mol] とすれば, 密度の比は

$$\frac{n_1 M}{a_1^3 N_A} : \frac{n_2 M}{a_2^3 N_A} = \frac{n_1}{a_1^3} : \frac{n_2}{a_2^3}$$

となる。それぞれの格子の一辺の長さ a_1 , a_2 および XY の個数 n_1 , n_2 を考えよう。

NaCl 型: 問2 より格子の一辺の長さが $a_1 = 2(r_+ + r_-)$ であることがすぐにわかる。問題文中の図をみながら, それぞれのイオンの数をかぞえると

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

$$\text{Cl}^- : 1 + \frac{1}{4} \times 12 = 4 \text{ [個]}$$

したがって NaCl の個数は 4 個。

CsCl 型: 問2 より $\sqrt{3}a_2 = 2(r_+ + r_-)$ であることがわかる。したがって, $a_2 = \frac{2}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-)$

である。問題文中の図をみると CsCl の個数は 1 個であることがわかるであろう。これらを密度の比に代入すると

$$\frac{n_1}{a_1^3} : \frac{n_2}{a_2^3} = \frac{4}{8(r_+ + r_-)^3} : \frac{1}{8\left(\frac{2}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-)\right)^3} = 4 : 5.19 = 0.770 : 1$$

問4 イオン結晶の融点を決めるのは, イオンどうしが引き合う力, つまり静電気力である。静電気力は電荷の積に比例し, また距離の 2 乗に反比例することが知られている。NaCl, KCl それぞれのイオン結晶において, ナトリウムおよびカリウムは 1 価の陽イオン, 塩素は 1 価の陰イオンであり電荷の大きさは等しい。一方で, ナトリウムに比べ周期表の下に位置するカリウムはそのイオン半径がナトリウムに比べ大きくなる。したがって, 塩化ナトリウムに比べ, 塩化カリウムに働く静電気力は小さくなる。これに起因して塩化カリウムの融点は塩化ナトリウムに比べ, 低くなる。

添削課題

解答

- 問1 (a) 電気陰性度 (b) フッ素 (c) 極性 (d) 共有電子対
(e) イオン化エネルギー (f) M (g) 7 (h) 電子親和力
- 問2 (ア) 水素結合 (イ) 共有結合 (ウ) イオン結合
(エ) ファンデルワールス力
- 問3 (a) → (d) → (c) → (b)

理由：水素結合が働くフッ化水素が最も高く、それ以外は分子量が小さいほど沸点は低い。

(38字)

- 問4 (い), (お)

解説

元素の性質およびそれらが形成する化学結合の性質は、各元素のもつ電子、陽子の数に基づいて、定性的にある程度まで理解できる。電子や陽子、中性子がまだ発見されていなかったころ、メンデレーエフは元素の性質の類似性に基づいて周期表をつくった。その類似性が元素を構成する電子や陽子の数で論理立てて説明できるのである。電子や陽子、中性子の発見、それらに基づく化学結合の理解はすべてノーベル賞を受賞している研究であり、現代化学の根幹となっている。その研究の成果の一端をこれからの設問で見えていくことになる。

問題を解いていくにあたって、まず電気陰性度を考えよう。電気陰性度とは2つの原子が結合したときに、それぞれの原子が共有電子対を引き付ける強さを数値化したものである。電気陰性度が大きい元素ほど強く電子を引きつける。

電気陰性度をより詳しく理解するために周期表を考える。原子番号は陽子数に対応することを思い出そう。また、電荷を相殺するために電子は陽子と同じだけ存在する。

まず希ガス元素(18族元素)を考える。希ガスの最外殻は電子ですべて埋まっているか、あるいは最外殻電子の数が8個であるために、それ自体で安定な単原子として存在する。結合をつくること自体が少ないので、電気陰性度を考えない。

第2周期以下、同周期上の元素を左から右に見ていこう。左から右に行くにしたがって原子番号は増す、すなわち元素の陽子数は多くなり、原子核の正電荷が増す。したがって、電子を引きつける強さ、すなわち電気陰性度は増す。

次に同族元素を上から下に見ていこう。電気陰性度は結合している電子に対しての指標であり、結合に関与するのは最外殻電子であることを念頭においておこう。周期表の下に行くにしたがって、最外殻電子は、K殻、L殻、M殻と移っていき、そのため陽子との距離は遠くなり、最外殻にある電子の感じる正電荷は小さくなる。結果、同族元素では下に行くほど電気陰性度は小さくなる。

