

1章 総合演習(1)

問題

■ 演習

【1】

解答

I 塩化ナトリウムの式量とアボガドロ定数を用いて次の式より求める。

$$\frac{11.7 \times 10^{-3}}{58.5} \times 6.02 \times 10^{23} = 1.20 \times 10^{20} [\text{個}]$$

(答) 1.2×10^{20} 個

II 陽イオンと陰イオンが接し、かつ陰イオンどうしがすべて接しているので、イオン半径について、次の比が成り立つ。

$$(r_a + r_c) : 2r_a = 1 : \sqrt{2}$$
$$\therefore \frac{r_c}{r_a} = \frac{2 - \sqrt{2}}{\sqrt{2}} = \sqrt{2} - 1 = 0.41$$

(答) 0.41

III NaCl, LiCl, MgO の半径比は 0.41 より大きく、体心立方格子の限界半径比 0.73 より小さいが、CsCl の半径比は 1.08 で 0.73 より大きいので、食塩型でなく配位数 8 の体心立方格子となる。

IV 最も近い位置； X^- が 6 個，2 番目； M^+ が 12 個，3 番目； X^- が 8 個

V IV で最も近い位置までの距離を x とし，2 番目と 3 番目の距離を x で表すと， $\sqrt{2}x$ ， $\sqrt{3}x$ となる。これらと，与えられた条件を代入し足しあげると

$$E_a = -6ke^2/x + 12ke^2/\sqrt{2}x - 8ke^2/\sqrt{3}x = -2.12ke^2/x$$
$$\therefore C = 2.12$$

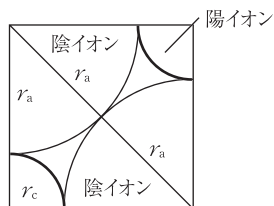
(答) 2.1

VI $E_a(\text{MgO})/E_a(\text{NaCl}) = 5.3$

E_a は結晶中のイオンに働く静電的なエネルギーであるので，固体から気体の分子を生じさせるのに必要なエネルギーの大きさの関係と同じと考えられる。 $E_a(\text{MgO})$ と $E_a(\text{NaCl})$ では $E_a(\text{MgO})$ が大きいことから，MgO の方が気体分子が生成するためのエネルギーは大きいと推定できる。

解説

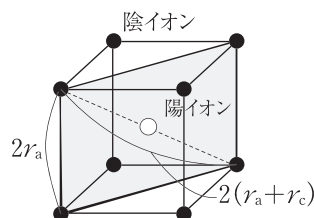
II 陰イオンどうしが接触しているので，この比より半径比が小さくなると塩化ナトリウム型構造はとれなくなり，配位数の小さな結晶構造へと変化する。接触の様子を図に示すと次のようになる。



Ⅲ 塩化ナトリウム型構造では、イオンが6つの異符号のイオンと接している。体心立方格子では、イオンが8つの異符号のイオンと接している。さらに、Ⅱと同様陰イオンどうしも接触している条件を考える。右下図の格子の体対角線に着目し、陰イオンの半径 r_a 、陽イオンの半径 r_c とおくと

$$2r_a : 2(r_a + r_c) = 1 : \sqrt{3}$$

$$\therefore \frac{r_c}{r_a} = \sqrt{3} - 1 = 0.73$$



ここで、問題文にある化合物の半径比について計算すると

$$\text{NaCl} \quad \frac{r_c}{r_a} = \frac{0.116}{0.167} = 0.694$$

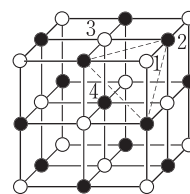
$$\text{LiCl} \quad \frac{r_c}{r_a} = \frac{0.090}{0.167} = 0.538$$

$$\text{MgO} \quad \frac{r_c}{r_a} = \frac{0.086}{0.126} = 0.682$$

$$\text{CsCl} \quad \frac{r_c}{r_a} = \frac{0.181}{0.167} = 1.083$$

これより、NaCl, LiCl, MgO では $0.41 < (\text{半径比}) < 0.73$ であるので、塩化ナトリウム型構造をとるが、CsCl では、 $0.73 < (\text{半径比})$ であるので、体心立方格子をとる。

Ⅳ 図1のような塩化ナトリウム型結晶構造(面心立方格子)で、1(○)と2(●)が、最も近いイオンどうしである(この距離を x とする)。すなわち、 $M^+(○)$ に最近接のイオン $X^-(●)$ は6個である。2番目に近いのは1(○)と3(○)である。正方形の対角線であるので、その距離は $\sqrt{2}x$ である。その数は、面心立方格子の最近接粒子数である12個である。3番目に近いのは、1(○)と4(●)である。立方体の体対角線であるので、その距離は $\sqrt{3}x$ である。その数は、格子の中心の4(●)に対して、格子の各頂点にある8個である。



Ⅴ 問題文にあるエネルギーの式の分母に、隣接するイオンの中心間距離を代入すればよい。今回は1価に関する話なので $n=1$ 、また、 k , e は定数である。エネルギーは2個のイオン間のものである、これに隣接するイオンの個数をかけ、異符号のイオンならマイナス、同符号ならプラスにすればよい。まず、Ⅳより最も近いのは距離 x にある異符号のイオン6個であり

$$E = -6ke^2/x$$

となる。同様にして

$$E = +12ke^2/\sqrt{2}x$$

$$E = -8ke^2/\sqrt{3}x$$

となり, これらの総和は

$$E_a = -6ke^2/x + 12ke^2/\sqrt{2}x - 8ke^2/\sqrt{3}x = -2.12ke^2/x$$

となる。

VI NaCl も MgO も同じ図 1 の格子を作る。ここで両者の違いは x の部分である。 x は陽イオン半径 + 陰イオン半径なので

$$\text{MgO} \quad 0.086 + 0.126 = 0.212$$

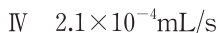
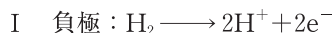
$$\text{NaCl} \quad 0.116 + 0.167 = 0.283$$

といえる。これらを代入し比較すると, Mg では $n=2$ であることより

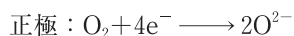
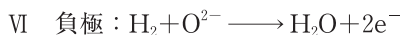
$$\begin{aligned} \frac{E_a(\text{MgO})}{E_a(\text{NaCl})} &= \frac{2^2 \times (-2.12ke^2/x_{\text{MgO}})}{-2.12ke^2/x_{\text{NaCl}}} \\ &= \frac{4x_{\text{NaCl}}}{x_{\text{MgO}}} = 5.33 \end{aligned}$$

【2】- I

解答

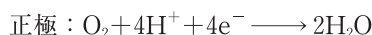


V 図1の化学構造式をみると、 $-\text{SO}_3\text{H}$ が存在する。スルホ基は強酸性を示し、 H^+ を放出することができる。この水素イオンの電離により、次々に固体高分子膜中を水素イオンが移動していくことができる。



解説

I 下線部①，また，下線部(a)で水素イオンが移動できるとあるので



II $1\text{W}=1\text{J/s}$ であることから，1秒間に1Jの熱量を取り出すための水素の体積を求める。

1molの水素が完全に反応したとすると，発生する熱量は $286\text{kJ}=2.86 \times 10^5\text{J}$ である。このうち35%を電気エネルギーに変換できるとすると， $1.00 \times 10^5\text{J}$ となる。

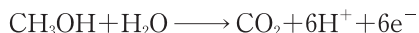
$$1[\text{mol}] : 1.00 \times 10^5[\text{J}] = x[\text{mol}] : 1[\text{J}]$$

$$\therefore x = 1.00 \times 10^{-5}[\text{mol}]$$

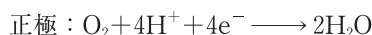
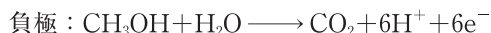
求める体積は $1.0 \times 10^5\text{Pa}$ ， 25°C におけるものなので

$$22.4 \times 10^3 \times 1.00 \times 10^{-5} \times \frac{273+25}{273} = 0.244[\text{mL}]$$

III メタノール水溶液を用いた場合，水とメタノールが反応するとあるので



IV 負極にメタノール水溶液を用いた場合の両極の反応は



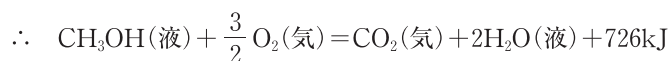
であるから，これより全体の反応式として



が得られる。この反応の反応熱を求める。与えられた生成熱より



であるから， $\text{②} \times 2 + \text{③} \times 4 - \text{①} \times 2$ より



IIと同様に, 1mol のメタノールが完全に反応したとすると, 発生する熱量は $726\text{kJ} = 7.26 \times 10^5 \text{J}$ である。このうち 35% を電気エネルギーに変換できるとすると, $2.54 \times 10^5 \text{J}$ となる。

$$1[\text{mol}] : 2.54 \times 10^5 [\text{J}] = y[\text{mol}] : 1[\text{J}]$$

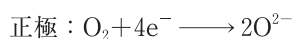
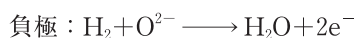
$$\therefore y = 3.93 \times 10^{-6} [\text{mol}]$$

メタノールを $3.93 \times 10^{-6} \text{mol}$ 含む水溶液の体積を求めるが, この水溶液は水とメタノールを 1 : 1 の物質質量比で混合したものであることを考慮する。メタノール 1mol につき, 水溶液の質量は, CH_3OH の分子量が 32.0, H_2O の分子量が 18.0 であることから 50.0g となり, その体積は比重 0.94 から $\frac{50.0}{0.94} = 53.1 [\text{mL}]$ となる。したがって, 求める体積を $v [\text{mL}]$ とすると

$$1 [\text{mol}] : 53.1 [\text{mL}] = 3.93 \times 10^{-6} [\text{mol}] : v [\text{mL}]$$

$$\therefore v = 2.08 \times 10^{-4} [\text{mL}]$$

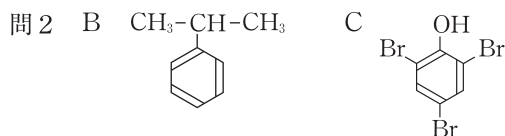
VI O^{2-} を生じる, または O^{2-} と反応するように反応式をつくればよい。



【2】-Ⅱ

解答

問1 A; プロペン D; 臭化水素



問3 a; 酸化 b; 気 c; 酸 d; 還元 e; 還元 f; デンプン
g; α -グルコース h; 青紫

問4 +5

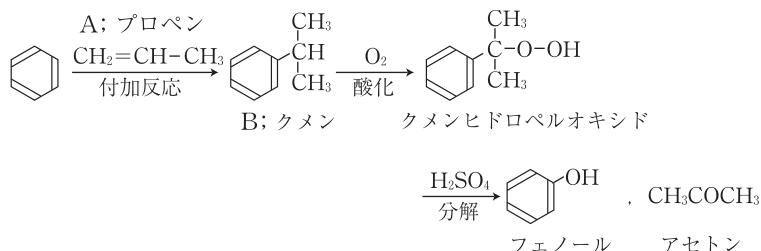
問5 1.5×10^{-3}

問6 31g

問7 3.4×10^{-2} g

解説

問1～5 ベンゼンとプロペンから得たクメンを酸素で酸化してフェノールを得る手法はクメン法である。クメンを酸化することによって得られるクメンヒドロペルオキシドを酸で処理すると、アセトンとフェノールが得られる。



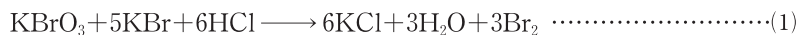
[操作Ⅰ] 臭化物イオンの臭素の酸化数は -1 から 0 に変化しているので酸化_(a)されている。

KBrO_3 に含まれる Br の酸化数を x とすると

$$1 + x + 3 \times (-2) = 0$$

$$\therefore x = +5 \quad \dots\dots\dots [\text{ア}]$$

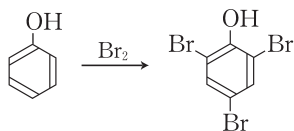
(1)式の反応において、反応する KBrO_3 と生成する Br_2 の物質量の比は $1:3$ である。



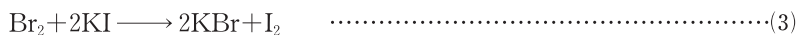
したがって、発生する Br_2 は

$$\frac{83.5 \times 10^{-3}}{167} \times 3 = 1.5 \times 10^{-3} \text{ [mol]} \quad \dots\dots\dots [\text{イ}]$$

また、 Br_2 はフェノールと反応して、2,4,6-トリブロモフェノール(C)となる。この際生じる臭化水素(D)は常温では無色・刺激臭のある気_(b)体で、水に溶けて強い酸_(c)性を示す。



[操作Ⅱ] 酸化力が $\text{Br}_2 > \text{I}_2$ なので、(3)式の反応により Br_2 は還元_(d)される。



[操作Ⅲ] (4)式において、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ は I_2 を還元していることから還元_(e)剤として働いていることがわかる。



ヨウ素デンプン反応を利用したいので、この反応の指示薬には、デンプン_(f)水溶液を用いる。デンプンは多数の α -グルコース_(g)が縮合重合により連なったもので、ヨウ素と反応して青紫_(h)色を呈する。

問6 (2)式より、反応するフェノールと臭素の物質量の比は1:3であるから、1.0molの Br_2 と反応するフェノール(分子量94)は $\frac{1.0}{3}$ molである。

$$\frac{1.0}{3} \times 94 = 31.3[\text{g}]$$

問7 (4)式より、反応する I_2 と $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の物質量の比は1:2であるから、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ と反応した I_2 は

$$0.10 \times \frac{8.0}{1000} \times \frac{1}{2} = 4.0 \times 10^{-4}[\text{mol}]$$

(3)式より、 I_2 と Br_2 の物質量の比は1:1である。したがって、未反応の Br_2 も 4.0×10^{-4} molである。一方、問5((1)式)より、発生した Br_2 は 1.5×10^{-3} molであるから、フェノールと反応した Br_2 は

$$1.5 \times 10^{-3} - 4.0 \times 10^{-4} = 1.1 \times 10^{-3}[\text{mol}]$$

(2)式より、反応するフェノールと臭素の物質量の比は1:3であるから、求める質量は

$$1.1 \times 10^{-3} \times \frac{1}{3} \times 94 = 3.44 \times 10^{-2}[\text{g}]$$

【3】

解答

問 i 39%

問 ii 3.5g

問 iii
$$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$$

問 iv 2

解説

問 i A33.1mg に含まれる各元素の質量は

$$\text{C} \quad 61.6 \times \frac{12}{44} = 16.8[\text{mg}]$$

$$\text{H} \quad 18.9 \times \frac{2}{18} = 2.1[\text{mg}]$$

$$\text{N} \quad 1.40\text{mg}$$

$$\text{O} \quad 33.1 - (16.8 + 2.1 + 1.40) = 12.8[\text{mg}]$$

したがって、酸素の質量パーセントは次のように求められる。

$$\frac{12.8}{33.1} \times 100 = 38.6[\%]$$

ここで、A の組成式を求めると

$$\text{C} : \text{H} : \text{N} : \text{O} = \frac{16.8}{12} : \frac{2.1}{1} : \frac{1.4}{14} : \frac{12.8}{16} = 1.4 : 2.1 : 0.1 : 0.8 = 14 : 21 : 1 : 8$$

より、 $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_8$ となる。組成式量 = 分子量 = 331 であるから、A の分子式も $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_8$ である。

問 ii 1mol の A を完全に加水分解すると、B, C, D が 1mol ずつ得られたので、1 分子の A は B, C, D それぞれ 1 分子ずつがエステル結合してできたと考えられる。また、F 1mol の加水分解に 2mol の水を要したことから、A 1 分子に含まれるエステル結合は 3 つとわかる。よって、B, C, D の分子量の合計は

$$331 + 18 \times 3 = 385$$

である。

E (分子量 191) は B と C が 1 分子ずつエステル結合していたと考えられるので、D の分子量は

$$385 - (191 + 18) = 176$$

つまり、得られる質量は

$$\frac{6.62}{331} \times 176 = 3.52[\text{g}]$$

と求められる。

ここで、B と C について考察すると、C は 2 価のアルコールで、酸化されて C と同じ炭素数の 2 価カルボン酸を生じ、還元性を示すとあるので、エチレングリコール (分子量 62)

と判明する(還元性を示す 2 価のカルボン酸はシュウ酸である)。また、1 mol の E を完全に加水分解するのに要した水は 1 mol である。したがって、B の分子量は

$$191 + 18 - 62 = 147$$

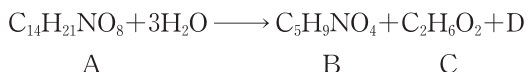
となる。

問 iii A の分子式は $C_{14}H_{21}NO_8$ である。B は問題文より、不斉炭素原子をもつアミノ酸で、ナトリウム塩がうまみ成分として知られることから、 α -アミノ酸であるグルタミン酸であると予測できる。構造は次のように求められる。B の分子量は 147 であり、 α -アミノ酸の共通構造(NH_2 , $COOH$, CH)の式量 74 より、アミノ酸側鎖の式量は $147 - 74 = 73$ となる。グルタミン酸は酸性アミノ酸であり、側鎖に $-COOH$ をもつ。 $73 - 45 = 28$ より、炭化水素基部分は C_2H_4 となる。したがって、B すなわちグルタミン酸の分子式は $C_5H_9NO_4$ となる。