まとめると、希ガスを除き、一般的に周期表の右上に行くほど電気陰性度は大きくなるのがわかる。

以上の考えをベースに問題を見ていこう。

問1, 問2

(a), (b), (c) 希ガスを除いて最も右上にあるフッ素は電気陰性度が最も大きい。したがって、水素と結合すると、もちろんフッ素の方に電子対が偏ることになる。このような共有結合における電荷の偏りのことを極性といい、分子全体として極性をもつ分子を極性分子という。

(ア) フッ化水素の水素原子は正電荷を帯びており、フッ素原子は負電荷を帯びている。したがって分子間でフッ素の非共有電子対と水素とが引きつけ合い、水素結合を形成する。このように電気陰性度の大きい元素と水素との間で結合をつくった際、分子間で水素結合が形成される。他に水素結合を形成する代表的なものに H_2O や NH_3 が挙げられる。

(イ), (d) 同じ元素の原子どうしてももちろん電気陰性度が同じであり、結合をつくった場合に電子がどちらかの分子に偏ったりせず、2原子間で共有されることになる。このとき、原子間で形成される結合のことを共有結合といい、2個の原子に共有されている電子対を共有電子対という。

(e), (f), (g), (h) セシウム原子を知らなくても、最外殻に1個の電子があるという情報から、セシウムがナトリウムやカリウムなどと同じアルカリ金属元素だということがわかる。アルカリ金属元素は最外殻に一つある電子を放出すれば、安定な希ガスと同じ電子配置となる。したがって、アルカリ金属元素は電子を放出して陽イオンになりやすい傾向にある。この陽イオンへのなりやすさを表すための指標をイオン化エネルギーという。具体的には、イオン化エネルギーとは、気体状態の原子から電子1個を奪って1価の陽イオンにするのに必要なエネルギーである。イオン化エネルギーが小さければ小さいほど、陽イオンになりやすい。

イオン化エネルギーは陽イオンへのなりやすさを表す指標であるが、その逆の、陰イオンへのなりやすさを表す指標に電子親和力がある。気体状態の原子に電子1個を与え、1価の陰イオンにするときに放出されるエネルギーを電子親和力という。電子親和力が大きければ大きいほど、陰イオンになりやすく、陰イオンになったとき安定である。

たとえば、塩素(原子番号17)の電子配置は $\text{K}2\text{L}8\text{M}7$ であり、希ガス(Ar)と比べ、1電子足りない状態であることがわかる。したがって塩素のようなハロゲン元素は1電子還元を受けると、希ガスと同様の安定な電子配置になる。このとき、ハロゲン元素は同一周期の元素の中では陽子の数が最も多いため、電子親和力の値が極大になる。

(ウ) ハロゲン元素とアルカリ金属元素のペアのように電気陰性度が大きく異なる元素の原子どうしが結合を作ると、共有電子対は片方の元素に大きく偏ることになる(もはや“共有”電子対ではなくなる)。結果、2つの原子は陽イオンと陰イオンとなり、イオン間は静電引力により強く結びつくこととなる。このような結合をイオン結合という。

(エ) 記述にあるように、電氣的に中性であっても分子における電子の分布の揺らぎによって、一時的に生じた電荷により分子同士が引き合う力が発生する。これをファンデルワールス力という。ファンデルワールス力は電子の分布の揺らぎにより生じるため、電子の数が多い、すなわち分子量が大きいほど、この引力は強くなる。

問3 上記のように一般に同じような構造であれば、分子量が大きいほどファンデルワールス力は大きくなり、沸点は上がっていくはずである。したがって、通常ならば (d) → (c) →

(b) → (a) の順に沸点は低くなっていく。しかしながら、答は (a) → (d) → (c) → (b) となり、フッ化水素の沸点が高い。これは分極の大きいフッ化水素において水素結合の寄与が大きいためである。

HF の他に NH_3 や H_2O も水素結合をすることを上述した。したがって (NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3) および (H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te) といった同族元素の水素化合物の系列でも同様に NH_3 と H_2O の沸点が高くなる。

問4

- (あ) 体心立方格子は、最密構造ではない (誤)。
- (い) ダイヤモンドのような共有結合の結晶は、高融点で硬い (正)。
- (う) 黒鉛では、炭素原子の4個の価電子のうち3個が他の原子と共有結合によって結びつき、層状構造をつくっているが、残り1個の価電子が層間を移動できるため、電気を通す (誤)。
- (え) 塩化セシウムの化学式は CsCl と表され、単位格子内のセシウムと塩素の原子数の比は 1:1 である (誤)。
- (お) 水分子中の酸素原子には、非共有電子対2対と共有電子対2対があり、これらが互いに反発しあう。その結果、水分子の構造は折れ線形となる (正)。
- (か) 物質が圧力によって破壊されずに、平面上に広げられて薄い箔になる性質を展性、細長く引き延ばすことができる性質を延性という。展性や延性はイオン結晶ではなく、金属結晶にみられる (誤)。
- (き) 分子結晶は、電気や熱を導きにくい。電気や熱を導きやすいのは、自由電子が存在する金属結晶である (誤)。

2章-1 酸・塩基

問題

■ 演習

【1】

解答

問1 2.0mL

問2 2.4×10^{-7} mol/L

問3 49mL

問4 9.8×10^{-2} mol/L

解説

問1 目的の塩酸に含まれる溶質は

$$0.10 \times \frac{100}{1000} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

であり、必要な体積を x [mL] とおくと、次の式が成り立つ。

$$5.0 \times \frac{x}{1000} = 1.0 \times 10^{-2}$$

$$\therefore x = 2.0 \text{ [mL]}$$

問2 水の電離による濃度は $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7}$ [mol/L] であり非常に希薄なため、一般的に水の電離分の H^+ と OH^- はほぼ無視できる。しかし、今回の HCl は 2.0×10^{-7} mol/L であり、濃度が水の水素イオン濃度とわずかしこ変わらないため水の電離分は無視できない。そのためこの問題は水の電離分を考慮している。

HCl の電離度は 1 としてよく、HCl から生成する H^+ の濃度は 2.0×10^{-7} mol/L である。また、水分子の電離分の H^+ と OH^- は同じ量なのでこれを X [mol/L] とすると次のように表される。

$$[\text{H}^+] = X + 2.0 \times 10^{-7} \text{ [mol/L]}, [\text{OH}^-] = X \text{ [mol/L]}$$

水のイオン積 $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ [mol²/L²] に代入する。

$$(X + 2.0 \times 10^{-7}) \times X = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\therefore X^2 + 2.0 \times 10^{-7} X - 1.0 \times 10^{-14} = 0$$

この二次方程式を解の公式で解くと

$$X = \frac{2.0 \times 10^{-7} \pm \sqrt{4.0 \times 10^{-14} + 4 \times 1.0 \times 10^{-14}}}{2} = 1.0 \times 10^{-7} \pm \sqrt{2} \times 10^{-7}$$

$$\therefore X = 2.41 \times 10^{-7} \text{ (} X > 0 \text{)}$$

問3 中和点 (pH=7) を越えて加えられた塩酸によって pH=2.0 ($[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-2}$ [mol/L]) になったので、このとき、110mL の溶液に存在する H^+ の物質量は

$$1.0 \times 10^{-2} \times \frac{110}{1000} \text{ [mol]}$$

である。過剰に加えた分の塩酸を y [mL] とすると、水素イオンの物質質量に関して次の式が成り立つ。

$$0.10 \times \frac{y}{1000} = 1.0 \times 10^{-2} \times \frac{110}{1000}$$

$$\therefore y = 11 \text{ [mL]}$$

滴定で加えた塩酸の総量が $110 - 50 = 60$ [mL] なので、中和点まで、塩酸は $60 - 11 = 49$ [mL] 加えればよい。

問4 水酸化ナトリウム水溶液の濃度を z [mol/L] とすると、元々存在した OH^- の物質質量は

$$z \times \frac{50}{1000} \text{ [mol]}$$

である。加えた H^+ の物質質量は

$$0.10 \times \frac{60}{1000} \text{ [mol]}$$

であり、塩酸を過剰に加えた後、 $\text{pH} = 2.0$ となったことから、 H^+ の物質質量について次式が成り立つ。

$$(\text{加えた } \text{H}^+) - (\text{はじめに存在した } \text{OH}^-) = (\text{残っていた } \text{H}^+)$$

$$0.10 \times \frac{60}{1000} - z \times \frac{50}{1000} = 1.0 \times 10^{-2} \times \frac{110}{1000}$$

$$\therefore z = 9.8 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

【2】

解答



問2 $4.6 \times 10^{-2} \text{ mol}$

問3 82%

解説

問2 中和反応に関して次の式が成り立つ。

(硫酸 1 L 中の H^+ の物質質量)

= (吸収した NH_3 の物質質量) + (残りの H^+ を中和するのに要する NaOH の物質質量)

H^+ の総物質質量 [mol] ; H_2SO_4 は 2 価の強酸であるから、用いた硫酸 1 L 中の H^+ は

$$0.0500 \times 1 \times 2 = 0.100 \text{ [mol]}$$

OH^- の総物質質量 [mol] ; この反応において H_2SO_4 と反応させた塩基は NH_3 と NaOH であり、ともに 1 価の塩基である。

① 発生した (希硫酸 1 L に吸収された) アンモニア NH_3 の物質質量を x [mol] とする。

② 希硫酸 20.0 mL を中和するのに要した NaOH の物質質量 [mol] は

$$0.100 \times \frac{10.8}{1000} = 1.08 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