ここで、F の加水分解について考える。F 1 mol を完全に加水分解するには 2 mol の水が必要であるので、D の分子量は

$$202 + 18 \times 2 - 62 = 176$$

である (F は環状エステルである)。A 1 mol を完全に加水分解するのに必要な水は 3 mol であり、A の加水分解は次のように表される。



よって、D の分子式は

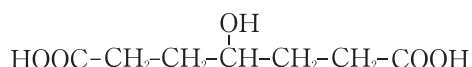
$$C \quad 14 - 5 - 2 = 7$$

$$H \quad 21 + 6 - 9 - 6 = 12$$

$$N \quad 1 - 1 = 0$$

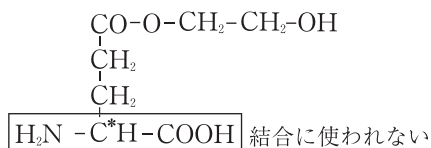
$$O \quad 8 + 3 - 4 - 2 = 5$$

より、 $C_7H_{12}O_5$ となる。D は第二級アルコール- $\overset{|}{CH}$ -OH で、2 価のカルボン酸 ($-COOH \times 2$) でもあるので、その他の部分は C_4H_8 となり、不斉炭素原子をもたないことから次のような構造となる。

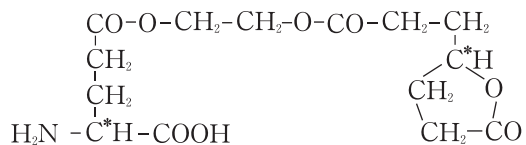


その他の構造式についても考察しておこう。

E は B と C から得られるが、A はアミノ基とカルボキシ基が同じ炭素原子上に結合した構造をもつとあることから、グルタミン酸の側鎖のカルボキシ基がエステル結合をしたとわかる。



図より、D と結合するのは、C 由来の $-OH$ のみである。したがって、A の構造は次のようになる。



- 問iv 1. Aには2つの不斉炭素原子が存在する(正)。
2. Bのグルタミン酸は酸性アミノ酸であるため、等電点の値は中性アミノ酸のグリシンよりも小さい(誤)。
3. Cのエチレングリコールをテレフタル酸と縮合重合すると、ポリエチレンテレフタレートが得られ、これはペットボトルの素材である(正)。
4. 化合物Fはエチレングリコールのヒドロキシ基が1つ残っているので、単体のナトリウムと反応して、水素を発生する(正)。
5. Gのシュウ酸は過マンガン酸カリウムと酸化還元反応して、無色・無臭の二酸化炭素を生じる(正)。



【4】

解答

問1 ア：銅 イ：亜鉛 ウ：希硫酸 エ： $2[M^{2+}]VF$

$$\text{オ：} -\frac{\Delta[H^+]}{\Delta t}VF \quad (\text{または} -\frac{d[H^+]}{dt}VF) \quad \text{カ：正}$$

問2 1.8

問3 正極： $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

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

問4 濃度が高いほど電位は高くなる。

理由： Ag^+ の濃度が大きいほど $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$ は左に進みやすくなるため。

問5 亜鉛： -0.763 銅： 0.340 銀： 0.800 スズ： -0.136

最も起電力の大きい電池の起電力： 1.563V

問6 0.29V

問7 $1.8 \times 10^{-3}\text{g/L}$

解説

問1 エ 負極での反応は、 $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ より、電解液中の金属イオン (Zn^{2+}) の物質量

は、流れた電子 e^- の物質量の $\frac{1}{2}$ である。 $V[\text{L}]$ の電解液中の Zn^{2+} の物質量は $[M^{2+}]V[\text{mol}]$

であるから、流れた電子 e^- の物質量は $2[M^{2+}]V [\text{mol}]$ となり、よって、求める電気量 Q は

$$Q = 2[M^{2+}]VF$$

オ 電流が流れた時間を t とすると、 $Q = it$ であるから、エで求めた値を代入して

$$2[M^{2+}]VF = it$$

これより

$$i = \frac{2 \times \Delta[M^{2+}] \times VF}{\Delta t} \quad \cdots \cdots \cdots \text{①}$$

一方、電池全体での反応は、 $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ であるから、陽イオンが 1mol 増加するごとに H^+ は 2mol 減少するので

$$2 \times \frac{\Delta[M^{2+}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[H^+]}{\Delta t}$$

これを①式に代入して

$$i = -\frac{\Delta[H^+] \times VF}{\Delta t}$$

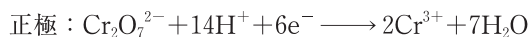
問2 4.02Amin 放電後の電解液中の $[H^+]$ は、次のように求められる。

$$[H^+] = \left(2 \times 0.0100 \times \frac{500}{10^3} - \frac{4.02 \times 60}{9.65 \times 10^4} \right) \times \frac{10^3}{500}$$

$$= (2 \times 5.00 \times 10^{-3} - 2.499 \times 10^{-3}) \times 2 = 1.500 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$$

$$\therefore \text{pH} = -\log(3 \times 5 \times 10^{-3}) = -\log(3 \times 2^{-1} \times 10^{-2}) = -\log 3 + \log 2 + 2 = 1.824$$

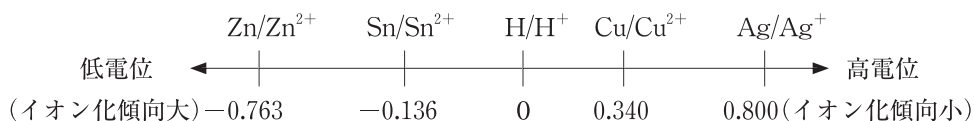
問3 ニクロム酸電池はボルタ電池の分極を抑制する減極剤としてニクロム酸カリウムを用いたものと考えてよい。したがって、正極(活物質)はニクロム酸イオンが酸化剤となる。



問4 電子は負の電荷をもつ粒子なので、電位の低い方から高い方に向けて加速される。よって、Cu, Ag のような水素よりもイオン化列が低位の金属が極板にあるとき、これらの極の方が標準水素電極に対して高電位となり、電子が流入する(同種の金属イオンの還元 $(\text{M}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{M})$ の方に平衡が移動する)。この反応は、金属極板の周囲の金属イオンの濃度が大きいほど起こりやすく、濃度が小さいほど起こりにくい。つまり、金属極板の溶液に対する電位は、極板の周囲の金属イオンの濃度が大きいほど高くなる。

一方、Zn, Fe のようなイオン化列が高位の金属では標準水素電極に対して低電位となり、電子が流出する(金属極板の酸化 $(\text{M} \longrightarrow \text{M}^{2+} + 2\text{e}^-)$ が進む)。この反応は金属極板の周囲の金属イオンの濃度が小さいほど起こりやすい(= 標準水素電極との電位差が大きくなる)。つまり、金属極板の溶液に対する電位は、極板の周囲の金属イオンの濃度が小さいほど低くなる。

問5 問4より、イオン化列と(対水素)標準電極電位は対応している。



また、この図より、最も起電力の大きい電池は Zn を負極、Ag を正極に用いた電池であり、その起電力は

$$0.800 - (-0.763) = 1.563[\text{V}]$$

問6 起電力は、同温・同イオン濃度下においては、電極とした各金属の(対水素)標準電極電位の差で与えられるが、単一の金属ではネルンストの式によって与えられる電極電位の差を用いることになる。つまり、温度、濃度を変数としているため、異種金属間でもこれらが等しくない場合は、この式より求められる電極電位を利用する必要がある。問4より、溶液の金属イオン濃度が大きい場合ほど高電位なので濃淡電池の起電力は次のように求められる(温度は 293K で等しい)。

$$E_1: [\text{Ag}^+] = 0.10 \text{ mol/L の電極電位}$$

$$E_2: [\text{Ag}^+] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L の電極電位}$$

$$\text{起電力} = E_1 - E_2 = \left(E_0 + \frac{RT}{F} \ln 10^{-1} \right) - \left(E_0 + \frac{RT}{F} \ln 10^{-6} \right)$$

$$= \frac{RT}{F} \ln \frac{10^{-1}}{10^{-6}} = \frac{8.31 \times 293}{9.65 \times 10^4} \times \ln 10^5 = 2.52 \times 10^{-2} \times 5 \times 2.30 = 0.2898[\text{V}]$$

問7 $[\text{Cl}^-] = 0.10 [\text{mol/L}]$ の飽和 AgCl 水溶液における Ag^+ の濃度 $[\text{Ag}^+]$ を $x [\text{mol/L}]$ とすると

$$0.454 = (2.52 \times 10^{-2}) \times \ln \frac{10^{-1}}{x}$$

$$\ln x = -\frac{0.454}{2.52 \times 10^{-2}} - 2.30 = -18.01 - 2.30 = -20.31$$

$$\therefore x = e^{-20.31} = 1.5 \times 10^{-9} [\text{mol/L}]$$

これより, AgCl の溶解度積は

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.5 \times 10^{-9} \times 0.10 = 1.5 \times 10^{-10} [\text{mol}^2/\text{L}^2]$$

AgCl (式量 143) の溶解度を y [g/L] とすると

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \left(\frac{y}{143}\right)^2 = 1.5 \times 10^{-10} [\text{mol}^2/\text{L}^2]$$

$$y^2 = 143^2 \times 1.5 \times 10^{-10}$$

$$y = 143 \times \sqrt{1.5 \times 10^{-5}} = 1.75 \times 10^{-3} [\text{g/L}]$$

添削課題

解答

問 1 反応(1) $2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$

反応(2) $2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$

反応(3) $2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$

問 2 (1) ヨウ素；0 ヨウ化水素；-1

(2) 二酸化硫黄：+4 硫酸：+6

(3) (a)

問 3 (d)

問 4 ヨウ素は無極性分子だが、ヨウ化カリウムと反応して三ヨウ化物イオンとなるから。

(38 字)

問 5 イオン交換膜法の反応式； $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$

水素の物質が多いもの；(a) 水素の物質量の差；0.5 mol

問 6 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$ または $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

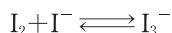
解説

問 1 反応物と生成物がわかっているので、目算法あるいは未定係数法により係数を決定する。

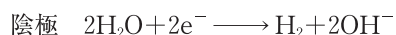
問 2 SO_2 中の硫黄原子の酸化数は +4、硫酸中の硫黄原子の酸化数は +6 であることと、ヨウ素中のヨウ素原子の酸化数は 0、ヨウ化水素中のヨウ素原子の酸化数は -1 であることから、反応(1)はヨウ素が酸化剤として働く酸化還元反応であるとわかる。

問 3 ハロゲンの酸化力は $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ であるから、 Cl_2 、 Br_2 のどちらよりも酸化力の小さい元素のハロゲン化物、 KI が Cl_2 、 Br_2 と反応する。

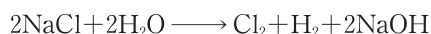
問 4 ヨウ素は無極性分子であり、極性溶媒である水には溶けにくい。一方で、ヨウ化カリウム水溶液に対しては、ヨウ化カリウムとヨウ素が反応して三ヨウ化物イオンを形成することにより、水に溶ける。



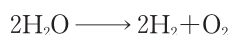
問 5 イオン交換膜法においては



の反応が生じており、全体として

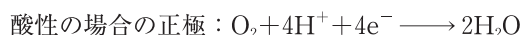


となる。また、IS 法における反応は、(1)×2+(2)×2+(3)より、全体で



と表される。したがって、イオン交換膜法では 1 mol の水あたり 0.50 mol の水素が、IS 法では 1 mol の水あたり 1 mol の水素が生じる。

問 6 水素・酸素燃料電池は、液性が酸性の場合と塩基性の場合で反応が異なる。



2章 総合演習 (2)

問題

■ 演習

【1】

解答

問 i $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$

問 ii $4.4 \times 10^4 \text{ Pa}$

問 iii $3.3 \times 10^4 \text{ Pa}$

解説

ヘンリーの法則について確認する。溶解度が小さい気体の場合、一定温度で、一定量の溶媒に溶ける気体の物質量は、その気体の圧力(分圧)に比例する。すなわち、ある気体の圧力が p [Pa] であり、その気体分子が a [mol]、ある溶媒中に溶けているとする。もし、気体の圧力が $2p$ [Pa] まであがったとすると、溶媒に溶ける気体分子の物質量もそれに比例して $2a$ [mol] となる。同様に $3p$ [Pa] のときは $3a$ [mol] となる。

ヘンリーの法則のイメージは、次のようなものである。もともと気体の圧力(分圧)は、 $PV=nRT$ の式を考えると、体積 V 、および温度 T が一定のときは物質量に比例する (R は定数)。すなわち、気体の分圧が倍になるということは、気体分子の数が単純に倍になるということである。気体分子の数が倍になれば、溶媒に溶ける気体分子の数も倍になることは直感的に理解できる話である。

また密閉容器に含まれる気体の全圧は、含まれる気体の分圧を合計したものであることを知っておくことが、本問を解く際に必要となる。

問 i 300K における水の飽和蒸気圧は、 $4.00 \times 10^3 \text{ Pa}$ と与えられている。飽和蒸気圧とは気液平衡にあるときの気体の圧力である。すなわち、容器中の水のうち気体となっている水分子が一定量存在するが、その圧力が $4.00 \times 10^3 \text{ Pa}$ ということである。混合気体の全圧は各成分気体の分圧の和に等しい。

実験 1 で、容器 A の気層は酸素と水の混合気体であり、全圧は $9.80 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、水の分圧は $4.00 \times 10^3 \text{ Pa}$ であるから、状態 A の酸素の分圧は

$$9.80 \times 10^4 - 4.00 \times 10^3 = 9.40 \times 10^4 [\text{Pa}]$$

である。温度が 300K、気体の体積が 0.100L と与えられているから、気体の酸素の物質量は状態方程式より

$$\frac{9.40 \times 10^4 \times 0.100}{8.3 \times 10^3 \times 300} = 3.77 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

である。もともとの酸素の物質量が $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ であるから、溶解した酸素の物質量は次のようになる。

$$(5.00 - 3.77) \times 10^{-3} = 1.23 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

問 ii 問 i から、状態 A で酸素の分圧が $9.40 \times 10^4 \text{ Pa}$ であることがわかっている。この状態から体積を $0.100 \text{ L} \rightarrow 0.250 \text{ L}$ と変化させたとある。温度一定において、体積と圧力は反比例の関係にあるから、この場合、酸素の分圧は減少するものと予想されるが、この状態 B の酸素の分圧を $P \times 10^5 [\text{Pa}]$ とする (単純に $P [\text{Pa}]$ として計算してもよい)。

まず水に溶解した酸素の物質量を考える。ヘンリーの法則より、水に溶解する酸素の物質量は、その分圧に比例する。問 i の結果から、酸素の分圧が $9.40 \times 10^4 \text{ Pa}$ のとき、溶けている酸素の物質量が $1.23 \times 10^{-3} \text{ mol}$ であるから、酸素の分圧が $P \times 10^5 [\text{Pa}]$ のとき、水に溶解する酸素の物質量は次のようになる。

$$1.23 \times 10^{-3} \times \frac{P \times 10^5}{9.40 \times 10^4} = 1.30 \times 10^{-3} P [\text{mol}]$$

酸素の物質量全体は $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ であることがわかっているから、酸素の分圧 $P \times 10^5 [\text{Pa}]$ を用いて気体の酸素の物質量を表すことができれば、上記の水に溶けている酸素の物質量とあわせて、 P の値を求められる。

気体の酸素の物質量は、状態方程式より、以下のように求めることができる。

$$\frac{P \times 10^5 \times 0.250}{8.3 \times 10^3 \times 300} = 1.00 \times 10^{-2} P [\text{mol}]$$

以上より、水に溶けている酸素の物質量が $1.30 \times 10^{-3} P [\text{mol}]$ 、気体の酸素の物質量が $1.00 \times 10^{-2} P [\text{mol}]$ であることがわかり、その 2 つの物質量の和が $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ であるから

$$(10.0 + 1.30) \times 10^{-3} \times P = 5.00 \times 10^{-3}$$

$$\therefore P = 0.442$$

問 iii 状態 C における酸素とメタンの分圧を、それぞれ $P_{\text{O}_2} \times 10^5 [\text{Pa}]$ 、 $P_{\text{CH}_4} \times 10^5 [\text{Pa}]$ とする。容器内の全圧が $1.99 \times 10^5 \text{ Pa}$ であり、また 300 K の水蒸気圧は $4.00 \times 10^3 \text{ Pa}$ と与えられている。気体の全圧は含まれる気体の分圧の合計であるから、次式が成り立つ。

$$P_{\text{O}_2} \times 10^5 + P_{\text{CH}_4} \times 10^5 + 4.00 \times 10^3 = 1.99 \times 10^5$$

$$\therefore P_{\text{O}_2} + P_{\text{CH}_4} = 1.99 - 0.0400 = 1.95 \quad \cdots \cdots \cdots \text{①}$$

気体の酸素の物質量は状態方程式より

$$\frac{P_{\text{O}_2} \times 10^5 \times 0.100}{8.3 \times 10^3 \times 300} = 4.01 \times 10^{-3} \times P_{\text{O}_2} [\text{mol}]$$

であり、水に溶解した酸素の物質量は、問 ii と同じ計算で次のようになる。

$$1.23 \times 10^{-3} \times \frac{P_{\text{O}_2} \times 10^5}{9.40 \times 10^4} = 1.30 \times 10^{-3} P_{\text{O}_2} [\text{mol}]$$

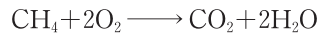
一方、気体のメタンの物質量は、実験 3 より、状態方程式を使って酸素と同じように計算できて

$$\frac{P_{\text{CH}_4} \times 10^5 \times 0.100}{8.3 \times 10^3 \times 300} = 4.01 \times 10^{-3} \times P_{\text{CH}_4} [\text{mol}]$$

となる。水に溶解したメタンの物質量は、ヘンリーの法則と実験 3 の結果より、次のようになる。

$$1.40 \times 10^{-3} \times \frac{P_{\text{CH}_4} \times 10^5}{1.00 \times 10^5} = 1.40 \times 10^{-3} P_{\text{CH}_4} [\text{mol}]$$

メタンが完全燃焼する反応式は、次のようになる。



燃焼に必要な酸素の物質量は、上の反応式の係数の比から、メタンの全物質量の 2 倍に等しい。状態 C の酸素の全物質量から、燃焼に必要な酸素の物質量を引いた値が、実験 5 の酸素の全物質量になる。よって

$$(4.01 + 1.30) \times 10^{-3} \times P_{\text{O}_2} - 2 \times (4.01 + 1.40) \times 10^{-3} \times P_{\text{CH}_4} = 5.00 \times 10^{-3} \quad \textcircled{2}$$

①式と②式から

$$P_{\text{CH}_4} = 0.331$$

が求められる。

【2】- I

解答

問 i 3

問 ii 問 A : $2.9 \times 10^{-8} \text{cm}$

問 B : $3.0 \times 10^{-8} \text{cm}$

問 C : 2.8%

問 iii 0.20g

解説

問 i 3. 反応式は $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ であり、1 mol の水を生じる(誤)。

問 ii 問 A 図 1 には問題としている合金の結晶の単位格子が描かれている。結晶とはその中で原子や分子が規則正しく配列している固体であり、単位格子とは結晶を構成する繰り返し部分の最小単位である。すなわち結晶中では図 1 に示した単位格子が密に詰まっている。単位格子を 2 つ並べて描いてみればわかるが、鉄原子の距離は図 1 の立方体の一辺の長さに等しい。よって、これを $x \times 10^{-8} [\text{cm}]$ とすると、 α 面で、三平方の定理より次の式が成り立つ。

$$x^2 + (\sqrt{2}x)^2 = (2 \times 1.17 + 2 \times 1.33)^2$$

$$\therefore x = \frac{5}{\sqrt{3}} = 2.89$$

問 B 本文の図 3 で示されている位置に水素原子が入る。水素原子が入る前の鉄原子間の距離は、問 A で求めたように $2.89 \times 10^{-8} \text{cm}$ であり、鉄原子の半径は $1.17 \times 10^{-8} \text{cm}$ であるから

$$(2.89 - 2 \times 1.17) \times 10^{-8} = 0.55 \times 10^{-8} [\text{cm}]$$

の隙間があいている。一方、図 3 で対角線上にあるチタン原子間の距離は

$$\sqrt{2} \times 2.89 \times 10^{-8} = 4.07 \times 10^{-8} [\text{cm}]$$

であり、チタン原子の半径は $1.33 \times 10^{-8} \text{cm}$ であるから

$$(4.07 - 2 \times 1.33) \times 10^{-8} = 1.41 \times 10^{-8} [\text{cm}]$$

の隙間があいている。水素原子の直径は $2 \times 3.30 \times 10^{-9} = 0.66 \times 10^{-8} [\text{cm}]$ であり、これは鉄原子間の距離 $0.55 \times 10^{-8} \text{cm}$ よりも大きい。すなわち図 3 の位置に入ったとき水素原子は鉄原子間の隙間を押し広げながら鉄原子と接することがわかる。したがって、水素原子が入った後の鉄原子間の最短距離は鉄原子と水素原子の直径の合計となる。

$$2 \times 1.17 \times 10^{-8} + 0.66 \times 10^{-8} = 3.00 \times 10^{-8} [\text{cm}]$$

問 C 1 つの単位格子に着目して考えればよい。アボガドロ数を N_A とする。図 1 を見ると、鉄原子は単位格子中に 1 個存在するから、その質量は $\frac{56}{N_A} [\text{g}]$ である。次に、チタン原子は単位格子

中に $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ (個) 存在するから、その質量は $\frac{48}{N_A} [\text{g}]$ である。水素は図 3 に示されるように各面

に入り込むので、単位格子中に含まれる数は $\frac{1}{2} \times 6 = 3$ (個) であるから、その質量は $\frac{3 \times 1}{N_A}$ である。

以上より合金中の水素の質量 % は、次のようになる。

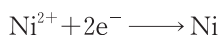
$$\frac{3}{3+48+56} \times 100 = 2.80[\%]$$

問 iii アでは、それぞれの金属について次の反応が起こる。



このとき発生した水素の合計が 0.410mol であるが、これには金属の溶解以外に、もともと合金に吸収されていた水素も含まれる。

次にイについて考える。イでは 2 段階の反応が起こっている。すなわち、最初は生じた Ni^{2+} が電子を受け取りすべて還元される。



ここで Mg^{2+} でなく、 Ni^{2+} が還元されるのは、Ni の方が Mg よりイオン化傾向が小さいからである。Ni が還元され終わると次に水が電気分解を受ける (Mg はイオン化傾向が大きく、水溶液中で Mg^{2+} は還元されにくい)。



このとき生じた水素は 0.300mol である。また、イで流れた電子の物質量は、ウの条件から、0.410mol の水素を水に変換したときの電子の物質量と等しい ($0.410 \times 2 = 0.820[\text{mol}]$)。電気分解により生成した水素は 0.300mol であるから、水素の発生に使われた電子は 0.600mol であり、0.220mol が生じた Ni の還元に使われた。したがって、析出した Ni の物質量は 0.110mol である。これが 11.50g 中の Ni の物質量に等しい。

したがって、11.50g 中の Mg を $x[\text{mol}]$ 、 H_2 を $y[\text{mol}]$ とすると、質量に関して次式が成り立つ。

$$0.110 \times 59 + x \times 24 + y \times 2 = 11.50[\text{g}]$$

また、アで発生する水素の物質量 0.410mol は、Mg、Ni、吸収されていた水素の物質量の総和に等しい。したがって、次式が成り立つ。

$$0.110 + x + y = 0.410[\text{mol}]$$

これらを解くと

$$x = 0.200[\text{mol}], \quad y = 0.100[\text{mol}]$$

したがって、水素の質量は

$$0.100 \times 2 = 0.200[\text{g}]$$

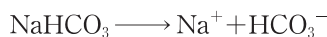
【2】-Ⅱ

解答

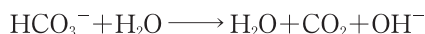
問1 ① 正 ② 酸性 ③ 塩基性 ④ 塩基 ⑤ 弱塩基 ⑥ 酸

⑦ 水和水(結晶水) ⑧ 風解

問2 炭酸水素ナトリウムは次のように完全に電離する。

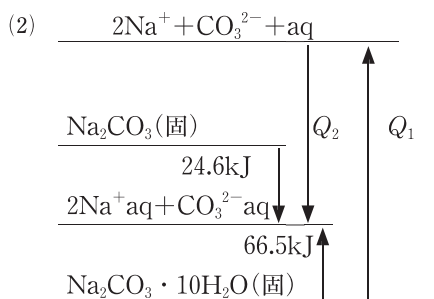


電離により生じた炭酸水素イオンの一部が加水分解するため、水溶液は弱塩基性を示す。



問3 84%

問4 (1) 無水物；発熱 十水和物；吸熱



問5 (1) i $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$

ii $2\text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

iii $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

iv $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

v $\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

(2) アンモニアソーダ

(3) 0.91kg

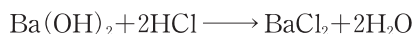
解説

問1, 2 塩はその化学式中に酸のH、塩基のOHのいずれも残っていない正塩、Hが残っている酸性塩、OHが残っている塩基性塩の3種類に分類される。したがって、炭酸ナトリウム Na_2CO_3 は正塩、炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 は酸性塩となる。これらの分類は塩の水溶液の液性(pH)とは関係がない。

問3 (1)で起こる反応は次のとおり。



ここで沈殿した炭酸バリウムを(2)でろ過し、(3)で余剰の水酸化バリウムを滴定する。



(3)で取り出したろ液 10.0mL 中に含まれる $\text{Ba}(\text{OH})_2$ は

$$1.0 \times 10^{-2} \times \frac{10.0}{1000} \times \frac{1}{2} = 5.0 \times 10^{-5} [\text{mol}]$$

したがって、溶液 100mL 中に残っている $\text{Ba}(\text{OH})_2$ は、 $5.0 \times 10^{-4} \text{mol}$ となる。(1)で用いた $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液中の $\text{Ba}(\text{OH})_2$ の物質量は

$$1.0 \times 10^{-2} \times \frac{100}{1000} = 1.0 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

であり、(1)で反応した $\text{Ba}(\text{OH})_2$ は

$$1.0 \times 10^{-3} - 5.0 \times 10^{-4} = 5.0 \times 10^{-4} [\text{mol}]$$

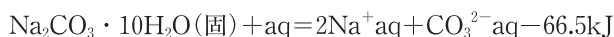
である。これは発生した CO_2 の物質量に等しく、また、炭酸水素ナトリウムの物質量の $\frac{1}{2}$

である。炭酸水素ナトリウムの純度を $x[\%]$ とすると、炭酸水素ナトリウムの式量 84 より次の式が成り立つ。

$$\frac{0.10 \times \frac{x}{100}}{84} \times \frac{1}{2} = 5.0 \times 10^{-4} [\text{mol}]$$

$$\therefore x = 84.0 [\%]$$

問4 それぞれの溶解熱を表す熱化学方程式は



となる。したがって、無水物の溶解は発熱、十水和物の溶解は吸熱となる。炭酸ナトリウム十水和物 1mol を構成粒子にばらばらにするのに $Q_1[\text{kJ}]$ のエネルギーが必要で(吸熱)、そこからさらに水和されると $Q_2[\text{kJ}]$ のエネルギーが放出される(発熱)ことから、エネルギー図は「解答」のとおりとなる。

問5 炭酸ナトリウムを塩化ナトリウムから工業的に生成する方法をアンモニアソーダ法、またはソルベー法とよぶ。塩化ナトリウムに炭酸を加えても炭酸ナトリウムを得ることはできないため、反応を複数段階にわけて炭酸ナトリウムを得る。i 式 $\times 2$ + ii 式より



となるから、塩化ナトリウムと炭酸ナトリウムの物質量の比は 2 : 1 である。したがって、塩化ナトリウム(式量 58.5) 1.0kg から得られる炭酸ナトリウム(式量 106)は

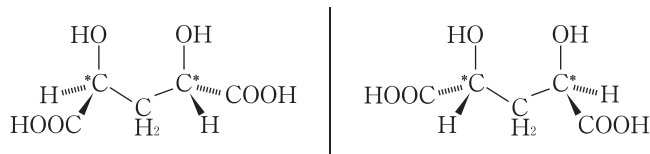
$$\frac{1.0}{58.5} \times \frac{1}{2} \times 106 = 0.905 [\text{kg}]$$

【3】

解答

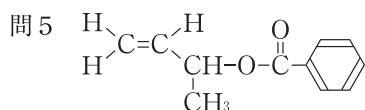
問1 不斉

問2 下の2つの構造は鏡像異性体の関係にあり A1, A2 はこの構造のうちどちらかである。



問3 $C_{11}H_{12}O_2$

問4 イ；(あ) ウ；(え)



問6 2.8

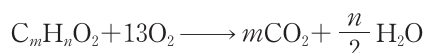
解説

問3 B1 の分子式を $C_mH_nO_2$ とすると分子量は

$$12.0m + 1.0n + 32.0 = 176 \quad \text{.....①}$$

となる。燃焼に要した酸素の質量は $29.6 - 8.8 = 20.8$ [g] であるので、燃焼における $C_mH_nO_2$

と O_2 の係数比は $\frac{8.8}{176} : \frac{20.8}{32.0} = 1 : 13$ であり、反応式は



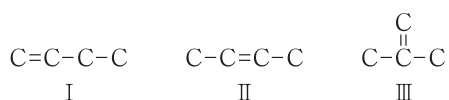
と書ける。酸素原子の数を比較すると

$$2 + 13 \times 2 = 2m + \frac{n}{2} \quad \text{.....②}$$

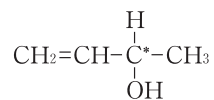
となる。よって①, ②より $m=11$, $n=12$ である。

問4 この反応はエステルのかん化反応であり、生成物としてアルコールとカルボン酸ナトリウムが得られる。反応後、(あ)エーテルを加えるとエーテル層にアルコール、水層にカルボン酸ナトリウムが溶ける。抽出後、水層に(え)希塩酸を加えて酸性としてから、エーテルを加えるとカルボン酸が遊離しエーテル層に溶ける。

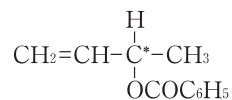
問5 化合物 B1 は安息香酸とアルコール C1 のエステルである。安息香酸が分子式 $C_7H_6O_2$ であるので、アルコール C1 の分子式は $C_{11}H_{12}O_2 + H_2O - C_7H_6O_2 = C_4H_8O$ となる。分子式から不飽和結合もしくは環構造を1つ有することがわかるが、臭素が付加することから環構造ではないので C1 として考えられる構造は



の3通りである。そのうち II, IIIはどの炭素にヒドロキシ基を導入しても不斉炭素を有しないので、アルコール C1 は



とわかる。よって化合物 B1 は



と決定できる。

問6 テレフタル酸の2つのカルボキシ基にそれぞれアルコールが反応する。B1由来のアルコールをC1, B2由来のアルコールをC2とする。D1にはC1が2分子, D2にはC2が2分子, D3にはC1とC2がそれぞれ1分子ずつ含まれている。よってC1とC2の混合比は

$$\text{C1} : \text{C2} = (8.00 \times 2 + 5.64) : (1.00 \times 2 + 5.64) = 21.64 : 7.64 = 2.83 : 1$$

よって, B1とB2の混合比も2.8:1(エは1より大きいので適)。

【4】

解答

問1 (ア) n -オクタン分子量は114であるので、物質量は

$$\frac{1.00 \times 10^3 \times 0.70}{114} = 6.140 [\text{mol}]$$

(答) 6.14 mol

(イ) 気体の状態方程式より

$$n = \frac{2.0 \times 10^7 \times 1.00}{8.31 \times 10^3 \times 298} = 8.076 [\text{mol}]$$

(答) 8.08 mol

(ウ) $\frac{6.140 \times 5470}{8.076 \times 286} = 14.5$

(答) 15 倍

問2 MgH_2 ; B, Mg_2NiH_4 ; B

問3 MgH_2 (式量 26) は 1cm^3 あたり H_2 を $\frac{1.45}{26} = 5.57 \times 10^{-2} [\text{mol}]$ 含む。また、液体水素 (分

子量 2) は 1cm^3 あたり H_2 を $\frac{0.071}{2} = 3.55 \times 10^{-2} [\text{mol}]$ 含むので、 MgH_2 の方がより水素を多

く貯蔵できる。

問4 Mg ; 8 個, Ni ; 4 個, H ; 16 個

問5 B ; イ, C ; エ, D ; オ, E ; サ

問6 298°C では、 Mg_2NiH_4 であるから、 $(\text{H 原子数})/(\text{Mg 原子数} + \text{Ni 原子数}) = 4/3 \div 1.33$ である。図4より、 322°C では0.12となる。したがって、 $4.0 \times 10^5 \text{Pa}$ で 298°C から 322°C の変化において、 $\text{H 原子数}/(\text{Mg 原子数} + \text{Ni 原子数})$ は $1.33 - 0.12 = 1.21$ だけ変化している。

$$\frac{(\text{H原子数}(298^\circ\text{C}))}{(\text{Mg原子数} + \text{Ni 原子数})} - \frac{(\text{H原子数}(322^\circ\text{C}))}{(\text{Mg原子数} + \text{Ni 原子数})} = 1.21$$

よって、失った(放出された)H原子数は $1.21 \times (\text{Mg原子数} + \text{Ni 原子数})$ となる。

$$(\text{放出された H原子数}) = 1.21 \times (\text{Mg原子数} + \text{Ni 原子数}) = 1.21 \times 3$$

放出された H_2 は分子であるので、H原子数の $1/2$ となる。もとの Mg_2Ni (式量 107) 10g の物質より、次の式が成り立つ。

$$\frac{10}{107} \times 1.21 \times 3 \times \frac{1}{2} = 0.169 [\text{mol}]$$

(答) 0.17 mol

問7 気体成分の圧力のみで表されるので

$$K_p = \frac{1}{P_{\text{H}_2}^2} = \frac{1}{(1.0 \times 10^6)^2} = 1.0 \times 10^{-12} [\text{Pa}^{-2}]$$

(答) $1.0 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-2}$

問8 発熱反応

理由；温度を上げると水素が放出される，すなわち，平衡が左に傾いているので発熱反応であると推測できる。

解説

問2 MgH_2 は Mg 原子(金属元素)と H 原子(非金属元素)の結合(イオン結合)によって構成されている。一方， Mg_2NiH_4 は導電性を示さないことが知られており，主たる結合はイオン結合である。このことを文章から判断することは実は難しい。知識としては高校の範囲を越えているので，「水素化物」という言葉から推測するしかない。

問4 単位格子あたり Mg は 8 個含まれている。 Mg_2NiH_4 は $\text{Mg} : \text{Ni} : \text{H} = 2 : 1 : 4$ で構成されているので Ni は 4 個，H は 16 個含まれている。

問5 図3より水素濃度は点 A から点イまで緩やかに増加しているが点イから点エまでは圧力は P_1 で一定である。よって B；イ，C；エとなる。また点 D，E は水素圧が P_1 と P_2 の間になければならないので D；オ，E；サとなる。