もとの NH_3 を吸収した希硫酸は 1 L なので、 NH_3 吸収後に残っている H^+ すべてを中和するのに要する NaOH の物質質量は

$$1.08 \times 10^{-3} \times \frac{1000}{20.0} = 5.40 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

以上より

$$0.100 = x + 5.40 \times 10^{-2}$$

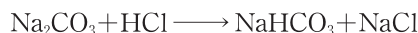
$$\therefore x = 4.60 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

問3 発生した NH_3 の物質質量は、はじめの NH_4Cl の物質質量に等しい。 $\text{NH}_4\text{Cl} = 53.5$ より、求める純度 [%] は

$$\frac{53.5 \times 4.60 \times 10^{-2}}{3.00} \times 100 = 82.0 \text{ [%]}$$

【3】

解答



ウ 水酸化ナトリウムの中和に要した 0.10mol/L 塩酸の体積は $30.0 - 10.0 = 20.0$ [mL] であるから、水酸化ナトリウムのモル濃度を x [mol/L] とすると次式が成り立つ。

$$x \times \frac{20.0}{1000} = 0.10 \times \frac{20.0}{1000}$$

$$\therefore x = 0.10 \text{ [mol/L]}$$

また、炭酸ナトリウムから炭酸水素ナトリウムへの中和反応に要した 0.10mol/L 塩酸の体積は 10.0mL であるから、炭酸ナトリウムの濃度を y [mol/L] とすると次式が成り立つ。

$$y \times \frac{20.0}{1000} = 0.10 \times \frac{10.0}{1000}$$

$$\therefore y = 5.0 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

(答) $\text{NaOH} : 0.10\text{mol/L}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 : 5.0 \times 10^{-2}\text{mol/L}$

II ア : 3 イ : 0 ウ : 6 エ : 0 オ : 1

カ : 1 キ : 2 ク : 4 ケ : 0

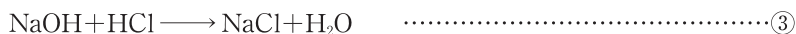
① : 2 ② : 3 ③ : 4 ④ : 6

解説

I 炭酸ナトリウムは弱酸と強塩基からなる塩なので、加水分解により OH^- を生じ、水溶液は塩基性を示す。

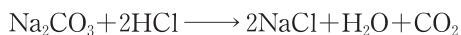


水酸化ナトリウムが存在すると上の平衡は左に移動し、加水分解による OH^- は無視できる。したがって、まず、強塩基の水酸化ナトリウムが中和される。

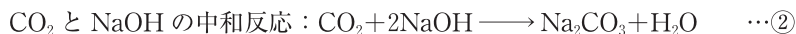


次に①式の OH^- が中和され、平衡が右に移動する。 CO_3^{2-} がすべてなくなると、溶液は弱塩基性となりフェノールフタレインが赤色から無色に変化する。ここが下線(1)の終点である。

下線(2)では、②式の OH^- が中和され、平衡が右に移動する (H_2CO_3 はすぐに二酸化炭素と水に分解するので反応式は「解答」のように示す)。メチルオレンジが黄色から赤色に変化するときに終点とする。なお、炭酸ナトリウムと HCl の全体の反応式は



II 化学反応式は次のように表される。

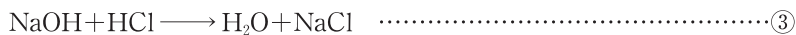


したがって、この試料溶液 (元の水酸化ナトリウム水溶液と同体積 : 50.0mL) の中には

Na₂CO₃ と反応残余の NaOH が含まれている (NaOH は滴定によって存在を確認する)。

・ 第 1 の中和滴定実験

この試料溶液を希塩酸 (標準溶液) で滴定する。ここで Na₂CO₃ は弱い塩基性を示すため、NaOH に続いて中和される。



このとき CO₂ が生じるので、それが溶解して酸性となり、中和がすべて完了する前にメチルオレンジ (変色域: pH4.4 ~ 3.1) が黄色から赤色に変化してしまうことがあるので、滴定終点付近では混合液を煮沸して CO₂ を追い出すなど工夫する。③, ④式で要する HCl の物質量の合計は

$$0.50 \times 20.0 \times 10^{-3} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

この 1.0×10^{-2} mol は試料溶液 10.0mL に対しての HCl 必要量なので、全試料溶液 (50.0mL) について換算すると

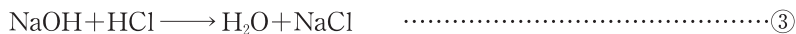
$$1.0 \times 10^{-2} \times \frac{50.0}{10.0} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