添削課題

解答

問1 A：灰白 B：赤褐

問2 ア：小さい イ：大きい ウ：大きい エ：小さい

オ：電子 カ：電流 キ：大きい

問3 $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$

問4 不動態

問5 クロムが酸素と反応して酸化被膜を形成し、不動態となることで酸化を防ぐことができるから。(43字)

問6 $2.0 \times 10^{-4} \text{ cm}$

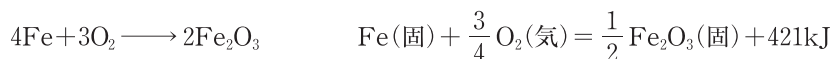
問7 1.9g

解説

問1 鉄単体は灰白色を示すが、湿度の高い空气中で酸化されると赤褐色の Fe_2O_3 となる。

問2 イオン化傾向の大きい金属ほどイオンになりやすい。したがって、鉄よりもイオン化傾向の小さい金属でめっきしておく、鉄の腐食を防ぐことができる(これを利用し、鉄にスズをめっきしたものをブリキという)。しかし、表面に傷がつき、鉄が露出した場合には鉄が腐食される。これに対し、鉄よりもイオン化傾向が大きい金属でめっきした場合には、めっきした金属が先に腐食されることで鉄が腐食されるのを防ぐ(鉄に亜鉛をめっきしたものをトタンという)。

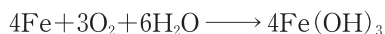
問3 鉄の酸化反応は発熱反応である。



酸化鉄(Ⅲ)と水の反応は次のように表される。



これらをまとめると



となることがわかる。

問4 金属表面に酸化被膜ができ、腐食されにくくなった状態を不動態とよぶ。

問5 アルミニウム、クロム、チタンは不動態をつくりやすい。

問6 0.55gの銅を原子数に換算すると

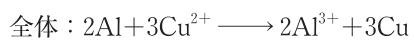
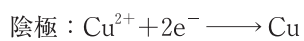
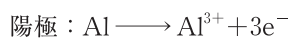
$$\frac{0.55}{63.5} \times 6.02 \times 10^{23} = 5.21 \times 10^{21} [\text{個}]$$

となる。銅の面心立方格子には原子が4個含まれており、単位格子の一辺の長さが $3.6 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 、めっきされた面積が $3.0 \times 10^2 \text{ cm}^2$ であることから膜厚を $h [\text{cm}]$ とすると、次の式が成り立つ。

$$\frac{5.21 \times 10^{21}}{4} \times (3.6 \times 10^{-8})^3 = 3.0 \times 10^2 \times h$$

$$\therefore h = \frac{5.21 \times 10^{21}}{4} \times \frac{(3.6 \times 10^{-8})^3}{3.0 \times 10^2} = 2.02 \times 10^{-4} [\text{cm}]$$

問7 陽極，陰極および全体では以下の反応が生じる。



したがって，求める銅板の質量増加は

$$\frac{0.54}{27.0} \times \frac{3}{2} \times 63.5 = 1.90 [\text{g}]$$

3章 総合演習(3)

問題

■ 演習

【1】-I

解答

問1 ア ; $-kt + \log_e[A]_0$ イ ; $\frac{1}{k} \log_e 2$ ウ ; $\frac{[A]_0 V}{2}$ エ ; $\frac{k[A]_0 V}{2}$ オ ; $\frac{F[A]_0}{2}$

カ ; $F[A]_0$ キ ; kV ク ; $\log_e 2$ ケ ; $\frac{k_1}{k_2}$ コ ; $k_1[A]_S V = k_2[B]_S V + F[B]_S$

サ ; $\frac{F}{k_2 V}$

問2 2

問3 シ ; d ス ; b

解説

問1 ア 傾き $-k$, 切片 $\log_e[A]_0$ の直線の方程式である。

$$\log_e[A] = -kt + \log_e[A]_0$$

イ $[A] = \frac{[A]_0}{2}$ をアに代入すると

$$\log_e \frac{[A]_0}{2} = -kt + \log_e[A]_0$$

$$\log_e[A]_0 - \log_e 2 = -kt + \log_e[A]_0$$

$$\therefore t = \frac{1}{k} \log_e 2$$

ウ 生成した B の物質量は反応した A の物質量に等しいので, $\frac{[A]_0 V}{2}$ [mol] となる。

エ 反応速度を v とすると $v = k[A]$ となり, ここに $[A] = \frac{[A]_0}{2}$ を代入すると, 単位時間あ

たりの濃度の変化量となる。液の体積 V より, 物質量は $\frac{k[A]_0 V}{2}$ [mol] となる。

オ 流量 $F[A]$ より, $\frac{F[A]_0}{2}$ [mol] となる。

カ 流入量は $F[A]_0$ [mol] である。

キ $\frac{k[A]_0 V}{2} + \frac{F[A]_0}{2} = F[A]_0$ より, $F = kV$ となる。

ク B の濃度も一定であるので「単位時間あたりの B の流出量」＝「単位時間あたりの B の生成量」である。よって $\frac{1}{k} \log_e 2$ の時間で得られる B の物質量は

$$\frac{k[A]_0 V}{2} \times \frac{1}{k} \log_e 2 = \frac{[A]_0 V}{2} \log_e 2$$

となり、ウの $\log_e 2$ [倍]。

ケ 平衡状態において、(正反応の反応速度)＝(逆反応の反応速度) より

$$k_1[A] = k_2[B] \quad \therefore \frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2}$$

したがって、 $K = \frac{k_1}{k_2}$ となる。

コ 「反応による B の生成量 ($k_1[A]_S V$)」＝「反応による B の消費量 ($k_2[B]_S V$)」＋「B の流出量 ($F[B]_S$)」である。

サ コの両辺を $k_2[A]_S$ で割ると、 $K = S + \frac{F}{k_2 V} \times S$ となり、これを整理すればよい。

問 2 生成した B の物質量は反応した A の物質量に等しい。平衡状態における A の濃度が $\frac{[A]_0}{3}$ であることより、次の式が成り立つ。

$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{[A]_0 - \frac{[A]_0}{3}}{\frac{[A]_0}{3}} = 2$$

問 3 図 3 よりこの反応は発熱反応である。よって反応温度を高くすると平衡は左に傾き、平衡時の A の濃度は高くなる。また温度を高くすると反応速度が上がるので平衡に達するまでの時間は短くなる (d)。同様に、反応温度を低くすると平衡時の A の濃度は低くなり、平衡に達するまでの時間は長くなる (b)。

【1】－Ⅱ

解答

問 i 2

問 ii $K_c = K_p RT$

問 iii 体積：2.0L 全圧： $4.0 \times 10^4 \text{Pa}$

解説

問 i 1. NO, N_2O_4 は無色であるが, NO_2 は赤褐色の気体である(誤)。

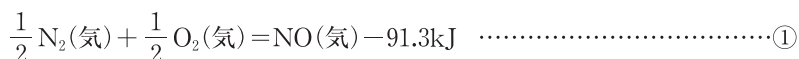
2. 気体の密度 d は, 気体の分子量を M として, 理想気体の状態方程式より

$$d = \frac{PM}{RT}$$

と表すことができる。同温・同圧においては, 分子量の大きい分子の方が密度は大きくなる。 N_2 , NO, NO_2 , N_2O_4 の間では N_2 の分子量が最も小さい。したがって, 混合気体の密度は窒素よりも大きくなる(正)。

3. NO_2 は水と反応して硝酸 HNO_3 を生じ, 強酸として働く。これにより, 水溶液は酸性であり, フェノールフタレインを滴下しても赤色を呈することはない(誤)。

4. 与えられた生成熱を熱化学方程式で表すと次のようになる。



これより, (1)式の右向きの反応の熱化学方程式は ③－2×② より



である。したがって, ルシャトリエの原理より, 圧力一定で温度を上げると, (1)式の平衡は吸熱の方向, すなわち左に移動し, 分子数は増加する(誤)。

5. 理想気体の状態方程式から, 温度一定のとき

$$\frac{PV}{n} = (\text{一定})$$

となる。物質量が一定であれば圧力と体積の積 PV も一定であるが, (1)式の平衡が成り立っているため, 体積を変化させると, ルシャトリエの原理より, その変化を緩和する方向に平衡が移動し, 物質量は変化する。したがって, PV も一定ではない(誤)。

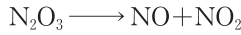
問 ii 理想気体の状態方程式から, 気体の濃度は, 圧力 P , 気体定数 R , 温度 T を用いて次のように表される。

$$(\text{濃度}) [\text{mol/L}] = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

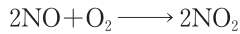
したがって, 平衡定数 K_c は次のように整理することができる。

$$K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{RT}}{\left(\frac{p_{\text{NO}_2}}{RT}\right)^2} = K_p RT$$

問iii 最初に入れた N_2O_3 は



と分解するので、 NO 、 NO_2 は $8.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ずつ存在する。ここで



の反応により、 NO を NO_2 にしているので、未反応の酸素は

$$2.40 \times 10^{-2} - \frac{1}{2} \times 8.00 \times 10^{-3} = 2.00 \times 10^{-2} [\text{mol}]$$

である。 NO_2 の分圧が N_2O_4 の分圧の 2 倍となることから

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(p_{\text{NO}_2})^2} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(2p_{\text{N}_2\text{O}_4})^2} = \frac{1}{4p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

$$\therefore p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1}{4K_p} = 5.00 \times 10^3 [\text{Pa}]$$

$$\therefore p_{\text{NO}_2} = 2p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1.00 \times 10^4 [\text{Pa}]$$

NO を NO_2 としていることから、最初の $8.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の N_2O_3 に含まれる $1.60 \times 10^{-2} \text{ mol}$ の窒素原子はすべて NO_2 か N_2O_4 となっている。 NO_2 の分圧が N_2O_4 の分圧の 2 倍となることから、 N_2O_4 の平衡状態における物質量を $n [\text{mol}]$ とすると、 NO_2 は $2n [\text{mol}]$ となる。これより、窒素原子の物質量について次の式が成り立つ。

$$2n + n \times 2 = 1.60 \times 10^{-2} [\text{mol}]$$

$$\therefore n = 4.00 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

よって、理想気体の状態方程式を用いて N_2O_4 について立式すると、気体の体積は

$$\frac{4.00 \times 10^{-3} \times 8.31 \times 10^3 \times 300}{5.00 \times 10^3} = 1.99 [\text{L}]$$

また、酸素は $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ (すなわち、 N_2O_4 の物質量の 5 倍) 存在しているので、その圧力は

$$5.00 \times 10^3 \times 5 = 2.50 \times 10^4 [\text{Pa}]$$

である。以上より、全圧は

$$2.50 \times 10^4 + 5.00 \times 10^3 + 1.00 \times 10^4 = 4.00 \times 10^4 [\text{Pa}]$$

【2】

解答

問1 ア；＋ イ；160 ウ；－ エ；440

問2 $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$

問3 オ；水ガラス カ；シリカゲル

問4 (a) 2：5 (b) 1：2

問5 (Ⅰ) 0.48 (Ⅱ) 1.6 g/cm^3 (Ⅲ) $4.0 \times 10^2 \text{ m}^2$

問6 $1 - \frac{m_A d_L}{(m_A - m_L) d_S}$

解説

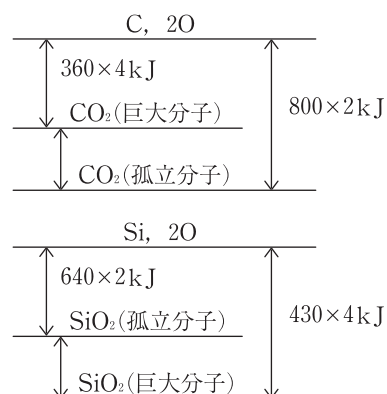
問1 構成原子までばらばらにするためには、巨大分子では、1単位あたり、単結合(C-O または Si-O)を4本切断する必要がある、孤立分子では、二重結合(C=O または Si=O)を2本切断する必要がある。

ア、イ エネルギー図を用いると考えやすい。

$$800 \times 2 - 360 \times 4 = +160 [\text{kJ}]$$

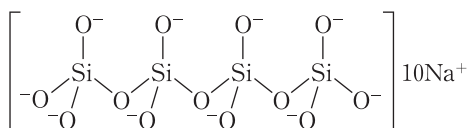
ウ、エ ア、イと同様にして

$$640 \times 2 - 430 \times 4 = -440 [\text{kJ}]$$



問4 (a) 下図のようになる。

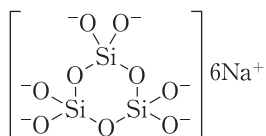
$$\text{Si} : \text{Na} = 4 : 10 = 2 : 5$$



(b) たとえば、Si 原子3つで環をつくる場合を考えると下図のようになるので

$$\text{Si} : \text{Na} = 3 : 6 = 1 : 2$$

他の多員環についても Si / Na 比は同様になる。



問5 (Ⅰ) 単位格子あたりで考えると $V_B = 5.0^3 = 125.0 [\text{nm}^3]$ ，球(骨格)の体積を V_S とすると

$$V_S = \frac{4}{3} \times 2.5^3 \times 3.14 = 65.41 [\text{nm}^3]$$

となる。 $V_P = V_B - V_S$ より、気孔率 p は

$$p = 1 - \frac{V_S}{V_B} = 1 - \frac{65.41}{125.0} = 0.477$$

$$(II) \quad 3.0 \times \frac{V_S}{V_B} = 1.56 [\text{g/cm}^3]$$

(III) 半径 r の球の表面積は $4\pi r^2$ で求められる。求める表面積の単位が m^2 であるので、単位の換算に注意する ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m} = 10^{-7}\text{cm}$)。1.0g の物質に含まれる球の数は、1.0g の多孔性物質の体積を球の直径を一辺の長さとする単位格子の体積で割ればよい。

$$4 \times 3.14 \times 2.5^2 \times (10^{-9})^2 \times \frac{1.0}{1.56 \times (5.0 \times 10^{-7})^3} = 4.02 \times 10^2 [\text{m}^2]$$

問6 液体中の物体が受ける浮力の大きさは、その物体のうち、液体中にある部分の体積と同体積の液体が受ける重力の大きさに等しく、鉛直上向きである。ここでは、ばねばかりの目盛りの差が浮力となる。

$$\text{球(骨格)について} \quad V_S \times d_S = m_A$$

$$\text{物質全体について} \quad V_B \times d_L = m_A - m_L$$

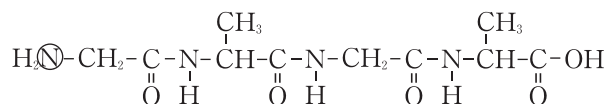
$$\therefore p = 1 - \frac{V_S}{V_B} = 1 - \frac{\frac{m_A}{d_S}}{\frac{m_A - m_L}{d_L}} = 1 - \frac{m_A d_L}{(m_A - m_L) d_S}$$

【3】

解答

問1 14通り

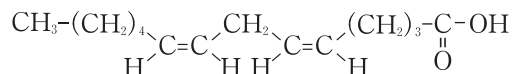
問2



問3 $\frac{M}{114}$

問4 228

問5 $y=4, z=1$



解説

問1 グリシン(Gly), アラニン(Ala)からなるテトラペプチドの構造は, 4つのアミノ酸がすべてグリシン, すべてアラニンの2つを除いて

$$2^4-2=14 \text{ 通り}$$

補足 グリシンをG, アラニンをAとし, 左側をアミノ基の末端, 右側をカルボキシ基の末端とすると次のように書き出せる。

GとAが2つずつ GGAA, GAGA, GAAG, AAGG, AGAG, AGGA

Gが3つ, Aが1つ GGGA, GGAG, GAGG, AGGG

Gが1つ, Aが3つ AAAG, AAGA, AGAA, GAAA

問2 Aから得られたジペプチドBには2種類のアミノ酸が含まれていることから, Bはグリシンとアラニンからなる。このうち, 旋光性を示さないのはグリシンであるから, Bはアミノ基側から, Gly-Alaの構造をとる。したがって, AはGly-Ala-Gly-Alaの構造をとる。

問3 C1分子中の二重結合の数を x とすると, C=C結合1つにつき, H_2 1分子が付加しDが得られる。Cの分子量は $M-2.0x$ と表されるので, 物質質量について以下の式が成り立つ。

$$\frac{10.0 \times 10^{-3}}{M-2.0x} \times x = \frac{2.00 \times 10^{-3}}{22.4}$$

$$\therefore x = \frac{M}{114}$$

問4 Aの分子量は500以下なので

$$75 \times 2 + 89 \times 2 + (M-2.0x) - 18 \times 4 \leq 500$$

$$\therefore M \leq 2.0x + 244$$

ここで, 問3より $M \leq 248.3$ となる。したがって, $(x, M) = (1, 114), (2, 228)$ のいずれかである。実験5より, Cをオゾン分解すると3種類のアルデヒドが得られることから, $x=2, M=228$ と決まる。

問5 問4より, Cに含まれるC=C結合は2つであるから, $z=1$ と決まる。Dは分子量が228であるから, 一般式 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ より

$$15+14\times n+45=228$$

$$\therefore n=12$$

C にメタノールを反応させてエステル化すると，炭素原子は 1 増える。



このことと，(1)式から，C の炭素原子数について，次の式が成り立つ。

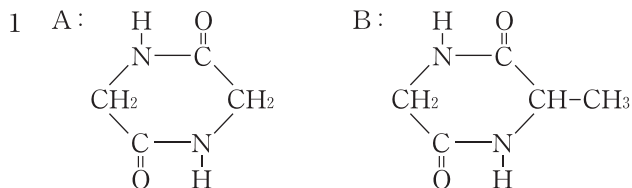
$$(y+2)+6+3=14+1$$

$$\therefore y=4$$

以上から，C の構造は「**解答**」のように決まる。

【4】

解答



2 構成アミノ酸の種類, 数, 結合の順序が同じであることから, 同一の化合物である。(38 字)

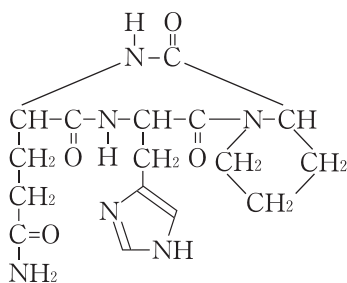
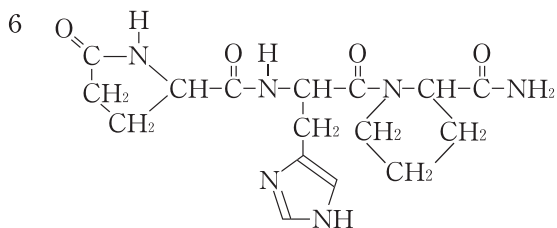
3 Asn, Gln

4 不斉炭素原子: 4 つの異なる原子または原子団が結合している炭素原子(25 字)

光学異性体が存在する理由: 不斉炭素に結合する原子, 原子団の立体配置が 2 種あるため。

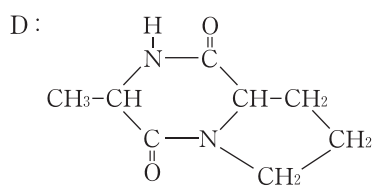
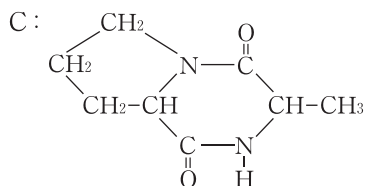
(28 字)

5 Thr: 4 Ile: 4



解説

2 実際に図を書いてみると次のようになる。構成アミノ酸はすべて L 型に限定されているので, それぞれ 1 種類の化合物しか生じないと考えてよい。簡潔に考えるために, ペプチド結合を含む環構造が紙面上にあるとして, 紙面をそのまま保ちながら C をぐるりと 180° 回転させると D の構造と同じになることがわかる。



- 3 α -アミノ酸の側鎖の置換基が炭化水素基や官能基としてヒドロキシ基、酸・塩基性基が存在する程度では、ペプチドの酸性加水分解生成物と元の α -アミノ酸の酸性下の構造に違いはできない。側鎖にアミド結合が存在する α -アミノ酸の場合は、加水分解されるため、構造が変化する。
- 5 立体異性体には炭素間二重結合に由来する幾何異性体と、不斉炭素原子に由来する立体異性体(光学異性体とジアステレオ異性体)が挙げられる。表中の α -アミノ酸の中には、側鎖に二重結合をもつ分子はないので、不斉炭素原子をもつ分子は立体異性体が 2^n 種類(n は不斉炭素原子数)存在する。ちなみに、複数の不斉炭素原子間に対称面を持つ場合は、異性種が減る。これをメソ体という。
- 6 ペプチド結合やアミド結合は元のアミノ基やアンモニアから作られるとき、窒素原子が脱離することはないので、ペプチド X1 分子に含まれる N が 6 個であることと、一部のアミド結合を加水分解してできる Y が Glu-His-Pro のトリペプチドであることなどから、X は Glu, His, Pro, NH_3 の 1 分子ずつからなるペプチドであることが分かる。また、そのペプチド鎖の主要な部分が Glu-His-Pro であり、ニンヒドリン発色しないということから Glu 残基のアミノ基はペプチド鎖中に残っていないこと、すなわち、Glu 残基の側鎖のカルボキシ基または Pro 残基のカルボキシ基とペプチド結合またはアミド結合を形成していたことがわかる。 NH_3 は Glu 残基のアミノ基が結合しなかった方のカルボキシ基と結合していたものと推定される。

ニンヒドリン反応に陽性となるためには、化合物から NH_3 が脱離する必要がある。 α -アミノ酸でも、アミノ基をもたないプロリンでは、 NH_3 の脱離が起こらないため、ニンヒドリン反応には陰性である。6 では NH_3 の脱離が起こらない構造を考える必要がある。

添削課題

解答

問1 $2.8 \times 10^2 \text{ mm}$

問2 (1) 平均の反応速度： $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$ $k: 6.0 \times 10^3 \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$

(2) $[\text{O}_2] = [\text{NO}_2]$ となる時刻：2秒， $[\text{NO}] = [\text{NO}_2]$ となる時刻：5秒

(3) $[\text{O}_2] = [\text{NO}_2]$ となる時刻2秒後から2.1秒後の間に生成する NO_2 を求める。このときの反応速度は $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ より

$$v = 6.0 \times 10^3 \times \left(10 - 2 \times \frac{5}{3}\right)^2 \times 10^{-6} \times \left(5 - \frac{5}{3}\right) \times 10^{-3} = 8.88 \times 10^{-4} [\text{mol/(L} \cdot \text{s)}]$$

NO_2 の増加量は，反応速度 $\times$ 反応時間 $\times$ 体積 より

$$8.88 \times 10^{-4} \times 0.1 \times 0.200 = 1.77 \times 10^{-5} [\text{mol}]$$

(答) $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol}$

問3 (1) $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

(2) 一定温度，一定体積において，気体の圧力と物質量は比例する。水銀柱の高さの比を圧力の比と考えてよい。これより，平衡に達したあとの混合気体の濃度は

$$1.00 \times 10^{-2} \times \frac{131}{187} = 7.00 \times 10^{-3} [\text{mol/L}]$$

平衡前と平衡状態の気体の濃度について

	2NO_2	$\rightleftharpoons$	N_2O_4	
平衡前	1.00×10^{-2}		0	$[\text{mol/L}]$
平衡状態	$1.00 \times 10^{-2} - 2x$		x	$[\text{mol/L}]$

であるから，平衡状態における気体の総濃度は

$$1.00 \times 10^{-2} - 2x + x = 1.00 \times 10^{-2} - x [\text{mol/L}]$$

となる。これより， $x = 3.00 \times 10^{-3}$ ， $[\text{NO}_2] = 1.00 \times 10^{-2} - 2x = 4.00 \times 10^{-3} [\text{mol/L}]$ となる。

(答) $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

(3) $1.9 \times 10^2 \text{ L/mol}$

解説

問1 温度一定であり，容器内で化学反応が起こっていないと仮定しているので， NO の分圧に変化はなく， O_2 の分圧にはボイルの法則を適用する。

$$1.0 \times 10^5 \times 24.6 = P \times 200$$

$$\therefore P = 1.23 \times 10^4 [\text{Pa}]$$

これを水銀柱の高さに換算すると

$$760 \times \frac{1.23 \times 10^4}{1.0 \times 10^5} = 93.48 [\text{mm}]$$

したがって

$$h_1 = 187 + 93.48 = 280.48 [\text{mm}]$$

問2 (1) 反応速度は次の式で表される。

$$v = \frac{\text{反応物の濃度の減少量}}{\text{反応時間}} \text{ または } \frac{\text{生成物の濃度の増加量}}{\text{反応時間}}$$

ここでは、 NO_2 の生成量が与えられているので

$$v = \frac{\text{生成物の濃度の増加量}}{\text{反応時間}} = \frac{\frac{6.0 \times 10^{-5}}{0.200}}{0.1} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ [mol/(L} \cdot \text{s)]}$$

図 2 より、 $[\text{NO}] = 10 \times 10^{-3}$ 、 $[\text{O}_2] = 5 \times 10^{-3}$ で一定とみなして速度式に代入して k を求める。

$$k = \frac{3.0 \times 10^{-3}}{(10 \times 10^{-3})^2 \times 5 \times 10^{-3}} = 6.0 \times 10^3 \text{ [L}^2\text{/(mol}^2 \cdot \text{s)]}$$

(2) 反応開始前と、 t_1 、 t_2 [秒] 後における各気体の濃度を示すと次のようになる。 x_1 、 x_2 は酸素の反応量とした。

	2NO	+	O ₂	→	2NO ₂	
反応開始前	10		5		0	[$\times 10^{-3}$ mol/L]
t_1	$10 - 2x_1$		$5 - x_1$		$2x_1$	[$\times 10^{-3}$ mol/L]
t_2	$10 - 2x_2$		$5 - x_2$		$2x_2$	[$\times 10^{-3}$ mol/L]

$[\text{O}_2] = [\text{NO}_2]$ より

$$5 - x_1 = 2x_1 \quad \therefore x_1 = \frac{5}{3} \text{ [} \times 10^{-3} \text{ mol/L]}$$

したがって、 $[\text{O}_2] = 5 - \frac{5}{3} \text{ [} \times 10^{-3} \text{ mol/L]} = 3.33 \text{ [} \times 10^{-3} \text{ mol/L]}$ となる時間を読み取ると、2

秒となる。同様に、 $[\text{NO}] = [\text{NO}_2]$ より

$$10 - 2x_2 = 2x_2 \quad \therefore x_2 = \frac{10}{4} \text{ [} \times 10^{-3} \text{ mol/L]}$$

したがって、 $[\text{NO}] = 10 - 2 \times \frac{10}{4} \text{ [} \times 10^{-3} \text{ mol/L]} = 5 \text{ [} \times 10^{-3} \text{ mol/L]}$ となる時間を読み取る

と 5 秒になる。

問 3 (1) 最初に封入されていた NO の濃度に等しいので

$$\frac{2.00 \times 10^{-3}}{0.200} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

(3) 計算式は次の通り。

$$K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{3.00 \times 10^{-3}}{(4.00 \times 10^{-3})^2} = 1.875 \times 10^2 \text{ [L/mol]}$$

4章 総合演習 (4)

問題

■ 演習

【1】

解答

問 i 23 g

問 ii 43 g

問 iii 1, 4

解説

凝固点降下を考える。0℃の断熱容器で水と氷が存在する場合、液体の水が固体になる速度と固体の水が液体になる速度が等しい固液平衡の状態になっている。この固液平衡の状態における温度が凝固点である。ここに溶質を加えると、液体の水の固体への変化は物理的に阻害され、氷になりにくくなる。このため固体が液体になる速度を落とす、すなわち0℃より温度を下げないと固液平衡に達しない。つまり凝固点が降下する。溶液と純溶媒との凝固点の差 Δt を凝固点降下度という。凝固点降下度は下記の式で表されるように、溶液の質量モル濃度(溶媒 1 kg あたりに溶けている溶質の物質量) m [mol/kg] に比例する。

$$\Delta t = K_f \cdot m$$

K_f はモル凝固点降下とよばれる定数である。

水溶液の質量モル濃度を考える際、塩化ナトリウムなどの電解質は電離して物質量が変化することに注意する。すなわち NaCl の場合は、水溶液中で Na^+ と Cl^- とに電離し、溶けている溶質粒子の物質量が、溶かす前の 2 倍になる。以下問題を解いていく。

問 i 水 100g あたり x [g] の塩化ナトリウムを含むとすると、イオンの質量モル濃度は

$$2 \times \frac{x}{58.5} \times \frac{1000}{100} \text{ [mol/kg]}$$

である。塩化ナトリウムが電離するので 2 をかけることに注意する。凝固点降下度が 15.2K であり、水のモル凝固点降下が 1.90K・kg/mol と与えられているから、凝固点降下度について次式のようになる。

$$15.2 = 1.90 \times 2 \times \frac{x}{58.5} \times \frac{1000}{100}$$

$$\therefore x = 23.4 \text{ [g]}$$

問 ii 求める塩化ナトリウムの質量を y [g]、液体になった氷の質量を W [g] とすると、問 i で求めた質量の値を使って、次式が成り立つ。

$$\frac{y}{100+W} = \frac{23.4}{100} \dots\dots\dots \text{①}$$

変数が 2 つであるから、 y と W を使って、もう 1 つ方程式をつくることができれば、連立

方程式を解いてそれぞれの値が求められる。問題に与えられている熱量に関する情報を使って、 y と W を使った方程式を立てることを考えよう。

まず、容器内の物質の比熱の値が $2.00\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ と与えられており、凝固点降下度が 15.2K であり、容器内の物質全体の質量が $(1000+y)\text{[g]}$ であることを考えると、凝固点降下により放出した熱量は

$$(1000+y) \times 2.00 \times 15.2 \text{[J]}$$

と表すことができる。断熱容器中であるから、この熱量がすべて、氷の溶解熱および塩化ナトリウムの水への溶解熱として吸収される。

氷の溶解熱が $340W\text{[J]}$ 、塩化ナトリウムの水への溶解熱が $66.0y\text{[J]}$ であるから、吸収される熱量はあわせて $(66.0y+340W)\text{[J]}$ である。したがって、以下の式が成り立つ。

$$66.0y+340W=(1000+y) \times 2.00 \times 15.2 \quad \cdots \cdots \cdots \textcircled{2}$$

①、②式の連立方程式を解くと

$$y=43.2 \text{ [g]}, W=84.8\text{[g]}$$

- 問 iii 1. 加熱により氷が融解すると塩化ナトリウムの濃度が小さくなり、凝固点が次第に高くなるため、混合物の温度も高くなる(誤)。
2. 凝固点が -15.2°C の質量モル濃度の溶液となるまで、水が凝固する。すなわち、加えた質量だけ氷の質量が増える(正)。
3. 溶液の濃度によらず、塩化ナトリウム水溶液の凝固点は、 0°C 以下であるため、 0°C では氷はすべて融解する(正)。
4. 水への溶解熱が発熱でも吸熱でも、水溶液の凝固点降下は起こる(誤)。

【2】

解答

問1 ア；疎水(性) イ；親水(性) ウ；ミセル

問2 a； 2.2×10^{-5} b； 2.0×10^{-2}

問3 $[\text{RCOO}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$

問4 c； 2.0×10^{-5} d； 9.0×10^{-4} e； 4.2×10^{-6}

解説

問1 炭化水素基は極性が小さく水になじまないの、水を疎む性質、すなわち疎水性を示す。一方、カルボキシ基あるいはカルボキシ基のナトリウム塩部分は極性が大きいため、水と容易に水素結合を形成(または水和)する。この水になじみやすい性質を親水性という。石けんのように親水性基と疎水性基を併せもつ分子の場合、水中において疎水性基が水に触れる表面積をなんとか減らそうとする。これにより、界面では、疎水性基が空气中に突き出した構造をとる。また水中では親水性基を外側に疎水性基を内側に向けたコロイド粒子をつくる。これをミセルという。

問2 a 式(4)×式(5)より、次の式が得られる。

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]} \times \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_2]} = 1.8 \times 10^{-3} \times 2.5 \times 10^{-4} \\ = 4.5 \times 10^{-7} \text{ [mol/L]}$$

ここでは第2段階の電離が無視できるとあるので、水素イオン濃度は第1段階の電離で生じるものを考えればよく、すなわち、 $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 1.0 \times 10^{-5.5} \text{ [mol/L]}$ である。前式に代入して整理すると

$$[\text{CO}_2] = \frac{1.0 \times 10^{-5.5 \times 2}}{4.5 \times 10^{-7}} = 2.22 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

b 長い炭素鎖をもつ飽和脂肪酸は難溶性の固体であると本文で言及されている。固体の濃度は一定とみなせるため、 K_{sp} は以下のように定義されている。

$$K_{\text{sp}} = [\text{RCOO}^-][\text{H}^+] = 2.0 \times 10^{-10} \text{ [mol/L]}^2$$

このときのpHが8.0すなわち $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ [mol/L]}$ と与えられているから、上式に代入すると、 $[\text{RCOO}^-] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$ が得られる。

問3 正電荷と負電荷のつり合いを書けばよい。注意するのは価数である。電荷が2価の場合、その電荷分を濃度にかける必要がある。すなわち負電荷をもつイオンとして、本問では CO_3^{2-} が登場するが、2価のイオンのため、その濃度を $2[\text{CO}_3^{2-}]$ として取り扱う必要がある(本問では登場しないが、同様にして、たとえば $[\text{PO}_4^{3-}]$ のような3価イオンの場合は3をかける必要がある)。

イオンのもつ正電荷の総濃度はすでに書かれているから、イオンの負電荷の総濃度を考えればよい。負電荷をもつイオンは $[\text{RCOO}^-]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 、 $[\text{OH}^-]$ となり上記の係数を注意すれば、答は「解答」のようになる。

問4 式(7), および, これまでに登場した式を活用して, $[\text{CO}_2]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ の値を求める。

まず, 式(7)の左辺すなわち陽イオン濃度について考える。pHが8.0であるから, $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-8} [\text{mol/L}]$ である。また $[\text{Na}^+]$ はラウリン酸ナトリウムの物質量に等しいから

$$[\text{Na}^+] = \frac{4.66}{222} = 2.09 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$$

したがって, 左辺は近似を用いて

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = 1.0 \times 10^{-8} + 2.09 \times 10^{-2} \doteq 2.09 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$$

となる。

次に, 負電荷をもつイオンについて考える。問2bより, $[\text{RCOO}^-] = 2.0 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$ である。また, 水のイオン積より

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-8}} = 1.0 \times 10^{-6} [\text{mol/L}]$$

また, 式(6)と $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-8} [\text{mol/L}]$ であることより $[\text{CO}_3^{2-}]$ は $[\text{HCO}_3^-]$ を使って表せる。すなわち

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{[\text{H}^+]} \times [\text{HCO}_3^-] = 4.7 \times 10^{-3} \times [\text{HCO}_3^-]$$