・ 第 2 の中和滴定実験

十分な量の塩化バリウム (BaCl₂) 水溶液を試料溶液に加えると、炭酸イオン (CO₃²⁻) が不溶性の塩の炭酸バリウム (BaCO₃) となって沈殿する。



よって、この後、希塩酸を加えて中和滴定すると、Na₂CO₃ が溶液系外に除かれているため、NaOH のみ中和される。このとき、フェノールフタレインが指示薬なので変色域が弱塩基性で留まることにより、BaCO₃ は溶解することはない、中和反応に関与しないとしてよい。



③式で要する HCl は NaOH の存在を示すとともその量を求めることができる。滴定に要した塩酸 18.4mL は試料溶液 10.0mL に対しての量なので、試料溶液 50.0mL では、含まれる NaOH の物質量は

$$0.50 \times 18.4 \times 10^{-3} \times \frac{50.0}{10.0} = 4.6 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

以上より、試料溶液 50.0mL 中に含まれる NaOH と Na₂CO₃ は

$$\text{NaOH} : 4.6 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 : (5.0 \times 10^{-2} - 4.6 \times 10^{-2}) \times \frac{1}{2} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

$$(\text{C}_2\text{H}_6\text{O の物質量}) = (\text{CO}_2(\text{Na}_2\text{CO}_3) \text{の物質量}) \times \frac{1}{2}$$

$$= 2.0 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

C₂H₆O の分子量は 46.0 より、原試料 (100mg) に含まれるその質量、および含有率は

$$1.0 \times 10^{-3} \times 46.0 = 4.6 \times 10^{-2} \text{ [g]} = 46 \text{ [mg]}$$

$$\frac{46}{100} \times 100 = 46 \text{ [%]}$$

2章-2 酸化還元反応

問題

■ 演習

【1】

解答

問1 1 ; 還元 2 ; 酸化

問2 $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

問3 滴下した KMnO_4 の赤紫色が消えなくなった点。

問4 $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

問5 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$

問6 2.7g

解説

問1 酸化剤は相手から電子を奪い自分自身は還元される。1の反応では、 KMnO_4 は相手から電子を奪い（酸化剤）、 H_2O_2 は相手に電子を与えている（還元剤）。2の反応では、 H_2O_2 は逆に相手から電子を奪うため酸化剤となっている。

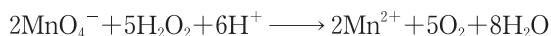
問2 オキシドールの分解は小、中学校などの実験でおなじみであるが、ここで重要な点は、酸化マンガン(IV)は反応に直接には関与していない「触媒」であるため、化学反応式に書き込まない点である。酸化マンガン(IV)は酸化剤として塩素の生成などで用いられるが、このときはあくまで触媒である。

問3 滴下してすぐは酸化還元反応によって KMnO_4 (赤紫色) は反応して Mn^{2+} (無色) となる。よってビーカーの中に H_2O_2 が存在しているうちは滴下した KMnO_4 の赤紫色が消えてしまう。やがて H_2O_2 が存在しなくなると酸化還元反応が起これないため赤紫色が消えなくなる。

問4 半反応式は

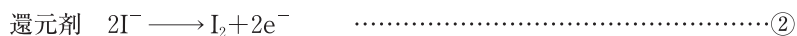


これから、①×2+②×5として e^- を消去すると



となる。これに 2K^+ と 3SO_4^{2-} を加えてイオンを消去する。

問5 半反応式は



これから①+②として e^- を消去すると



となる。これに 2K^+ と SO_4^{2-} を加えてイオンを消去する。

問6 市販のオキシドール中に存在する H_2O_2 のモル濃度を x [mol/L] とおく。まずこれを10倍希釈するので、 $\frac{x}{10}$ [mol/L] となる。ここから10mL使用するので、滴定に用いた H_2O_2 の物質量は

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

問5の反応式 ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$) より、反応する H_2O_2 と生成する I_2 の物質量は1:1なので、生成する I_2 の物質量は $x \times 10^{-3}$ [mol] である。また、使用した $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の物質量は $0.10 \times \frac{16}{1000} = 1.6 \times 10^{-3}$ [mol] であるから、与えられた反応式

($\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$) から、反応する I_2 と $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の物質量は1:2であり

$$x \times 10^{-3} \times 2 = 1.6 \times 10^{-3}$$

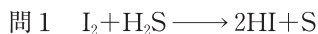
$$\therefore x = 0.80 \text{ [mol/L]}$$

と求められる。市販のオキシドール100mL中には、 8.0×10^{-2} mol の H_2O_2 が存在するので、その質量は

$$8.0 \times 10^{-2} \times 34 = 2.72 \text{ [g]}$$

【2】

解答



問3 ヨウ素溶液 100mL 中の I_2 、および火山ガス 5L 中の SO_2 と H_2S の物質量を、それぞれ n_{I_2} [mol]、 n_{SO_2} [mol]、 n_{H_2S} [mol] とし、滴定に用いた $Na_2S_2O_3$ の物質量を $n_{Na_2S_2O_3}$ [mol] とすると、問1、問2の答および与式の係数より

$$n_{I_2} = n_{SO_2} + n_{H_2S} + n_{Na_2S_2O_3} \times \frac{1}{2} \times \frac{1000}{50.0}$$

ここで、 $n_{SO_2} = \frac{93.2 \times 10^{-3}}{233} \times \frac{1000}{100} = 4.00 \times 10^{-3}$ [mol] より

$$0.10 \times \frac{100}{1000} = 4.00 \times 10^{-3} + n_{H_2S} + 2.0 \times 10^{-2} \times \frac{20.0}{1000} \times \frac{1}{2} \times \frac{1000}{50.0}$$

$$\therefore n_{H_2S} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

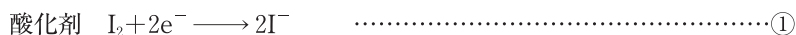
同温・同圧下では気体の体積比は物質質量比に等しいので、求める体積比は

$$n_{SO_2} : n_{H_2S} = (4.00 \times 10^{-3}) : (2.0 \times 10^{-3}) = 2 : 1$$

(答) 2 : 1

解説

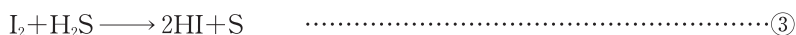
問1 ヨウ素溶液中のヨウ素 I_2 は火山ガス中に含まれる硫化水素 H_2S に対して酸化剤として働き I^- となる。



よって、硫化水素 H_2S は I_2 に対して還元剤として働き、硫黄 S になる。



①式 + ②式より、吸収液中でのヨウ素と硫化水素との反応の化学反応式は

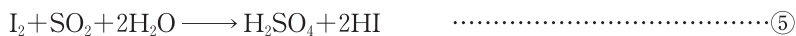


になる。

問2 ヨウ素溶液中の I_2 は、火山ガス中の二酸化硫黄（亜硫酸ガス） SO_2 に対しても酸化剤として働き I^- となる。よって、 SO_2 は I_2 に対して還元剤として働き SO_4^{2-} となる。



①式 + ④式より、吸収液中でのヨウ素と二酸化硫黄との反応の化学反応式は



になる。

問3 問1の③式と問2の⑤式より、反応した I_2 の物質質量 n'_{I_2} [mol] は、火山ガス 5L 中の H_2S の物質質量 n_{H_2S} [mol] と SO_2 の物質質量 n_{SO_2} [mol] の和になる。

$$n'_{I_2} = n_{H_2S} + n_{SO_2}$$

まず、火山ガス 5L 中の SO_2 や H_2S と反応せず残った I_2 の物質質量 x [mol] を求める。

ビーカー A には、未反応の I_2 のうち、 $\frac{50.0}{1000}$ が含まれており、これをちょうど反応させるのに、

$2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ のチオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液 20.0mL を要している。与式 ($\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$) より、 I_2 と $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ は 1 : 2 の物質量の比で過不足なく反応するので

$$\text{I}_2 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \left(x \times \frac{50.0}{1000}\right) : \left(2.0 \times 10^{-2} \times \frac{20.0}{1000}\right) = 1 : 2$$

$$\therefore x = 4.0 \times 10^{-3} \text{ [mol]} \quad \dots\dots\dots (a)$$

SO_2 と H_2S に反応した I_2 の物質量 n'_{I_2} [mol] は、ヨウ素溶液 100mL 中の I_2 の物質量からこの未反応の I_2 の物質量 x [mol] を引いたものなので

$$n'_{\text{I}_2} = n_{\text{H}_2\text{S}} + n_{\text{SO}_2} = 0.10 \times \frac{100}{1000} - 4.0 \times 10^{-3} = 6.0 \times 10^{-3} \text{ [mol]} \quad (b)$$

一方、吸収液を 10 倍に薄めた溶液 100mL を入れたビーカー B 中に十分な塩化バリウム BaCl_2 水溶液を加えると、白色の硫酸バリウム BaSO_4 が沈殿する。



⑤式より、 SO_2 1 mol からは H_2SO_4 1 mol が生じ、これが完全に Ba^{2+} と反応したとすれば BaSO_4 が 1 mol 生じるので、生じた BaSO_4 (式量 ; 233) が 93.2mg であることより

$$n_{\text{SO}_2} = \frac{93.2 \times 10^{-3}}{233} \times \frac{1000}{100} = 4.00 \times 10^{-3} \text{ [mol]} \quad \dots\dots\dots (c)$$