これらの値を, 式(7)に代入する。

$$2.09 \times 10^{-2} = 2.0 \times 10^{-2} + [\text{HCO}_3^-] + 2 \times 4.7 \times 10^{-3} \times [\text{HCO}_3^-] + 1.0 \times 10^{-6}$$

近似を用いて解くと, $[\text{HCO}_3^-] = 9.0 \times 10^{-4} [\text{mol/L}]$ が得られる。

さらに $[\text{CO}_3^{2-}] = 4.7 \times 10^{-3} \times [\text{HCO}_3^-] = 4.23 \times 10^{-6} [\text{mol/L}]$ である。また, 式(5)より

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+]}{2.5 \times 10^{-4}} = 3.6 \times 10^{-8} [\text{mol/L}]$$

式(4)より

$$[\text{CO}_2] = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{1.8 \times 10^{-3}} = 2.0 \times 10^{-5} [\text{mol/L}]$$

【3】- I

解答

問1 8.65×10^2

問2 グリセリン $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH-CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$

問3 (イ)

問4 (ホ)

問5 ニッケル

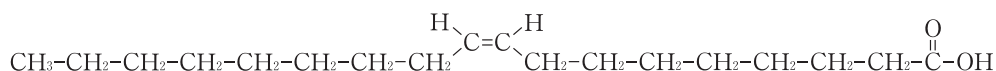
問6 0.700mol

問7 パルミチン酸, ステアリン酸

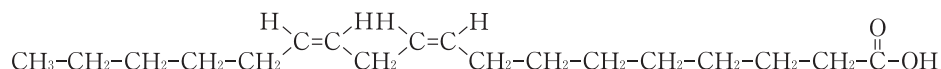
問8 マロン酸; 0.10mol アゼライン酸; 0.60mol

問9

オレイン酸



リノール酸



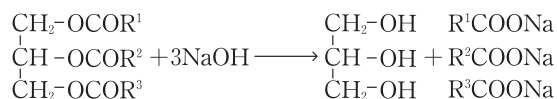
問10 0.25mol

問11 ① (ロ) > (ハ) > (イ) ② (ロ) > (イ) > (ハ) ③ (ハ) > (イ) > (ロ)

問12 40

解説

問1 油脂は、3価アルコールであるグリセリンと、種々の高級脂肪酸(炭素数の多いカルボン酸)とのトリエステルである。水酸化ナトリウムとの反応(けん化)は以下のようなになる(R^1 , R^2 , R^3 は炭化水素基)。



すなわち、1molの油脂に対して、3molの水酸化ナトリウムが反応することになる。したがって油脂の分子量を M とすると以下のような式が立てられる。

$$\frac{288.3}{M} : \frac{40.0}{40.0} = 1 : 3$$

$$\therefore M = 864.9$$

本問で使用されている油脂をけん化して生成する脂肪酸は4種類であり、問12でも取り扱うように、 R^1 , R^2 , R^3 には様々な組合せが考えられる。その平均分子量が「解答」の値であ

ることに注意しよう。

問2 この反応でグリセリンと高級脂肪酸のナトリウム塩が得られるが、分子量が最小の化合物はグリセリン(分子量 92.0)である。

問3 けん化で塩として得られる脂肪酸のナトリウム塩は水に可溶である。塩酸を加えると脂肪酸が遊離し、これらは炭素数が多いために水に不溶、有機溶媒に可溶となり、有機溶媒で抽出できるようになる。

問4 第一に水と混ざり合わないことが必要。(ホ)以外は水によく溶ける。ジエチルエーテルは沸点も低く除去しやすいため、有機物の抽出操作によく使われる。

問6 気体の状態方程式 $PV=nRT$ に与えられた圧力、温度、体積を代入して解けばよい。

$$n = \frac{1.013 \times 10^5 \times 17.11}{8.31 \times 10^3 \times 298} = 0.6999 \div 0.700 \text{ [mol]}$$

問7 分子式をみれば、パルミチン酸とステアリン酸の不飽和度が0で水素と反応しないことがわかる。オレイン酸とリノール酸は不飽和度がそれぞれ1と2であり、これらのもつ C=C 結合へ水素が付加することによりステアリン酸に変化する。

問8, 10 問1より、油脂 X288.3g のけん化に NaOH が 1.00mol 必要であることがわかっていいる。また、使用する水酸化ナトリウムの物質質量と生成する高級脂肪酸の物質質量は等しいことがわかる。したがって、混合物 A 中のパルミチン酸を x [mol]、ステアリン酸を y [mol]、オレイン酸を z [mol]、リノール酸を w [mol] とすると

$$x+y+z+w=1.00 \quad \cdots \cdots \cdots \textcircled{1}$$

が成り立つ。混合物 A に水素が 0.700mol 付加したこと、およびオレイン酸とリノール酸の不飽和度がそれぞれ1および2であることから

$$z+2w=0.700 \quad \cdots \cdots \cdots \textcircled{2}$$

が成り立つ。また、パルミチン酸の分子量が 256.0、ステアリン酸の分子量が 284.0 であることから、混合物 B の質量について

$$256.0x+284.0 \times (y+z+w)=277.0 \quad \cdots \cdots \cdots \textcircled{3}$$

が成り立つ。

問7で考えたように、パルミチン酸とステアリン酸に C=C 結合は存在しないから、オゾンと反応するのはオレイン酸とリノール酸である。1分子のオレイン酸は C=C 二重結合を1つ含むので、オゾン処理と酸化により、1分子のモノカルボン酸と1分子のジカルボン酸を生じる。炭素数が18であることを考慮すると、オレイン酸 $C_{17}H_{33}COOH$ からは、ペラルゴン酸 $(CH_3(CH_2)_7COOH$, 分子量 158.0) とアゼライン酸 $(HOOC(CH_2)_7COOH$, 分子量 188.0) が生じることがわかる。

また、1分子中に C=C 結合を2つ含むリノール酸は、1分子のモノカルボン酸と2分子のジカルボン酸を生じる。炭素数が18であることを考慮すると、リノール酸 $C_{17}H_{31}COOH$ からはカブロン酸 $(CH_3(CH_2)_4COOH$, 分子量 116.0)、マロン酸 $(HOOCCH_2COOH$, 分子量 104.0)、アゼライン酸 $(HOOC(CH_2)_7COOH$, 分子量 188.0) が生じる。

よって、ジカルボン酸の質量から

$$188.0(z+w)+104.0w=123.2 \quad \cdots \cdots \cdots \textcircled{4}$$

①式～④式を解いて

$x=0.250$ [mol] ←パルミチン酸

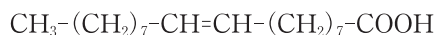
$y=0.150$ [mol] ←ステアリン酸

$z=0.500$ [mol] ←オレイン酸(最終的にペラルゴン酸, アゼライン酸を生じる)

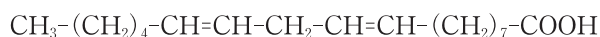
$w=0.100$ [mol] ←リノール酸(最終的にカプロン酸, マロン酸, アゼライン酸を生じる)

これらより, 混合物 A 中のパルミチン酸は 0.250mol , 酸化生成物中のアゼライン酸は $(z+w)$ [mol] より 0.600mol , マロン酸は 0.100mol である。

問 9 オレイン酸がペラルゴン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ とアゼライン酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ を生じることから, その構造を略式構造式で示すと次のようになる。



同様にリノール酸は, カプロン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, マロン酸 $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$, アゼライン酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ を生じる。



実際のリノール酸の構造は「解答」および上に示したとおりであるが, リノール酸の $\text{C}=\text{C}$ 結合の位置まで覚える必要はなく, 次の構造も正解であろう。



問 11 ①群; 直鎖の飽和脂肪酸であり, 分子量が大きいほど分子間力が強く, 融点が高い。

②群; 炭素数が同じ飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸であり, 一般に, $\text{C}=\text{C}$ 結合が多いほど分子が並びにくく, 融点は低くなる。それは $\text{C}=\text{C}$ 結合により分子の直線性が失われ, 分子間力が弱くなるからである。

③群; モノおよびジカルボン酸であるが, 極性の大きなカルボキシ基の占める割合が大きいほど水に溶けやすい。したがって, ジカルボン酸, 炭素数の少ないものから順に選べばよい。

問 12 パルミチン酸, ステアリン酸, オレイン酸, リノール酸を構成成分とする油脂を考える。脂肪酸は 1 種類だけでも, 複数が含まれていてもよい。

・構成脂肪酸が 1 種類だけの油脂; 4 種類

・構成脂肪酸が 2 種類の油脂; ある 2 種の脂肪酸を P, Q とおく。2 分子の P と 1 分子の Q からなる油脂の場合, Q がグリセリンの第一級の $-\text{OH}$ に結合するか, 第二級の $-\text{OH}$ に結合するかの 2 種類が考えられる。また 1 分子の P と 2 分子の Q の組合せでも同様にして 2 種類あるので, 2 種類の脂肪酸からなる油脂は合計 4 種類が考えられる。4 種類の脂肪酸のうち 2 種類の脂肪酸の選び方は ${}_4\text{C}_2=6$ [種類] であり, それぞれについて 4 種類の油脂が考えられるから, $6 \times 4 = 24$ [種類] となる。

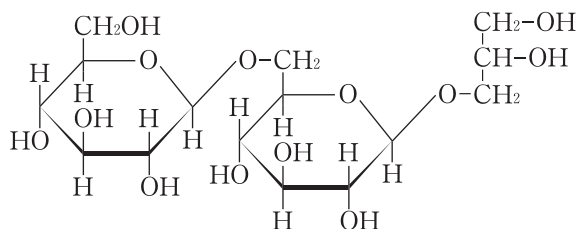
・構成脂肪酸が 3 種類の油脂; 脂肪酸 P, Q, R からなる油脂は, グリセリンの第二級の OH にどの脂肪酸が結合するかで 3 種類が考えられる。4 種類の脂肪酸のうち 3 種類の選び方は ${}_4\text{C}_3=4$ [種類] であり, それぞれについて 3 種類の油脂が存在するから, $4 \times 3 = 12$ [種類] となる。

【3】－Ⅱ

解答

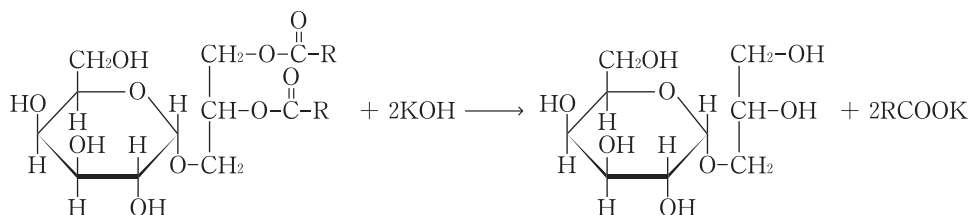
問1 $C_{15}H_{29}COOH$

問2



解説

問1 実験1で述べられているグリセロ糖脂質のけん化反応の一般式を下に示す。式では脂肪酸のカリウム塩が得られているが、この後溶液を酸性にすることで脂肪酸となる。すなわち1molの水酸化カリウムから合計1molの脂肪酸が得られる。



得られた脂肪酸は1種類であり、使用した水酸化カリウムの物質量は

$$0.200 \times \frac{10.0}{1000} = 2.00 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

であるから、得られる脂肪酸Cの物質量は $2.00 \times 10^{-3} \text{mol}$ である。得られた脂肪酸Cの質量は0.508gと与えられているから、脂肪酸Cの分子量を M とすると

$$\frac{0.508}{M} = 2.00 \times 10^{-3}$$

$$\therefore M = 254$$

次に脂肪酸の不飽和度を考える。実験2から $2.00 \times 10^{-3} \text{mol}$ の脂肪酸Cの $C=C$ 結合に $\frac{44.8}{22.4 \times 10^3} = 2.00 \times 10^{-3} [\text{mol}]$ の水素が付加したことになる。 $C=C$ 結合1つに対して水素分子1つが付加するから、脂肪酸Cには $C=C$ 結合が1つ存在することになる。したがって、脂肪酸Cは $C_nH_{2n-1}COOH$ と表すことができる。よって

$$12.0 \times n + 1.00 \times (2n - 1) + 45.0 = 254$$

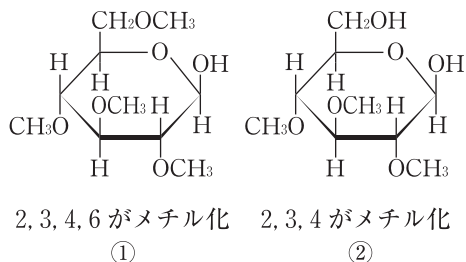
$$\therefore n = 15$$

と n が求められ、示性式は $C_{15}H_{29}COOH$ となる。

問2 実験3でわかることは、Dを構成する二糖類は β -グルコース由来であるということである。また、構成する β -グルコースのうち片方はグリセリンとグリコシド結合により結び

ついている。

実験4より、Eの加水分解生成物のうち、メチル化されていない部分がグリコシド結合に使われていたことがわかる。加水分解生成物の図を書くと、どこがグリコシド結合に使われていたかわかりやすい。

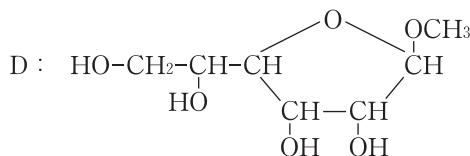
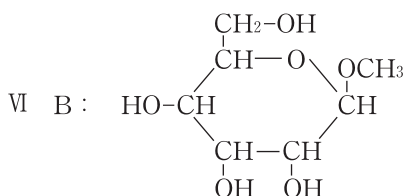


問題文に書かれている定義より、グリコシド結合には必ず糖の炭素1の-OHが結合に使われなければならない。したがって、Eにおいて、グルコースの炭素2, 3, 4, 6上の-OHが-OCH₃に置換されたもの(①とする)の炭素1の-OHが、炭素2, 3, 4上の-OHが-OCH₃に置換されたもの(②とする)の炭素6の-OHとグリコシド結合していたことになる。また、②の炭素1の-OHがグリセリンとグリコシド結合していたことになる。もし、②が炭素6でグリセリンと結合していたとすると、それはグリコシド結合とならず、実験3で述べられている化合物Dの定義と反する。以上より、β-グルコース2分子とグリセリン1分子を結合させると「**解答**」のようになる。

【4】

解答

- I 変化を起こした官能基：アルデヒド基 生成した官能基：カルボキシ基
- II 下線部①：アルデヒド基の存在が確認されたが数は不明。
下線部③：ヒドロキシ基が5個存在することがわかる。
下線部④：第一級アルコールのヒドロキシ基またはアルデヒド基を合わせて2つもつことがわかる。
- III 分子式より不飽和度1なので下線部①，②よりアルデヒド基が1つあると確定する。また，下線部③，④よりヒドロキシ基が5つあり，そのうち第一級のヒドロキシ基が1つ，残り4つは第二級のヒドロキシ基と決まるので化学構造式1を導くことは可能である。(118字)
- IV 炭素骨格が直鎖状であり，アルデヒド基を1つもつことがわかる。(30字)
- V グルコースがヘミアセタール構造を含むこと。(21字)



- VII 化合物1molあたり4molの過ヨウ素酸が消費され，3molのギ酸，1molのホルムアルデヒドが生成する。

解説

- I 臭素が酸化剤として働き，銀鏡反応で存在が明らかなアルデヒド基と反応し，これをカルボキシ基に変化させる。



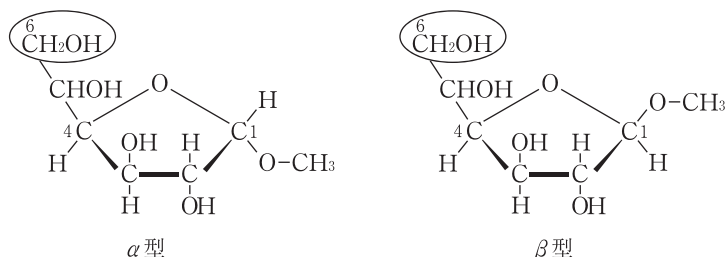
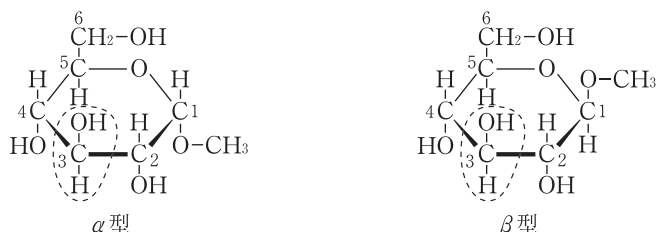
- II ① 銀鏡反応はアルデヒド基に対し陽性である。ただし，その数は不明。
③ アセチル化はヒドロキシ基またはアミノ基に対して起こるが，窒素がないのでアミノ基は排除できる。また数は5つである。
④ 硝酸による酸化でカルボキシ基を得たのだから，第一級のアルコール性ヒドロキシ基またはアルデヒド基を合わせて2つもつ。
- III ①～④の実験事実に加えて，分子式も既知である場合，化学構造式1で表されることを導くことはできる。まず，分子式より不飽和度1なので下線部①，②より存在が確定しているアルデヒド基が1つである。下線部③，④よりヒドロキシ基が5つあり，そのうち第一級のヒドロキシ基が1つ，残り4つは第二級のヒドロキシ基と決まる。これらのことから，グルコースが化学構造式1で表されるといえる。ただし，ここで同一炭素上にヒドロキシ基が2つ結合した構造が不安定で，またこのようなヒドロキシ基は通常の第二級のヒドロキシ基と異なるため無水酢酸によるアセチル化が起こらないことを前提にする。
- IV 下線部⑤だけでいえることは，グルコースの炭素骨格(炭素鎖)に枝分かれがなく，直鎖状