よって、 I_2 と反応した H_2S の物質量 $n_{\text{H}_2\text{S}}$ は、(b)式 - (c)式より

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = 6.0 \times 10^{-3} - 4.00 \times 10^{-3} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

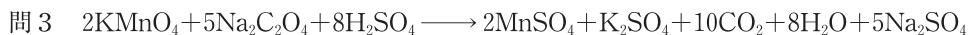
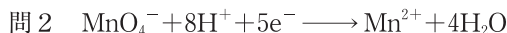
同温・同圧下の気体では、物質量比 = 体積比 が成り立つので、 SO_2 と H_2S の体積比は

$$4.00 \times 10^{-3} : 2.0 \times 10^{-3} = 2 : 1$$

【3】

解答

問1 Cl^- を AgCl にして沈殿させて除去するため。



問4 加えた KMnO_4 の総量は

$$5.00 \times 10^{-3} \times \frac{10.0 + 2.09}{1000} = 6.045 \times 10^{-5} \text{ [mol]}$$

KMnO_4 と $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ との反応の物質質量比は 2 : 5 より、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ と反応した KMnO_4 は

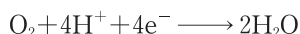
$$1.25 \times 10^{-2} \times \frac{10.0}{1000} \times \frac{2}{5} = 5.00 \times 10^{-5} \text{ [mol]}$$

よって有機物と反応した KMnO_4 は

$$(6.045 - 5.00) \times 10^{-5} = 1.045 \times 10^{-5} \text{ [mol]}$$

(答) $1.05 \times 10^{-5} \text{ mol}$

問5 MnO_4^- 1mol が奪う e^- は 5 mol である。また



より、 O_2 1mol が奪う e^- は 4mol であるため、 O_2 で酸化するとなると KMnO_4 の $\frac{5}{4}$ 倍必要となる。

また、試料は 20.0mL を使用しているので、これを COD の値にする際には、1L に換算する必要がある。以上より

$$1.045 \times 10^{-5} \times \frac{5}{4} \times 32.0 \times 10^3 \times \frac{1000}{20.0} = 20.9 \text{ [mg]}$$

(答) 20.9mg

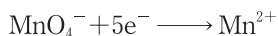
解説

問1 KMnO_4 は溶液に含まれる無機物も有機物も酸化してしまう。よって無機物の還元剤となる Cl^- を除去する必要がある。そのため Ag^+ を含む硝酸銀水溶液を加えて AgCl を生成させている。

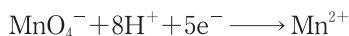
問2 過マンガン酸イオンの半反応式の立て方は暗記しておく必要がある。



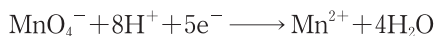
両辺のマンガンの酸化数を比較し、左辺に e^- を加える。



両辺のイオン価を比較し、左辺に H^+ を加える。



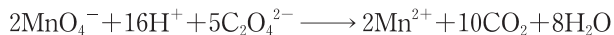
最後に両辺の酸素数を比較し、右辺に H_2O を加える。



問3 半反応式は以下のとおり。



①×2+②×5としてe⁻を消去すると



となり、ここにNa⁺、K⁺、SO₄²⁻を加えてイオンを消去する。

問4 操作がかなり複雑であるため、酸化剤と還元剤に分けて考えると見通しがよい。酸化剤と還元剤の2つに分けて考えると、結局は、酸化剤がKMnO₄で、還元剤はNa₂C₂O₄と有機物である。よって加えたKMnO₄の総量から、Na₂C₂O₄と反応したKMnO₄の量を引けば、有機物と反応した量が出る。

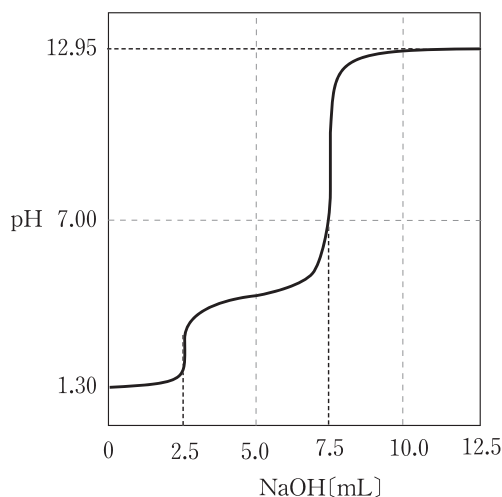
問5 「解答」の式は、次のようになっている。

$$1.045 \times 10^{-5} \times \frac{5}{4} \times 32.0 \times 10^3 \quad \times \quad \frac{1000}{20.0}$$