であること、化合物 A 由来のカルボキシ基によって、もとのグルコースにアルデヒド基が 1 つあったこともわかる。

V 式 3 に従って、メタノールが 1 分子だけ反応した(ヘミアセタール→アセタール)ことがわかるから、グルコースが 5 または 6 員環の安定な環状で、ヘミアセタール構造を形成していたといえる。

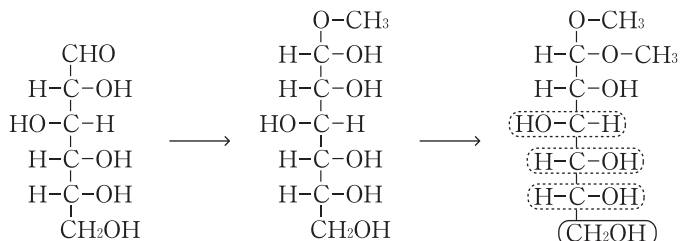
VI V で考察したように、メチル基でアセタール化された安定な環状グルコースは 5 員環または 6 員環であり、それぞれ、メトキシ基($\text{CH}_3\text{O}-$)の立体配置が α および β の 2 種類存在する。よって全 4 種類となる。

過ヨウ素酸(HIO_4)酸化では隣接する炭素上にそれぞれヒドロキシ基をもつ場合、式 4 のとおりにその炭素間の結合を切断しながら酸化が起こり、炭素間結合 1mol に対して HIO_4 が 1mol 消費される。したがって、線で囲った部分がそれぞれ、ギ酸(破線の楕円)、ホルムアルデヒド(実線の楕円)に酸化されるので、B、C が 6 員環型、D、E が 5 員環型となる。



VII 鎖状構造は式 2、式 3 に従い、次のような構造となる(立体配置は考えないものとする)。

VI と同様に、ギ酸、ホルムアルデヒドに酸化される部分を示す。



4 mol の炭素間結合が切断されることより、化合物 1 mol あたり 4 mol の過ヨウ素酸が消費され、3 mol のギ酸、1 mol のホルムアルデヒドが生成する。

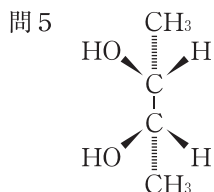
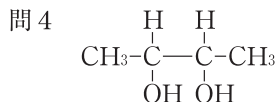
添削課題

解答

問1 ア 0.989 イ 0.989ⁿ

問2 C₂H₅O

問3 C₄H₁₀O₂



解説

問1 ア CO₂ 1分子中のC原子数は1なので、CO₂分子が¹³Cや¹⁴Cを含まない確率(=C原子が¹²Cである確率)は98.90%である。したがって、1.00molのCO₂中に存在する¹²CO₂は
 $1.00 \times 0.9890 = 0.989 \text{ [mol]}$

イ 各C原子について、それが¹²Cである確率は98.90%であるから、1分子中の n 〔個〕のC原子がすべて¹²Cである確率は $0.9890^n \times 100$ 〔%〕である。よって、求める物質量は
 $1.00 \times 0.9890^n = 0.989^n \text{ [mol]}$

問2 (Ⅱ) (1)の結果より、化合物A 45.0mg中のC, H, およびO原子の質量は

$$\text{C} : 88.0 \times \frac{12.01}{44.01} = 24.01 \text{ [mg]}$$

$$\text{H} : 45.0 \times \frac{1.008 \times 2}{18.016} = 5.035 \text{ [mg]}$$

$$\text{O} : 45.0 - 24.01 - 5.035 = 15.95 \text{ [mg]}$$

したがって、化合物A中のC, H, O原子の物質量の比は

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{24.01}{12.01} : \frac{5.035}{1.008} : \frac{15.95}{16.00} \doteq 2 : 5 : 1$$

より、組成式はC₂H₅Oである。

問3 A中のC原子数を a とすると、イと問題文(Ⅱ)(2)より

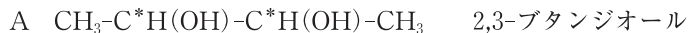
$$0.989^a = 0.957 \quad \therefore a \doteq 4$$

Aの組成式はC₂H₅Oであるから、分子式はC₄H₁₀O₂となる。

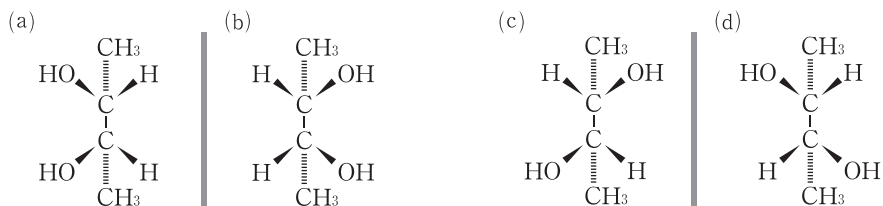
問4 化合物Aの不飽和度は0であるから、Aはアルコールまたはエーテル(または-OHと-O-を1つずつもつ化合物)であるが、(3)で金属Naと反応していることより-OHをもつことがわかる。



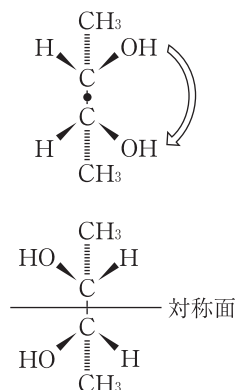
さらに A 1.00mol から生じた H_2 が 1.00mol であることより, $-OH$ を 2 個もつとわかる。また, (4)より A には不斉炭素原子が 2 個あるので, 構造は次のように決定される。



問5 立体構造を考えながら 2,3-ブタンジオールの構造を書くと, 次のようになる。

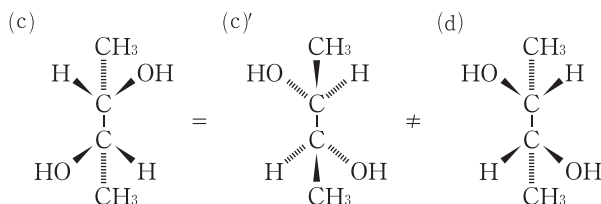


このとき, (a)と(b)は互いに鏡像の関係にあるように見えるが, 右図のように「 $\cdot$ 」を中心にして(b)を 180° 回転させると(a)と重ね合わせることができるので, これらは同一の物質であり, この化合物には光学異性体は存在しない。したがって, これが化合物 A となる。



このように, 不斉炭素原子をもつにもかかわらず, その化合物の鏡像が実像に一致するような化合物をメソ体という。(a)や(b)のように, 分子内に対称面をもつ化合物は, メソ体である。

一方, (c)と(d)は互いに鏡像関係にあり, かつ重ね合わせることができないので, 互いに光学異性体である。したがって, これらが化合物 B と C である ((c)を紙面の裏から見ると下図の(c)' のようになり, (d)とは異なる物質であることがわかる)。



なお, (a)は(c)や(d)とは鏡像の関係にはないが, 互いに立体異性体である。このような関係の異性体を, ジアステレオマーという。

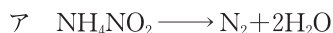
5章 総合演習 (5)

問題

■ 演習

【1】

解答



イ ※ エ, ウを先に解答することを前提とする。

400Kにおいて, H_2O は全て水蒸気として存在する。ここで, 水蒸気はウより $\frac{2.440}{20.0}$ mol,

N_2 はエより $\frac{0.366}{30.0}$ mol 存在するので, 圧力を P_{400} とすると気体の状態方程式より

$$P_{400} \times 5.00 = \left(\frac{2.440}{20.0} + \frac{0.366}{30.0} \right) \times 0.0821 \times 400$$

$$\therefore P_{400} = 0.8814 \text{ [atm]}$$

(答) 0.881atm

ウ 亜硝酸アンモニウムの分解で生じた水の質量は

$$2.440 - 1.952 = 0.488 \text{ [g]}$$

アの分解反応式より, これは N_2 の物質量の2倍である。水の分子量を $M_{\text{H}_2\text{O}}$ とすると, エより

$$M_{\text{H}_2\text{O}} \times 2 \times \frac{0.366}{30.0} = 0.488 \text{ [g]}$$

$$\therefore M_{\text{H}_2\text{O}} = 20.0$$

(答) 20.0

エ $T = 300\text{[K]}$ での N_2 の分圧および質量を算出すると, 300Kでは液体の水, 水蒸気, N_2 が存在し, 全圧が0.0902atmである。

$$\text{N}_2 \text{ の分圧} = \text{全圧} - 300\text{K の飽和水蒸気圧} = 0.0902 - 0.0302 = 0.0600 \text{ [atm]}$$

水 1.952g と亜硝酸アンモニウム 0.854g をはじめに入れ, 最後に残った水の質量が2.440gであるから

$$\text{N}_2 \text{ の質量} = (1.952 + 0.854) - 2.440 = 0.366 \text{ [g]}$$

N_2 の分子量を M_{N_2} とし, 気体の状態方程式 $PV = \frac{w}{M_{\text{N}_2}} RT$ に上記の値を代入し

$$M_{\text{N}_2} = \frac{0.366 \times 0.0821 \times 300}{0.0600 \times 5.00} = 30.0$$

(答) 30.0

オ エより N_2 の分子量は30.0, 構成しているN原子の原子量は $30.0/2 = 15.0$ である。質量数は原子量に近い整数なので15, 中性子数はこれから陽子数を引き $15 - 7 = 8$ となる。

(答) 質量数; 15, 中性子数; 8

カ $\frac{2.440}{20.0}$ mol の水が全て蒸発する温度を求めればよい。気体の状態方程式より

$$P \times 5.00 = \frac{2.440}{20.0} \times 0.0821 \times T \quad \therefore P = 2.00 \times 10^{-3} T$$

水がすべて蒸発した瞬間では $P = 2.00 \times 10^{-3} T$ が成立し、しかも P は飽和水蒸気圧である。表の中の値を1つ1つ計算すると、 $P = 2.00 \times 10^{-3} T$ に最も近いのは $T = 366$ [K], $P = 0.728$ [atm] である。この温度で全てが気体になると考えられる。

(答) 366K

キ 273K では水蒸気のみで 0.0048atm。そして、273K から 340K の亜硝酸アンモニウムが分解する前までは飽和水蒸気圧曲線に従って圧力は変化する。

340K で亜硝酸アンモニウムが分解すると $\frac{0.366}{30.0}$ mol の N_2 が発生し、その分だけ圧力上がる。その圧力は

$$P_{N_2, 340} = \frac{(0.366/30.0) \times 0.0821 \times 340}{5.00} = 0.0681 \text{ [atm]}$$

340K の水蒸気圧 0.247atm と合計して

$$P_{340} = 0.247 + 0.068 = 0.315 \text{ [atm]}$$

340K から水が全て蒸発する 366K までは、 N_2 の分圧は気体の状態方程式通り、飽和水蒸気圧に従って変化する。だから、その合計である全圧は曲線状の変化になる。

366K においては、 $\frac{2.440}{20.0}$ mol の H_2O と $\frac{0.366}{30.0}$ mol の N_2 が全て気体として存在するので

$$P_{366} = \frac{(2.440/20.0 + 0.366/30.0) \times 0.0821 \times 366}{5.00} = 0.806 \text{ [atm]}$$

366K から 400K までは気体のみなので

$$P = \frac{(2.440/20.0 + 0.366/30.0) \times 0.0821 \times T}{5.00} = 2.20 \times 10^{-3} T$$

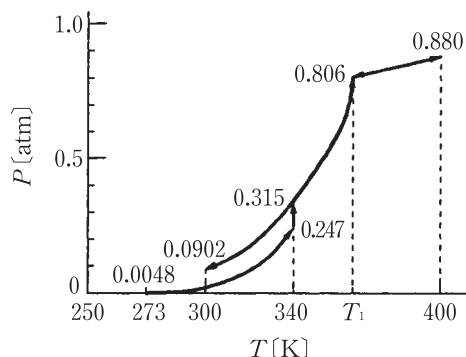
となり、 $P = 2.20 \times 10^{-3} T$ に従って圧力変化する。よって、400K では $P = 0.880$ [atm] となる。

400K から 340K までは温度上昇時と全く同じになる。340K 以下については、温度上昇時の圧力に N_2 $\frac{0.366}{30.0}$ mol 分を加えればよい。300K での N_2 の圧力は

$$P_{N_2, 300} = \frac{(0.366/30.0) \times 0.0821 \times 300}{5.00} = 0.0600 \text{ [atm]}$$

水蒸気圧 0.0302atm と合計して

$$P_{300} = 0.0302 + 0.0600 = 0.0902 \text{ [atm]}$$



解説

ここでは、圧力の単位に atm を用いる。それにともない気体定数も変化するが、気体の法則や状態方程式は同様に利用できる。

液体が蒸発するときの蒸気圧は、その温度での飽和蒸気圧になる。つまり、その場合の圧力 P —温度 T 曲線は、飽和蒸気圧曲線と同じになる。また、気体(理想気体とみなす)のみが存在するときは、気体の状態方程式に従うので P と T は比例関係にあり、 P — T 曲線は直線になる。

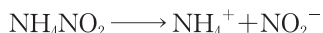
340K 前後で亜硝酸アンモニウム NH_4NO_2 が分解し、 P が急激に少し上昇したのは、分解してできた物質 X が気体であったためであると考えられる。また、温度 T_1 で P — T 曲線に折れ曲がりが見られたとあるが、これは T_1 で液体がすべて蒸発してしまい、 P — T 曲線が飽和蒸気圧曲線から直線に変わったためである。

ア 窒素 N_2 生成。

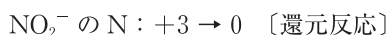
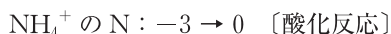
実験室では、亜硝酸アンモニウムの濃い水溶液を約 70°C (343K) に加熱すると、窒素 N_2 と水 H_2O に分解する。



(反応機構) 自己酸化還元反応



NH_4^+ の N 原子は、酸化数 -3 で最低酸化数をもつので、常に還元剤として働く。一方、 NO_2^- (亜硝酸イオン) の N 原子の酸化数は $+3$ で、酸化剤、還元剤のいずれにも働く可能性があるが、還元剤の NH_4^+ には酸化剤として働く。両イオンが衝突して NH_4^+ より電子 e^-3 個が NO_2^- へ移動すると、 N_2 と H_2O が生成する。酸化数の増減は



この反応のように、同じ種類の物質の間で電子 e^- の授受が行われ、異なる 2 種以上の物質に変化する反応を自己酸化還元反応という。分解で N_2 が生成するこの反応では、 N_2 が気体として反応系から出ていくので、分解反応は速やかに右へ進行する。

(参考) 亜硝酸アンモニウム NH_4NO_2 はきわめて不安定な物質であり、衝撃により爆発する。

【2】

解答

問1 ア； 1.0×10^{-10} イ； 1.2×10^2

問2 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_4^+$

問3 $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

問4 2.0mL

問5 $9.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ($9.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

問6 (う)

解説

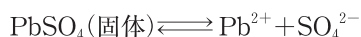
問1 ア 溶解した硫酸バリウムは完全に電離するので、次の平衡が成り立つ。



水に溶解した硫酸バリウムの物質量は溶液 100mL 当たり $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol}$ であるから、 Ba^{2+} と SO_4^{2-} のモル濃度の積 $K(\text{硫酸バリウム})$ (一般に、これを溶解度積という) は次式のようにになる。

$$K(\text{硫酸バリウム}) = \frac{1.0 \times 10^{-6}}{0.100} \times \frac{1.0 \times 10^{-6}}{0.100} = 1.0 \times 10^{-10} [\text{mol/L}]^2$$

イ 硫酸鉛(Ⅱ)の溶解平衡、および溶解度積は次式のようにになる。



$$K(\text{硫酸鉛(Ⅱ)}) = 2.0 \times 10^{-8} [\text{mol/L}]^2$$

これより、 0.012 mol/L の硫酸ナトリウム水溶液を $V[\text{mL}]$ 加えたとき、 Pb^{2+} のモル濃度が $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ になったとすると、水溶液中の SO_4^{2-} のモル濃度は、溶解度積より、 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ と求められる。

ここで、加えた SO_4^{2-} の物質量 $n[\text{mol}]$ は、生じた PbSO_4 中の SO_4^{2-} と、水溶液中に残っている SO_4^{2-} の物質量の合計に等しい。すなわち、以下の関係が成り立つ。

$$n = n_{\text{PbSO}_4} + n_{\text{水溶液中}} \cdots \cdots \cdots (i)$$

加えた SO_4^{2-} の物質量は

$$n = 0.012 \times \frac{V}{1000} [\text{mol}]$$

また、 n_{PbSO_4} は生じた PbSO_4 の物質量と同じである。ここで、 Pb^{2+} のモル濃度が $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ になったとき、その濃度は初めの $\frac{1}{1000} \left(= \frac{1.0 \times 10^{-5}}{0.010} \right)$ となっており、 Pb^{2+} のすべてが沈殿したと近似してよい。したがって、初めに存在した Pb^{2+} の物質量より

$$n_{\text{PbSO}_4} = 0.010 \times \frac{100}{1000} [\text{mol}]$$

沈殿生成後の SO_4^{2-} のモル濃度は $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ であることから、液量に注意し物質量を求めると

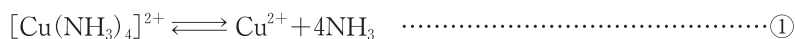
$$n_{\text{水溶液中}} = 2.0 \times 10^{-3} \times \frac{100 + V}{1000} [\text{mol}]$$

となる。これらを(i)式に代入すればよい。

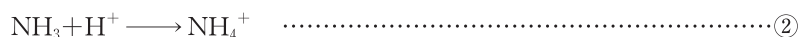
$$0.012 \times \frac{V}{1000} = 0.010 \times \frac{100}{1000} + 2.0 \times 10^{-3} \times \frac{100+V}{1000}$$

$$\therefore V=120[\text{mL}]$$

問2 テトラアンミン銅(Ⅱ)イオンを含む水溶液中では



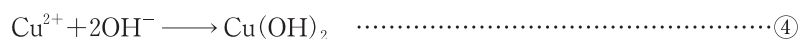
の解離反応がわずかに進行している。ここに酸 H^+ を加えると NH_3 が中和され、平衡が右に移動する。



①+②×4 より



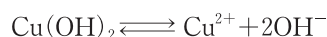
Cu^{2+} のモル濃度が増加し、水溶液中に存在していた OH^- のモル濃度との積が水酸化銅(Ⅱ) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の溶解度積に達すると、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の青白色沈殿が生成する。



③+④より



問3 水酸化銅(Ⅱ)が生じている水溶液では



の解離反応がわずかに進行している。ここに酸 H^+ を加えると OH^- が中和され、平衡が右に移動し、沈殿が溶解する。



問4 硫酸を用いているので、③式の両辺に 2SO_4^{2-} をたして整理すると



⑦式で用いられなかった硫酸は水酸化ナトリウムにより中和される。



⑦式で用いられなかった過剰の硫酸の物質量は

$$0.25 \times \frac{20.0}{1000} - 2 \times 2.00 \times 10^{-3} = 1.0 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

と求められる。このうち操作(3)でコニカルビーカーにはかりとられた過剰の硫酸の物質量は

$$\frac{1.0 \times 10^{-3}}{\frac{200}{1000}} \times \frac{10.0}{1000} = 5.0 \times 10^{-5} [\text{mol}]$$

⑧式の中和に要する水酸化ナトリウム水溶液の体積を $v[\text{mL}]$ とする。中和反応の量的関係より次式が成り立つ。

$$5.0 \times 10^{-5} \times 2 = 0.050 \times \frac{v}{1000}$$

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

問5 図1の折れ曲がり点(水酸化ナトリウム水溶液を2.0mL滴下)までは、錯イオンとの反応で消費されなかった過剰の硫酸が中和されている。これ以降、NaOHは $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$ の沈殿生成反応に消費される。水酸化ナトリウム水溶液を合計4.0mL加えたので、2.0mL分のNaOH水溶液が沈殿生成に使われたことになる。ここで、操作(3)で調製した溶液に含まれる Cu^{2+} を n_{T} [mol]、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ に含まれる Cu^{2+} の物質量を $n_{\text{Cu}(\text{OH})_2}$ [mol]、ろ液中の Cu^{2+} を $n_{\text{ろ液}}$ [mol]とすると、以下の式が成り立つ。

$$n_{\text{T}} = n_{\text{Cu}(\text{OH})_2} + n_{\text{ろ液}} \dots\dots\dots \text{(ii)}$$

操作(3)で用いた Cu^{2+} の物質量は

$$n_{\text{T}} = 2.00 \times 10^{-3} \times \frac{10.0}{200} = 1.00 \times 10^{-4} [\text{mol}]$$

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ に含まれる Cu^{2+} の物質量は、沈殿生成に用いられたNaOHの物質量の $\frac{1}{2}$ であることから

$$n_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = \frac{1}{2} \times 0.050 \times \frac{2.0}{1000} = 5.0 \times 10^{-5} [\text{mol}]$$

(ii)式より

$$n_{\text{ろ液}} = n_{\text{T}} - n_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 1.00 \times 10^{-4} - 5.0 \times 10^{-5} = 5.0 \times 10^{-5} [\text{mol}]$$

これより、操作(3)で調製した溶液の体積、および加えた水酸化ナトリウム水溶液の体積を考慮して、ろ液中の Cu^{2+} のモル濃度は次のように求められる。

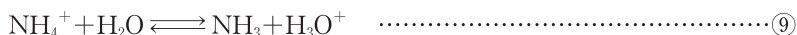
$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{ろ液}} = \frac{5.0 \times 10^{-5}}{\frac{10.0 + 40.0 + 4.0}{1000}} = 9.25 \times 10^{-4} [\text{mol/L}]$$

問6 操作(1)で、テトラアンミン銅(Ⅱ)硫酸塩の物質量のみを半分にすると、⑦式で使われる H_2SO_4 の量が半分になり、過剰の硫酸の物質量が増加する。



したがって、中和に要する水酸化ナトリウム水溶液の滴下量は増加する。その結果、図1のAに対応する点における水酸化ナトリウム水溶液の体積は大きくなる。

また、⑦式の反応で生成する NH_4^+ の物質量が減少する。 NH_4^+ は次式に示す加水分解により、水溶液は弱酸性を示す。



⑧式により硫酸がちょうど中和されても、上の加水分解が起こっているため、水溶液は弱酸性を示すが、生成した NH_4^+ の物質量(濃度)が減少しているため、加水分解により生じる H_3O^+ も少なくなり、pHはわずかに大きくなる。

また、⑦式の反応で生じる Cu^{2+} の物質量が減少し、 Cu^{2+} のモル濃度も小さくなる。 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の溶解度積は変化しないので、 OH^- のモル濃度が大きくなると沈殿を生じない(沈殿を生じさせるためには水酸化ナトリウム水溶液をその分多く加える必要がある)。その結果、図1のAに対応する点におけるpHはわずかに大きくなる。

【3】－I

解答

- 問1 ア；にくい イ；透明(光透過) ウ；ガラス(炭素, アラミド)
エ；ホルムアルデヒド(ホルマリン) オ；ノボラック カ；レゾール
X；FRP Y；ABS
問2 (A) (3) (B) (5)
問3 3：2

解説

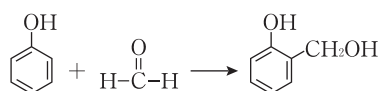
高機能繊維についてやや細かな知識を問うものだが、一通り確認をしておきたい。

問1 X 繊維をプラスチック中に分散させて強化した材料であり、fiber-reinforced plastic=FRP と略称される。ナイロンやポリエステル、エポキシ樹脂などにガラス繊維で強化したものが一般的である。ガラス繊維とは、熔融ガラスを引き伸ばし、繊維状に加工したガラスの総称である。二酸化ケイ素からなる石英ガラスを長い繊維状にしたものは光ファイバーに用いられる。

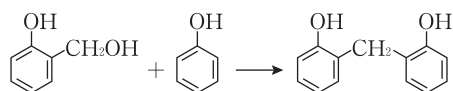
Y アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体(acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer)の略称である。優れた耐衝撃性をしめし、電気部品のほか、自動車部品などにも用いられる。

オ、カ フェノールにホルムアルデヒドを加え、触媒を作用させると、次の2つの反応が連続的に進む。このように、付加と縮合を繰り返す重合を付加縮合という。

(1) フェノールに対するホルムアルデヒドの付加反応



(2) (1)の生成物と別のフェノールとの縮合反応



酸触媒を用いてフェノールとホルムアルデヒドを反応させた場合、主に(2)の縮合反応が起こり、やわらかい固体状の中間物質であるノボラックを生じる。これに硬化剤を加えて加熱するとフェノール樹脂となる。

一方、塩基触媒を用いてフェノールとホルムアルデヒドを反応させた場合、主に(1)の付加反応が起こり、粘性のある液体状の中間物質であるレゾールを生じる。これは加熱するだけでフェノール樹脂となる。

問2 (A)はメタクリル酸メチルである。メタクリル樹脂は、アクリル酸($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$)の誘導体から得られる樹脂の総称で、メタクリル酸メチルから生じる樹脂は、その一例である。

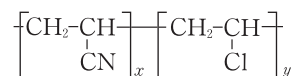
(B)はグリセリンと無水フタル酸であり、アルキド樹脂に含まれる中でも、グリブタル樹脂とよばれる。アルキド樹脂は、多価アルコールと多価カルボン酸から得られる樹脂の総称

である。グリプタル樹脂はその一例である。

問3 アクリル繊維の組成の質量の比より、炭素と塩素の物質質量比は次のように求められる。

$$\text{C} : \text{Cl} = \frac{156}{12} : \frac{71}{35.5} = 13 : 2$$

アクリル繊維中のアクリルニトリル単位の数 x 、塩化ビニル単位の数 y とすると、繊維の構造は、次のように模式的に表すことができる。



したがって、炭素と塩素については、次の式が成り立つ。

$$3x + 2y : y = 13 : 2$$

$$\therefore x : y = 3 : 2$$

【3】－Ⅱ

解答

問1 リン酸

問2 6種類

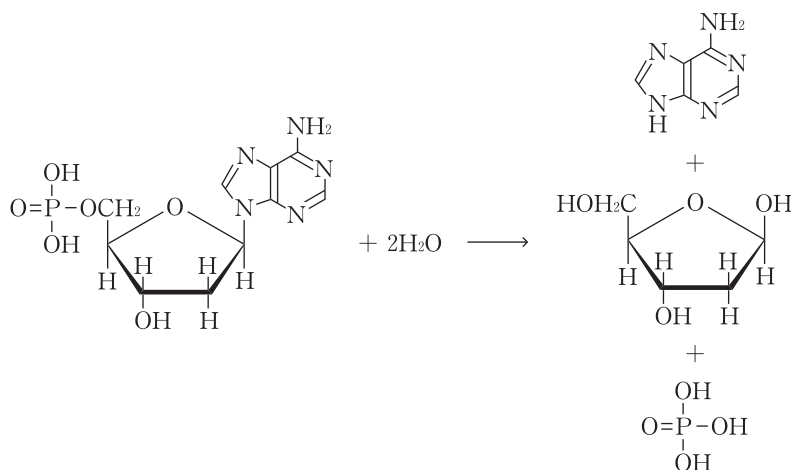
問3 $8.9 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$

問4 3.4×10^2

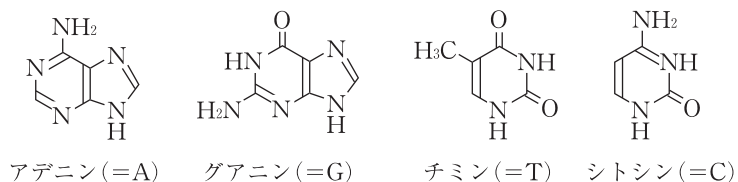
問5 38%

解説

問1, 2 ヌクレオチドとは核酸の繰り返しを成す構造単位で、DNAの場合、五単糖のD-リボースの還元体のD-2'-デオキシリボース(簡易にデオキシリボースともいう)と対をつくる塩基(核酸塩基や有機塩基ともいう)、リン酸のこれら三者が縮合して結合したものを指す。DNAでは塩基の種類(アデニン、グアニン、チミン、シトシン)によって4種類のヌクレオチドがある(図1参照)。下図はそのうちの一つのデオキシアデニル酸(略号：dA)の加水分解過程を示している。



なお、塩基は次のような構造である。()内は略号。



実験1ではヌクレオチドの構成成分に分解されて、デオキシリボース、リン酸、4種類の塩基の合計6種類の加水分解生成物を得る。

問3 凝固点降下度は、 $\Delta t = K m$ より

$$0.17 = 1.9 \times m$$

$$\therefore m = 8.94 \times 10^{-2} [\text{mol/kg}]$$

問4 ヌクレオチドは加水分解されると、3つの部分に分かれる。実験1より、このDNA0.10gからの加水分解産物は

$$m \times \frac{10}{1000} = 8.94 \times 10^{-4} [\text{mol}]$$

これは、ヌクレオチドにして、 $8.94 \times 10^{-4} \times \frac{1}{3} = 2.98 \times 10^{-4} [\text{mol}]$ である。よって、求めるヌクレオチドの分子量 M は、加水分解による質量変化を考えないので

$$M = \frac{0.10}{2.98 \times 10^{-4}} = 3.35 \times 10^2$$

なお、ここで題意を「加水分解における水分子の付加」を塩基部の窒素を含む環内の二重結合への付加反応ととらえて、それが加水分解と同時に起こらないと解釈すれば、ヌクレオチ

ドの分子量は加水分解によって18増える。 $(\because M = \frac{0.10}{2.98 \times 10^{-4}} + 18 = 3.53 \times 10^2 \doteq 3.5 \times 10^2)$

ただし、普通ヌクレオチドは塩基の種類により300～350程度の分子量なので、この値はやや大きいので、加水分解が完全ではないことになってしまう。

問5 YとZの浸透圧の差から求められる溶質の濃度は、加水分解によって増加した溶質の濃度になる。DNAがエンドヌクレアーゼで完全に加水分解された場合、ヌクレオチドの濃度は、質量モル濃度[mol/kg]とモル濃度[mol/L]が等しいとして良いので、問4より

$$2.98 \times 10^{-4} \times \frac{1000}{10} = 2.98 \times 10^{-2} [\text{mol/kg}] \text{ または } [\text{mol/L}]$$

DNAがヌクレオチドの高重合体であれば、分解された共有結合の割合と溶質の濃度の増加は比例するので、浸透圧の差から求まる濃度は、 $\pi = cRT$ より

$$c = \frac{\pi}{RT} = \frac{2.8 \times 10^4}{8.3 \times 10^3 \times 300} = 0.0112 [\text{mol/L}]$$

よって、求める加水分解の割合は

$$\frac{1.12 \times 10^{-2}}{2.98 \times 10^{-2}} \times 100 = 37.5 [\%]$$

【4】

解答

問1 過剰の Ag^+ または I^- がヨウ化銀の粒子のまわりに吸着する。これにより、互いの同符号イオンの反発によりそれ以上粒子が集まれなくなって、水中にコロイド状態で分散する。

問2 硝酸銀水溶液にヨウ化カリウム水溶液を最終的にヨウ化物イオンが過剰になるように混ぜると、正コロイドがヨウ化物イオンにより電荷の反発力を失い、沈殿する。逆の組み合わせでも同じ原理で、負コロイドが銀イオンにより凝析される。

問3 イオンの価数が大きい陽イオンであること。

(理由)イオン価の大きな陽イオンほど、負コロイドにより強くひきつけられるため。

問4 6乗

問5 凝析価 C_0 , 加える電解質濃度 C_i とすると、表2より

LiCl の $\frac{C_i}{C_0}$	MgCl_2 の $\frac{C_i}{C_0}$	LiCl と MgCl_2 の $\frac{C_i}{C_0}$ の和
0	1.00	1.00
$\frac{4.5}{22.5} = 0.200$	$\frac{0.17}{0.21} = 0.809$	1.009
$\frac{9.0}{22.5} = 0.400$	$\frac{0.13}{0.21} = 0.619$	1.019
$\frac{13.5}{22.5} = 0.600$	$\frac{0.08}{0.21} = 0.380$	0.980
1.00	0	1.00

この結果から、電解質の種類には関係なく、電解質の C_i/C_0 の和がほぼ1で凝析が起こることが分かる。

解説

問1 コロイド溶液の生成する仕方はコロイド系の熱力学的安定性の問題が重要視されるが、比較的易しくない概念で、一般にヨウ化銀のような疎水・分散コロイドは親水コロイドあるいは分子コロイドと会合コロイドに比べて熱力学的に不安定とされる。

したがって、疎水・分散コロイドの場合は、エネルギー的には高くなり、界面が広げられ、コロイド粒子と分散媒の水との間には明確な界面が存在する。これが正・負両帯電型のコロイドを形成できる原因となっていて、ヨウ化銀のコロイドはコロイド生成・沈殿生成のモデルの好例として古くから研究されており、また感光物質の乳剤として臭化銀とともによく利用されている。

高エネルギーで不安定な系でも準安定的な状態に保ていられるのは、コロイド粒子間の電気的な反発によるので、いずれは安定な状態、すなわち粒子の凝集の方向へ進む。

ヨウ化カリウム水溶液 ($2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 100 mL) を攪拌しながら、硝酸銀水溶液 ($1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 100 mL) を加えてコロイド(初めは微結晶)を生成させると、常に溶液内ではヨウ化物イオンが過剰となるため、負に帯電する。逆に、銀イオンを常に過剰な条件にすると正に

帯電する。これらは、疎水コロイドの水との界面部分に吸着するため、コロイドは吸着したイオンと同じ電荷を帯びることによる。

問3 表1より、加えた電解質に含まれるイオンのうち陰イオンについては定量的な凝析効果が認められない (SO_4^{2-} は 25, 0.81 (いずれも単位は 10^{-3} mol/L) など)。一方, K^+ は 50, Na^+ は 51, Ca^{2+} は 0.80, Mg^{2+} は $0.72 \sim 0.81$ (単位: 10^{-3} mol/L) となっていることから、陽イオンについてはイオンの元素の種類、すなわち大きさにはそれほど依存しないが、イオン価数によって明確な凝析能の違いが認められる。この場合、イオン価数の大きな陽イオンほど凝析に有効と考えられる。

問4 凝析価は K^+ , Na^+ は平均およそ 50, Ca^{2+} , Mg^{2+} は平均およそ 0.80 (単位: 10^{-3} mol/L) であることから、 n 乗に逆比例 (反比例) するとして

$$\frac{1}{(+1)^n} : \frac{1}{(+2)^n} = 50 : 0.80$$

$$\therefore n \doteq 6$$

さらに

$$50 \times \frac{1}{(+3)^6} = 0.0685 (10^{-3} \text{ mol/L})$$

となり、 Al^{3+} や Ce^{3+} の平均 $0.070 (10^{-3} \text{ mol/L})$ に矛盾しない。