必要な O₂ を mg に換算 試料を 1 L に換算

添削課題

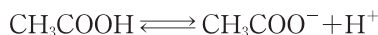
解答



解説

共存する塩の影響を無視できるとあるので単純に、はじめに NaOH と HCl の中和が起き、その後 CH₃COOH との中和が起きると考えられる。

はじめに存在する H⁺ は塩酸による電離分がほとんどであり、ほぼ酢酸の電離を無視できる。これは電離度の小さい酢酸の電離平衡が、電離度の非常に大きい HCl の電離によって発生した H⁺ によって左に偏るためである。



開始点の pH を計算する。水素イオンは HCl の電離分のみを考えればよい。

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times \frac{5.0}{1000} \times \frac{1000}{100.0} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

$$\text{pH} = -\log_{10} 5.0 \times 10^{-2} = -\log_{10} \frac{10}{2} \times 10^{-2} = 1 + 0.301 = 1.301$$

第一段階の中和までに必要な NaOH 水溶液を x [mL] とすると

$$2.0 \times \frac{x}{1000} = 1.0 \times \frac{5.0}{1000} \quad \therefore x = 2.5 \text{ [mL]}$$

またこのときの酸としては、酢酸のみが残っている状況であり、酢酸の電離による水素イオン濃度によって pH が決まるが、酢酸の電離平衡定数が与えられていないため、およその値でしかわからない。仮に、酢酸の電離定数 $K_a = 2.69 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ として計算すると、酢酸の濃度は

は、 $1.0 \times \frac{10.0}{1000} \times \frac{1000}{102.5} \doteq 9.75 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ であることから、電離度 $\alpha \ll 1$ として

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a} = \sqrt{9.75 \times 10^{-2} \times 2.69 \times 10^{-5}} \doteq 1.61 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = 3 - \log_{10} 1.61 \doteq 2.8$$

第二中和点は酢酸と NaOH の反応が終了した点である。第二段階の中和に必要な NaOH 水溶液を y [mL] とすると、次の式が成り立つ。

$$2.0 \times \frac{y}{1000} = 1.0 \times \frac{10.0}{1000} \quad \therefore y = 5.0 \text{ [mL]}$$

よって第二段階の中和までに要する NaOH 水溶液の量は 7.5mL となる。このとき、溶液には NaCl, CH_3COONa が共存している。NaCl は中性, CH_3COONa は加水分解により弱塩基性を示すので、pH は約 8.5 ~ 9 程度であると考えてよい。

なお、第一段階の中和が完了してから第二段階の中和が完了するまでの間 (NaOH 水溶液の滴下量が 2.5 ~ 7.5mL のとき) は、酢酸ナトリウムと酢酸が存在し、緩衝作用が働くため、グラフは、途中ならだかに上昇する。

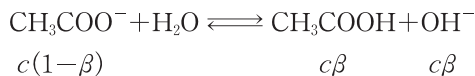
NaOH 水溶液を第一中和点から 2.5mL (はじめから 5.0mL) 加えた点では、酢酸の半分が中和されているので、酢酸ナトリウムと酢酸の濃度は等しいと考えることができる (酢酸の電離は、酢酸イオンにより抑えられる)。電離定数の式を変形し

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_a = 2.69 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

pH を先の電離定数の仮定に基づき計算すると次のようになる。

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = 5 - \log 2.69 \doteq 4.6$$

また、第二段階の中和が完了した点 (NaOH 水溶液の滴下量が 7.5mL) では、酢酸が完全に中和されて、酢酸ナトリウム水溶液となっている。酢酸ナトリウムの濃度 $c = 1.0 \times \frac{10.0}{1000} \times \frac{1000}{107.5} \doteq 9.30 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ である。加水分解度 β , 加水分解定数 K_h , 水のイオン積 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ とすると pH は次のように計算できる。



$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = c\beta^2$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = c\beta = \sqrt{\frac{cK_w}{K_a}} \doteq 5.87 \times 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-] = 6 - \log_{10} 5.87 \doteq 5.23 \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} \doteq 8.7$$

滴下終了時の pH を計算する。中和点を越えてさらに加えた NaOH 水溶液の体積は 12.5 - 7.5 = 5.0 [mL] であるから、水酸化物イオン濃度は

$$[\text{OH}^-] = 2.0 \times \frac{5.0}{1000} \times \frac{1000}{112.5} = \frac{8}{9} \times 10^{-1} \text{ [mol/L]}$$

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

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-14} \times \frac{9}{8} \times 10$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10} \left(1.0 \times 10^{-13} \times \frac{9}{8} \right) = 13 - 2\log_{10} 3 + 3\log_{10} 2 = 12.949$$